

PROMIENIOWANIE SYNCHROTRONOWE W FIZYCE I CHEMII CIAŁA STAŁEGO

Wybrane zagadnienia



Wydawnictwo Naukowe UAM

Promieniowanie synchrotronowe w fizyce i chemii ciała stałego

UNIwersytet IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Promieniowanie synchrotronowe w fizyce i chemii ciała stałego

Wybrane zagadnienia

Pod redakcją

Bogdana J. Kowalskiego, Wojciecha Paszkowicza

Redaktorzy części

Robert Nietubyć (część I)

Elżbieta Guzewicz (część II)

Zbigniew Kaszukur (część III)

Elżbieta Guzewicz, Wojciech Paszkowicz (część IV)



POZNAŃ 2024

Recenzent: prof. dr hab. Wojciech Rypniewski

Publikacja sfinansowana przez
Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego



© Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Wydawnictwo Naukowe UAM, 2024



Open Access book, distributed under the terms of the CC licence
(BY-NC-ND, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Na okładce wykorzystano fragment struktury pasmowej NbP uzyskany metodą ARPES
na linii URANOS NCPS SOLARIS

Autor motywu obrazka na okładce:

prof. Jacek Kołodziej z Uniwersytetu Jagiellońskiego

Projekt okładki: K. & S. Szurpit

Redaktor: Anna Skowrońska

Redaktor techniczny: Dorota Borowiak

Łamanie komputerowe: Eugeniusz Strykowski

ISBN 978-83-232-4221-5 (Print)

ISSN 978-83-232-4222-2 (PDF)

DOI: 10.14746/amup.9788323242222

WYDAWNICTWO NAUKOWE UNIWERSYTETU IM. ADAMA MICKIEWICZA

61-701 POZNAŃ, UL. FREDRY 10

www.press.amu.edu.pl

Sekretariat: tel. 61 829 46 46, faks 61 829 46 47, e-mail: wyd nauk@amu.edu.pl

Dział sprzedaży: tel. 61 829 46 40, e-mail: press@amu.edu.pl

Wydanie I. Ark. wyd. 47,00. Ark. druk. 44,00

DRUK I OPRAWA: VOLUMINA.PL SP. Z O.O., SZCZECIN, UL. KS. WITOLDA 7-9

Spis treści

Wstęp	13
CZĘŚĆ I. ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO	19
ROZDZIAŁ 1. Podstawy fizyczne i techniczne budowy źródeł promieniowania synchrotronowego (Edward A. Görlich, Robert Nietubyć)	21
1.1. Wstęp	22
1.2. Zjawisko promieniowania synchrotronowego	23
1.3. Budowa synchrotronowych źródeł promieniowania	33
1.3.1. Akceleratory elektronów	35
1.3.2. Optyka elektronowa pierścieni akumulujących	38
1.3.3. Czas życia wiązki	45
1.4. Promieniowanie z magnesu odchylającego	45
1.5. Urządzenia wstawkowe	53
1.5.1. Ruch elektronu w undulatorze płaskim	54
1.5.2. Składowa podstawowa i interferencja fal wypromieniowywanych w undulatorze	59
1.5.3. Polaryzacja promieniowania emitowanego w undulatorze płaskim	65
1.5.4. Rozkład widmowy promieniowania undulatora płaskiego	68
1.5.5. Undulator spiralny	73
1.5.6. Urządzenia wstawkowe – podsumowanie	76
1.6. Podsumowanie	81
Bibliografia	82
CZĘŚĆ II. SPEKTROSKOPIA	85
ROZDZIAŁ 2. Spektroskopia fotoemisyjna z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (Elżbieta Guziewicz, Bronisław A. Orłowski)	87
2.1. Wstęp	87
2.2. Rys historyczny	88
2.3. Teoria zjawiska fotoemisji i kluczowe zagadnienia	89
2.4. Fotoemisja rezonansowa	95
2.5. Przykłady eksperymentu fotoemisji rezonansowej	98
2.6. Inne przykłady zastosowania zmiennej energii fotonów	111
2.7. Podsumowanie	115
Bibliografia	117
ROZDZIAŁ 3. Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (ARPES) (Bogdan J. Kowalski)	119
3.1. Wstęp	119
3.2. Rys historyczny	120
3.3. Podstawowe informacje o technice eksperymentu ARPES	123

3.4. Badanie struktury pasmowej metodą ARPES	131
3.4.1. Przykład 1: struktura pasmowa powierzchni GaN(0001)-(1x1)	135
3.4.2. Przykład 2: topologiczny izolator krystaliczny (Pb,Sn)Se	140
3.5. Podsumowanie	145
Bibliografia	148
ROZDZIAŁ 4. Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska w badaniach układów chemicznych (Anna Wach, Jakub Szlachetko)	151
4.1. Wprowadzenie	151
4.2. Rezonansowa rentgenowska spektroskopia emisyjna (z ang. <i>Resonant X-ray Emission Spectroscopy</i>)	152
4.2.1. Podstawy fizyczne	152
4.2.2. Metodyka	154
4.3. Zastosowanie rezonansowej rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej do badania układów chemicznych	158
4.3.1. Struktura elektronowa tlenków metali przejściowych	158
4.3.2. Pomiary czasowo-rozdzielcze do badania procesów chemicznych	164
4.4. Podsumowanie	169
Bibliografia	169
ROZDZIAŁ 5. Spektroskopia Absorpcyjna Promieniowania Rentgenowskiego	171
5.1. Wstęp (<i>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</i>)	172
5.2. Rys historyczny (<i>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</i>)	173
5.3. Kluczowe zagadnienia spektroskopii absorpcyjnej (<i>Marcin Klepka</i>)	175
5.4. Szkic opisu teoretycznego zjawiska absorpcji promieniowania rentgenowskiego	183
5.4.1. Wprowadzenie (<i>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</i>)	183
5.4.2. Struktura subtelna w widmach absorpcji rentgenowskiej (XAFS) (<i>Iraida N. Demchenko</i>)	184
5.5. Struktura bliska krawędzi absorpcji – XANES (<i>Anna Wolska</i>)	192
5.5.1. Metody analizy widm XANES bazujące na eksperymencie (<i>Anna Wolska</i>)	192
5.5.1.1. Analiza podstawowych składowych oraz dopasowanie liniowej kombinacji składowych (<i>Marcin Klepka</i>)	194
5.5.2. Metody analizy widm XANES bazujące na teorii	195
5.5.2.1. Gęstości stanów obliczane z pierwszych zasad (<i>Anna Wolska</i>)	196
5.5.2.2. Rozpraszanie wielokrotne w przestrzeni rzeczywistej (<i>Anna Wolska</i>)	197
5.5.2.3. Struktury anizotropowe (<i>Iraida N. Demchenko</i>)	201
5.5.2.4. XANES związków międzymetalicznych (<i>Paweł Zajdel, Andrzej Kisiel</i>)	203
5.6. Rozciągnięta subtelna struktura progu absorpcji – EXAFS	206
5.6.1. Wprowadzenie (<i>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</i>)	206
5.6.2. Ogólne przedstawienie pakietu DEMETER do analizy EXAFS (<i>Iraida N. Demchenko</i>) ..	208
5.6.3. Pakiet Demeter – przykłady zastosowania (<i>Anna Wolska</i>)	217
5.6.4. Pakiet EXCURVE – przykłady zastosowania (<i>Monika Walczak</i>)	222
Bibliografia	228
ROZDZIAŁ 6. Magnetometria selektywna pod względem pierwiastków składowych – XMCD i XLMD (Iwona A. Kowalik-Arvaniti)	235
6.1. Wstęp	235
6.2. Zarys historyczny rozwoju techniki XMCD	236
6.3. Kluczowe zagadnienia techniki	240
6.4. Spektroskopia absorpcyjna z kontrastem magnetycznym – krótki opis teoretyczny	240
6.4.1. Głębokość próbkowania oraz teoretyczne modelowanie widm XMCD i XLMD w trybie TEY	240
6.4.2. Efekt saturacji w trybie TEY	242
6.4.3. Teoretyczne podstawy spektroskopii XMCD i XLMD	243
6.4.4. Obliczenia ab initio widm eksperymentalnych	248

6.5. Spektroskopia absorpcyjna z kontrastem magnetycznym – opis eksperymentu z przykładami	249
6.5.1. Źródła promieniowania rentgenowskiego i polaryzacja światła	250
6.5.2. Plan linii pomiarowej	254
6.5.3. Reguły sum i interpretacja wyników	256
6.5.4. Dichroizm z użyciem liniowo spolaryzowanego światła	265
6.5.5. Rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne	268
6.6. PEEM jako narzędzie do badań XMCD i XLMD z rozdzielczością przestrzenną	275
6.7. Podsumowanie	281
Bibliografia	283

ROZDZIAŁ 7. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego z zakresu UV i widzialnego do badania właściwości biomateriałów (Krzysztof Polewski)	285
7.1. Wstęp	285
7.2. Oddziaływanie promieniowania synchrotronowego z zakresu UV i widzialnego z materią ...	287
7.2.1. Mechanizm zjawiska absorpcji i emisji światła. Schemat Jabłońskiego	289
7.2.2. Opis ilościowy zjawiska absorpcji	291
7.2.3. Zasada pomiaru absorpcji próbki	294
7.3. Pomiary spektroskopowe	295
7.3.1. Pomiary absorpcji w zakresie UV i próżniowego UV	296
7.4. Światło spolaryzowane	297
7.4.1. Widma dichroizmu kołowego (CD)	299
7.4.2. Układ pomiarowy do obserwacji widm CD	301
7.5. Zjawisko fluorescencji	303
7.5.1. Opis zjawiska	303
7.5.2. Pomiary fluorescencji	305
7.5.3. Czasy życia fluorescencji	307
7.5.4. Metoda pomiaru	310
7.6. Mikrospektrofotometria	311
7.7. Podsumowanie	315
Bibliografia	317

CZĘŚĆ III. DYFRAKCJA	319
-----------------------------------	------------

ROZDZIAŁ 8. Synchrotronowa rentgenografia polikrystaliczna (Paweł Piszora, Jolanta Darul)	321
8.1. Wstęp	321
8.2. Rys historyczny	323
8.3. Kluczowe zalety promieniowania synchrotronowego w badaniach materiałów proszkowych	325
8.4. Przykłady dyfrakcyjnych badań materiałów polikrystalicznych z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego	326
8.4.1. Badania strukturalne w warunkach ekstremalnych	327
8.4.2. Mapowanie struktury i mikrostruktury w skali submikronowej	328
8.4.3. Defekty i odkształcenia sieciowe	331
8.4.4. Mikro- i nanokrystalografia	332
8.4.5. Czasowo-rozdzielcze badania strukturalne	333
8.4.6. Wysokorozdzielcze pomiary materiałów proszkowych	334
8.4.7. Dyfrakcja in situ i operando na materiałach polikrystalicznych	339
8.4.8. Dyfraktometria proszkowa sprzężona z innymi technikami	345
8.5. Podsumowanie	349
Bibliografia	351

ROZDZIAŁ 9. Wysokorozdzielcza dyfraktometria i reflektometria rentgenowska na przykładzie azotku galu (Ewa Grzanka, Mikołaj Grabowski, Michał Leszczyński, Marcin Kryško, Jarosław Domagała, L. Kirste)	357
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

9.1. Wstęp – dlaczego azotek galu?	358
9.2. Dyfrakcja rentgenowska – podstawy	360
9.2.1. Rozwój teorii dynamicznej	361
9.3. Reflektometria – podstawy	363
9.3.1. Współczynnik załamania materiałów dla promieni rentgenowskich	364
9.3.2. Teoria dynamiczna reflektometrii dla warstw gładkich	365
9.3.3. Warunki brzegowe dla polaryzacji σ	367
9.3.4. Warunki brzegowe dla polaryzacji π	369
9.3.5. Uwzględnienie szorstkości międzypowierzchni	370
9.4. Dyfraktometr wysokorozdzielczy	373
9.4.1. Budowa dyfraktometru	373
9.4.2. Część formująca wiązkę rentgenowską	373
9.4.3. Uchwyt próbki – stolik	376
9.4.4. Analizator	376
9.4.5. Liczniki	377
9.4.6. Mody pracy dyfraktometru	378
9.5. Sposób pomiarów z wykorzystaniem dyfrakcji wysokorozdzielczej	379
9.5.1. Sposób zbierania krzywych dyfrakcyjnych i map węzłów sieci odwrotnej	379
9.5.2. Sposób pomiaru promienia krzywizny próbki (R) oraz geometrii cięcia powierzchni podłoża, czy asymetrii płaszczyzn wzrostu warstwy względem jej powierzchni	383
9.5.3. Zalecane konfiguracje w pomiarach dyfrakcji wysokorozdzielczej	385
9.6. Interpretacja wyników doświadczalnych	386
9.6.1. Krzywa odbić (RC)	386
9.6.2. Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych	390
9.7. Przykłady innych badań	395
Dodatek	398
A.9.1. Elementy teorii dynamicznej	398
A.9.2. Przypadek dwóch fal	401
A.9.3. Równanie dyspersji	402
A.9.4. Warunki brzegowe	403
A.9.5. Krzywa dyspersji	404
A.9.6. Rozwiązanie równania dyspersji z warunkiem brzegowym	406
A.9.7. Wartości amplitud D_0 i D_h wewnątrz i na zewnątrz kryształu	407
Bibliografia	409
 ROZDZIAŁ 10. Rentgenowskie metody dyfrakcyjne badań strukturalnych materiałów mono- i polikrystalicznych w warunkach wysokiego ciśnienia (<i>Wojciech Paszkowicz, Damian Pali- woda</i>)	
10.1. Wstęp	413
10.2. Rys historyczny	416
10.3. Metody badań wysokociśnieniowych	416
10.4. Warunki hydrostatyczne w badaniach wysokociśnieniowych	417
10.5. Rola promieniowania synchrotronowego w dyfrakcyjnych badaniach wysokociśnie- niowych. Stacje pomiarowe	418
10.6. Komory ciśnieniowe jako podstawowe narzędzie badawcze. Rodzaje komór	421
10.6.1. Konstrukcja komór ciśnieniowych z kowadłami diamentowymi	421
10.6.2. Konstrukcja komór typu LAC	426
10.7. Badania materiałów polikrystalicznych	430
10.8. Badania monokryształów	433
10.8.1. Podstawy metodyki pomiarowej	433
10.8.2. Komora DAC w badaniach monokryształów	435
10.8.3. Analiza obrazu dyfrakcyjnego	436
10.9. Podsumowanie	437
Dodatek 1	438

Dodatek 2	439
Dodatek 3	440
Bibliografia	441
ROZDZIAŁ 11. Metoda radialnej funkcji dystrybucyjnej uzyskiwanej z pomiarów dyfrakcyjnych <i>(Zbigniew A. Kaszukur)</i>	451
11.1. Wstęp	451
11.2. Rys historyczny	452
11.3. Założenia modelowe i podstawy rentgenowskiej metody RDF	454
11.3.1. Normowanie mierzonego natężenia do czynników atomowych	461
11.3.2. Błędy i metody korekcji funkcji RDF i normowania	464
11.4. Ograniczenia teoretyczne metody RDF	466
11.4.1. Wpływ na RDF zastosowania czynników uzbieźniających	466
11.4.2. Inne metody korekcji obliczanej radialnej funkcji dystrybucyjnej	467
11.5. Procedura obliczeniowa dla materiałów budowanych przez atomy wielu rodzajów	468
11.6. Metody analizy radialnej funkcji dystrybucyjnej	469
11.7. Przykładowe zastosowania	471
11.8. Podsumowanie	475
Bibliografia	476
ROZDZIAŁ 12. Fotokrystalografia monokryształów małych cząsteczek i makromolekuł w kontekście badań synchrotronowych <i>(Katarzyna N. Jarzemska, Radosław Kamiński)</i>	481
12.1. Wprowadzenie i komentarz historyczny	481
12.2. Czynniki struktury i mapy Fouriera	486
12.3. Wyposażenie linii synchrotronowych dedykowanych badaniom fotokrystalograficznym	490
12.3.1. Metoda monochromatyczna	491
12.3.2. Metoda Lauego	493
12.3.3. Lasery na swobodnych elektronach	498
12.4. Obróbka danych	498
12.4.1. Dane dla makromolekuł	499
12.4.2. Dane polichromatyczne dla małych cząsteczek	501
12.4.3. Metoda stosunków intensywności	505
12.5. Ilościowy opis modelu struktury	506
12.6. Wybrane wyniki badań fotokrystalograficznych	508
12.6.1. Badania układów przelączalnych metodą statyczną	508
12.6.2. Fotokrystalografia makromolekuł	510
12.6.3. Metody monochromatyczne dla kryształów małych cząsteczek	513
12.6.4. Metoda Lauego dla małych cząsteczek	519
12.7. Podsumowanie	523
Bibliografia	524
ROZDZIAŁ 13. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego w krystalografii białek <i>(Zbigniew Dauter, Mariusz Jaskólski)</i>	533
13.1. Wstęp	534
13.2. Rys historyczny	534
13.3. Główne problemy na drodze do struktury kryształu	537
13.4. Etapy rozwiązywania struktury kryształu w aspekcie pomiarów synchrotronowych	540
13.4.1. Otrzymywanie i własności kryształów białek	540
13.4.2. Techniki kriogeniczne w krystalografii białek	541
13.4.3. Pomiar danych dyfrakcyjnych	543
13.4.4. Problem fazowy w przypadku nowych struktur	545
13.4.5. Udokładnianie atomowych modeli struktur krystalicznych makromolekuł	547
13.4.6. Rola synchrotronów w genomice strukturalnej	550
13.4.7. Synchrotronowa krystalografia Lauego	550
13.4.8. Uszkodzenia radiacyjne kryształów białek	551

13.5. Mapy gęstości elektronowej i ich interpretacja	551
13.6. Ocena jakości struktur krystalicznych makromolekuł	555
13.6.1. Rozdzielczość danych dyfrakcyjnych	555
13.6.2. Jakość eksperymentalnych danych dyfrakcyjnych	557
13.6.3. Wskaźniki rozbieżności R i R_{free}	558
13.6.4. Odstępstwo od wzorców stereochemicznych	559
13.6.5. Atomy wodoru w modelach makromolekuł	559
13.7. Postęp krytalografii makromolekuł na przestrzeni ostatnich lat	560
13.8. Perspektywy zastosowań promieniowania synchrotronowego w krytalografii białek ..	563
13.8.1. Źródła synchrotronowe nowej generacji	563
13.8.2. Lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach (XFEL)	564
13.8.3. Synchrotronowa krytalografia szeregową (SSX)	565
13.8.4. Rewolucja trwa	566
Bibliografia	568
ROZDZIAŁ 14. Promieniowanie synchrotronowe w zastosowaniach biomedycznych (Jerzy B. Pełka)	
14.1. Wstęp	573
14.2. Oddziaływanie PS z obiektami biologicznymi	579
14.2.1. Charakterystyka i zastosowania poszczególnych zakresów promieniowania synchrotronowego	582
14.2.1.1. Zakres twardego promieniowania rentgenowskiego (HX, 0,25–0,00248 nm, 5–500 keV)	583
14.2.1.2. Zakres miękkiego promieniowania rentgenowskiego (SX, 0,83–24,8 nm, 50–1500 eV)	589
14.2.1.3. Zakresy skrajnego nadfioletu (EUV) i nadfioletu próżniowego (VUV) ...	590
14.2.1.4. Zakres optyczny	591
14.2.1.4.A. Zakres nadfioletu (UV, 180–400 nm; 6,5–3,1 eV)	592
14.2.1.4.B. Zakres widzialny (VIS, 380–780 nm)	593
14.2.1.4.C. Zakres bliskiej i dalekiej podczerwieni (780 nm–6 μ m i 6–15 μ m)	594
14.2.1.5. Zakres promieniowania terahercowego ($\lambda = 10$ –1000 μ m; $\nu = 0,3$ THz–30 THz)	596
14.3. Uszkodzenia radiacyjne	599
14.3.1. Uszkodzenia radiacyjne biomolekuł	603
14.3.2. Uszkodzenia radiacyjne krystalicznych próbek biologicznych	604
14.3.3. Uszkodzenia radiacyjne DNA	605
14.3.4. Gatunkowe i tkankowe aspekty uszkodzeń radiacyjnych	606
14.3.5. Sposoby zmniejszania uszkodzeń radiacyjnych	608
14.4. Lasery na swobodnych elektronach i ich zastosowanie w biologii i medycynie	610
14.4.1. Zastosowania FEL do ablacji tkanek	612
14.4.2. Metody bioobrazowania i dyfrakcji z użyciem X-FEL	615
14.4.3. Metody spektroskopowe z wykorzystaniem krótkofalowych laserów FEL	618
14.4.4. Wykrywanie i identyfikacja wirusów z wykorzystaniem promieniowania niejonizującego	622
14.5. Podsumowanie	627
Dodatek. Słowniczek nazw i akronimów	629
Bibliografia i odnośniki	631
CZĘŚĆ IV. PODSTAWY FIZYCZNE	645
ROZDZIAŁ 15. Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii optycznej związków półprzewodnikowych II–VI (Andrzej Kisiel)	
15.1. Wstęp	647
15.2. Związki pomiędzy stałymi optycznymi	648
15.3. Oddziaływanie światła z ośrodkiem krystalicznym	652

15.4. Przejścia optyczne z atomowych stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa	659
15.5. Fundamentalne odbicie światła i struktura pasmowa wybranych związków półprzewodnikowych grupy II-VI	660
15.5.1. Fundamentalne odbicie światła dla ZnTe, CdTe oraz HgTe	661
15.5.2. Fundamentalne odbicie światła ZnSe	666
15.5.3. Fundamentalne odbicie światła roztworów stałych $Cd_{1-x}Zn_xTe$	668
15.5.4. Fundamentalne odbicie światła stopów związków grupy II-VI z metalami przejściowymi (związki DMS)	670
15.6. Fundamentalne odbicie światła półprzewodników amorficznych	676
15.7. Absorpcja światła w ośrodku krystalicznym	678
15.8. Podsumowanie	681
Bibliografia	683
ROZDZIAŁ 16. Dyfrakcja rentgenowska – wprowadzenie (Elżbieta Dynowska)	687
16.1. Wstęp	687
16.2. Promieniowanie rentgenowskie i jego oddziaływanie z materią	688
16.2.1. Fale i fotony	688
16.2.2. Rozpraszanie	689
16.3. Dyfrakcja	690
16.3.1. Kierunki wiązek ugiętych	690
16.3.2. Natężenia wiązek ugiętych	693
16.4. Sieć odwrotna	697
16.5. Prawo Bragga	699
16.6. Promieniowanie synchrotronowe w badaniach dyfrakcyjnych	701
Bibliografia	702

Wstęp

Zakończenie budowy pierwszego polskiego źródła promieniowania synchrotronowego i ogłoszenie wiosną 2018 r. pierwszego konkursu na dostęp do linii pomiarowych było bez wątpienia przełomowym wydarzeniem dla polskiego środowiska użytkowników promieniowania synchrotronowego. Uruchomienie synchrotronu stanowiło ukoronowanie wieloletnich prac osób bezpośrednio zaangażowanych w tworzenie Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie, a także uczestników wcześniejszych projektów stworzenia w Polsce ośrodka badawczego dysponującego silnym źródłem promieniowania elektromagnetycznego. Było też świadectwem aktywności i dojrzałości wspomnianego środowiska, którego część skupiona jest w Polskim Towarzystwie Promieniowania Synchrotronowego. Jednym z podstawowych celów Towarzystwa było i jest upowszechnianie wiedzy o promieniowaniu synchrotronowym i jego zastosowaniach oraz konsolidowanie i poszerzanie grona jego świadomych, kompetentnych użytkowników. Zadania te stają się szczególnie ważne, gdy mamy do dyspozycji nasz własny synchrotron – narzędzie badawcze, dla którego zarówno chcemy, jak i powinniśmy proponować ambitny program badań naukowych pozwalający w pełni wykorzystać unikalne właściwości tego promieniowania, a także opracowywać i urzeczywistniać program budowy kolejnych linii badawczych.

W pierścieniu akumulacyjnym synchrotronu SOLARIS krążą pakiety elektronów o energii 1.5 GeV; na zakrzywionych odcinkach toru (w odchylających magnesach i w undulatorach, a w przyszłości również w wiglerze) powstają wiązki promieniowania o nieznacznej rozbieżności. Działające i planowane linie pomiarowe umożliwiają badanie oddziaływania tego promieniowania z materią skondensowaną: zjawisk absorpcji, emisji, fotoemisji i dyfrakcji rentgenowskiej.

Do badania absorpcji przeznaczona jest, zbudowana jako pierwsza, linia PIRX (*Premiere Infrastructure for XAS*) wykorzystująca promieniowanie magnesu zakrzywiającego w zakresie od 100 eV do 2000 eV, o zadanej polaryzacji eliptycznej lub liniowej w płaszczyźnie pierścienia akumulacyjnego. Umożliwia

to wzbudzanie elektronów z powłoki K pierwiastków lekkich oraz powłoki L w metalach przejściowych i pomiar współczynnika absorpcji w zależności od wzajemnej orientacji wektora namagnesowania próbki, wektora falowego oraz płaszczyzny polaryzacji padającego promieniowania.

Zjawisko dichroizmu magnetycznego wykorzystywane jest także w fotoemisyjnym mikroskopie elektronowym (*Photoemission Electron Microscope*, PEEM) na linii DEMETER do obrazowania obszarów na powierzchni próbki różniących się strukturą atomową i namagnesowaniem. Dzięki swojej unikalnej, zaawansowanej technologicznie konstrukcji mikroskop PEEM umożliwia nie tylko pomiar widm absorpcyjnych z rozdzielczością przestrzenną, ale także emisyjnych widm elektronów pierwotnych (metoda *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) oraz rozkładu kąтового fotoelektronów (metoda *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, ARPES).

Pomiary absorpcji dla krawędzi leżących w szerokim zakresie energii wiązania od 1 keV do 15 keV wykonywane są na linii SOLABS, która powstała w ramach współpracy międzynarodowej Centrum SOLARIS z Hochschule Niederrhein University of Applied Sciences (Niemcy), Synchrotron Light Research Institute (Tajlandia) i Instytutem Fizyki w University of Bonn (Niemcy). Linia SOLABS została zaprojektowana specjalnie do pomiarów w zakresie rentgenowskim znanym jako „tender energy range”, tj. na krawędziach absorpcji K pierwiastków takich, jak: Cl, P, S, Si, Al oraz Mg. Poza tym zakres energii linii SOLABS obejmuje krawędzie K cięższych pierwiastków aż po selen, krawędzie L pierwiastków aż po bizmut, a nawet krawędzie M niektórych pierwiastków, w tym uranu, co pozwala na badanie szerokiego spektrum materiałów. Potencjał badawczy tej linii pomiarowej oraz możliwość szybkiego dostosowania konfiguracji urządzeń do wymagań danego eksperymentu czynią ją atrakcyjną nie tylko dla użytkowników akademickich, ale również partnerów z przemysłu.

Unikatową techniką dostępną na drugiej gałęzi linii DEMETER jest mikroskop STXM (*Scanning Transmission X-ray Microscope*) przeznaczony do badania właściwości chemicznych i strukturalnych (z rozdzielczością około 20 nm) takich próbek, które przepuszczają miękkie promieniowanie rentgenowskie. Mikroskop będzie w niedalekiej przyszłości wyposażony w opcję ptychografii, która poprawi rozdzielczość przestrzenną, tak by sięgała 5 nm. Dodatkowo mikroskop STXM będzie wyposażony w komorę, w której próbki mogą być badane w różnych atmosferach pod ciśnieniem od 10^{-7} mbar do 1100 mbar, w zmiennej temperaturze lub w cieczach z pełną kontrolą elektrochemiczną.

Do precyzyjnych i wszechstronnych badań struktury elektronowej kryształów i cienkich warstw krystalicznych przeznaczone są dwie linie badawcze wykorzystujące undulatory (urządzenia umożliwiające m.in. dostrajanie eliptycznej lub liniowej polaryzacji padającej na próbkę wiązki promieniowania). Linia URANOS (*Ultra Resolved ANgular phOtoelectron Spectroscopy*) służy do

pomiarów widm fotoemisji z rozdzielczością kątową $0,1^\circ$ i energetyczną 2 meV, w zakresie energii wiązki padającej 8–140 eV. Najistotniejsze cechy tej linii to (a) spektralnie czysta, monochromatyczna wiązka fotonów o szerokim zakresie energii i wybranej polaryzacji oraz (b) możliwość automatycznych pomiarów wielowymiarowej relacji dyspersji $E(k)$ z ultrawysoką rozdzielczością energetyczną i kątową, w bardzo niskich temperaturach (obecnie ok. 10 K, w przyszłości jeszcze niżej, do 2,5 K). Źródłem promieniowania jest aperiodyczny undulator typu Apple II. W najbliższym czasie stacja końcowa zostanie wyposażona w dwa filtry spinowe typu VLEED, które umożliwią pomiary spinowo-rozdzielcze.

Druga linia fotoemisyjna, PHELIX, operuje w zakresie miękkiego promieniowania X (50–1500 eV), co pozwala m.in. na mapowanie przestrzeni odwrotnej w trzech wymiarach. Linia oferuje również, w sposób bezpośredni, wgląd w strukturę spinową materiałów za pomocą trójwymiarowego detektora spinowego VLEED oraz pośrednio, z wykorzystaniem dichroizmu kołowego. Dodatkowo linia ta daje możliwość pomiarów absorpcyjnych w trybie pomiaru całkowitej fluorescencji i pomiaru prądu próbki oraz pomiarów rezonansowej spektroskopii fotoelektronów. Obie te stacje doświadczalne (URANOS i PHELIX) wyposażone są w komory do przygotowania i diagnostyki próbek.

W trakcie przygotowania niniejszej książki do publikacji trwają prace nad linią badawczą przeznaczoną do pomiarów dyfrakcyjnych próbek monokrystalicznych, w szczególności monokryształów białek (dziedzina *protein crystallography*, PX), a także nad linią przeznaczoną do pomiarów rozpraszania małokątowego (*Small Angle X-ray Scattering*, SAXS). Źródłem twardego promieniowania rentgenowskiego (4–24 keV) dla tych linii będzie wigler.

Do obrazowania i spektroskopii rentgenowskiej z mikrometrową i submikrometrową rozdzielczością przestrzenną potrzeba dużej gęstości wysokoenergetycznych fotonów na próbce. W planowanej linii POLYX będzie ona zapewniona przez ogniskowanie (poli)kapilarne promieniowania z magnezu zakrzywiającego w zakresie energii 4–16 keV.

Pierwszą linią działającą poza zakresem promieniowania rentgenowskiego będzie nowo powstająca linia badawcza SOLAIR (*Solaris Advanced IR beamline*), która umożliwi wykorzystanie w badaniach promieniowania w bardzo szerokim zakresie podczerwieni (długość fali: 0,2–500 μm). Planowane są trzy stanowiska pomiarowe. Jedno z nich będzie przeznaczone na klasyczny mikroskop FT-IR z detektorem FPA umożliwiającą obrazowanie w podczerwieni z rozdzielczością bliską limitowi dyfrakcyjnemu, natomiast drugie stanowisko będzie wyposażone w mikroskop AFM-IR/s-SNOM, który umożliwi analizę próbek w skali nanometrycznej. Budowa obu tych stacji znacząco poszerzy możliwości obrazowania tymi technikami przy poprawionych rozdzielczościach – zarówno przestrzennej, jak i spektralnej. Tematyka badawcza linii SOLAIR

będzie szeroka: od aplikacji biologicznych i medycznych (np. obrazowanie nowotworów), poprzez analizę polimerów, materiałów katalitycznych, izolatorów topologicznych i materiałów 2D, aż po badania dzieł sztuki i próbek z dziedziny kryminalistyki.

W rozwoju ośrodka SOLARIS ważną rolę odgrywają doświadczeni użytkownicy promieniowania synchrotronowego, już wcześniej realizujący swoje plany naukowe w zagranicznych laboratoriach. W tych laboratoriach pracowała lub obecnie pracuje duża grupa fizyków zajmujących się problematyką przyspieszania cząstek. Doświadczenie członków tego zespołu pozwoliło na zaprojektowanie i rozpoczęcie budowy lasera na swobodnych elektronach POLFEL w Narodowym Centrum badań Jądrowych w Świerku. To komplementarne wobec SOLARIS źródło promieniowania synchrotronowego rozszerzy możliwości badawcze, dostarczając bardzo krótkich i silnych impulsów promieniowania spójnego w zakresie od promieniowania terahercowego do nadfioletu próżniowego.

Z biegiem lat naturalną konsekwencją istnienia obu tych ośrodków będzie poszerzenie grona polskich uczonych korzystających z silnych źródeł promieniowania. Należy więc poszukiwać dróg, które to poszerzenie ułatwią i przyspieszą. Właśnie taka była motywacja Zarządu Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego, gdy, na początku poprzedniej dekady, zainspirował on wydanie w języku polskim publikacji wprowadzającej w tematykę wytwarzania i wykorzystania promieniowania synchrotronowego. Materializacją tej idei był, wydany sumptem Towarzystwa, skrypt *Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych*. Niniejsza praca zbiorowa powstała na jego bazie. Zawiera zaktualizowane i rozszerzone teksty rozdziałów zawartych w skrypcie oraz kilka nowych, obejmujących tematykę pominiętą w tamtym opracowaniu.

Książka, którą przekazujemy do rąk czytelnika, zawiera wprowadzenie do fizyki promieniowania synchrotronowego, metod jego wytwarzania i konstrukcji jego źródeł (rozdział 1) oraz zbiór rozdziałów przedstawiających możliwości wykorzystania promieniowania synchrotronowego jako narzędzia w różnych dziedzinach nauki. Celem jej autorów i redaktorów było stworzenie, w miarę możliwości, monografii, w której każdy zainteresowany znajdzie wprowadzenie do interesującej go dziedziny prac związanych z promieniowaniem synchrotronowym.

Przedstawione w niniejszym opracowaniu metody badawcze obejmują dwie główne dziedziny badań: spektroskopię i dyfrakcję. Prezentację metod spektroskopowych otwierają dwa rozdziały 2 i 3, które zostały poświęcone technikom fotoemisyjnym. Spektroskopia rentgenowska przedstawiona jest na przykładzie rezonansowej rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej zastosowanej w badaniach materiałów (rozdział 4) oraz rentgenowskiej spektroskopii absorp-

cyjnej (rozdział 5). Rozdział 6 poświęcono technikom magnetometrii selektywnej pod względem pierwiastków składowych – metodom opartym na liniowym i kołowym rentgenowskim dichroizmie magnetycznym. Tę część książki kończy rozdział 7 dotyczący niskoenergetycznej spektroskopii biomateriałów.

Metody dyfrakcyjne, zainicjowane przełomowym doświadczeniem zaplanowanym przez Maxa von Lauego, a wykonanym przez Waltera Friedricha i Paula Knippinga w 1912 r., podlegały ciągłemu rozwojowi, który po pół wieku radykalnie przyspieszył wraz z wykorzystaniem silnych źródeł promieniowania – synchrotronów, a później laserów na swobodnych elektronach. Inne, szybko rozwijające się techniki związane z mikroskopią i obrazowaniem nie są szczegółowo omówione w niniejszym opracowaniu, a jedynie wspomniane w rozdziałach poświęconych dyfrakcji. Trzecią część tej książki rozpoczyna przedstawienie szerokiego spektrum metod dyfrakcji proszkowej (zarówno *in situ*, jak i łączących kilka technik) i ich zastosowań w nauce o materiałach (rozdział 8). Opisywane na dalszych stronach techniki badawcze są kluczowe w badaniach monokryształów (w tym białek) czy substancji polikrystalicznych i amorficznych (rozdział 11). Dostępność promieniowania synchrotronowego znacznie rozszerzyła pole działania metod dyfrakcji wysokorozdzielczej, która w połączeniu z modelowaniem obrazów dyfrakcyjnych w oparciu o teorię dynamiczną dyfrakcji stosowana jest głównie do badań układów niskowymiarowych (cienkie warstwy epitaksjalne, heterostruktury, np. studnie kwantowe, nanodruty, kropki kwantowe), pozwalając określić występujące w nich odkształcenia sieci, naprężenia, rodzaje defektów i ich rozkład – metody stosowane w tej dziedzinie opisano w rozdziale 9. Dostęp do synchrotronowych linii pomiarowych umożliwił zasadniczy postęp w badaniach struktury w warunkach wysokiego ciśnienia (rozdział 10) lub obserwacji zmian strukturalnych pod wpływem promieniowania (fotokrystalografia) (rozdział 12). Dzięki wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego obserwuje się szybki rozwój metod ukierunkowanych na badania strukturalne w dziedzinie biologii i medycyny – obszar ten opisują rozdział 13 poświęcony metodom badań struktury białek, oraz rozdział 14 stanowiący przegląd zastosowań promieniowania synchrotronowego w biologii i medycynie.

Rozdziały 15 i 16 stanowią uzupełnienie rozdziałów wcześniejszych i tworzą osobną część opisującą w skrócie podstawy fizyczne metod spektroskopowych i dyfrakcyjnych.

Wierzmy, że niniejsze opracowanie będzie przydatną lekturą dla studentów wyższych lat studiów kierunków przyrodniczych, doktorantów, a także osób niezwiązanych dziś z zastosowaniami promieniowania synchrotronowego, pragnących zapoznać się z tą tematyką. Ufamy, że książka ta będzie też rzetelnym wprowadzeniem do innych lektur z tej dziedziny i może być przez to pomocna przy wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego przez młode

kadry fizyków, chemików, biologów i materiałoznawców w badaniach wykonywanych tak w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS, jak i w innych ośrodkach synchrotronowych na świecie.

Wydanie niniejszej książki stanowi też kolejną cegiełkę do rozbudowy polskiego nazewnictwa związanego z promieniowaniem synchrotronowym. Redaktorzy dalecy są jednak od przekonania, że kwestia ta jest już zamknięta, a polska terminologia ostatecznie uformowana i w przypadkach, gdy w środowisku funkcjonują konkurencyjne określenia (np. wiggler/wigler), pozostawili formy zgodne z życzeniem autorów, niezależnie od swoich preferencji, z nadzieją, że z czasem tego rodzaju problemy językowe zostaną polubownie rozwiązane w codziennej praktyce laboratoryjnej.

Zespół redaktorów serdecznie dziękuje członkom kolejnych władz Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego, a szczególnie wszystkim jego Prezesom za nieustanną zachętę do pracy i wsparcie na kolejnych etapach powstawania niniejszej publikacji, zaś wszystkim Autorom za zaangażowanie, wkład pracy w stworzenie poszczególnych rozdziałów oraz cierpliwą współpracę z redaktorami.

*Elżbieta Guziwicz, Zbigniew Kaszkur,
Bogdan J. Kowalski, Robert Nietubyć, Wojciech Paszkowicz*

CZĘŚĆ I

**ŹRÓDŁA PROMIENIOWANIA
SYNCHROTRONOWEGO**

Rozdział 1

Podstawy fizyczne i techniczne budowy źródeł promieniowania synchrotronowego

EDWARD A. GÖRLICH

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego

ROBERT NIETUBYĆ

Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Świerk

Słowa kluczowe: promieniowanie synchrotronowe z magnesu zakrzywiającego i z undulatora, przyśpieszanie elektronów, optyka elektronowa w pierścieniu akumulacyjnym, ruch elektronu w polu elektrycznym i magnetycznym

Streszczenie: W pierwszej części książki przedstawiono prawa fizyczne opisujące emisję i właściwości promieniowania synchrotronowego oraz poglądowy opis technicznych urządzeń umożliwiających zastosowanie tych praw do wytwarzania promieniowania do celów badawczych. Najpierw dla ogólnego przypadku ruchu relatywistycznego elektronu po okręgu wyprowadzono z równań Maxwella wyrażenia opisujące pola elektryczne i magnetyczne emitowanego promieniowania oraz wynikające z nich moc i jej zależność od kąta emisji. Następnie przedstawiono poglądowe obrazy układu przyśpieszania elektronów i układu optyki elektronowej umożliwiających taki ruch. Korzystając z otrzymanych ogólnych wyrażeń, wyprowadzono wzory na rozkłady widmowo-kątowe oraz polaryzacje wiązek promieniowania emitowanych w przypadkach źródeł znajdujących się w pierścieniach akumulacyjnych synchrotronów: magnesu zakrzywiającego i urządzeń wstawkowych. Dla magnesu odchylającego wyznaczono pole elektryczne promieniowania emitowanego w czasie przejścia elektronu po wycinku łuku i z niego wyprowadzono powyższe charakterystyki wiązki. Dla undulatorów płaskiego i spiralnego oraz dla wigglera opisano ruch elektronu w okresowym polu magnetostaticznym oraz wywołane w ten sposób emisję i interferencję promieniowania. Przedstawiono zależności widma i polaryzacji wiązki od parametrów urządzenia wstawkowego i szerokości wejściowej szczeliny linii pomiarowej.

1.1. Wstęp

Celem tego rozdziału jest przedstawienie zasadniczych zjawisk fizycznych leżących u podstaw działania i konstrukcji współczesnych źródeł promieniowania synchrotronowego.

Promieniowanie synchrotronowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym generowanym przez naładowane elektrycznie cząstki poruszające się po torze krzywoliniowym, a więc z poprzecznym do kierunku ruchu przyśpieszeniem. Elektrodynamika klasyczna przewiduje, że ładunek elektryczny poruszający się z przyśpieszeniem (ruchem niejednostajnym względem pewnego inercjalnego układu odniesienia) jest źródłem promieniowania elektromagnetycznego określanego ogólnie jako *promieniowanie hamowania*¹. Przyśpieszenie to może być wynikiem zakrzywienia toru ładunku elektrycznego w polu magnetycznym i występujące promieniowanie określa się wówczas właśnie jako *promieniowanie synchrotronowe*. To rozróżnienie terminologiczne ma znaczenie raczej okolicznościowe i historyczne niż wynikające z zasadniczej różnicy podstaw fizycznych zjawiska.

Promieniowanie synchrotronowe jest zjawiskiem powszechnym we wszechświecie i stanowi, na przykład, główny składnik niemasywnego promieniowania docierającego do nas z kosmosu. W warunkach ziemskich zaobserwowano je bezpośrednio po raz pierwszy w roku 1947 przy akceleratorze kołowym należącym do firmy General Electric (USA). Silna emisja światła również w obszarze widzialnym została niewiele wcześniej przewidziana przez teorię poprawnie uwzględniającą efekty relatywistyczne (Schwinger [14]) – obliczenia klasyczne kazały oczekiwać promieniowania z obszaru, przede wszystkim, fal radiowych lub mikrofal. Promieniowanie synchrotronowe postrzegane było zresztą początkowo (w latach 40. XX wieku – Iwanenko, Pomeranchuk [6]) wyłącznie jako niepożądane zjawisko ograniczające możliwość uzyskania wielkich energii cząstek w akceleratorach kołowych. W roku 1956 Diran Tomboulian i Paul Hartman z Uniwersytetu Cornell (USA) potwierdzili doświadczalnie przewidywany teoretycznie energetyczny i kątowy rozkład promieniowania synchrotronowego w zakresie nadfioletu i miękkiego promieniowania rentgenowskiego, demonstrując także jego użyteczność w pierwszych eksperymentach polegających na pomiarach absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez folie metaliczne [20]. W ten sposób okazało się, że zjawisko, które stanowiło poważne utrudnienie i ograniczenie w osiąganiu coraz to wyższych energii cząstek naładowanych w akceleratorach cyklicznych, dostarcza nadzwyczaj użyteczne i wszechstronne narzędzie badawcze w innych działach fizyki,

¹ Określenie to stosuje się w szczególności do promieniowania towarzyszącego zderzeniom naładowanych cząstek.

a pośrednio w innych dziedzinach nauki [11]. Doprowadziło to do coraz szerszego wykorzystania istniejących synchrotronów (określanych obecnie jako źródła pierwszej generacji), a następnie, na przełomie lat 70. i 80. do konstrukcji urządzeń przeznaczonych wyłącznie do wytwarzania promieniowania synchrotronowego dla celów badawczych (źródła drugiej generacji). Powstające od lat 90. ubiegłego wieku dedykowane konstrukcje (źródła trzeciej generacji) oparte na pierścieniach akumulujących charakteryzują się dużymi jasnościami (małymi wartościami parametru emitancja) i odcinkami prostymi umożliwiającymi pomieszczenie *urządzeń wstawkowych* (ang. *Insertion Devices*, IDs) stanowiących obecnie, ze względu na charakterystykę dostarczanego promieniowania, podstawowe elementy generujące promieniowanie synchrotronowe dla celów badawczych.

1.2. Zjawisko promieniowania synchrotronowego

W rozdziale tym przedstawione zostaną zasadnicze elementy rozumowania, które w ramach klasycznej elektrodynamiki wyjaśnia zjawisko promieniowania elektromagnetycznego poruszających się z przyśpieszeniem naładowanych elektrycznie cząstek. Systematyczny wykład dotyczący strony matematycznej i szczegółów warunków początkowych i brzegowych można znaleźć w podręcznikach elektrodynamiki i książkach specjalistycznych [10, 18, 7, 3, 23, 5] – wymienionych tutaj w kolejności wzrastającej szczegółowości rozważań.

Biorąc pod uwagę, że wektory natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} i indukcji magnetycznej \mathbf{B} , można wyrazić poprzez potencjały skalarny V i wektorowy \mathbf{A} :

$$\mathbf{E} = -\nabla V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{oraz} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.1)$$

korzystając z prawa Gaussa (pierwsze równanie Maxwella):

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho$$

dostajemy:

$$\nabla^2 V - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial V}{\partial t} \right) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho$$

natomiast na podstawie prawa Ampère'a (czwarte równanie Maxwella):

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$$

otrzymujemy:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \nabla \left(\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial V}{\partial t} \right) = -\mu_o \mathbf{j}$$

W zastosowanych przekształceniach matematycznych skorzystaliśmy z tożsamości:

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c} \Rightarrow \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A})$$

oraz zmiany kolejności operacji $\nabla \times$ i różniczkowania po czasie. Nałożenie na potencjały dodatkowego warunku (cechowanie Lorentza) [7]:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} + \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial V}{\partial t} = 0$$

prowadzi do rozdzielnych równań dla potencjałów V i \mathbf{A} wiążących je z odpowiednimi źródłami (ładunkami i prądami):

$$\nabla^2 V - \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_o} \rho \quad (1.2)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \mu_o \varepsilon_o \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\mu_o \mathbf{j} \quad (1.3)$$

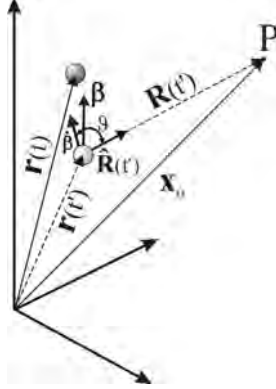
Ze względu na interesującą nas sytuację fizyczną, poszukiwane jest rozwiązanie tego układu równań w szczególnym przypadku, gdy źródło pola jest ładunkiem punktowym poruszającym się po określonej trajektorii $\mathbf{r}(t)$ względem pewnego inercjalnego układu odniesienia związanego z obserwatorem: $\rho(\mathbf{x}, t) = e \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{r}(t))$ i w tym układzie oznacza to wystąpienie prądu o gęstości: $\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = e \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{r}(t))\mathbf{v}(t)$, gdzie $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t)$.

W przestrzeni dostatecznie odległej od miejsca \mathbf{r} chwilowego położenia ładunku e rozwiązanie stanowią *potencjały opóźnione (retardowane)* Liénarda-Wiecherta, uwzględniające opóźnienie pomiędzy chwilą obserwacji t w miejscu \mathbf{x}_o a położeniem źródła $\mathbf{r}(t')$ w chwili emisji $t' = t - R/c$ ($\mathbf{R} \equiv |\mathbf{x}_o - \mathbf{r}(t')|$), wynikające ze skończonej prędkości c rozchodzenia się pól elektrycznego i magnetycznego (rys. 1.1):

$$V(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \left\{ \frac{e}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \frac{\mu_o}{4\pi} \left\{ \frac{e\boldsymbol{\beta}}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.5)$$

Indeks 'ret' oznacza, że odpowiednie wielkości w nawiasie (odległość $R(t')$ punktu obserwacji P w \mathbf{x}_0 od położenia cząstki \mathbf{r} w chwili t' , wektor kierunkowy $\hat{\mathbf{R}}(t') \equiv \frac{\mathbf{R}(t')}{R}$, znormalizowaną prędkość $\boldsymbol{\beta}(t') \equiv \frac{\dot{\mathbf{r}}(t')}{c}$ i przyśpieszenie $\dot{\boldsymbol{\beta}}(t') \equiv \frac{\ddot{\mathbf{r}}(t')}{c}$ cząstki) należy odnosić do chwili wcześniejszej $t' = t - |\mathbf{x}_0 - \mathbf{r}(t')| \frac{1}{c} = t - R(t')/c$.



Rys. 1.1. Skończona prędkość c rozchodzenia się pola elektromagnetycznego sprawia, że wpływ zmiany położenia i stanu ruchu (przyśpieszenia) jest widoczny w punkcie obserwacji P z opóźnieniem $t - t' = R/c$. ϑ jest kątem pomiędzy wektorem przyśpieszenia $\dot{\boldsymbol{\beta}}$ a wektorem kierunkowym $\hat{\mathbf{R}}$

Rozwiązania (1.4) i (1.5) dla potencjałów pozwalają na wyznaczenie natężenia pola elektrycznego na podstawie zależności (1.1):

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}_o, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_o} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}}{\gamma^2(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^3 R^2} \right\}_{\text{ret}} + \frac{e}{4\pi\epsilon_o c} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{R}} \times [(\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^3 R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.6)$$

Indukcja pola magnetycznego pozostaje w związku z natężeniem pola elektrycznego:

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}_o, t) = \frac{1}{c} (\hat{\mathbf{R}} \times \mathbf{E}) \quad (1.7)$$

co oznacza, że w każdym miejscu $\mathbf{B} \perp \mathbf{E}$.

Pierwszy składnik w wyrażeniu (1.6) na natężenie pola elektrycznego zależy od prędkości cząstki naładowanej względem układu związanego z obserwatorem i nie zależy od jej przyśpieszenia. Pojawienie się członu o postaci relatywistycznego czynnika Lorentza $\gamma^2 = \frac{1}{1 - \beta^2}$ wynika tutaj z obliczeń odpo-

wiednich pochodnych z uwzględnieniem złożonej zależności czasowej potencjałów w punkcie obserwacji od zmienności wielkości opisujących ruch źródła pola w chwili wcześniejszej t' . Jest to oczywiście wynik zgodny z opisem uwzględniającym w sposób jawny relatywistyczną transformację Lorentza pola elektrycznego [7]. Wkład do natężenia pola wyrażany przez ten człon zanika z odległością proporcjonalnie do $1/R$. W granicy niskich prędkości ($\beta \rightarrow 0$) przechodzi on w elektrostatyczne prawo Coulomba.

Drugi składnik w formule (1.6) zależny jest od przyśpieszenia punktowego źródła pola (naładowanej cząstki). Zasadnicze aspekty opisu fizycznego otrzymamy, rozważając szczególną sytuację niskich prędkości ładunku (źródła pola) względem obserwatora ($\beta \approx 0$), gdy pierwszy wyraz w (1.6) możemy pominąć, a drugi przyjmuje uproszczoną postać:

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{x}, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{R}} \times (\hat{\mathbf{R}} \times \dot{\boldsymbol{\beta}})}{R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.8)$$

W określonej chwili t strumień energii (ściślej gęstość powierzchniowa mocy przenoszona przez promieniowanie elektromagnetyczne) w punkcie \mathbf{x} dana jest przez wektor Poyntinga:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} = \epsilon_0 c |\mathbf{E}_2|^2 \hat{\mathbf{R}}$$

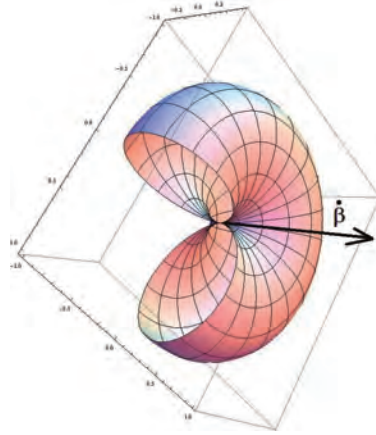
a moc $dP = S d\Sigma$ promieniowana w kierunku $\hat{\mathbf{R}}$ przez element powierzchni $d\Sigma = R^2 d\Omega$, prostopadły do $\hat{\mathbf{R}}$, odniesiona do jednostkowego kąta bryłowego² wynosi:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\Omega} &= |\mathbf{S}(\mathbf{x}, t)| R^2 = \epsilon_0 c |\mathbf{E}_2|^2 R^2 = \\ &= \frac{1}{\mu_0 c} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0 c)^2} |\hat{\mathbf{R}} \times (\hat{\mathbf{R}} \times \dot{\boldsymbol{\beta}})|^2 |_{\text{ret}} = \frac{e^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c} |\dot{\boldsymbol{\beta}}|^2 \sin^2 \vartheta \end{aligned} \quad (1.9)$$

gdzie ϑ jest kątem pomiędzy wektorem przyśpieszenia $\dot{\boldsymbol{\beta}}$ a wersorem kierunkowym $\hat{\mathbf{R}}$ (rys. 1.1). Wyrażenie to podaje chwilowy (w chwili t) rozkład kątowy mocy emitowanej w przeliczeniu na jednostkowy kąt bryłowy $\frac{dP}{d\Omega}$ na powierzchni sfery o promieniu R , której środek znajduje się w położeniu, w którym cząstka znajdowała się w momencie wcześniejszym $t' = t - R/c$. Jest to rozkład charakterystyczny dla promieniowania dipolowego [7], który ma symetrię osiową wokół kierunku przyśpieszenia $\dot{\boldsymbol{\beta}}$.

² Kąt bryłowy: $d\Omega = \frac{d\Sigma}{R^2}$

Rysunek 1.2 przedstawia kątowny rozkład natężenia promieniowania określony relacją (1.9) w przypadku nierelatywistycznym, tj. $\beta \approx 0$. Taki rozkład kierunkowy o charakterystyce dipolowej posiada promieniowanie względem inercjalnego układu odniesienia, w którym źródło pola chwilowo spoczywa, a jego przyśpieszenie wynosi $\dot{\boldsymbol{\beta}}$.



Rys. 1.2. Kierunkowy rozkład mocy promieniowania obserwowany w układzie odniesienia, w którym ładunek o przyśpieszeniu $\dot{\boldsymbol{\beta}}$ chwilowo spoczywa

Z zależności (1.8) wynika również, że promieniowanie jest spolaryzowane liniowo i wektor natężenia pola elektrycznego leży w płaszczyźnie wyznaczonej przez $\dot{\boldsymbol{\beta}}$ i $\hat{\boldsymbol{R}}$ (płaszczyzna polaryzacji).

Całkowitą moc promieniowania emitowaną w określonym momencie w pełny kąt bryłowy otrzymujemy przez całkowanie wyrażenia (1.9):

$$P(t) = \oint \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{R}} d\Sigma = \oint |\mathbf{S}(\mathbf{x}, t)| R^2 d\Omega = \int_0^\pi \frac{e^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c} |\dot{\boldsymbol{\beta}}|^2 \sin^2 \vartheta \, 2\pi \sin \vartheta \, d\vartheta$$

co prowadzi do, słusznego dla prędkości $\beta \ll 1$, wzoru Larmora:

$$P_{\text{tot}} = \frac{2}{3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{c} \dot{\boldsymbol{\beta}}^2 \quad (1.10)$$

Szczególne własności promieniowania synchrotronowego wytwarzanego celowo dla wykorzystania w badaniach materii wynikają jednakże z tego, że elektrony poruszają się w kierunku obserwatora z ultrarelatywistycznymi prędkościami prostopadłymi do przyśpieszenia.

Pomijając zanikającą jak $1/R^2$ zależną od β pierwszą składową w formule 1.6, wektor Poyntinga, $\mathbf{S} \parallel \hat{\mathbf{R}}$, przyjmuje w dostatecznej odległości wartość:

$$\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{R}} = |\mathbf{S}(\mathbf{x}, t)| = \varepsilon_0 c |\mathbf{E}|^2 = \frac{e^2}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c} \left\{ \frac{|\hat{\mathbf{R}} \times [(\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]|^2}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^3 R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.11)$$

Unoszona przez promieniowanie moc, przenoszona przez element powierzchni $d\Sigma$ prostopadły do kierunku emisji $\hat{\mathbf{R}}$ i odległy o R od źródła, zdeterminowana jest przez położenie, chwilową prędkość i przyśpieszenie źródła w chwili wcześniejszej $t' = t - R(t')/c$. Taka relacja czasowa oznacza, że wyrażenie energii emitowanej przez źródło w jednostkowy kąt bryłowy w czasie dt' przez energię promieniowania docierającą w chwili t na odległość R w określonym przez $\hat{\mathbf{R}}$ kierunku w przedziale czasu dt i odniesioną do jednostkowego kąta bryłowego:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} dt' = \frac{dP}{d\Omega} dt$$

jest formalnie równoważne zmianie zmiennych³:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{dP(t)}{d\Omega} \frac{dt}{dt'} = \frac{dP}{d\Omega} (1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})$$

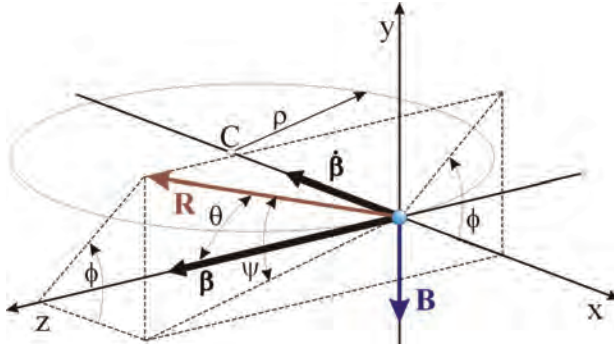
Kątowy rozkład mocy promieniowania emitowanego w kierunku $\hat{\mathbf{R}}$ przez poruszającą się z przyśpieszeniem cząstkę naładowaną elektrycznie wyraża się zatem w ogólny sposób następująco:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = (\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{R}}) R^2 (1 - \hat{\mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\beta}) = \frac{e^2}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 c} \left\{ \frac{((\hat{\mathbf{R}} \times [(\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}])^2)}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^5} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.12)$$

Szczególny przypadek emisji promieniowania przez obdarzoną ładunkiem cząstkę w sytuacji, gdy jej przyśpieszenie jest prostopadłe do prędkości, jest interesujący ze względu na praktyczne znaczenie związane z budową pierścieni akumulujących (magazynujących) w synchrotronowych źródłach światła. W kołowych akceleratorach i pierścieniach magazynujących stosuje się statyczne pola magnetyczne do zakrzywiania torów elektronów. Dlatego celowe jest rozpatrywanie układu modelowego, jaki stanowi elektron krążący po kołowej orbicie w wyniku działania siły Lorentza w stałym, jednorodnym polu magnetycznym o indukcji \mathbf{B} – co oznacza, że wektory przyśpieszenia i prędkości są do siebie prostopadłe ($\boldsymbol{\beta} \perp \dot{\boldsymbol{\beta}}$).

³ $dt = dt' + \frac{1}{c} dR(t') = dt' - \hat{\mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\beta} dt' \Rightarrow \frac{dt}{dt'} = (1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})$

Zjawisko opisujemy w prostokątnym, kartezjańskim układzie współrzędnych – takim, że cząstka chwilowo (w t') spoczywa w jego początku (rys. 1.3). Oś x układu jest wyznaczona przez kierunek przyśpieszenia $\dot{\beta}$ (i ma zwrot do niego przeciwny, $-\dot{\beta}$). Oś z jest zgodna z kierunkiem prędkości β cząstki względem układu odniesienia związanego z obserwatorem (*układu laboratoryjnego*). Wektor indukcji pola magnetycznego \mathbf{B} jest antyrównoległy do osi y tego prawoskrętnego układu – tor ruchu cząstki leży w płaszczyźnie (x, z) .



Rys. 1.3. Układ współrzędnych w którym ładunek $e < 0$ o przyśpieszeniu $\dot{\beta}$ chwilowo (w chwili t') spoczywa. Rysunek definiuje współrzędne sferyczne (R, θ, ϕ) określające położenie punktu obserwacji względem cząstki w chwili t' . Zaznaczono również wykorzystywany dalej kąt ψ – między kierunkiem obserwacji \mathbf{R} , a płaszczyzną (x, z) toru cząstki

Wersor $\hat{\mathbf{R}}$ wskazujący w chwili t' kierunek od cząstki do punktu obserwacji sparametryzujemy przez współrzędne sferyczne, gdzie θ jest kątem pomiędzy kierunkiem obserwacji $\hat{\mathbf{R}}$, a wektorem prędkości β (osią z)⁴, natomiast azymutalny ϕ jest kątem pomiędzy rzutem $\hat{\mathbf{R}}$ na płaszczyznę (x, y) i osią x . Taki wybór układu współrzędnych oznacza, że wektory znormalizowanej prędkości β , przyśpieszenia $\dot{\beta}$ i wersor $\hat{\mathbf{R}}$ mają, w chwili gdy cząstka znajduje się w początku układu współrzędnych, składowe:

$$\beta = [0, 0, 1], \dot{\beta} = [-1, 0, 0] \text{ oraz } \hat{\mathbf{R}} = [\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta]$$

Pozwala to zapisać rozkład kątowy mocy emitowanego w chwili t' promieniowania w postaci:

$$\frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{e^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c} \frac{\dot{\beta}^2}{(1 - \beta \cos \theta)^3} \left(1 - \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{\gamma^2 (1 - \beta \cos \theta)^2} \right) \quad (1.13)$$

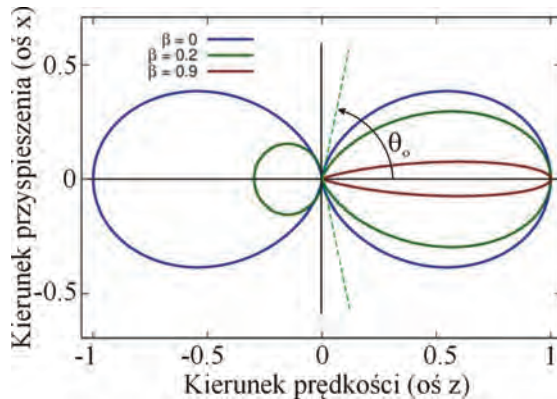
⁴W odróżnieniu od wcześniej wprowadzonego kąta ϑ pomiędzy kierunkiem obserwacji $\hat{\mathbf{R}}$, a wektorem przyśpieszenia $\dot{\beta}$.

Zależność ta scałkowana po kącie bryłowym $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ prowadzi do wyrażenia na całkowitą⁵ moc emitowaną w sposób ciągły przez cząstkę w ruchu ze stałą co wartości prędkością po okręgu:

$$P_{\text{tot}}(t') = \frac{2}{3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{c} \beta^2 \gamma^4 \quad (1.14)$$

Uwzględnienie pomijanych przez nas wcześniej, skończonych prędkości cząstki naładowanej prowadzi zatem do modyfikacji wzoru Larmora (1.10), wyrażającego całkowitą moc emitowanego w pełny kąt bryłowy promieniowania, który przyjmuje teraz postać (1.14) otrzymaną po raz pierwszy przez Liénarda w roku 1898 [9].

Rezultaty uzyskane tutaj w wyniku formalnego zabiegu zmiany zmiennych ($t \rightarrow t'$) pokrywają się oczywiście z jawnie relatywistycznymi obliczeniami [3, 7]. Zawierają istotną treść fizyczną: przy określonym promieniu toru kołowego ρ całkowita moc wypromieniowania (1.14) rośnie z czwartą potęgą iloczynu $\beta\gamma$ oraz ze wzrostem prędkości β cząstki względem obserwatora rozkład staje się coraz bardziej skupiony wokół kierunku prędkości (rys. 1.4). Ten ostatni efekt można wyjaśnić jako konsekwencję relatywistycznej transformacji kąta emisji promieniowania (zjawiska aberracji [2]). Z wyrażenia (1.13) wynika, że w płaszczyźnie (x, z) (płaszczyźnie orbity ładunku wyznaczonej przez β i $\hat{\beta}$, tj. dla $\phi = 0$) dla kątów $\theta_o = \arccos\beta$ licznik tego wyrażenia przyjmuje wartość zerową, co oznacza, że w tych kierunkach nie następuje emisja promieniowania.



Rys. 1.4. Znormalizowany do P_{tot} kątowy rozkład mocy promieniowania w płaszczyźnie (x, z) (czyli przy $\phi = 0$) wycieczony na podstawie (1.16) przy różnych wartościach prędkości elektronu β (w jednostkach c). Dla rozkładu przy $\beta = 0,2$ zaznaczono na podstawie (1.15) $\Rightarrow \theta_o = 78,5^\circ$ wskazujący kierunek, w którym promieniowanie (w płaszczyźnie $\phi = 0$) nie występuje

⁵ To znaczy w całym zakresie widma częstotliwości.

W przypadku nierelatywistycznym $\theta_o = 90^\circ$ – w układzie spoczynkowym elektronu rozkład kątowy promieniowania ma charakter dipolowy i dokładnie w kierunku przyśpieszenia ($\frac{\pi}{2} - \theta_o = 0^\circ$) promieniowanie nie występuje. W sytuacji skończonych prędkości β źródła względem obserwatora w konsekwencji zjawiska aberracji będącego wynikiem relatywistycznego składania prędkości, kąt $\frac{\pi}{2} - \theta_o$ pomiędzy kierunkiem obserwacji (w płaszczyźnie (x, z) , $\Rightarrow \phi = 0$!), a osią x (kierunkiem przyśpieszenia) wyniesie [2]:

$$\operatorname{ctg} \theta_o = \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_o \right) = \beta \gamma \quad (1.15)$$

co przy $\beta \rightarrow 1$ ($\gamma \gg 1$) oznacza, że $\operatorname{tg} \theta_o = \frac{1}{\gamma}$. Biorąc pod uwagę, że w sytuacji ultrarelatywistycznej $\gamma \gg 1$, zatem kąt $\theta_o \approx \operatorname{tg} \theta_o$ jest wówczas rzędu $1/\gamma$, czyli promieniowanie skupione jest w wąskim stożku o takiej rozwartości.

Znormalizowany do całkowitej mocy emitowanej (1.14) rozkład kierunkowy w płaszczyźnie (x, z) (czyli przy $\phi = 0$) wyraża się zależnością:

$$\frac{1}{P_{\text{tot}}} \frac{dP(t')}{d\Omega} = \frac{3}{8\pi\gamma^4} \frac{1}{(1 - \beta \cos \theta)^3} \left(1 - \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{\gamma^2 (1 - \beta \cos \theta)^2} \right) \quad (1.16)$$

i został przedstawiony na wykresie rysunku 1.4 dla trzech różnych wartości znormalizowanej prędkości β .

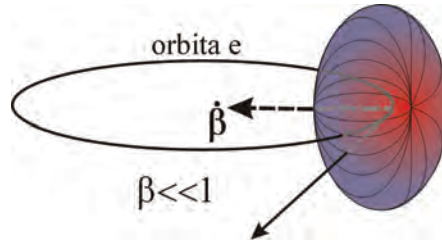
Miarą skupienia wiązki promieniowania synchrotronowego w kierunku prędkości może być ułamek mocy promieniowania wysyłanego wewnątrz stożka o rozwartości θ_o w kierunku do przodu, w stosunku do całkowitej mocy P_{tot} :

$$\frac{1}{P_{\text{tot}}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_o} \frac{dP}{d\Omega} \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{9}{16} \beta \right)$$

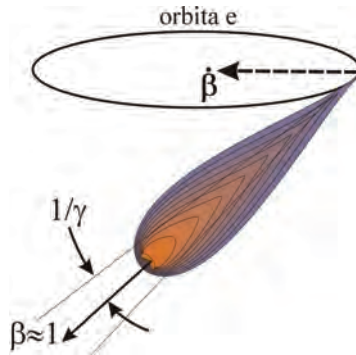
Zatem w sytuacji ultrarelatywistycznej ($\beta \rightarrow 1$) około 78% energii emitowanej jest wewnątrz wiązki o rozbieżności $\frac{2}{\gamma}$, której oś stanowi wektor prędkości β .

Bezwymiarowy czynnik Lorentza γ , który dla stosowanych energii elektronów, osiąga wartość od kilku do kilkunastu tysięcy (np. przy energii elektronów 6 GeV wynosi około 12 000), determinuje również stopień rozwartości „snopa” światła synchrotronowego (w tym przykładzie $2\theta_o \approx 0,17 \text{ mrd}$). Rysunki 1.5 i 1.6 przedstawiają poglądowo rozkład kątowy promieniowania synchrotronowego (prawdopodobieństwo emisji kwantu w określonym kierunku) w przypadku, odpowiednio, niskich prędkości ładunku ($\beta \ll 1$) i cząstki relatywistycznej ($\beta \approx 1$).

Całkowita moc P_{tot} emitowanego promieniowania (1.14) jest proporcjonalna do kwadratu przyśpieszenia dośrodkowego $\dot{\beta} = \beta^2 c^2 / \rho$ i dla naładowanych cząstek o prędkościach bliskich prędkości światła ($\beta \equiv \frac{v}{c} \approx 1$) może być



Rys. 1.5. Promieniowanie elektromagnetyczne ładunków, których przyspieszenie jest wynikiem zakrzywienia toru ruchu przy niewielkich ich prędkościach w porównaniu z prędkością światła ($\beta \equiv \frac{v}{c} \ll 1$) ma rozkład kątowy zbliżony do promieniowania drgającego dipola elektrycznego



Rys. 1.6. Kinematyczny efekt relatywistyczny powoduje, że przy prędkościach elektronu bliskich prędkości światła ($\beta \equiv \frac{v}{c} \approx 1$) dla obserwatora w laboratorium rozkład kątowy promieniowania jest silnie skupiony w stożku o rozwartości rzędu $1/\gamma$ wokół kierunku prędkości elektronu

wyrażona przez zależność:

$$P_{\text{tot}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c} \dot{\beta}^2 \gamma^4 = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{4\pi\epsilon_0} \frac{\beta^4 \gamma^4}{\rho^2} \approx \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{E_e}{m_o c^2} \right)^4$$

gdzie ρ jest promieniem krzywizny toru, $E_e = mc^2$ – całkowitą energią cząstki, a m_o jej masą spoczynkową. W ostatnim wzorze wielkość w nawiasie równa jest relatywistycznemu czynnikowi Lorentza $\gamma \equiv E_e/m_o c^2 = m/m_o = \sqrt{\frac{1}{1-\beta^2}}$.

Przyjmuje on przy określonej energii E_e cząstek wartość tym większą im mniejsza jest ich masa spoczynkowa m_o . Oznacza to, że dla zamierzonego wytwarzania promieniowania synchrotronowego korzystne jest stosowanie cząstek o małej masie, a więc elektronów (lub pozytonów).

Relatywistyczny elektron o energii całkowitej E_e , poruszający się w stałym jednorodnym polu magnetycznym o indukcji B , zatem po torze kołowym o pro-

mieniu $\rho = m_0 c \beta \gamma / e B$, promieniuje w sposób ciągły z mocą:

$$P_{\text{tot}} = \frac{2}{3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\rho^2} \beta^4 \gamma^4 = \frac{2}{3} \frac{e^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{m_0^2 c} \beta^2 \gamma^2 B^2$$

Wyrażenie to można przekształcić do postaci o ważnym praktycznym znaczeniu, podającej moc w kilowatach (przy prędkości elektronów $\beta \approx 1$):

$$P_{\text{tot}} \cdot N_e = \frac{2}{3} \frac{e^2 c}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{E_e}{m_0 c^2} \right)^4 \frac{2\pi\rho I}{c} \frac{1}{e} \Rightarrow P_l [\text{kW}] = 88,5 \cdot \frac{E_e^4 [\text{GeV}^4]}{\rho [\text{m}]} I [\text{A}]$$

dla N_e elektronów każdy o energii E_e wyrażonej w gigaelektronowoltach [GeV], tworzących prąd w obwodzie kołowym o natężeniu $I = N_e \frac{e}{T} = N_e e \frac{\omega}{2\pi}$ podany w amperach. Promień orbity ρ i wartość prędkości β (w jednostkach c) oznacza, że częstość kołowa obiegu po torze kołowym wynosi: $\omega = \frac{c\beta}{\rho}$.

Ważna z punktu widzenia konstrukcji źródła jest wartość energii traconej przez elektron w czasie jednego obiegu (z okresem $T = \frac{2\pi}{\omega}$):

$$U_o = P_{\text{tot}} \cdot T = P_{\text{tot}} \frac{2\pi\rho}{\beta \cdot c} = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{e^2}{\rho} \beta^3 \gamma^4 \quad (1.17)$$

gdź oznacza ona energię, którą należy dostarczyć (uzupełnić) elektronowi w pierścieniu akumulującym, aby uzyskać stan stacjonarny.

Na przykład straty energii poprzez promieniowanie w ciągu jednego obiegu pojedynczego elektronu o energii 1,5 GeV po torze kołowym o promieniu 15 m wynoszą 30 keV. Jeśli weźmiemy pod uwagę liczbę $N_e = 10^{12}$ krążących elektronów, co odpowiada tutaj prądowi o natężeniu $I = 500$ mA, to strata energii w ciągu jednego okresu wyniesie 4,8 mJ. Oznacza to, że moc, jaką należy dostarczyć, aby podtrzymać energię elektronów, będzie na poziomie 15 kW. Ten niekorzystny z punktu widzenia badań w dziedzinie fizyki wysokich energii (cząstek elementarnych) efekt oznacza, że elektronowe synchrotrony kołowe stanowią nadzwyczaj wydajne źródło promieniowania elektromagnetycznego.

1.3. Budowa synchrotronowych źródeł promieniowania

W podrozdziale tym przedstawione zostaną ogólne zasady budowy źródeł promieniowania synchrotronowego opartych na kołowych (cyklicznych) synchrotronach i pierścieniach akumulujących. Omówienie podstawowych parametrów charakteryzujących takie konstrukcje ma na celu zorientowanie użytkownika promieniowania synchrotronowego, w jakiej relacji pozostają one do

własności uzyskiwanego promieniowania elektromagnetycznego. Pomoże to również ocenić (i docenić) istotny postęp, jaki dokonał się w zakresie rozwiązań technicznych i projektowania tych urządzeń od czasu źródeł *pierwszej generacji*, gdy wykorzystywano promieniowanie pojawiające się w synchrotronach kołowych budowanych dla badań w dziedzinie cząstek elementarnych. Konstrukcje *drugiej* i *trzeciej* generacji źródeł dedykowanych wytwarzaniu promieniowania synchrotronowego dla celów badawczych w istotny sposób poprawiają charakterystykę wiązki elektronowej pod kątem takich zastosowań.

Małe rozmiary poprzeczne i niski poziom rozbieżności wiązki elektronowej, uformowanej w postaci pakietów (zgęstek), stanowią jeden z zasadniczych celów konstrukcji źródeł synchrotronowych, gdyż determinują jego jasność powierzchniową (jaskrawość) i w konsekwencji zakres możliwości badawczych. Wielkością, która w istotny sposób określa te cechy zgęstek elektronowych, jest emitancja. Jej ściślejsza definicja podana zostanie dalej, a teraz wystarczy zaznaczyć, że jest miarą nieporządku pędowego (kątowej rozbieżności) i rozciągłości przestrzennej w pakietach (zgęstkach) elektronowych krążących w pierścieniu akumulującym. Dlatego też uzyskanie jak najniższych jej wartości jest istotnym celem nowych rozwiązań w dziedzinie optyki elektronowej.

Powyższe rozważania wskazują, że emisja promieniowania synchrotronowego silnie wpływa na dynamikę wiązki elektronowej i uzyskanie stabilnych warunków pracy synchrotronu cyklicznego stanowi trudne wyzwanie teoretyczne i techniczne.

Zasadnicze podzespoły, które składają się na współczesne synchrotronowe źródła światła:

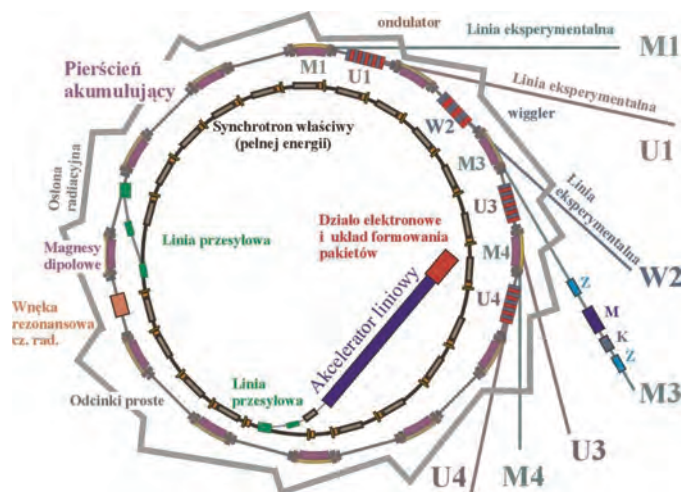
1. Część akceleratorowa [24]:

- (a) działło elektronowe (ang. *electron gun*);
- (b) akcelerator liniowy (ang. *linear accelerator, linac*);
- (c) synchrotron właściwy (ang. *booster synchrotron*);
- (d) linia przesyłowa akcelerator liniowy – pierścień akumulujący (ang. *transfer line*);
- (e) pierścień akumulujący (ang. *storage ring*).

2. Część eksperymentalna (pomiarowa) – linie i stacje pomiarowe.

Na rysunku 1.7 przedstawiono schematycznie układ zasadniczych elementów synchrotronowego źródła promieniowania. Rozwiązania szczegółowe dotyczące konfiguracji urządzenia zastosowane w wielu istniejących instalacjach są opisane np. w [24].

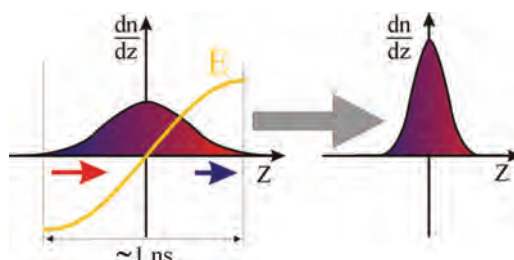
Pracę synchrotronowego źródła promieniowania umożliwiają inne istotne układy funkcjonalne: system próżniowy, układ wysokiej częstotliwości, układ elektromagnesów optyki elektronowej, układ diagnostyki wiązki elektronowej oraz [globalny] system kontroli i sterowania oraz system bezpieczeństwa personelu.



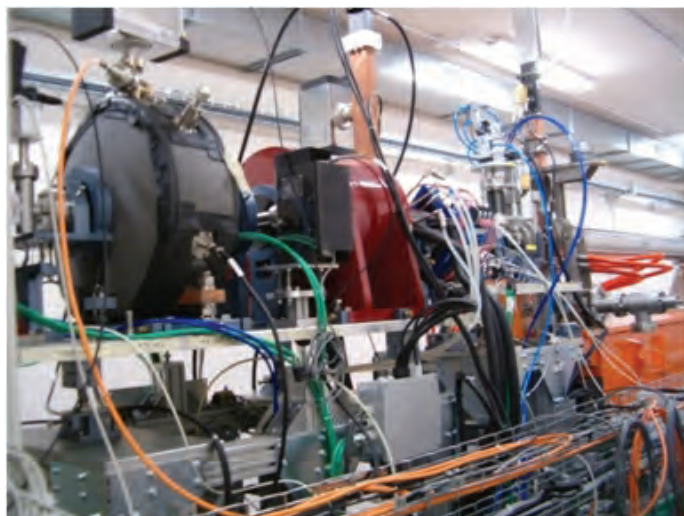
Rys. 1.7. Schemat ideowy współczesnego źródła promieniowania synchrotronowego opartego na pierścieniu akumulującym. Elementy optyczne (Z – zwierciadła, M – monochromatory, K – kolimatory) zaznaczone symbolicznie na linii M3, dla której źródłem jest magnes dipolowy, są specyficzne dla danego zakresu widmowego i stosowanej metody pomiarowej

1.3.1. Akceleratory elektronów

Strumień elektronów jest wytwarzany w działle elektronowym (ang. *electron gun*) zazwyczaj w procesie termoemisji lub fotoemisji indukowanej impulsami laserowymi. Ten prąd elektronów podlega przyspieszeniu we wnęce rezonansowej zasilanej wysokim napięciem o częstotliwości radiowej (ang. *RF cavity*). Osiągane są w ten sposób energie elektronów rzędu kilkudziesięciu – kilku megaelektronowoltów przy równoczesnym tworzeniu się pakietów (zgęstek) elektronowych, w przypadku działła termoemisyjnego z okresem odpowiadającym częstotliwości przyspieszającego pola elektromagnetycznego, a w przypadku działła fotoemisyjnego z okresem powtarzania impulsów indukującego. Rysu-



Rys. 1.8. Poglądowe objaśnienie procesu skracania paczek elektronowych (zgęstek) we wnękach rezonansowych wysokiej częstotliwości



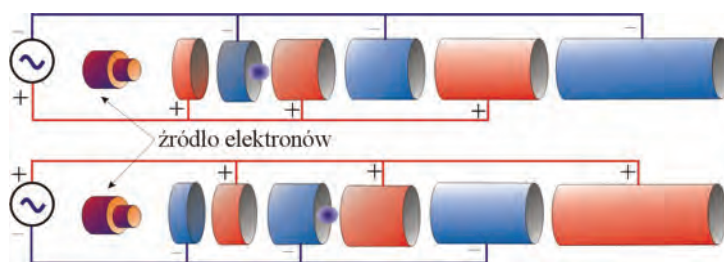
Rys. 1.9. Układ działa elektronowego i wstępnego formowania zgęstek w synchrotronie Elettra (Triest)

nek 1.8 ilustruje proces zawężania pakietu, w którym elektrony przylatujące zbyt wcześnie, względem fazy oscylacji natężenia pola elektromagnetycznego we wnęce, są spowalniane, a elektrony przylatujące zbyt późno są przyspieszane.

Pakiety elektronowe, utworzone w procesie formowania zgęstek, podlegają następnie przyspieszaniu wstępnemu, zazwyczaj w akceleratorze liniowym, do energii rzędu 100 MeV, zanim zostaną wprowadzone do synchrotronu właściwego (ang. *booster synchrotron*). Ideę techniki przyspieszania synchronicznego w akceleratorze liniowym ilustruje rysunek 1.10. Zmienne napięcie wysokiej częstości zasila metalowe rury dryfowe, polaryzując je w ten sposób, że cząstki naładowane doznają działania przyspieszającego pola elektrycznego w obszarach między cylindrami, trafiając tam w odpowiedniej fazie zmiennego pola. Zasilanie z częstością ω odpowiada przestrzennej modulacji pola scharakteryzowanej długością fali $\lambda = 2\pi \frac{c}{\omega}$, co narzuca warunek na długość kolejnych elektrod:

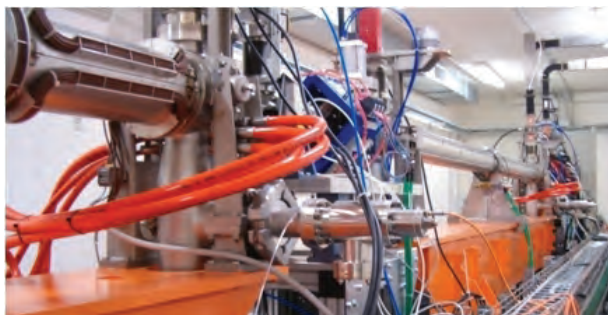
$$l_n = \frac{1}{2} \lambda \sqrt{1 - \frac{m_0^2 c^4}{E_n^2}}$$

przy energii całkowitej cząstek E_n wchodzących do n -tego cylindra. Wewnątrz rur dryfowych cząstki są ekranowane od pola i poruszają się ze stałą prędkością (dryfują). Obecnie raczej wykorzystuje się technikę Alvareza, gdzie pole przyspieszające pochodzi od fali stojącej w rezonatorze wnękowym, w postaci cylindra otaczającego rury ekranujące obszary, w których pole byłoby hamujące [17].



Rys. 1.10. Zasada wstępnego przyśpieszania synchronicznego paczek (pakietów, zgęstek) elektronowych

Akceleratory liniowe mają budowę modułową, gdzie poszczególne jednostki składają się z generatora (modulatora) będącego klistronem lub wzmacniaczem półprzewodnikowym i zasilającym pojedynczą sekcję wnęk rezonansowych (rys. 1.11). Osiągane przyrosty energii są rzędu 15 MeV/m i stosuje się odpowiednią liczbę modułów dla uzyskania energii wstrzykiwania, do synchrotronu właściwego za pośrednictwem linii przesyłowej (ang. *transfer line*), na poziomie 100–200 MeV.



Rys. 1.11. Sekcje akceleratora liniowego synchrotronu Elettra w Trieście. Na zewnątrz pierwszego modułu z lewej widoczne jest kwadropolowy elektromagnes ogniskujący

Synchroniczne akceleratory kołowe wykorzystują wnęki rezonansowe częstotliwości radiowych jako elementy podnoszące energię cząstek. Zakres przyśpieszania od energii wstrzykiwania do energii kilku GeV, przy zachowaniu stałej orbity wymaga odpowiedniego narastania natężenia pola magnetycznego w dipolowych elektromagnesach zakrzywiających. Obecnie z zasady stosuje się synchrotrony dostarczające do pierścienia akumulującego pakiety elektronowe o ostatecznej energii, bez konieczności dalszego w nim przyśpieszania. Zagadnienie wprowadzania z synchrotronu właściwego paczek elektronowych do pierścienia magazynującego w celu uzupełnienia spadku prądu elektronów

z czasem (por. strona 37) jest trudnym zagadnieniem technicznym, biorąc pod uwagę, że elektrony w obydwu tych obiektach krążą z częstością rzędu 10 MHz i wymagana jest idealna synchronizacja wstrzyknięcia i chwili, kiedy zgęstka przechodzi przed ujściem linii przesyłowej do pierścienia. Przełączanie następuje przy pomocy szybkich układów elektromagnesów impulsowych (ang. *kicker/septum system*).

Straty energii elektronów związane z emisją promieniowania synchrotronowego są uzupełniane we wbudowanych do pierścienia (jednej lub wielu) wnękach rezonansowych zasilanych polem wysokiej częstości (ang. *radio frequency, RF*) (od kilku do kilkuset MHz). Częstość ta jest ściśle związana z okresem obiegu paczki elektronowej w pierścieniu o określonym obwodzie, tak by pakiety trafiały na pole elektryczne we wnęcie rezonansowej w odpowiedniej, przyspieszającej fazie.

Innym aspektem uzupełniania energii elektronów przez pole radiowe jest kształtowanie pakietów cząstek. Mechanizm taki, jak pokazany na rysunku 1.8, sprzyja formowaniu zwartych (przestrzenie i pędowo) zgęstek. Rozciągłość przestrzenna (w kierunku ruchu) pakietu (zazwyczaj około 0,5–5 cm) determinuje czas trwania błysku świetlnego w poprawkach wordowych: (16,5 – 333 ps).

Częstość RF decyduje też o maksymalnej liczbie pakietów elektronowych krążących w pierścieniu i minimalnej odległości między nimi.

1.3.2. Optyka elektronowa pierścieni akumulujących

Prowadzenie wiązki elektronowej w akceleratorze dokonuje się przy pomocy pola magnetycznego, gdyż technicznie dostępne wartości tych pól pozwalają znacznie silniej wpływać na tor cząstek niż możliwe do uzyskania statyczne pola elektryczne.

W synchrotronach stosuje się metodę silnego ogniskowania, która polega na stosowaniu elektromagnesów kwadrupolowych o dużych gradientach pola i rozdzieleniu elementów zakrzywiających tor (magnesów dipolowych) i ogniskujących (magnesów kwadrupolowych). Ponadto występują jeszcze magnesy sekstupolowe, które pozwalają na korygowanie efektów rozrzutu pędów elektronów w pakietach ze względu na zdolności skupiające magnetycznych soczewek kwadrupolowych.

Dynamikę elektronów opisuje się w odniesieniu do tak zwanej orbity normalnej (nominalnej, odniesienia) stanowiącej idealny tor zamknięty, któremu odpowiada trajektoria uśredniona po wielu obiegach i przechodząca dokładnie przez środki magnesów kwadrupolowych. W rzeczywistości elektrony w zgęstce mają nieco różne pędy o szerokości rozkładu Δp w stosunku do pędu uśrednionego (idealnego). Ze względu na relację $\rho = p/(Be)$ oznacza to zaburzenie

promieni krzywizny ρ ich torów w magnesach dipolowych i przesunięcie Δx od toru idealnego:

$$\Delta x = \eta(s) \frac{\Delta p}{p} = \eta(s) \delta$$

gdzie parametr s jest drogą mierzona wzdłuż idealnej trajektorii, współczynnik η określa dyspersję, a $\delta \equiv \frac{\Delta E}{E}$ jest rozrzutem energii⁶. Przesunięcie poziome δx powoduje wydłużenie toru, po którym cząstka krąży o ΔC w stosunku do trajektorii idealnej o obwodzie C :

$$\frac{\Delta C}{C} = \alpha \frac{\Delta p}{p}$$

Typowo $\alpha \sim 10^{-3}$.

Pojedynczy magnes kwadrupolowy działa ogniskująco (analogicznie do soczewki skupiającej w optyce), ale tylko w jednej płaszczyźnie (np. poziomej – wtedy określany jest ogniskujący, ang. *focusing* i oznaczany F). Składowe pędy elektronów w płaszczyźnie prostopadłej stają się rozbieżne (zatem w pionowej działa rozpraszająco – ang. *defocusing* i oznaczany D). Dopiero układ dwóch blisko położonych magnesów kwadrupolowych (Q) ma wypadkowy efekt ogniskujący. Efektywna jednostka optyki elektronowej składa się z zespołu na przemian położonych magnesów F i D z umieszczonym pomiędzy ich parami dipolowym magnesem zakrzywiającym (BM). Układ dwóch takich zespołów – dopełniony pewną liczbą magnesów szeptupolowych (S) – tworzy podstawową komórkę sieci (ang. *lattice*) elementów optyki elektronowej (zob. schemat na rys. 1.12, widok na rys. 1.13 i 1.14).

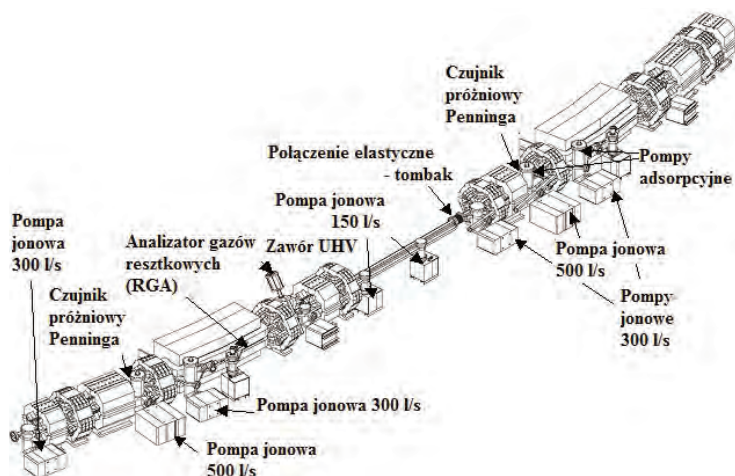


Rys. 1.12. Schemat sekcji achromatycznej pierścienia akumulującego w systemie podwójnych magnesów dipolowych (ang. *Double Bend Achromat, DBA-lattice*)

Taka konfiguracja określana jest jako struktura FODO. W szeregu synchrotronów pierścieni akumulujący zbudowany jest z wielu powtarzających się takich identycznych elementów⁷. Odcinki proste między nimi wykorzystywane są dla

⁶ W zakresie ultrarelatywistycznym ($E_e \gg E_o$) $\delta \cong \frac{\Delta p}{p}$

⁷ Nie jest to jedyne rozwiązanie – często pierścieni ma znacznie niższą symetrię. Przykładowo w szwajcarskim SLS (Villigen) są odcinki proste o 3 różnych długościach, co jest konsekwencją bardziej złożonej sieci elementów optyki elektronowej.



Rys. 1.13. Układ optyki elektronowej pierścienia akumulującego synchrotronu ALBA

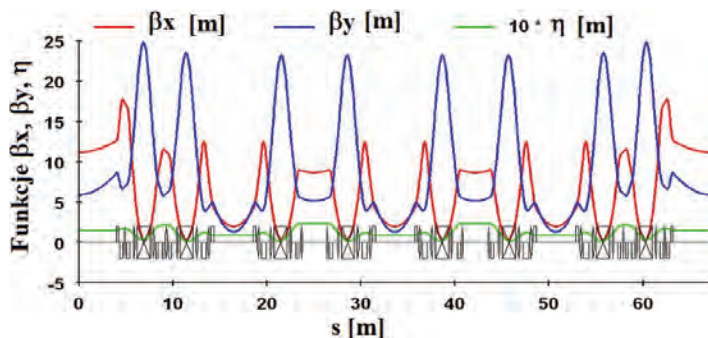


Rys. 1.14. Sekcja achromatyczna pierścienia akumulującego synchrotronu DIAMOND

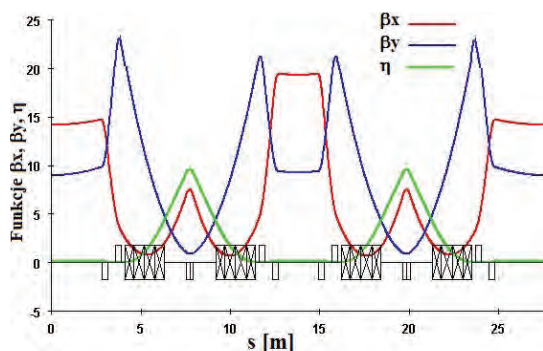
umieszczenia urządzeń wstawkowych (por. podrozdział 1.5). Konstrukcja sieci optyki elektronowej pierścienia magazynującego zmierza do tego, by w odcinkach prostych (ang. *straight sections*) zminimalizować dyspersję $\eta(s)$. To jest zagadnienie złożone, gdyż w rzeczywistości elektrony wykonują złożone ruchy, określane jako oscylacje betatronowe, w płaszczyźnie poziomej i pionowej wokół toru idealnego (równowagowego, nominalnego). Ruchy te można w pierwszym przybliżeniu uznać za niezależne i opisać dla kierunku, np. poziomego, zależnością:

$$x = \sqrt{\varepsilon_x} \sqrt{\beta_x(s)} \cos \Phi(s)$$

gdzie $\beta_x(s)$ jest funkcją β (dla płaszczyzny poziomej). Funkcja ta jest okresowa ze względu na obwód pierścienia (długość orbity idealnej): $\beta(s) = \beta(s + C)$ (zob. rysunki 1.15 oraz 1.16). Wyliczana jest na podstawie geometrii pola sieci magnetycznej i jednoznacznie opisuje oscylacje betatronowe uśrednione po wielu obiegach wokół pierścienia. Faza drgań betatronowych związana jest z funkcją β : $\beta(s) = \frac{d\Phi(s)}{ds}$.



Rys. 1.15. Funkcje beta i dyspersja w układzie optyki elektronowej pierścienia akumulującego synchrotronu ALBA w Barcelonie



Rys. 1.16. Funkcje beta i dyspersja dla układu optyki elektronowej pierścienia akumulującego synchrotronu ANKA w Karlsruhe

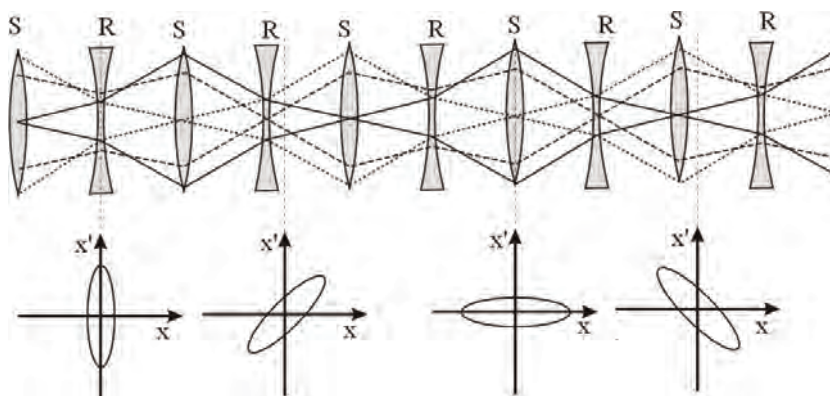
ε to emitancja (ang. *emittance*) – zasadniczy parametr charakteryzujący własności optyki elektronowej pierścienia, który wyraża się przez parametry opisujące własności sieci (układu magnesów):

$$\varepsilon_x [\text{nm} \cdot \text{rad}] = 1470 E_e^2 [\text{GeV}^2] \frac{\langle H/\rho^3 \rangle}{J_x (1/\rho^2)}$$

gdzie emitancja niezmiennicza dana jest przez dyspersję i inne parametry (Twissa) [5]:

$$H = \gamma_x \eta^2(s) + 2\alpha_x \eta(s)\eta'(s) + \beta_x(s)\eta'^2(s)$$

Sens fizyczny emitancji to obszar w przestrzeni fazowej (położeń-pędów) zajmowany przez pakiet falowy. Rysunek 1.17 ilustruje składową x trajektorii jednej cząstki w tej przestrzeni w czasie jej przejścia przez układ soczewek magnetycznych. Emitancja jest wielkością stałą wzdłuż całego obwodu pierścienia (twierdzenie Liouville'a o zachowaniu objętości fazowej).



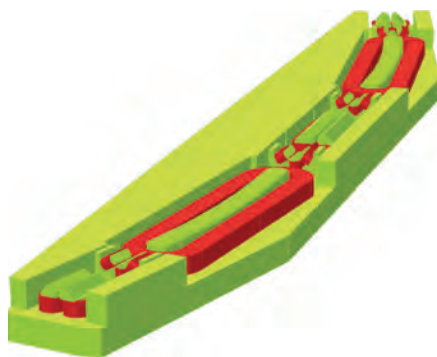
Rys. 1.17. Wpływ elementów ogniskujących i deogniskujących optyki elektronowej na trajektorię elektronu w kolejnych przebiegach w przestrzeni rzeczywistej i przestrzeni fazowej (położenia cząstki x w kierunku prostopadłym do toru idealnego i kąta $x' \equiv \frac{dx}{ds}$, s jest długością drogi wzdłuż toru nominalnego). S i R oznaczają, odpowiednio, elementy skupiające (ogniskujące F) i rozpraszające (deogniskujące D) [5]

Amplituda $\sqrt{\varepsilon_y \beta_y(s)}$ oscylacji betatronowych jest rzędu mikrometrów. Bardzo ważnymi ze względu na stabilność wiązki elektronowej są parametry dostrojenia ν_x i ν_y (ang. *tune - horizontal, vertical*), np. dla x :

$$\nu_x = \frac{1}{2\pi} (\Phi_x(s + C) - \Phi_x(s))$$

Określają one, ile oscylacji następuje w płaszczyźnie poziomej (pionowej) przy pełnym obiegu orbity C . Oscylacje betatronowe nie tworzą zamkniętych orbit, gdyż prowadziłyby to do dodatkowego sprzężenia i wzmacniania niestabilności i szybkiej utraty wiązki elektronowej [5, 8, 23]. Aby uniknąć tego rodzaju rezonansów, dostrojenie ν nie może być liczbą całkowitą czy też ułamkiem prostym.

Oddziaływanie elektronów pakietu z kolejnymi elementami sieci FODO nie doprowadzi do zniknięcia dyspersji. Dla uzyskania wysokiej jaskrawości promieniowania synchrotronowego w urządzeniach wstawkowych oraz dla zmniejszenia wpływu pola magnetycznego tych urządzeń na parametry wiązki, korzystne jest, aby w odcinkach prostych, gdzie są zainstalowane te urządzenia, zgęstki miały możliwie mały rozmiar (por. relacja (1.18)). Nie jest możliwe zupełne stłumienie oscylacji betatronowych gdyż pierwszy składnik sumy pod pierwiastkiem (1.18) jest nieunikniony, ale możliwy jest taki układ definiujących oscylacje magnesów kwadrupolowych, aby na pewnych odcinkach toru wyeliminować dyspersję η i w ten sposób uzyskać optymalne parametry wiązki przechodzącej przez urządzenie wstawkowe.



Rys. 1.18. Dolna połowa komórki elementarnej typu DBA sieci magnetycznej synchrotronów Max IV 1,5 GeV i Solaris. Zestaw magnesów wytworzono w jednym bloku stopu Armco o długości 4,5 m. Widoczne są bieguny i cewki kolejnych magnesów rozpoznawalnych po liczbie biegunów: kwadrupol, sekstupol korekcyjny, kwadrupol + sekstupol, dipol uginający i kwadrupol (patrz schemat DBA na rys. 1.12). Górna połowa jest symetryczna względem widocznej powierzchni przekroju połowy dolnej

Podsumowanie dotyczące niektórych wielkości charakteryzujących dynamikę wiązki elektronowej w pierścieniu akumulującym:

- emitancja (ang. *Emittance – horizontal, vertical*) emitancja zależy od energii elektronów w pierścieniu i od liczby magnesów zakrzywiających N : $\varepsilon \propto \frac{E^2}{N^3}$. Tak więc łatwiej jest ją minimalizować w pierścieniach niskoenergetycznych i o dużym obwodzie;
- funkcja beta (ang. *Beta function – horizontal, vertical*);
- współczynnik dyspersji (ang. *Dispersion*) η ;
- rozrzut energii (ang. *Energy spread*) $\delta \equiv \Delta E / E$;
- rozmiary źródła (ang. *Source dimensions*). Parametry określające rozmiary obszaru skąd następuje emisja promieniowania zależą od poprzecznych rozmiarów pakietów elektronowych i ich rozbieżności (ang. *Diver-*

gence), są zatem funkcją emitancji oraz funkcji beta i dyspersji:

$$\sigma_x = \sqrt{\varepsilon_x \cdot \beta_x + \delta^2 \cdot \eta_x^2} \quad (1.18)$$

- dostrojenie (ang. *Tune - horizontal, vertical*) ν .

Najnowszym osiągnięciem fizyki i technologii synchrotronowych jest zintegrowana komórka elementarna sieci magnetycznej, której wszystkie elementy wykonane są z jednego bloku materiału magnetycznego, czyli mają wspólne jarzmo. Bloki zintegrowanych magnesów pozwalają na osiągnięcie korzystnego kompromisu pomiędzy dużym promieniem łuku krzywizny sprzyjającym niskiej emitancji (i wysokiej jaskrawości) a rozmiarem synchrotronu związanym z kosztem budowy i użytkowania. Jak wynika z relacji:

$$\varepsilon \propto \frac{E_e^2}{N^3}$$

dla uzyskania niskiej emitancji korzystna jest większa liczba N krótkich magnesów zakrzywiających. Czynnikiem ograniczającym zwartość konstrukcji jest zjawisko nasycenia, które ogranicza pole magnetyczne możliwe do uzyskania w magnesie o żelaznym jarzmie do około 1,4 T. Ważną korzyścią wynikającą ze stosowania zintegrowanych struktur magnesów jest uzyskanie, przy tym samym obwodzie, dłuższych odcinków prostych dla montażu urządzeń wstawkowych.

Przykładem omówionych tu rozwiązań wykorzystujących magnesy zintegrowane są synchrotrony Max IV w Lund i replika mniejszego z nich – Solaris w Krakowie, w których zastosowano je po raz pierwszy. Obecne unowocześnienia zgodnie z tą techniką są planowane w najbardziej znanych synchrotronach w świecie: ośrodka europejskiego ESRF w Grenoble i APS w Argonne (USA).

Tabela 1.1. Wybrane synchrotronowe źródła światła trzeciej generacji na świecie. Ilustracja rozwoju mierzonego poziomem emitancji poziomej – w kontekście teoretycznej relacji energia elektronów – obwód – emitancja

Nazwa (lokalizacja)	Obwód [m]	Energia elektronów [GeV]	Emitancja [nm · rad]	Rok uruchomienia
ALS (Berkeley)	197	1,9	3,4	1993
ESRF (Grenoble)	844	6,0	3,8	1994
APS (Argonne)	1104	7,0	3	1995
Spring-8 (Harima)	1436	8,0	3,4	1997
BESSY II (Berlin)	240	1,7	5,2	2000
SLS (Villigen)	288	2,4	4,8	2001
DIAMOND (Didcot)	561,6	3,0	2,7	2007
PETRA III (Hamburg)	2304	6,0	1,0 ± 0,2	2010
TPS-NRSSC (Tajwan)	518,4	3,0	1,6	2014
NCLS II (Brookhaven)	791,5	3,0	0,55	2015
MAX IV (Lund)	528	3,0	0,24	2015

1.3.3. Czas życia wiązki

W komorze (rurze) próżniowej pierścienia utrzymywane są warunki bardzo wysokiej próżni (typowo $10^{-10} - 10^{-11}$ mbar). Niemniej w miarę upływu czasu liczba krążących elektronów obniża się w wyniku zderzeń z cząsteczkami gazów resztkowych, rozprożeń międzyelektronowych (efekt Touscheka) [8] czy konsekwencji kwantowego charakteru procesu emisji promieniowania synchrotronowego. Te procesy wnoszą główny wkład do zaniku prądu, którego miarą jest czas życia τ wiązki wynoszący typowo kilka do kilkunastu godzin. Dlatego istnieje konieczność „dostrzykiwania” elektronów. Współcześnie zazwyczaj stosuje się metodę top-up, to znaczy częstego (co kilka minut) zasilania małymi porcjami zamiast dokonywania tego co kilka godzin (rzędu τ), gdy natężenie prądu w pierścieniu znacznie już spadło. Jest to możliwe, tylko gdy synchrotron właściwy dostarcza elektronów o pełnej energii. System top-up jest korzystny, gdyż nie wymaga przerywania eksperymentów i zaburzania równowagi termicznej elementów optycznych w liniach eksperymentalnych przez brak obciążenia cieplnego w czasie przerw na wstrzykiwanie.

1.4. Promieniowanie z magnesu odchylającego

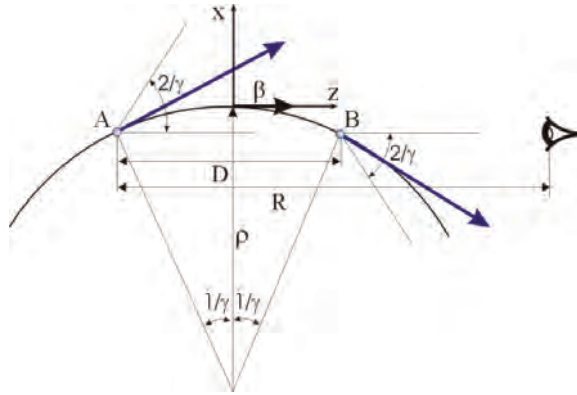
Zakres widmowy fal elektromagnetycznych emitowanych przez relatywistyczne elektrony pokrywa bardzo szeroki przedział długości fal od promieniowania podczerwonego ($\lambda \approx 10^5 \text{ \AA}$) do długości fal twardego promieniowania rentgenowskiego (promieniowania γ) osiąganych we współczesnych synchrotronach ($\lambda \approx 10^{-1} \text{ \AA}$). Ponieważ promieniowanie docierające do obserwatora w laboratorium jest krótkim błyskiem $\Delta t = t_B - t_A = 2\rho/(\gamma\beta c) - (2\rho \sin(1/\gamma))/c$ związanym z przejściem pojedynczej cząstki po łuku opartym o mały kąt o rozwartości proporcjonalnej do $2/\gamma$, który jest miarą rozbieżności wiązki emitowanego do tego obserwatora promieniowania (por. podrozdział 1.2), jego przedział widmowy jest stosownie szeroki. Ilustruje to rysunek 1.19, gdzie dla jego czytelności nie zachowano proporcji, odpowiednich dla sytuacji ultrarelatywistycznej, dotyczących kąta rozwartości stożka promieniowania.

Ostatecznie, ograniczając się do pierwszych dwóch członów rozwinięcia funkcji sinus⁸ i biorąc pod uwagę⁹, że $\beta \approx 1$, otrzymujemy ocenę czasu trwania impulsu świetlnego docierającego do obserwatora w zależności od wartości czynnika γ Lorentza i promienia krzywizny toru:

$$\Delta t = \frac{2\rho}{\gamma\beta c} - \frac{2\rho}{\gamma c} + \frac{1}{3} \frac{\rho}{\gamma^3 c} = \frac{2\rho}{\gamma\beta c} (1 - \beta) + \frac{1}{3} \frac{\rho}{\gamma^3 c} = \frac{4\rho}{3c\gamma^3} \quad (1.19)$$

⁸ $\sin\alpha = \alpha - \frac{1}{3!}\alpha^3 + \frac{1}{5!}\alpha^5 - \dots$

⁹ Stosujemy uzasadnione przy $\beta \approx 1$ przybliżenie: $1 - \beta = \frac{(1-\beta)(1+\beta)}{1+\beta} = \frac{1-\beta^2}{1+\beta} \approx \frac{1}{2\gamma^2}$



Rys. 1.19. Wobec $1/\gamma \ll 1$ promieniowanie dociera do obserwatora jedynie z niewielkiego łuku orbity elektronu. Czas trwania błysku świetlnego Δt określa różnica pomiędzy chwilą $t_A = R/c$ rozpoczęcia docierania do obserwatora w odległości R światła ze stożka początkowego A i momentem $t_B = 2\rho/(\gamma\beta c) - (R - D)/c$ zaniku światła ze stożka emitowanego w punkcie toru B:

$$\Delta t = t_B - t_A = \left[\frac{2\rho}{\gamma\beta c} + \frac{R - D}{c} \right] - \frac{R}{c} = \frac{2\rho}{\gamma\beta c} - \frac{1}{c} 2\rho \sin(1/\gamma)$$

Ze względu na występujące w synchrotronowych źródłach promieniowania wartości czynnika γ (1000–15 000) należy oczekiwać bardzo krótkiego błysku i w konsekwencji szerokiego zakresu widmowego odbieranego przez obserwatora promieniowania, scharakteryzowanego przez częstotliwość:

$$\omega_w \propto \frac{1}{\Delta t} = \frac{3c}{4\rho} \gamma^3 \quad (1.20)$$

Częstotliwość ω_w pozostaje znacznie wyższa (o czynnik $\frac{3}{4} \gamma^3$) niż częstość kołowa ruchu po obwodzie pierścienia $\omega_o = c/\rho$ (przyjmując $\beta \approx 1$) obiegu toru kołowego o promieniu ρ :

$$\frac{\omega_w}{\omega_o} \propto \gamma^3$$

Ważnym parametrem charakteryzującym widmo promieniowania jest częstotliwość krytyczna fotonów, prosto związana z ω_w :

$$\omega_c \equiv 2\omega_w = \frac{3c}{2\rho} \gamma^3 \quad (1.21)$$

Często też jest mowa o krytycznej długości fali $\lambda_c = 2\pi \frac{c}{\omega_c}$ lub krytycznej energii fotonów $\varepsilon_c = \hbar\omega_c$. Krytyczna długość fali λ_c ma jasny sens fizyczny: jest to taka długość fali, że całkowita energia emitowanego promieniowania z obsza-

ru $\lambda < \lambda_c$ jest równa całkowitej energii promieniowania z zakresu $\lambda_c < \lambda$ (por. wzór (1.37) i wcześniejsze).

λ_c promieniowania elektromagnetycznego wysyłanego przez elektron o energii E poruszający się po łuku okręgu o promieniu ρ (w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji B) może być wyrażona praktycznymi wzorami:

$$\lambda_c [\text{\AA}] = 5,59 \cdot \frac{\rho [\text{m}]}{E^3 [\text{GeV}]} = \frac{18,64}{B [\text{T}] E^2 [\text{GeV}]}$$

natomiast krytyczną energię fotonu:

$$\varepsilon_c [\text{eV}] = 2281 \cdot \frac{E^3 [\text{GeV}]}{\rho [\text{m}]} = 665 \cdot E^2 [\text{GeV}] \cdot B [\text{T}]$$

Podobnie jak λ_c , energia krytyczna E_c dzieli rozkład widmowy promieniowania na dwie części z których moc unoszona przez fotony jest jednakowa. Należy zauważyć, że połowa *liczby* fotonów pochodzi z zakresu powyżej $0,08 E_c$.

Uzyskanie informacji o profilu widmowym emitowanego przez poruszający się po łuku okręgu ładunek konieczna jest znajomość ewolucji czasowej wektora natężenia pola elektrycznego $\mathbf{E}(t)$ w miejscu obserwacji. Zależność czasowa $\mathbf{E}(t)$ wynika z parametrów ruchu ładunku względem układu obserwatora (por. rys. 1.3): położenia (toru ruchu) $\mathbf{r}(t')$, prędkości $\boldsymbol{\beta}(t')$ i przyśpieszenia $\dot{\boldsymbol{\beta}}(t')$ określonych w chwili emisji. W rozważanej przez nas sytuacji ruchu ładunku po torze kołowym z prędkością ultrarelatywistyczną i obserwacji z dużej¹⁰ odległości R w kierunku wskazanym przez wersor $\hat{\mathbf{R}}$, bliskim stycznej do trajektorii ruchu¹¹, można dokonać upraszczających przybliżeń.

Chwilowa wartość mocy promieniowania (na jednostkowy kąt bryłowy) docierającej do obserwatora jest proporcjonalna do wartości wektora Poyntinga (1.11) i może być wyrażona przez wektor $\mathbf{E}(t)$:

$$\frac{dP(t)}{d\Omega} = (\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{R}}) R^2 = \varepsilon_0 c R^2 \mathbf{E}^2(t) \quad (1.22)$$

gdzie istotny, nieznikający na dużych odległościach wkład daje tylko druga składowa w wyrażeniu (1.6):

$$\mathbf{E}(t) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 c} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{R}} \times [(\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^3 R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.23)$$

¹⁰ Spełniającej warunek [5]: $R \gg \frac{\rho}{\gamma}$, ρ – promień krzywizny toru.

¹¹ Kąty rozwarcia stożka świetlnego zarówno w płaszczyźnie orbity, jak i w płaszczyźnie pionowej są rzędu $\frac{1}{\gamma}$, co pozwala na wykorzystanie przybliżeń: $\psi \lesssim \frac{1}{\gamma} \ll 1 \Rightarrow \sin\psi \approx \psi$ oraz $\cos\psi \approx 1 - \frac{1}{2}\psi^2$

Spektralna charakterystyka emitowanego promieniowania związana jest z czasowym profilem impulsu świetlnego poprzez transformację Fouriera, która łączy natężenie pola elektrycznego w domenie czasowej i częstotliwościowej:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (1.24)$$

a transformacja odwrotna ma postać:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (1.25)$$

Całkowita energia promieniowania (przypadająca na jednostkowy kąt bryłowy) emitowanego przez elektron w czasie przejścia przez fragment łuku z którego w ciągu czasu Δt promieniowanie dociera do obserwatora, na podstawie (1.22) i (1.25) wynosi:

$$\frac{dU}{d\Omega} = \frac{dP}{d\Omega} dt = \varepsilon_0 c \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}^2 R^2 dt = \varepsilon_0 c \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{\mathbf{E}}(\omega) R|^2 d\omega \quad (1.26)$$

Funkcja podcałkowa w tym wyrażeniu jest poszukiwanym rozkładem częstotliwościowym i kątowym i na podstawie (1.24) otrzymujemy:

$$\frac{d^2U}{d\Omega d\omega} = \varepsilon_0 c |\tilde{\mathbf{E}}(\omega) R|^2 = \frac{\varepsilon_0 c}{2\pi} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) R e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (1.27)$$

Wykorzystując wspomniane wcześniej, uzasadnione sytuacją założenia, można pokazać [5, 23], że transformata Fouriera (1.24) pola promieniowania (1.23) przyjmuje postać:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\omega) = \frac{ie}{4\pi\varepsilon_0 c \sqrt{2\pi}} \frac{\omega}{R} \int_{-\infty}^{\infty} [\hat{\mathbf{R}} \times (\hat{\mathbf{R}} \times \boldsymbol{\beta})] e^{-i\omega(t+R(t')/c)} dt' \quad (1.28)$$

W szczególności wykorzystano fakt, że promieniowanie dociera do odległego obserwatora z bardzo ograniczonego obszaru (fragmentu łuku toru elektronu), tak, że wersor $\hat{\mathbf{R}}$ można uznać za stały (ale nie odległość $R(t')$ występującą w wykładniku). Opierając się na argumentacji przedstawionej w podrozdziale 1.2 dotyczącej relacji między chwilą t' emisji i późniejszym czasem t obserwacji oraz na wynikającym stąd związku $dt = (1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}}) dt'$, dokonano zmiany zmiennych $t \rightarrow t'$ przy przejściu od wzoru (1.24) do (1.28).

Nie wchodząc w szczegóły żmudnych przeliczeń, poprzestaniemy na określeniu problemu poprzez podanie parametryzacji składowych (w układzie kartezjańskich współrzędnych zdefiniowanym na rysunku 1.3) wersora $\hat{\mathbf{R}}$ wskazu-

jącego kierunku do punktu obserwacji od elektronu poruszającego się po łuku okręgu:

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{x}_o - \mathbf{r}(t')}{|\mathbf{x}_o - \mathbf{r}(t')|} = \frac{\mathbf{R}}{R} = \frac{[-\rho (1 - \cos(\omega_o t')), x_o \sin \psi, x_o \cos \psi - \rho \sin(\omega_o t')] }{x_o - \rho \sin(\omega_o t')} \quad (1.29)$$

Sytuacja przedstawiona na rysunku 1.3 odpowiada chwili $t' = 0$, $\omega_o t'$ jest kątem, jaki zakreśla promień wodzący elektronu na łuku okręgu. Rysunek 1.1 definiuje znaczenia wektorów występujących w zagadnieniu. Mianownik we wzorze (1.29) stanowi przybliżenie długości wektora \mathbf{R} dopuszczalne wobec spełnienia warunku $x_o \approx R \gg \rho/\gamma$ (por. str. 27).

Dla promieniowania ładunku w ruchu po łuku okręgu możliwe jest uzyskanie wyników na drodze analitycznej [5, 3, 23] w oparciu o całki Airy'ego i wyrażenie składowych pola o liniowej polaryzacji w płaszczyźnie orbity, E_x (składowa σ), oraz kierunku prostopadłym, E_y (składowa π), poprzez zmodyfikowane funkcje Bessela $K_{2/3}(\xi)$ i $K_{1/3}(\xi)$ [13]:

$$\tilde{E}_x(\omega) = -\frac{\sqrt{3}e\gamma}{(2\pi)^{3/2}\varepsilon_o c R} \frac{1}{\left(\frac{|\omega|}{2\omega_c}\right)} (1 + \gamma^2\psi^2) K_{2/3}(\xi) \quad (1.30)$$

$$\tilde{E}_y(\omega) = i \frac{\sqrt{3}e\gamma}{(2\pi)^{3/2}\varepsilon_o c R} \frac{1}{\left(\frac{\omega}{2\omega_c}\right)} \gamma\psi \sqrt{(1 + \gamma^2\psi^2)} K_{1/3}(\xi) \quad (1.31)$$

gdzie:

$$\xi \equiv \frac{\omega}{2\omega_c} (1 + \gamma^2\psi^2)^{3/2} \quad (1.32)$$

W oparciu o wzór (1.27) możemy zapisać widmo częstości promieniowania pojedynczego elektronu poruszającego się po łuku okręgu w postaci funkcji częstości promieniowania (ω) i kąta ψ odchylenia od płaszczyzny poziomej (zob. rys. 1.3)¹²:

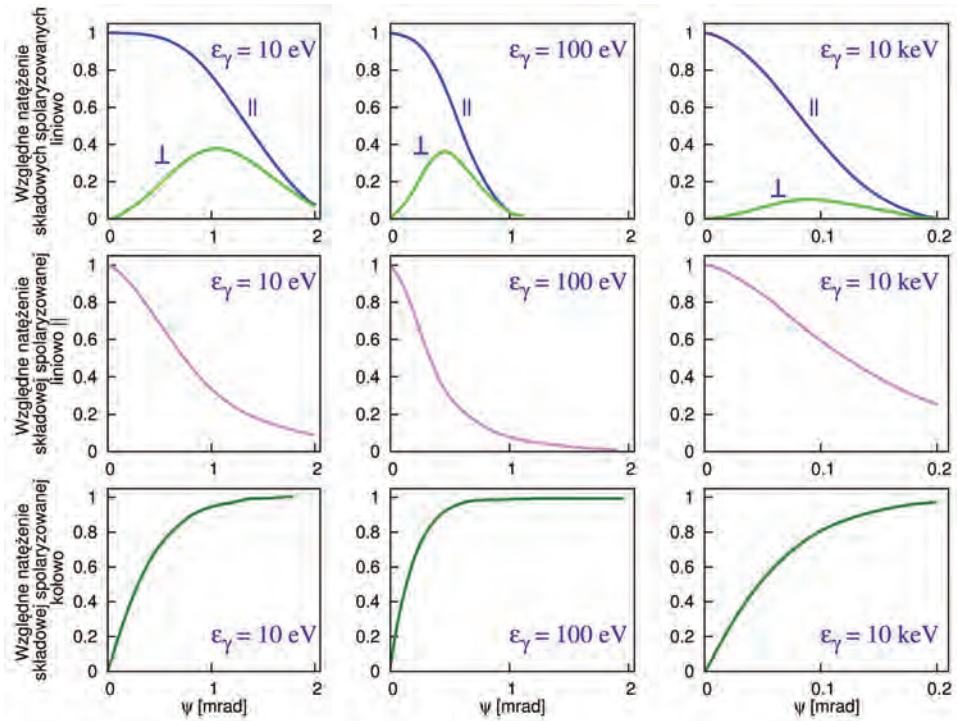
$$\frac{d^2U}{d\Omega d\omega} = \frac{e^2\gamma^2}{16\pi^3\varepsilon_o c} \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2 (1 + \gamma^2\psi^2)^2 \left[K_{2/3}^2(\xi) + \frac{\gamma^2\psi^2}{1 + \gamma^2\psi^2} K_{1/3}^2(\xi) \right] \quad (1.33)$$

Składnik zależny od funkcji Bessela $K_{2/3}(\xi)$ opisuje rozkład intensywności promieniowania o polaryzacji 'poziomej' (σ - w płaszczyźnie toru elektronu), natomiast człon zawierający funkcję $K_{1/3}(\xi)$ odpowiada polaryzacji (π) w płaszczyźnie 'pionowej'.

Wykresy teoretyczne na rysunku 1.20 pokazują kątowe zależności intensywności oraz stopnia polaryzacji liniowej i kołowej promieniowania emitowa-

¹² Nie występuje jawna zależność od kąta azymutalnego ϕ .

nego przez elektrony o energii 3,5 GeV przelatujące po torze o promieniu około 12 m przez magnes dipolowy (magnes zakrzywiający pierścienia akumulującego). Wzrost, ze zwiększaniem kąta ψ , udziału natężenia składowej \mathbf{E}_y powoduje, że ze względu na różnicę fazy $\frac{\pi}{2}$ w stosunku do \mathbf{E}_x pojawia się składowa spolaryzowana kołowo. W płaszczyźnie toru elektronu promieniowanie jest spolaryzowane liniowo w tej płaszczyźnie.



Rys. 1.20. Rozkład natężenia składowych o różnych stanach polaryzacji dla różnych energii fotonów ε_γ promieniowania otrzymywanego z magnesu odchylającego w funkcji kąta odchylenia płaszczyzny orbity elektronu ψ . Krzywe są znormalizowane do wartości natężenia na osi z ($\psi = 0$). Warto zwrócić uwagę na zmianę zakresu kątów ψ dla $\varepsilon_\gamma = 10$ keV

Natężenie szczytowe na osi rozkładu przestrzennego (oś z – kierunek stycznej do kołowego toru, $\psi = 0$) w zależności od częstotliwości promieniowania podaje wzór wynikający ze wzoru (1.33):

$$\frac{d^2U}{d\Omega d\omega} = \frac{e^2\gamma^2}{16\pi^3\varepsilon_0c} \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2 K_{2/3}^2\left(\frac{\omega}{2\omega_c}\right) \quad (1.34)$$

Scałkowanie rozkładu (1.33) po pełnym kącie¹³ pozwala wyznaczyć częstotliwościowy rozkład energii w impulsie, na jednostkowy przedział częstości:

$$\frac{dU}{d\omega} = \frac{d^2U}{d\Omega d\omega} d\Omega = \frac{2}{9} \frac{e^2\gamma}{\varepsilon_0 c} S(\omega/\omega_c) \quad (1.35)$$

gdzie wprowadziliśmy znormalizowaną funkcję:

$$S(\omega/\omega_c) = \frac{9\sqrt{3}}{8\pi} \frac{\omega}{\omega_c} \int_{\omega/\omega_c}^{\infty} K_{5/3}^2(\zeta) d\zeta \quad (1.36)$$

ze zmienną pomocniczą $\zeta \equiv (3\omega/(2\omega_c))^{2/3}$. Funkcja $S(\omega/\omega_c)$ ma własność:

$$\int_0^1 S(\omega/\omega_c) d(\omega/\omega_c) = 0,5 \quad (1.37)$$

co oznacza, że częstość krytyczna dzieli obszar widmowy na dwa przedziały z których promieniowanie unosi jednakową energię.

Dotychczasowe rozważania prowadzone były w przy zastosowaniu elektrodynamiki klasycznej, gdzie zjawisko generacji promieniowania traktowane było jako proces ciągły. W rzeczywistości emisja zachodzi w sposób skwantowany, porcjami energii $\varepsilon_\gamma = \hbar\omega$. Rozkład liczby fotonów w funkcji ich energii i kąta jest ważny z powodów praktycznych m.in. takich jak wpływ na dynamikę wiązki elektronowej w synchrotronie czy wpływ na warunki próżniowe w komorach akceleratora. Dlatego często źródła charakteryzujemy przez podanie liczby fotonów jako funkcji różnych parametrów (np. energii fotonów, kątów).

Korzystając ze wzoru (1.35), możemy policzyć średnią, w ciągu okresu $\frac{2\pi\rho}{c}$ obiegu po torze kołowym o promieniu ρ , moc wypromieniowaną przez pojedynczy elektron:

$$\frac{dP}{d\omega} = \frac{dU}{d\omega} \frac{c}{2\pi\rho}$$

co pozwala wyznaczyć liczbę fotonów w jednostce czasu (średnio) na jednostkowy względny przedział energii:

$$\frac{d\dot{N}_f(\omega)}{d\omega/\omega} = \frac{dP}{d\omega} \frac{1}{\hbar} = \frac{4}{9} \frac{c}{2\pi\rho} \frac{e^2\gamma}{\varepsilon_0 c} S(\omega/\omega_c) \quad (1.38)$$

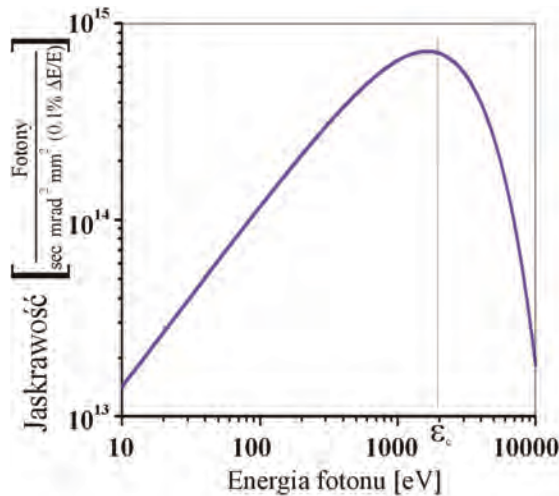
¹³ Wobec braku zależności od ϕ całkowanie względem tego parametru wnosi tylko stały czynnik 2π .

Aby otrzymać ilość fotonów wypromieniowywaną przez prąd krążących elektronów wynoszący 1 A, należy wyrażenie (1.38) pomnożyć przez $\frac{1}{e}$.

Wielkością często używaną w praktyce dla scharakteryzowania realnych źródeł synchrotronowych, uwzględniającą charakterystykę wiązki elektronicznej $(\sigma_x\sigma_{x'},\sigma_y\sigma_{y'})$, jest widmowa jasność powierzchniowa (jaskrawość spektralna – ang. *spectral brightness*):

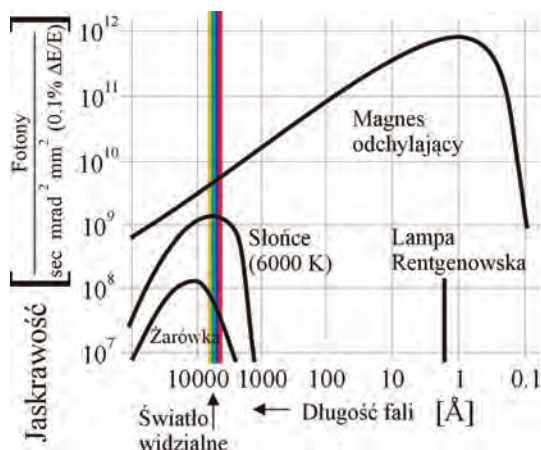
$$B(\omega) = \frac{\dot{N}_f(\omega)}{\sigma_x\sigma_{x'}\sigma_y\sigma_{y'}(\Delta\omega/\omega)} \quad (1.39)$$

Rysunek 1.21 przedstawia przykład, w określonych warunkach, widmowej jasności powierzchniowej (jaskrawości) $B(\omega)$ wyrażonej przez liczbę fotonów emitowanych w jednostce czasu z jednostki powierzchni źródła w odniesieniu do jednostkowego kąta bryłowego z przedziału $\Delta\varepsilon_\gamma = \Delta\omega\hbar$ energii fotonów stanowiącego 0,1% danej energii fotonów $\varepsilon_\gamma = \omega\hbar$.



Rys. 1.21. Rozkład widmowy jasności powierzchniowej źródła promieniowania synchrotronowego wytwarzanego przez prąd elektronów o energii 1,5 GeV (z natężeniem 500 mA) poruszający się w polu magnesu odchyłającego ($B = 1,3$ T). Krytyczna energia fotonów $\varepsilon_c \approx 2$ keV

Rysunek 1.22 przedstawia porównanie rozkładu spektralnego jasności powierzchniowej (jaskrawości) źródła synchrotronowego (magnes zakrzywiający niedziałającego już synchrotronu DORIS III, HASYLAB) z innymi źródłami światła.



Rys. 1.22. Porównanie widmowego rozkładu natężenia promieniowania (ściślej: jaskrawości [jasności powierzchniowej] źródła), uzyskiwanego z najprostszego urządzenia, jakim jest magnes odchylający, z widmem słonecznym i ziemskimi źródłami takimi jak żarówka czy lampa rentgenowska. Obydwie skale wykresu są logarytmiczne!

1.5. Urządzenia wstawkowe

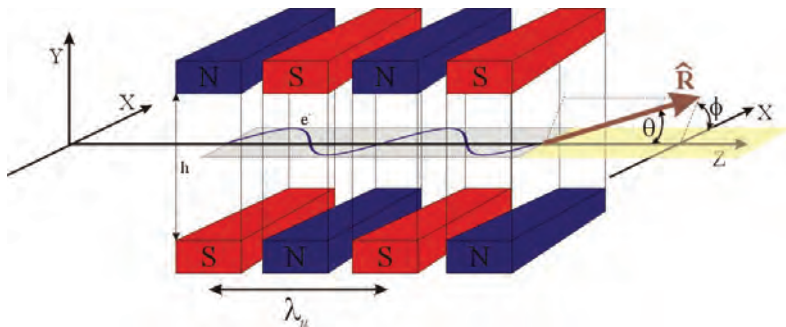
Promieniowanie elektromagnetyczne uzyskuje się dzięki zakrzywieniu toru elektronów w polu magnetycznym. Pole to może być wytwarzane między biegunami magnesów dipolowych (magnesów odchylających, zakrzywiających; zob. podrozdział 1.4) w sposób naturalny występujących w pierścieniu akumulującym, bądź też, tak jak ma to miejsce w współczesnych źródłach trzeciej generacji, w specjalnych urządzeniach zwanych ogólnie urządzeniami wstawkowymi (ang. *Insertion Devices*, ID) utworzonymi przez, w najprostszym przypadku, liniowy układ równomiernie rozłożonych par biegunów (rys. 1.23). Ze względu na charakterystykę dostarczanego promieniowania rozróżnia się zasadniczo dwie grupy urządzeń: wigglerzy i undulatory [5], [23]. Zasadnicze cechy układu magnesów tworzących wigglerzy i undulatory planarne są takie same, jednak ilościowe różnice, wyrażające się innym zakresem wartości amplitudy pola magnetycznego i okresem jego powtarzalności, prowadzą do zasadniczych różnic także jakościowych w charakterystyce otrzymywanego promieniowania.

Istotnym zjawiskiem jest interferencja promieniowania emitowanego w kolejnych skrzywieniach toru elektronu, a jej stopień zależy od parametrów zgęstki elektronowej, okresu przestrzennej zmienności pola magnetycznego i jego natężenia. W przypadku kiedy wpływ interferencji jest niewielki, uzyskuje się wiązkę promieniowania taką, jak z wielu pojedynczych magnesów zakrzywiających. Działające w ten sposób urządzenie nazywa się wigglerem. Kiedy zachodzi interferencja, emitowane jest promieniowanie o długościach fali z wąskiego

przedziału wokół wartości wynikającej z warunków interferencji. Jest ono emitowane w mniejszy kąt bryłowy. Jest ono ponadto spójne. Urządzenie emitujące promieniowanie o takim rozkładzie widmowym i kierunku emisji nazywa się undulatorem.

1.5.1. Ruch elektronu w undulatorze płaskim

W uproszczeniu undulator płaski jest układem par magnesów zwróconych do siebie przeciwnymi biegunami i ułożonych okresowo i symetrycznie wokół osi podłużnej (rys. 1.23). Naprzemienne złożenie wielu obszarów, w których występuje indukcja magnetyczna o równoległych kierunkach, ale przeciwnych zwrotach, prowadzi do powstania pola okresowo zmiennego w przestrzeni. Tak ukształtowane pole wielokrotnie zakrzywia tor ruchu zgęstki elektronowej na przemian w przeciwnych kierunkach. W wyniku tego proces emisji promieniowania powtarza się wielokrotnie w kolejnych okresach. Początkowo, aż do wyprowadzenia równania toru elektronu nie rozróżniamy pomiędzy undulatorem a wigglerelem i jako undulator rozumiemy dowolne urządzenie wstawkowe.



Rys. 1.23. Poglądowe przedstawienie budowy urządzeń wstawkowych z płaską konfiguracją magnesów: wigglera lub undulatora (ang. *wiggler*; *undulator*). Wartość parametru $\kappa \sim \lambda_u \cdot B_o$ (B_o – indukcja pola magnetycznego) rozróżnia typ urządzenia. Pokazano wybór kartezjańskiego układu współrzędnych i określenie kątów kierunkowych wektora obserwacji $\hat{\mathbf{R}}$ w układzie sferycznym

Przyjmujemy następującą zależność wektora indukcji pola magnetycznego od położenia na osi podłużnej undulatora:

$$\mathbf{B}(z) = [B_x, B_y, B_z]$$

$$B_x = 0, \quad B_y = B_o \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right) = B_o \cos(k_u z), \quad B_z = 0 \quad (1.40)$$

gdzie:

$$k_u = \frac{2\pi}{\lambda_u}$$

jest długością okresu zmienności pola indukcji wzdłuż osi podłużnej, inaczej mówiąc – długością okresu struktury magnetycznej undulatora. Ruch elektronu w polu magnetycznym można opisać za pomocą równań Hamiltona. Tak wygląda hamiltonian dla elektronu w polu magnetycznym pod nieobecność pola elektrycznego:

$$H = \sqrt{(\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (1.41)$$

gdzie \mathbf{p} jest pędem elektronu, natomiast \mathbf{A} – potencjałem wektorowym pola magnetycznego. Wobec występującej konfiguracji pola magnetycznego (1.40) i relacji $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$, równania Hamiltona przyjmują postać¹⁴:

$$\dot{x} = -\frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x - eA_x}{\gamma m_o} = \frac{eB_o}{\gamma m_o k_u} \sin(k_u z) = \frac{c\kappa}{\gamma} \sin(k_u z) \quad (1.42)$$

$$\dot{y} = -\frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{\gamma m_o}$$

$$\dot{z} = -\frac{\partial H}{\partial p_z} = \frac{p_z}{\gamma m_o}$$

W powyższych przekształceniach wprowadziliśmy bezwymiarowy parametr κ opisujący pole magnetyczne undulatora przez stosunek amplitudy B_o wektora indukcji do częstości jego zmienności w przestrzeni z okresem λ_u :

$$\kappa = \frac{e}{2\pi c m_o} B_o \lambda_u = \frac{e}{c m_o} \cdot \frac{B_o}{k_u} \quad (1.43)$$

Parametr ten można wyrazić, przy wskazanych jednostkach, praktycznym wzorem:

$$\kappa = 0,934 B_o [\text{T}] \lambda_u [\text{cm}]$$

W czasie przelotu elektronu przez undulator działająca na niego siła Lorentza pochodzi jedynie od pola magnetycznego. Jest ona skierowana prostopadle do prędkości i powoduje zakrzywienie toru. Siła działa na elektron prostopadle do przesunięcia i nie wykonuje pracy. Nie powoduje ona zmiany wartości wek-

¹⁴ Zmienność przestrzenną wykazuje składowa $A_x = \frac{B_o}{k_u} \sin(k_u z)$

tora prędkości, a jedynie zmianę jego kierunku. Energia elektronu, która wyraża się wzorem:

$$E = \gamma m_0 c^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} c^2$$

jest zachowana w czasie przelotu elektronu przez undulator, co oznacza stałość wartości prędkości $|\mathbf{v}(z)| = \beta c = \text{const}$. Zakrzywienie toru następuje w płaszczyźnie poziomej (x, z) ($v_y \equiv \dot{y} = 0$). Pojawienie się i okresowa zależność wartości poprzecznej poziomej składowej \dot{x} wektora prędkości w funkcji podłużnej współrzędnej położenia z są związane z okresową zmiennością podłużnej składowej \dot{z} wektora prędkości. Otrzymana z równań Hamiltona zależność składowej poprzecznej od współrzędnej podłużnej pozwala na określenie zależności składowej podłużnej prędkości od podłużnej współrzędnej położenia:

$$|\mathbf{v}| = \text{const} = \beta c = \sqrt{\frac{c^2 \kappa^2}{\gamma^2} \sin^2(k_u z) + \dot{z}^2(z)} \quad (1.44)$$

$$v_z(z) \equiv \dot{z}(z) = \beta_z c = \beta c \sqrt{1 - \frac{\kappa^2}{\beta^2 \gamma^2} \sin^2(k_u z)} \quad (1.45)$$

Składowa prędkości w kierunku podłużnym β_z zmienia się okresowo z tym samym okresem co składowa poprzeczna. Źródłem zależności tych składowych od współrzędnej podłużnej z jest zadana przez układ magnesów zależność indukcji pola magnetycznego od tej współrzędnej. Dla undulatora z parametrem $\kappa \lesssim 1$ amplituda oscylacji wartości składowej podłużnej prędkości jest mała względem wartości samej składowej i można ją w pierwszym przybliżeniu zaniedbać, przyjmując, że elektron porusza się wzdłuż osi podłużnej undulatora ze stałą średnią prędkością $\bar{\beta}_z = \frac{\bar{v}_z}{c}$. Na przykład dla wiązki elektronów o energii 1 GeV względny zakres zmienności v_z wynosi:

$$\frac{(v_z)_{\max} - \bar{v}_z}{\bar{v}_z} < 5 \cdot 10^{-7}$$

Składowa prędkości elektronu w kierunku osi z uśredniona po drodze równej okresowi struktury magnesów undulatora wynosi w dobrym przybliżeniu:

$$\bar{v}_z = c \bar{\beta}_z = \frac{1}{\lambda_u} \beta c_0^{\lambda_u} \sqrt{1 - \frac{\kappa^2}{\beta^2 \gamma^2} \sin^2(k_u z)} dz \cong \beta c \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2 \gamma^2}\right) \quad (1.46)$$

Przyjmując stałą wartość składowej podłużnej prędkości $\frac{dz}{dt} \equiv \dot{z}(z) = \bar{\beta}_z c = \text{const}$ i wynikającą z tego liniową zależność współrzędnej podłużnej od czasu $z(t) = \bar{\beta}_z c t$, można dla pozostałych składowych prędkości zamienić ich zależność od współrzędnej podłużnej z na zależność od czasu, otrzymując wektor prędkości w postaci:

$$\boldsymbol{\beta}(t)c = \dot{\mathbf{r}}(t) = \left[\frac{c\kappa}{\gamma} \sin(k_u \bar{\beta}_z ct), 0, \bar{\beta}_z c \right] = \left[\frac{c\kappa}{\gamma} \sin(\omega_u t), 0, \bar{\beta}_z c \right] \quad (1.47)$$

gdzie $\omega_u = k_u \bar{\beta}_z c$.

Do obliczenia natężenia pola elektrycznego w miejscu obserwacji konieczna będzie jeszcze znajomość zależności przyspieszenia od czasu w ruchu elektronu przez undulator, które znajdujemy, różniczkując po czasie prędkość (1.47):

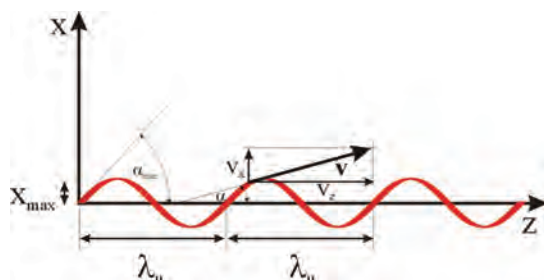
$$\dot{\boldsymbol{\beta}}(t)c = \ddot{\mathbf{r}}(t) = \left[\frac{c\kappa\omega_u}{\gamma} \cos(k_u \bar{\beta}_z ct), 0, 0 \right] = \left[\frac{c\kappa\omega_u}{\gamma} \cos(\omega_u t), 0, 0 \right] \quad (1.48)$$

Całkując składowe prędkości (1.47), po czasie otrzymamy wektor położenia:

$$\mathbf{r}(t) = \left[-\frac{\kappa}{k_u \bar{\beta}_z \gamma} \cos(k_u \bar{\beta}_z ct), 0, \bar{\beta}_z ct \right] = \left[-\frac{c\kappa}{\omega_u \gamma} \cos(\omega_u t), 0, \bar{\beta}_z ct \right] \quad (1.49)$$

Zależność (1.49) wektora $\mathbf{r}(t)$ od czasu opisuje ruch w płaszczyźnie xz po sinusoidzie o okresie przestrzennym $\lambda_u = \frac{2\pi}{k_u}$, takim samym jak okres struktury magnetycznej undulatora, z częstością kołową $\omega_u = k_u \bar{\beta}_z c = \frac{2\pi}{\lambda_u} \bar{\beta}_z c$ (rys. 1.24). Maksymalna odległość elektronu od osi podłużnej undulatora wynosi:

$$x_{\max} = \frac{\kappa}{k_u \bar{\beta}_z \gamma} \quad (1.50)$$



Rys. 1.24. Sinusoidalny tor ruchu elektronu w płaszczyźnie poziomej (x, z) undulatora. Zaznaczono jego chwilową prędkość \mathbf{v} i jej składowe v_x, v_z . Proszę zwrócić uwagę na istotnie różną skalę osi (por. względną wartość amplitudy zmian prędkości podłużnej wynoszącą $5 \cdot 10^{-7}$ podaną powyżej w tekście). Analogiczna uwaga dotyczy proporcji składowych prędkości

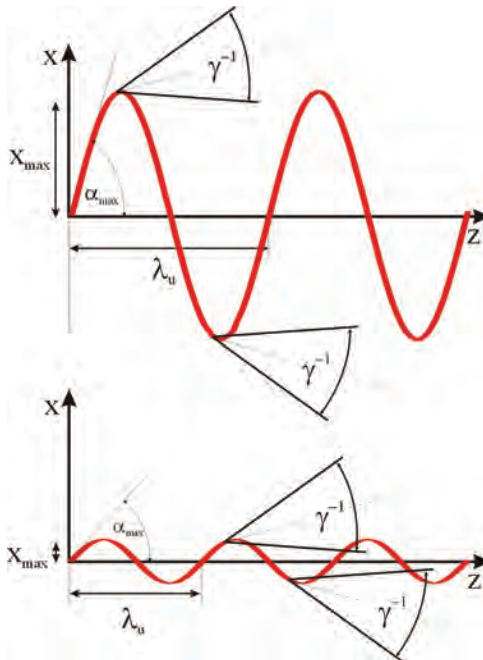
W przypadku $\kappa = 1$, $E_e = 1$ GeV i $\lambda_u = 4$ cm wynosi ona 10^{-5} cm ($0,1 \mu\text{m}$). Odchylenie kierunku ruchu elektronu od kierunku osi podłużnej undulatora określa kąt $\alpha(z)$:

$$\text{tg } \alpha = \frac{dx}{dz} = -\frac{\kappa}{\bar{\beta}_z \gamma} \sin(k_u z) \quad (1.51)$$

Maksymalna wartość α_{max} tego kąta wynosi:

$$\text{tg } \alpha_{\text{max}} = \frac{\kappa}{\bar{\beta}_z \gamma} \quad (1.52)$$

Jeżeli przyjmiemy $\bar{\beta}_z = 1$, to dla $\kappa < 1$ kąt odchylenia trajektorii α jest zawsze mniejszy od kąta naturalnego rozwarcia stożka emisji równego γ^{-1} (por. rys. 1.25). Wtedy w kierunku osi podłużnej emitowany jest ciągły strumień promieniowania. W tej sytuacji dochodzi do interferencji fal wyemitowanych w różnych przestrzennych okresach undulatora. W jej wyniku emitowane jest promieniowanie o długościach fali z wąskiego przedziału wokół wartości wynikającej z warunków interferencji określonych parametrem κ i energią elektronu. W emisji pakietów falowych interferencji podlega tylko część generowanego promieniowania.



Rys. 1.25. Sinusoidalny tor ruchu elektronu w płaszczyźnie poziomej (x, z) w warunkach odpowiadających wigglerowi ($\kappa > 1$) i undulatorowi ($\kappa \leq 1$)

Gdy $\kappa > 1$, to w pewnych okresach czasu kierunek ruchu elektronu wykacza poza kąt rozwarcia stożka emisji i fotony nie są emitowane w kierunku osi undulatora. Pojawiają się na niej ponownie, kiedy elektron zmieni kierunek ruchu i jego prędkość będzie ponownie tworzyła z osią undulatora kąt mniejszy od kąta rozwarcia stożka. Dla $\kappa > 1$ na osi obserwujemy zatem impulsy promieniowania. Dla dużego κ i w konsekwencji dużego odchylenia kierunku toru elektronów od osi podłużnej efekt interferencyjny jest bardzo słaby i uzyskuje się wiązkę promieniowania podobną do tej emitowanej z wielu pojedynczych magnesów dipolowych. Wpływ zjawiska interferencji na rozkład długości fali i strukturę czasową emitowanego promieniowania zależny od parametru κ jest podstawą rozróżnienia wśród urządzeń wstawkowych undulatorów i wigglerów. Dla undulatorów κ jest mniejsze od lub bliskie jedności, dla wigglerów jest ono większe od jedności.

1.5.2. Składowa podstawowa i interferencja fal wypromieniowywanych w undulatorze

Postulowane w poprzednim podrozdziale przybliżenie opisu ruchu elektronu przez undulator płaski jako toru sinusoidalnego o niewielkiej amplitudzie ze stałą składową podłużną \bar{v}_z prędkości pozwala na wyjaśnienie, wspomnianej wyżej, zasadniczej cechy emitowanego promieniowania: wąskiego zakresu widmowego wokół częstości podstawowej ω_f .

W układzie inercjalnym O^* poruszającym się ze stałą prędkością $\bar{\beta}_z = \bar{v}_z/c$ wzdłuż osi z undulatora, spoczywającego w układzie laboratoryjnym O , elektron wykonuje poprzeczne drgania harmoniczne w wyniku przechodzenia przez przestrzennie zmienne pole magnetyczne, którego okres λ_u^* w konsekwencji relatywistycznego zjawiska skrócenia lorentzowskiego wynosi:

$$\lambda_u^* = \frac{\lambda_u}{\gamma_z} \quad (1.53)$$

gdzie $\gamma_z \equiv \sqrt{1/(1 - \bar{\beta}_z^2)}$ jest czynnikiem Lorentza dla układu O^{*15} . Elektron, wykonując takie drgania, staje się źródłem promieniowania o charakterze dipolowym (por. podrozdział 1.2) o podstawowej częstotliwości ν_f^* fali w układzie O^* zgodnej z rytmem przemierzania macierzy magnesów z obserwowaną tam periodycznością λ_u^* :

$$\nu_f^* = \frac{\bar{v}_z}{\lambda_u^*} = \frac{c \bar{\beta}_z}{\lambda_u^*} = \frac{c \bar{\beta}_z}{\lambda_u} \gamma_z = \frac{\omega_u}{2\pi} \gamma_z \quad (1.54)$$

¹⁵ Korzystając z wyrażenia (1.46) oraz przybliżenia $1 - \beta \cong \frac{1}{2\gamma^2}$, otrzymujemy $\gamma_z \cong \cong \gamma / \sqrt{1 + \frac{1}{2} \kappa^2}$, gdzie $\gamma \equiv \sqrt{1/(1 - \beta^2)}$

gdzie $\omega_u = \frac{2\pi}{\lambda_u} c \bar{\beta}_z$ jest wielkością określoną w układzie O undulatora (laboratoryjnym).

Obserwowane z układu laboratoryjnego O promieniowanie w kierunku osi undulatora będzie posiadało zwielokrotnioną częstotliwość fali ν_f w wyniku relatywistycznego efektu Dopplera¹⁶:

$$\nu_f = \nu_f^* \sqrt{\frac{1 + \bar{\beta}_z}{1 - \bar{\beta}_z}} = \nu_f^* \frac{1}{\gamma_z (1 - \bar{\beta}_z)} = \frac{c \bar{\beta}_z}{\lambda_u^*} \frac{1}{\gamma_z (1 - \bar{\beta}_z)} = \frac{c \bar{\beta}_z}{\lambda_u} \frac{1}{(1 - \bar{\beta}_z)} \quad (1.55)$$

Zatem długość fali docierającej do obserwatora w laboratorium O wyniesie:

$$\lambda_f = \frac{c}{\nu_f} = \lambda_u \frac{1 - \bar{\beta}_z}{\bar{\beta}_z} \rightarrow \lambda_u \frac{1 - \bar{\beta}_z \cos \theta}{\bar{\beta}_z} = \lambda_u \left(\frac{1}{\bar{\beta}_z} - \cos \theta \right) \quad (1.56)$$

Modyfikacja po prawej stronie powyższego wyrażenia została wprowadzona, aby uwzględnić zmianę prędkości względnej źródła i obserwatora przy obserwacji pod kątem θ do osi undulatora. Ograniczając rozwinięcie funkcji cosinus do pierwszych wyrazów i stosując kilka innych uprawnionych przybliżeń ostatnią równość we wzorze (1.56), możemy doprowadzić do powszechnie stosowanej i czytelnej formy¹⁷:

$$\lambda_f = \lambda_u \left(\frac{1}{\bar{\beta}_z} - \cos \theta \right) = \lambda_u \left[\frac{1}{\beta \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} \right)} - \cos \theta \right] \cong \lambda_u \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{2\beta^2} + \theta^2\gamma^2 \right) \quad (1.57)$$

wobec:

$$\begin{aligned} \bar{\beta}_z &= \beta \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} \right) \cong \left(1 - \frac{1}{\gamma^2} \right) \cdot \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} \right) = \\ &= 1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} - \frac{1}{2\gamma^2} + \frac{\kappa^2}{8\beta^2\gamma^4} \cong 1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} - \frac{1}{2\gamma^2} \end{aligned}$$

oraz przybliżenia:

$$\frac{1}{1-x} \approx 1+x$$

¹⁶ Przy obserwacji osiowej, dla źródła zbliżającego się z prędkością β : $\nu_f = \nu_f^* \sqrt{\frac{1+\beta}{1-\beta}} = \nu_f^* \frac{1}{\gamma(1-\beta)}$.

¹⁷ $\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \Rightarrow \cos \theta \cong 1 - \frac{\theta^2}{2}$, $\beta = \sqrt{1 - \frac{1}{\gamma^2}} \cong 1 - \frac{1}{2\gamma^2}$, $\sqrt{1 \pm x} \approx 1 \pm \frac{1}{2}x$.

W ten sposób otrzymaliśmy wyrażenie określane jako równanie undulatora wiążące podstawową długość fali (pierwszą harmoniczną) z parametrem κ i kątem obserwacji ($\beta^2 \approx 1$):

$$\lambda_f = \lambda_u \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{2} + \theta^2 \gamma^2 \right) \quad (1.58)$$

i odpowiadająca jej częstość emitowanej fali:

$$\omega_f = 2\pi \frac{c}{\lambda_f} = 2\pi \frac{c}{\lambda_u} \frac{2\gamma^2}{\left(1 + \frac{\kappa^2}{2} + \theta^2 \gamma^2 \right)} = 2\pi \frac{c}{\lambda_f} = \omega_u \frac{2\gamma^2}{\left(1 + \frac{\kappa^2}{2} + \theta^2 \gamma^2 \right)} \quad (1.59)$$

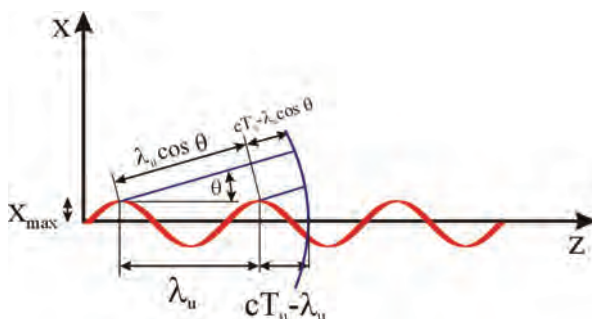
Jak widać, szczególnie wyróżnienie pewnej częstotliwości emitowanego w undulatorze promieniowania, składowej podstawowej (pierwszej harmoniczej), podyktowane jest periodycznością jego struktury magnetycznej. Powoduje ona, że zjawisko interferencji ma zasadniczy wpływ na charakterystykę wytwarzanego tam promieniowania.

Poruszając się ze stałą prędkością średnią \bar{v}_z (1.46) względem układu laboratoryjnego, elektron przebiega okres undulatora w czasie:

$$T_u = \frac{\lambda_u}{\bar{v}_z} = \frac{\lambda_u}{c\beta_z} = \frac{\lambda_u}{c\beta \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} \right)} \quad (1.60)$$

W tym samym czasie światło wyemitowane na początku okresu przebiega drogę:

$$c T_u = c \frac{\lambda_u}{\bar{v}_z} = \frac{\lambda_u}{\beta} = \frac{\lambda_u}{\beta \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2} \right)} \quad (1.61)$$



Rys. 1.26. Geometryczne warunki interferencji fal wypromieniowywanych w kolejnych okresach struktury magnesów undulatora. Zaznaczono sytuację dla promienia centralnego (w kierunku osi undulatora) i dla obserwacji w płaszczyźnie xz pod kątem θ do osi

Front wyemitowanej fali wyprzedza elektron o odcinek δ zależny od kierunku rozchodzenia się światła określonego przez kąt θ .

$$\delta = cT_u - \lambda_u \cos \theta = \left[\frac{\lambda_u}{\beta \left(1 - \frac{\kappa^2}{4\beta^2\gamma^2}\right)} - \lambda_u \cos \theta \right] \quad (1.62)$$

Elektron po przebiegnięciu okresu zmienności undulatora emituje falę elektromagnetyczną w tej samej fazie co o czas T_u wcześniej. Dwa punkty na prostej, wzdłuż której rozchodzi się fala, takie, że fala ma w nich w jednej chwili czasu tę samą fazę dzieli odległość równa podstawowej (fundamentalnej) długości fali emitowanego promieniowania λ_f (i wielokrotności wyższych harmonicznych $\lambda_f^{(n)} = \frac{\lambda_f}{n}$):

$$\begin{aligned} \lambda_f = \delta &= \lambda_u \left(\frac{1}{\beta_z} - \cos \theta \right) = \lambda_u \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{2\beta^2} + \theta^2\gamma^2 \right) \approx \\ &\approx \lambda_u \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{2} + \theta^2\gamma^2 \right) \end{aligned} \quad (1.63)$$

Odpowiednio częstość ω_f i energia ε_f fotonu fali podstawowej wyrażają się następująco:

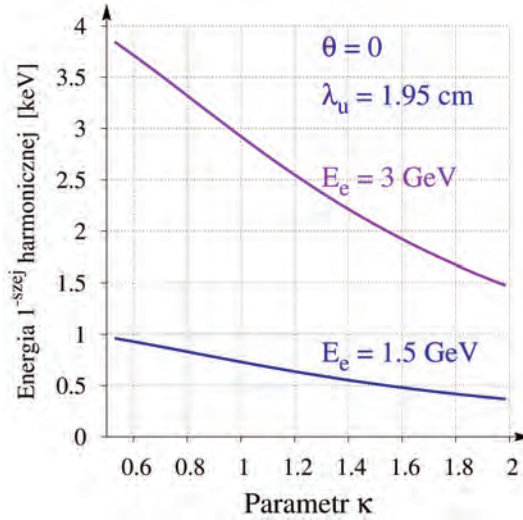
$$\omega_f = k_f c = \frac{2\pi c}{\lambda_f} = \frac{4\pi c\gamma^2}{\lambda_u \left(1 + \frac{\kappa^2}{2} + \theta^2\gamma^2 \right)} \quad (1.64)$$

$$\varepsilon_f = \hbar\omega_f = \frac{4\pi\hbar c\gamma^2}{\lambda_u \left(1 + \frac{\kappa^2}{2} + \theta^2\gamma^2 \right)} \quad (1.65)$$

Dla emisji wzdłuż osi podłużnej undulatora, czyli dla $\theta = 0$, długość λ_f fali podstawowej mierzona w angstromach można obliczyć w zależności od parametru κ undulatora i energii E_e elektronu w pierścieniu akumulującym, posługując się praktycznym wzorem wynikającym z formuły (1.63):

$$\lambda_f = 13,056 \cdot \frac{\lambda_u}{E_e^2} \left(1 + \frac{\kappa^2}{2} \right) \quad (1.66)$$

gdzie długość okresu undulatora trzeba podstawić w centymetrach, a energia elektronu będzie wyrażona w gigaelektronowoltach.

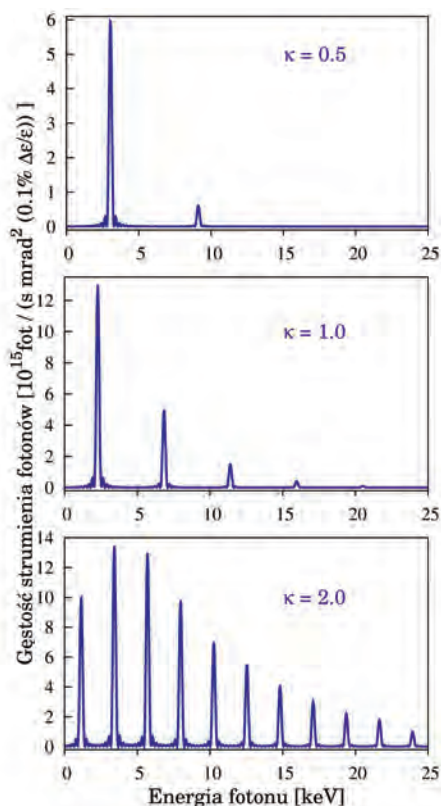


Rys. 1.27. Zależność energii fali podstawowej promieniowania undulatora w kierunku osiowym od wartości parametru κ przy energii elektronów $E_e = 1,5$ i 3 GeV

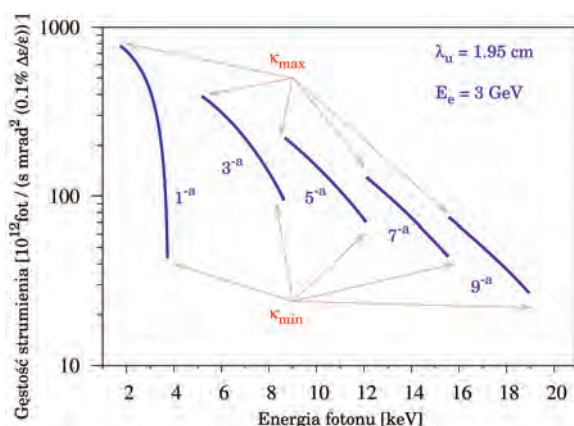
Konsekwencją ruchu elektronu po trajektorii sinusoidalnej jest nie tylko oscylacyjna zmienność prędkości w kierunku x ale również „falowanie” składowej v_z (1.45), pomijane w przybliżeniu zakładającym stałą wartość $v_z = \bar{v}_z = \text{const}$. Ta składowa ruchu odpowiada za pojawienie się w widmie wyższych harmonicznych. Znaczenie tego zjawiska staje się coraz bardziej istotne ze wzrostem wartości parametru κ undulatora. Ze względu na rozkład kątowy promieniowania w widmie emitowanym wzdłuż osi undulatora ($\theta = 0$) występują tylko nieparzyste składowe harmoniczne (rys. 1.28, 1.29), natomiast parzyste pojawiają się w kierunkach nachylonych do osi ale na ogół nie są wykorzystywane.

Przestrajalność undulatora płaskiego, tj. zmianę energii składowych harmonicznych w widmie jego promieniowania uzyskuje się poprzez zmianę amplitudy (maksymalnej wartości) B_0 indukcji magnetycznej. Dla undulatorów zbudowanych z magnesów trwałych oznacza to zmianę odległości pomiędzy dolnym i górnym szeregiem biegunów magnetycznych, która może być dokonywana w pewnym zakresie. Przez to określony jest przedział wartości parametru κ undulatora i, odpowiednio do tego, dostępne przedziały energii fotonów dla kolejnych harmonicznych (rys. 1.29). Te zakresy energetyczne fotonów zależą również oczywiście od energii elektronów E_e (rys. 1.27):

$$\varepsilon_f^{(n)} = \frac{1}{n} \frac{4\pi\hbar c \gamma^2}{\lambda_u \left(1 + \frac{\kappa^2}{2\beta^2} + \theta^2 \gamma^2\right)} = \frac{1}{n} \frac{4\pi\hbar}{m_0^2 c^3} \frac{E_e^2}{\lambda_u \left(1 + \frac{\kappa^2}{2\beta^2} + \theta^2 \gamma^2\right)} \quad (1.67)$$



Rys. 1.28. Symulacja zależności rozkładu widmowego promieniowania undulatora od wartości parametru κ . Sytuacja odpowiada urządzeniu o okresie $\lambda_u = 2,5$ cm i energii elektronów $E_e = 3$ GeV



Rys. 1.29. Zależność gęstości strumienia fotonów fali podstawowej i pierwszych kilku nieparzystych harmonicznych promieniowania undulatora w kierunku osiowym od wartości energii fotonu, sparametryzowane parametrem κ z zakresu $\langle \kappa_{\min}, \kappa_{\max} \rangle$

co daje przy wskazanych niżej jednostkach:

$$\varepsilon_f^{(n)} [\text{keV}] = 0,9498 \cdot \frac{1}{n} \frac{E_e^2 [\text{GeV}^2]}{\lambda_u [\text{cm}] \left(1 + \frac{\kappa^2}{2\beta^2} + \theta^2 \gamma^2\right)} \quad (1.68)$$

Obecność wyższych harmoniczných pozwala dla ustalonych i trudnych do zmiany parametrów pierścienia akumulacyjnego na uzyskiwanie fal znacznie krótszych niż to jest możliwe w przypadku magnesu odchylającego (rys. 1.29).

1.5.3. Polaryzacja promieniowania emitowanego w undulatorze płaskim

Obliczenia pola elektrycznego i indukcji magnetycznej promieniowania emitowanego przez poruszający się ruchem niejednostajnym punktowy ładunek elektryczny przedstawione są w rozdziale 1.2. Dla dużej odległości punktu obserwacji (detektora) od undulatora wyrażenie (1.6) można ograniczyć do składnika zależnego od przyśpieszenia:

$$E(x_o, t) = \frac{e}{4\pi\varepsilon_o c} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{R}} \times [(\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}]}{(1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^3 R} \right\}_{\text{ret}} \quad (1.69)$$

Jak wynika ze wzoru (1.69), obliczenie wektora pola elektrycznego sprowadza się do obliczenia potrójnego iloczynu wektorowego zawierającego wektor $\hat{\mathbf{R}}$ w kierunku położenia punktu obserwacji względem retardowanego (wcześniejszego, tj. w chwili t') położenia elektronu, jego prędkość i przyśpieszenie, a w mianowniku iloczynu skalarnego wektora prędkości i wektora położenia. Pole elektryczne jest wyznaczone przez geometryczną konfigurację ruchu elektronu i punktu obserwacji. Poprzez prędkość i przyśpieszenie elektronu w zależność tę zaangażowane są parametry undulatora i pierścienia akumulacyjnego. Obliczymy jedynie składową elektryczną emitowanego promieniowania elektromagnetycznego. Składowa magnetyczna jest z nią związana zależnością (1.7).

Sprecyzujmy, w kontekście opisywanych zjawisk dotyczących promieniowania generowanego przez undulatory, znaczenie wektorów położenia i przyjmowanych założeń (rys. 1.30):

\mathbf{x}_o – wskazuje stałe (niezależne od czasu) położenie punktu obserwacji względem pewnego, związanego z undulatorem, układu odniesienia (laboratorium);

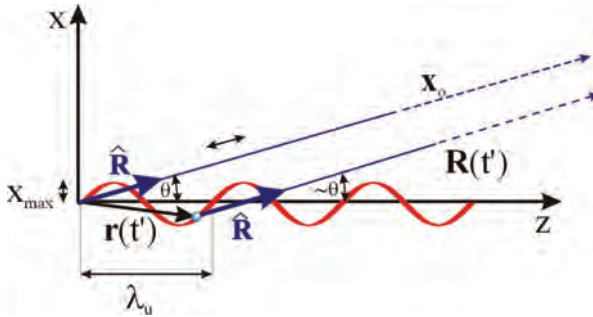
$\mathbf{r}(t')$ – jest wektorem śledzącym ruch elektronu względem układu laboratoryjnego w chwili t' podczas jego drogi przez undulator;

$\mathbf{R}(t')$ – jest wektorem od położenia elektronu w chwili t' emisji do punktu obserwacji wskazywanego przez \mathbf{x}_o : $\mathbf{R}(t') = \mathbf{x}_o - \mathbf{r}(t')$;

$\hat{\mathbf{R}} \equiv \mathbf{R}/|\mathbf{R}| = \mathbf{R}/R$ – to wersor wskazujący w układzie laboratoryjnym kierunek do punktu obserwacji.

Wobec małej amplitudy x_{\max} toru elektronu w undulatorze wektor jednostkowy (wersor $\hat{\mathbf{R}}$) kierunku położenia punktu obserwacyjnego (patrz rys. 1.30, por. rys. 1.3), a zatem i kąt θ , będziemy traktować jako niezależny od czasu:

$$\hat{\mathbf{R}} = [\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta] \quad (1.70)$$



Rys. 1.30. Ilustracja znaczenia wektorów położenia wykorzystywanych w opisie promieniowania undulatora płaskiego. Wektory \mathbf{x}_o i $\mathbf{R}(t')$ wskazują ten sam punkt obserwacji, do którego kierunek wyznacza niezależny od czasu wersor $\hat{\mathbf{R}}$ – to stanowi przybliżenie uzasadnione zaledwie subtelnymi zmianami kąta θ związanymi z przemieszczaniem się elektronu (zależnego od czasu punktu początkowego wektora $\mathbf{R}(t')$) przez undulator

W przybliżeniu uzasadnionym dla małych odległości ($\leq x_{\max}$) elektronu od osi undulatora, a zatem małych kątów θ , wersor kierunkowy (1.70) od elektronu do punktu obserwacji można zapisać¹⁸:

$$\hat{\mathbf{R}} = [\theta \cos \phi, \theta \sin \phi, (1 - \frac{1}{2}\theta^2)] \quad (1.71)$$

W takim przybliżeniu potrójny iloczyn wektorowy w liczniku wyrażenia (1.69) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} & \hat{\mathbf{R}} \times [(\hat{\mathbf{R}} - \boldsymbol{\beta}) \times \dot{\boldsymbol{\beta}}] = \\ & = \frac{\kappa\omega_u}{\gamma} \cos(\omega_u t) \left[\frac{1}{2\gamma^2} - \frac{1}{2}\theta^2 \cos 2\phi, \sin^2\theta \cos \phi \sin \phi, -\sin \theta \cos \phi (\cos \theta - \beta) \right] \end{aligned} \quad (1.72)$$

¹⁸ $\sin \theta \approx \theta$, $\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$, $\cos \phi \sin \phi = \frac{1}{2} \sin 2\phi$

Natomiast mianownik wyrażenia (1.69) na wektor pola elektrycznego można przybliżyć:

$$\mathbf{R} (1 - \boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^3 \cong R(1 - \bar{\beta}_z \cos \theta)^3 \approx R \left[\frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2 \right) \right]^3 \quad (1.73)$$

uwzględniając, że w wyrażeniu:

$$\boldsymbol{\beta} \cdot \hat{\mathbf{R}} = \frac{\kappa}{\gamma} \sin(\omega_u t) \sin \theta \cos \phi + \bar{\beta}_z \cos \theta$$

pierwszy składnik jest zanedbywalny. Ostatnia relacja w formule (1.73) wynika z następujących przekształceń (zob. przypis 15):

$$1 - \bar{\beta}_z \cos \theta \approx \underbrace{1 - \bar{\beta}_z}_{\cong 1/(2\gamma_z^2)} + \frac{1}{2}\bar{\beta}_z\theta^2 \approx \frac{1}{2\gamma_z^2} (1 + \gamma_z^2\theta^2) \cong \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2 \right) \quad (1.74)$$

Przedstawimy zależność pola \mathbf{E} od czasu w laboratoryjnym układzie odniesienia w punkcie obserwatora. Rejestracja promieniowania w punkcie obserwatora jest opóźniona w stosunku do chwili emisji t' o czas związany z przełotem promieniowania odległości pomiędzy punktem emisji w undulatorze a obserwatorem w laboratorium (por. podrozdział 1.2):

$$t = t' + \frac{|R(t')|}{c} = t' + \frac{R(t')}{c} \quad (1.75)$$

$R(t')$ jest odległością do punktu obserwacyjnego od elektronu przebywającego drogę przez undulator w jego położeniu w chwili t' . Jej zmienność w czasie jest zależna od przemieszczenia elektronu.

Rozważmy dwa akty emisji w chwilach t'_1 i t'_2 następujące w undulatorze w miejscach odległych o jego okres λ_u , zatem o odległości czasowej: $t'_2 - t'_1 = T_u = \lambda_u/(c \bar{\beta}_z)$ (1.60). Przedział czasowy T_{obs} , jaki będzie je rozdzielał dla obserwatora, jest zdeterminowany przez różnicę odległości $R(t'_2) - R(t'_1) = -\lambda_u \cos \theta$ przy obserwacji w kierunku nachylonym pod kątem θ do osi undulatora¹⁹:

$$\begin{aligned} T_{\text{obs}} = t_2 - t_1 &= t'_2 + \frac{R(t'_2)}{c} - t'_1 + \frac{R(t'_1)}{c} = \underbrace{t'_2 - t'_1}_{T_u} + \frac{R(t'_2) - R(t'_1)}{c} = \\ &= T_u - \frac{\lambda_u}{c} \cos \theta = T_u (1 - \bar{\beta}_z \cos \theta) \approx T_u \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2 \right) \end{aligned} \quad (1.76)$$

¹⁹ Źródło się zbliża, zatem $R(t'_2) - R(t'_1) < 0$

$$\omega_{\text{obs}} \equiv \frac{2\pi}{T_{\text{obs}}} = \frac{2\pi}{T_u} \frac{2\gamma_z^2}{1 + \gamma_z^2\theta^2} = \omega_u \frac{2\gamma^2}{1 + \frac{1}{2}\kappa^2} \frac{1}{1 + \frac{\gamma^2\theta^2}{1 + \frac{1}{2}\kappa^2}} = \omega_u \frac{2\gamma^2}{1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2} = \omega_f \quad (1.77)$$

gdzie skorzystano z zależności $\gamma_z \cong \gamma/\sqrt{1 + \kappa^2/2}$ (por. str. 59).

Jest to wynik zgodny z formułą (1.59), czego należało oczekiwać. W ten sposób otrzymujemy wyrażenie na pole elektryczne w zależności do czasu w układzie laboratoryjnym:

$$E(t) = \frac{e\kappa\omega_u\gamma^3}{\pi\varepsilon_0cR \left(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2\right)^3} [1 - \gamma^2\theta^2 \cos 2\phi, -\gamma^2\theta^2 \sin 2\phi, 0] \cos \omega_f t \quad (1.78)$$

Zależność czasowa pola elektrycznego polega na oscylacji z częstością podstawową emitowanego promieniowania ω_f . Część wektorowa określa polaryzację wysyłanego promieniowania. Kierunek wektora elektrycznego fali zależy od kąta emisji promieniowania określonego kątami θ i ϕ (rys. 1.23).

Obie składowe pola zmieniają się według tej samej zależności czasowej, dla wszystkich kierunków emisji rzut końca wektora elektrycznego na płaszczyznę prostopadłą do kierunku rozchodzenia się fali porusza się po prostej. W odróżnieniu od magnesu zaginającego, promieniowanie emitowane z undulatora płaskiego ma zawsze polaryzację liniową. Dla emisji wzdłuż osi ($\theta = 0$) oraz wzdłuż kierunków leżących w płaszczyźnie poziomej ($\phi = 0$) i poprzecznej ($\phi = \frac{\pi}{2}$) wektor pola elektrycznego jest skierowany poziomo (wzdłuż osi poziomej x : $E_x \neq 0, E_y = 0$). Taką polaryzację emitowanego promieniowania oznaczmy przez s . Polaryzacja p miałyby miejsce wtedy, gdyby wektor elektryczny był skierowany pionowo ($E_x = 0, E_y \neq 0$), ale jak wynika z formuły (1.78), nie jest ona możliwa do uzyskania w undulatorze płaskim. Dla kątów emisji niespełniających podanych wyżej warunków kierunek wektora elektrycznego jest wynikiem złożenia składowej poziomej i poprzecznej pola elektrycznego. We wszystkich przypadkach kierunek ten zależy tylko od kąta emisji i nie zmienia się w czasie.

1.5.4. Rozkład widmowy promieniowania undulatora płaskiego

W zastosowaniach promieniowania synchrotronowego najczęściej ważniejsza jest znajomość widma częstości niż zależności czasowej składowej elektrycznej, dlatego będziemy rozważać energię promieniowania emitowanego w jednostkowy kąt bryłowy w zależności od jego częstotliwości. Zależności czasową (1.78)

i częstotliwościową wektora natężenia pola elektrycznego fali łączy transformata Fouriera:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{E}}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\pi N_u}{\omega_f} \frac{e \kappa \omega_u \gamma^3}{\pi \varepsilon_0 c R \left(1 + \frac{1}{2} \kappa^2 + \gamma^2 \theta^2\right)^3} \cdot \mathbf{X} \cdot \frac{\sin\left(\pi N_u \frac{\omega - \omega_f}{\omega_f}\right)}{\pi N_u \frac{\omega - \omega_f}{\omega_f}}\end{aligned}\quad (1.79)$$

gdzie dla czytelności zapisu wydzieliliśmy część wektorową:

$$\mathbf{X} = [X_x \ X_y \ X_z] = [1 - \gamma^2 \theta^2 \cos 2\phi, -\gamma^2 \theta^2 \sin 2\phi, 0] \quad (1.80)$$

Całkowanie po czasie daje niezerowy wkład od przedziału czasu, w którym elektron generuje falę elektromagnetyczną, przemieszczając się przez undulator o N_u okresach, a który jest rejestrowany przez obserwatora: $T_{N_u} = N_u T_{\text{obs}}$. Na podstawie formuły (1.76) otrzymujemy czas trwania błysku, który determinuje szerokość obserwowanego widma częstotliwościowego²⁰:

$$T_{N_u} = N_u T_{\text{obs}} = N_u T_u (1 - \bar{\beta}_z \cos \theta) \approx N_u T_u \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{1}{2} \kappa^2 + \gamma^2 \theta^2\right) \quad (1.81)$$

Do obliczenia energii wypromieniowywanej przez undulator użyjemy twierdzenia Poytinga wprowadzonego w podrozdziale 1.2. Całkowita energia wyemitowana w kierunku (θ, ϕ) w przeliczeniu na jednostkowy kąt bryłowy jest całką po czasie wyrażenia (1.22) określającego strumień mocy fali elektromagnetycznej:

$$\frac{dP(t)}{d\Omega} = \varepsilon_0 c R^2 \mathbf{E}^2(t) \Rightarrow \frac{dU}{d\Omega} = \varepsilon_0 c \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}^2(t) R^2 dt \quad (1.82)$$

²⁰ Jeżeli czynnik wyznaczający zależność czasową $\mathbf{E}(t)$ przedstawimy w postaci: $\exp(-i\omega_f t)$, to jako wynik transformacji formuły (1.79) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}\int_{\frac{-T_{N_u}}{2}}^{\frac{T_{N_u}}{2}} \exp(i(\omega - \omega_f)t) dt &= \frac{2}{(\omega - \omega_f)} \left(\frac{\exp\left(\frac{i(\omega - \omega_f)T_{N_u}}{2}\right) - \exp\left(-\frac{i(\omega - \omega_f)T_{N_u}}{2}\right)}{2i} \right) = \\ &= 2 \frac{\sin\left(\frac{(\omega - \omega_f)T_{N_u}}{2}\right)}{(\omega - \omega_f)} = \frac{\pi N_u}{\omega_f} \cdot \frac{\sin\left(\pi N_u \frac{\omega - \omega_f}{\omega_f}\right)}{\pi N_u \frac{\omega - \omega_f}{\omega_f}}\end{aligned}$$

ponieważ $\omega_f = \frac{2\pi}{T_{\text{obs}}} = \frac{2\pi}{T_{N_u}} N_u \Rightarrow \frac{1}{2} T_{N_u} = \frac{\pi N_u}{\omega_f}$

Transformacja odwrotna do formuły (1.79) ma postać:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (1.83)$$

Zatem²¹:

$$\frac{dU}{d\Omega} = \varepsilon_0 c \frac{R^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega') e^{-i(\omega+\omega')t} d\omega d\omega' = 2\varepsilon_0 c R^2 \int_0^{\infty} \tilde{\mathbf{E}}^2(\omega) d\omega \quad (1.84)$$

Różniczkując obie strony równania po $d\omega$ i wstawiając wyrażenie (1.79) na $\tilde{\mathbf{E}}(\omega)$, otrzymujemy rozkład widmowy promieniowania emitowanego w odniesieniu do jednostkowego kąta bryłowego przez pojedynczy elektron podczas przejścia przez undulator:

$$\begin{aligned} \frac{d^2U}{d\Omega d\omega} &= 2\varepsilon_0 c R^2 E^2(\omega) = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\kappa^2 \gamma^2 N_u^2}{c(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2)^4} [(1 - \gamma^2\theta^2 \cos 2\phi)^2 + \gamma^4\theta^4 \sin^2 2\phi] \left(\frac{\sin\left(\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}\right)}{\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.85)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie:

$$\Delta\omega \equiv \omega - \omega_f \quad (1.86)$$

a przeliczając współczynnik proporcjonalności, skorzystaliśmy z relacji (1.59) pomiędzy ω_f i ω_u . Zapiszemy też ten współczynnik w formie wyrażnie ujawniającej szczególną cechę promieniowania undulatorowego, tj. proporcjonalność intensywności do kwadratu iloczynu liczby okresów N_u i energii elektronów E_e :

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\kappa^2 \gamma^2 N_u^2}{c(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2)^4} &= \frac{e^2}{\underbrace{4\pi\varepsilon_0 m_0 c^2}_{\equiv r_0}} \frac{\kappa^2}{(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2)^4} \frac{\gamma^2 m_0^2 c^4}{m_0 c^3} N_u^2 = \\ &= \frac{r_0}{m_0 c^3} \frac{\kappa^2}{(1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2)^4} E_e^2 N_u^2 \end{aligned} \quad (1.87)$$

z r_0 oznaczającym „klasyczny promień elektronu”.

²¹ Skorzystamy z własności:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt$$

Dzieląc powyższy rozkład (1.85) przez czas T_{N_u} (1.81) trwania „błysku” związanego z przejściem elektronu przez undulator, a rejestrowanym przez obserwatora w \mathbf{x}_o , dostajemy średnią moc promieniowania emitowanego w linii podstawowej ω_f :

$$\frac{d^2P}{d\Omega d\omega} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\kappa^2\gamma^4 N_u}{T_u c (1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2)^5} \cdot [(1 - \gamma^2\theta^2 \cos 2\phi)^2 + \gamma^4\theta^4 \sin^2 2\phi] \left(\frac{\sin\left(\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}\right)}{\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}} \right)^2 \quad (1.88)$$

Strumień mocy promieniowania $\frac{d^2P}{d\Omega d\omega}$ pojedynczego elektronu można wyrazić przez liczbę fotonów wysyłanych na sekundę w danym kierunku, w kąt bryłowy $d\Omega$, w elemencie widmowym (przedziale częstości) $d\omega$:

$$\frac{d^2I_f}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{\epsilon_f} \frac{d^2P}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{d^2P}{d\Omega d\omega} \Rightarrow \frac{d^2I_f}{d\Omega d\omega/\omega} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2P}{d\Omega d\omega} \quad (1.89)$$

Zatem średni strumień fotonów emitowany w jednostkowy kąt bryłowy przez jeden elektron w trakcie przelotu przez undulator wyraża się przez średnią moc w następujący sposób:

$$\frac{d^2I_f}{d\Omega d\omega/\omega} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\kappa^2\gamma^4 N_u}{\hbar T_u c (1 + \frac{1}{2}\kappa^2 + \gamma^2\theta^2)^5} \cdot [(1 - \gamma^2\theta^2 \cos 2\phi)^2 + \gamma^4\theta^4 \sin^2 2\phi] \left(\frac{\sin\left(\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}\right)}{\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}} \right)^2 \quad (1.90)$$

Przedział częstości $d\omega$ odniesiony do szerokości pasma (ω) (lub jako przedział energetyczny fotonów: $\Delta\epsilon/\epsilon$) przyjmowany jest zwykle na wykresach na poziomie 0,1% (0,1% BW – ang. *Band Width*).

Rozkład widmowy jest określony przez funkcję postaci $\frac{\sin^2 x}{x^2}$. Emitowane są fotony o częstościach z przedziału wokół wartości rezonansowej ω_f . Szerokość

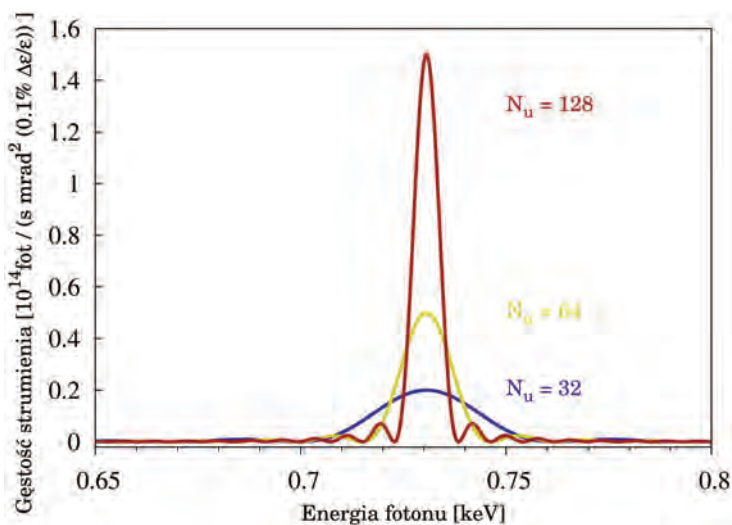
przedziału jest odwrotnie proporcjonalna do liczby N_u okresów undulatora²²:

$$\frac{2\Delta\lambda}{\lambda_f} \approx \frac{2\Delta\omega}{\omega_f} = \frac{0,84}{N_u} \quad (1.91)$$

Dla wyższych harmonicznych n (nieparzystych, gdyż w promieniowaniu ściśle w kierunku osi undulatora, $\theta = 0$, tylko takie występują) szerokości rozkładów zmniejszają się ze wzrostem n :

$$\frac{2\Delta\lambda}{\lambda^{(n)}} \approx \frac{2\Delta\omega}{\omega^{(n)}} = \frac{0,84}{n N_u}$$

Wielkości $2\Delta\lambda$ i $2\Delta\omega$ są miarą szerokości odpowiednich rozkładów w polowie ich maksymalnej wartości – FWHM – ang. *Full Width at Half Maximum*. Zwiększając liczbę okresów, otrzymujemy zatem bardziej monochromatyczne promieniowanie – węższy rozkład energetyczny (rys. 1.5.4), podobnie jak w optyce zwiększając liczbę rys w siatce dyfrakcyjnej, uzyskujemy lepszą zdolność rozdzielczą.



Rys. 1.31. Widmo gęstości strumienia fotonów dla fali podstawowej (pierwszej harmonicznej) promieniowania undulatora o długości okresu $\lambda = 1,95$ cm i parametrze $\kappa = 1$ w zależności od liczby okresów struktury magnetycznej N_u dla wiązki elektronów o energii 1,5 GeV

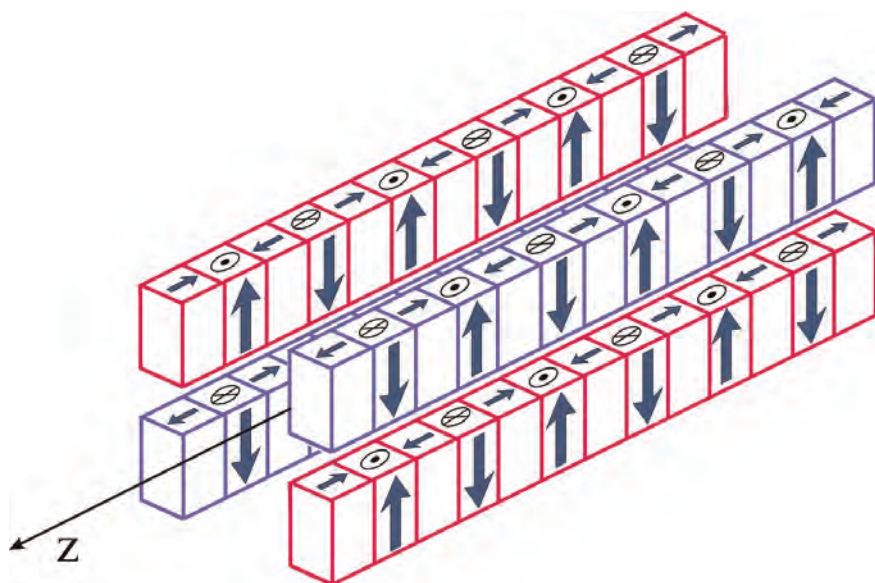
²² Podane relacje wynikają zatem z warunku:

$$\left(\frac{\sin\left(\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}\right)}{\pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f}} \right)^2 = \frac{1}{2} \quad \sin x = \frac{1}{\sqrt{2}} x \rightarrow \left\{ x = \pi N_u \frac{\Delta\omega}{\omega_f} \right\} \rightarrow x - \frac{1}{6} x^2$$

1.5.5. Undulator spiralny

W pewnych eksperymentach istnieje konieczność stosowania promieniowania o innym charakterze polaryzacji niż uzyskiwana z undulatorów płaskich polaryzacja liniowa. Undulatory spiralne (ang. *helical undulators*) są urządzeniami, w których konfiguracja pola magnetycznego powoduje, że ruch elektronu odbywa się po torze spiralnym i w konsekwencji emitowane jest światło o polaryzacji kołowej lub eliptycznej.

Wyznamy zatem teraz ruch elektronu w undulatorze spiralnym oraz wynikającą z niego polaryzację pola elektromagnetycznego. Zasadniczym elementem konstrukcji undulatora spiralnego są cztery rzędy magnesów (rys. 1.32)



Rys. 1.32. Schemat układu magnesów undulatora spiralnego

wytwarzających poprzeczne pole magnetyczne o wektorze indukcji skierowanym w dwóch kierunkach wzajemnie prostopadłych. W ogólnym przypadku składowe indukcji magnetycznej w obu kierunkach zmieniają się periodycznie wzdłuż osi podłużnej undulatora i są przesunięte względem siebie w fazie. Amplitudy indukcji w obu kierunkach mogą być różne, tutaj dla czytelniejszej ilustracji przyjmujemy je za równe i występujące z przesunięciem fazowym $\frac{\pi}{2}$. W takiej sytuacji indukcję magnetyczną w pionowej i poziomej płaszczyznach symetrii opisują poniższe równania zapisane w takim samym układzie odnie-

sienia, jakiego użyliśmy wcześniej dla undulatora płaskiego:

$$\mathbf{B}(z) = [B_x, B_y, B_z]$$

$$B_x = B_o - \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right) = B_o - \sin(k_u z),$$

$$B_y = B_o \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_u} z\right) = B_o \cos(k_u z), \quad B_z = 0$$

Dla takiego pola indukcji równania Hamiltona przyjmują postać:

$$\dot{x} = -\frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x - eA_x}{\gamma m} = -\frac{eB_o}{\gamma m k_u} \sin(k_u z) = \frac{c\kappa}{\gamma} \sin(k_u z) \quad (1.92)$$

$$\dot{y} = -\frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{eB_o}{\gamma m k_u} \cos(k_u z) = \frac{c\kappa}{\gamma} \sin(k_u z)$$

$$\dot{z} = -\frac{\partial H}{\partial p_z} = \frac{p_z(z)}{\gamma m}$$

Jak widać, następstwem istnienia pola magnetycznego o dwóch prostopadłych składowych wektora indukcji jest ruch elektronu nie w płaszczyźnie, ale trójwymiarowy. Zależności tych składowych od współrzędnej podłużnej z są wyznaczone przez wektor indukcji pola magnetycznego, zmieniają się one okresowo z tym samym okresem i fazami różniącymi się o $\pi/2$. Okresowe i uzgodnione zmiany składowych poprzecznych wektora prędkości powodują, że w płaszczyźnie prostopadłej do osi podłużnej undulatora odbywa się ruch po okręgu ze stałą prędkością:

$$\sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2} = \frac{eB_o}{\gamma m k_u} = \frac{c}{\gamma} \kappa = \text{const} \quad (1.93)$$

Składowa podłużna prędkości „unoszący” krążący elektron w kierunku końca undulatora – w rezultacie ruch odbywa się po spirali. Korzystając z zachowania energii elektronu poruszającego się w polu magnetycznym, znajdujemy składową podłużną prędkości elektronu:

$$\beta_z c = \dot{z} = \beta c \sqrt{1 - \frac{\kappa^2}{\beta^2 \gamma^2}} = \text{const} \quad (1.94)$$

Jest ona stała, wobec tego zachowana jest stała wartość całkowitej prędkości elektronu w czasie przelotu. W undulatorze płaskim występowała tylko jedna składowa poprzeczna. Jej zmiany nie mogły być kompensowane zmiana-

mi drugiej składowej porzeczej, zatem zachowanie całkowitej prędkości wywoływało oscylacje składowej podłużnej. Zastępując zależność od współrzędnej podłużnej zależnością od czasu, całkując, po czasie otrzymujemy wektor położenia elektronu:

$$\mathbf{R}(t) = \left[-\frac{\kappa}{\beta_z \gamma k_u} \cos(k_u \beta_z ct), -\frac{\kappa}{\beta_z \gamma k_u} \sin(k_u \beta_z ct), \beta_z c \right] \quad (1.95)$$

Zależność tego wektora od czasu opisuje ruch po krzywej śrubowej (spirali) o okresie $k_u \beta_z c$. Różniczkowanie wektora prędkości pozwala określić wektor przyspieszenia w postaci:

$$\dot{\mathbf{B}}(t) = \left[-\frac{\kappa \omega_u}{\gamma} \cos(k_u \beta_z ct), -\frac{\kappa \omega_u}{\gamma} \sin(k_u \beta_z ct), 0 \right] \quad (1.96)$$

Wykonując podstawienia i obliczenia czasu opóźnienia obserwacji promieniowania względem czasu jego emisji podobne do tych wykonanych uprzednio dla undulatora płaskiego oraz wprowadzając układ współrzędnych sferycznych, zamiast używanego wcześniej układu kartezjańskiego otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= [E_\theta, E_\phi, E_r] = \\ &= \frac{e\kappa\omega_u\gamma^3}{\pi\epsilon_0 cR(1+\gamma^2\theta^2)^3} [(1-\gamma^2\theta^2)\cos(\omega_f t - \phi), (1+\gamma^2\theta^2)\sin(\omega_f t - \phi), 0] \end{aligned} \quad (1.97)$$

Częstości zmian obu składowych kątowych pola elektrycznego są takie same, a fazy przesunięte o $\frac{\pi}{2}$, zatem zmiany całego wektora są okresowe z tym samym okresem. Jego orientacja zmienia się w ten sposób, że jego koniec zrzutowany na płaszczyznę prostopadłą do kierunku emisji zatacza elipsę. Dla promieniowania obserwowanego pod kątem γ^{-1} składowa ϕ znika i koniec wektora przyjmuje położenia na osi pionowej undulatora. Emitowane promieniowanie ma polaryzację p . Dla promieniowania obserwowanego na osi podłużnej undulatora amplitudy oscylacji pola elektrycznego w kierunku θ i ϕ są równe. Promieniowanie jest spolaryzowane kołowo. Wtedy pole elektryczne można zapisać jako sumę wektorów zmiennych w czasie w ten sposób, że opisują kołowe składowe polaryzacji emitowanego promieniowania lewoskrętną i prawoskrętną:

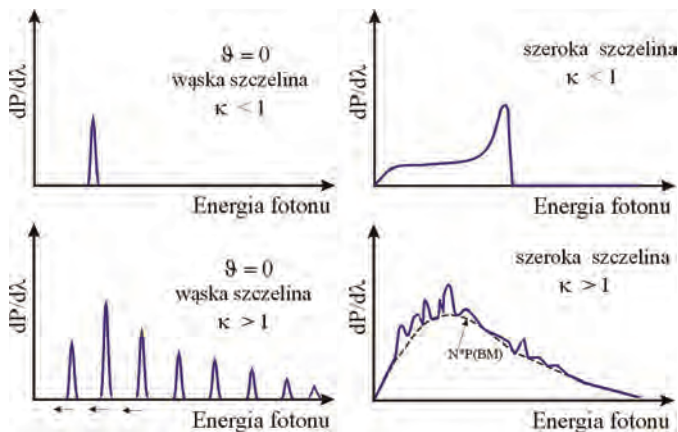
$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= (E_\theta, E_\phi) = \frac{e\kappa\omega_u\gamma^3}{\pi\epsilon_0 cR(1+\gamma^2\theta^2)^3} \cdot \\ &\cdot [(\cos(\omega_f t - \phi), \sin(\omega_f t - \phi)) - \gamma^2\theta^2(\cos(\omega_f t - \phi), -\sin(\omega_f t - \phi))] \end{aligned} \quad (1.98)$$

Na początku tego podrozdziału zastrzeżliśmy dla uproszczenia, że amplitudy składowych pionowej i poziomej wektora indukcji magnetycznej są równe i przesunięte w fazie o $\pi/2$. W ogólnym przypadku undulatora spiralnego istnieje możliwość zadawania pola indukcji w szerszym zakresie niż tylko ten ograniczony powyższymi warunkami, np. o różnych składowych x, y i dowolnym przesunięciu fazowym. Wtedy możliwa jest nie tylko zmiana stosunku osi elipsy wyznaczonej przez koniec wektora elektrycznego promieniowania, ale także zmiana orientacji osi.

Promieniowanie wytwarzane w undulatorze spiralnym ma jeszcze jedną istotną cechę: w konsekwencji faktycznej stałości składowej podłużnej prędkości (1.94) w kierunku osiowym występuje jedynie pierwsza (podstawowa) harmoniczna. Obniża to obciążenie termiczne (ang. *heat load*) elementów optycznych linii eksperymentalnej przez wyższe harmoniczne.

1.5.6. Urządzenia wstawkowe – podsumowanie

Urządzenia wstawkowe różnią się między sobą amplitudą i okresem zmienności pola indukcji magnetycznej. W tej części rozdziału zostanie przedstawiona zależność widma promieniowania undulatora i wigglera płaskiego od tych parametrów. Zależność od amplitudy i okresu można sprowadzić do zależności od parametru κ proporcjonalnego do iloczynu tych wielkości (1.43). Wcześniej pokazaliśmy, że parametr ten decyduje o kształcie toru i parametrach ruchu elektronu przechodzącego przez undulator determinujących czasowy i widmowy rozkład emitowanego promieniowania.

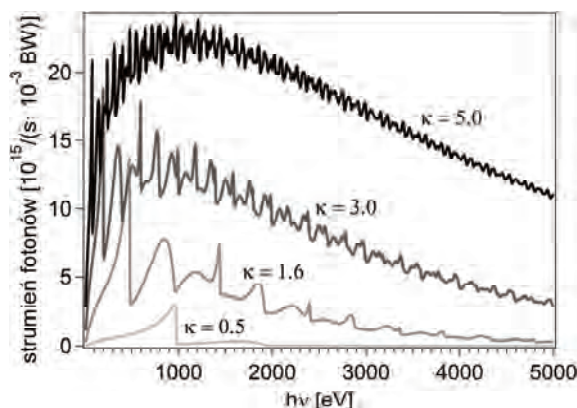


Rys. 1.33. Schematyczne przedstawienie widma promieniowania undulatora przewidywane dla słabego ($\kappa < 1$) i silnego ($\kappa > 1$) pola magnetycznego obserwowane ściśle z kierunku osi undulatora ($\theta = 0$) (przez wąską szczelinę) i przez otwartą aperturę (szeroką szczelinę)

Omawiając profil widmowy danego urządzenia wstawkowego, należy brać pod uwagę warunki obserwacji. Zależność długości fali od kąta emisji prowadzi bowiem do pojawienia się innych poza podstawową, obserwowaną osiowo, długości fal w widmie emitowanym w kąt bryłowy o skończonej rozwartości. Wielkość tej domieszki jest zależna od wielkości tego kąta, czyli od szerokości szczeliny wejściowej w linii doświadczalnej (rys. 1.33). Działanie szczeliny typu źrenica (okrągły otwór; ang. *pinhole*) jako filtra zmniejszającego składową ciągłą widma promieniowania urządzeń wstawkowych przedstawiono na rysunku w sytuacji niskich ($\kappa < 1$) i wysokich ($\kappa > 1$) wartości parametru κ . Ze wzrostem wartości współczynnika κ następuje przesunięcie częstotliwości maksimum ku niższym wartościom i pojawiają się wyższe harmoniczne (zob. rys. 1.33).

Widmo promieniowania emitowanego z urządzenia wstawkowego o okresie struktury magnesów wynoszącym 1,95 cm, przez które przechodzi wiązka elektronów o energii 1,5 GeV przedstawia rysunek 1.34. Jest to całkowite widmo, to znaczy takie, jakie byłoby rejestrowane bez użycia szczelin ograniczających kierunek emisji. Parametry te odpowiadają planowanemu dla synchrotron MAX IV 1,5 GeV undulatorowi PMU195 [1]. Na rysunku jest widoczna zależność kształtu widma od parametru κ . Dla κ bliskiego 1 w widmie występują linie odpowiadające kolejnym harmonicznym opisanym zależnością (1.67). W szczególności dla $\kappa = 0,5$ mamy jedno maksimum rozkładu widmowego odpowiadające podstawowej energii emitowanych fotonów. Ze wzrostem κ wzrasta udział składowej ciągłej widma oraz pojawia się struktura związana z wyższymi harmonicznymi, których energia przesuwa się w stronę mniejszych wartości (zob. str. 32). Ta ewolucja powoduje, że dla κ bliskiego 5 pojawia się tak dużo linii harmonicznymi oraz tak silna składowa ciągła widma, że całe widmo urządzenia wstawkowego staje się podobne do widma magnesu zakrzywiającego. Przedstawiona zależność kształtu widma od parametru κ jest podstawą rozróżnienia wśród urządzeń wstawkowych undulatorów emitujących promieniowanie o widmie zbliżonym do dyskretnego i wigglerów, które emitują promieniowanie o charakterze ciągłym i szerokim widmie energii fotonów.

Szerokość linii rezonansowej występującej w rejestrowanym widmie undulatora zależy od kąta bryłowego, w którym obserwujemy promieniowanie czyli w warunkach doświadczalnych od szerokości szczeliny. Wzór (1.67) pokazuje, że pod różnymi kątami θ do osi urządzenia emitowane są fotony o różnej energii. Dzięki temu zawężenie kąta obserwacji poprzez zmniejszenie szerokości szczeliny wejściowej pozwala na zmniejszenie udziału promieniowania o energiach harmonicznymi oraz tych składających się na widmo ciągłe w rejestrowanym widmie. Wpływ szerokości szczeliny wyjściowej na widmo jest schematycznie zilustrowany na rysunku 1.35 przedstawiającym widma obserwowane bez szczeliny oraz z wąską szczeliną (małą źrenicą – co należy intuicyjnie rozumieć jako możliwie najmniejszą i ograniczoną dyfrakcyjnie). Dla urządzeń wstaw-

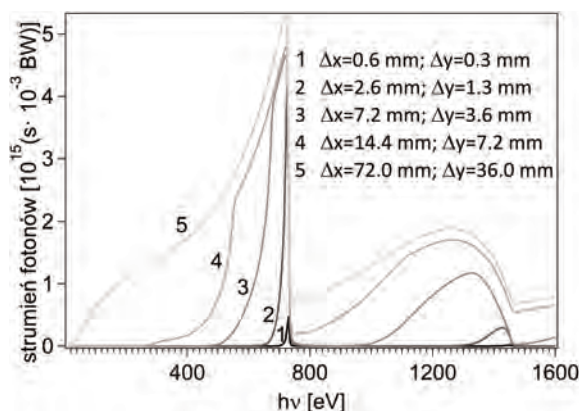


Rys. 1.34. Symulacja widm promieniowania urządzenia wstawkowego o długości okresu $\lambda = 1,95$ cm, liczbie okresów $N_u = 205$ w zależności od wartości parametru κ dla wiązki elektronów o energii 1,5 GeV i natężeniu prądu 500 mA

kowych o małym i dużym κ ograniczenie kąta emisji przez taką szczelinę powoduje usunięcie z widma składowej ciągłej.

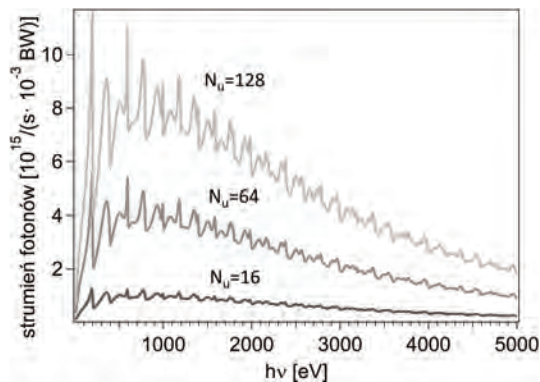
Realistyczną zależność widma od apertury przedstawia rysunek 1.35. Możemy na nim zobaczyć widmo promieniowania obliczone dla różnych szerokości szczelin. Zmniejszenie szczeliny powoduje zanik składowej ciągłej widma. Dalsze zmniejszanie powoduje wolniejszy spadek natężenia linii rezonansowej niż harmonicznej. Widmo jest zdominowane przez jedną linię.

Natężenie tej linii zależy od kwadratu liczby N_u okresów undulatora. Ta cecha stanowi istotną zaletę undulatorów, nieobecną w przypadku wigglera (zob. zależność w formule (1.87)).

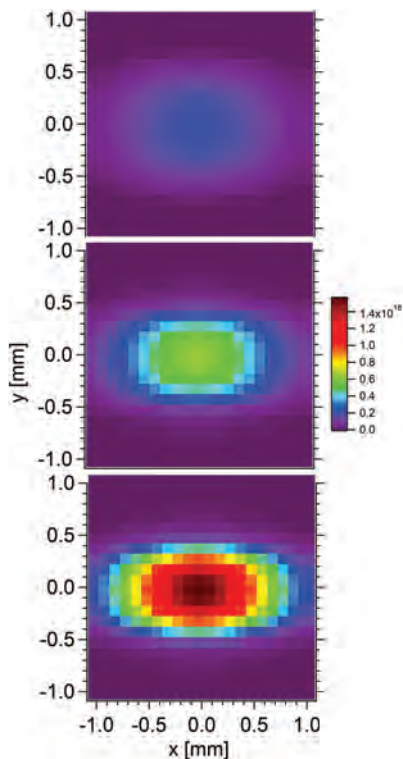


Rys. 1.35. Widmo promieniowania undulatora o długości okresu $\lambda = 1,95$ cm, parametrze $\kappa = 1$ i liczbie okresów struktury magnetycznej $N_u = 128$ w zależności od rozmiarów szczeliny wejściowej umieszczonej 15 m od środka undulatora, dla elektronów o energii 1,5 GeV

Zależności intensywności I_f od N_u dla obu urządzeń przedstawiają poniższe rysunki. Wiggler zachowuje się podobnie do $2N_u$ niezależnych magnesów zagnajających. Niezależnych to znaczy takich, dla których nie zachodzi interferencja wypromieniowywanych fal. Podwojenie liczby magnesów powoduje podwojenie liczby emitowanych fotonów (rys. 1.36). W przypadku undulatora, oprócz



Rys. 1.36. Widmo promieniowania wigglera o długości okresu $\lambda = 1,95$ cm i parametrze $\kappa = 3$ w zależności od liczby okresów struktury magnetycznej N_u , dla energii elektronów w wiązce 1,5 GeV

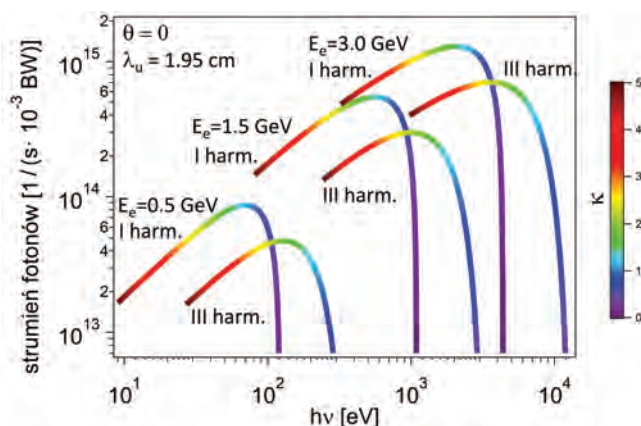


Rys. 1.37. Rozkład przestrzenny kątovej gęstości strumienia fotonów [liczba fotonów / (s · mrad² · 10⁻³ BW)] o energii odpowiadającej podstawowej długości fali wokół kierunku osi podłużnej undulatora o $\kappa = 1$, dla energii elektronów 1,5 GeV w zależności od liczby N_u okresów struktury magnesów: od góry $N_u = 64, 128, 256$. Rejestrowany obraz na płaszczyźnie prostopadłej do osi podłużnej w odległości 15 m od środka undulatora

tego, że podobnie jak dla wigglera wzrasta liczba emitowanych fotonów, to jeszcze odwrotnie proporcjonalnie do N_u maleje kąt bryłowy wokół osi podłużnej, w który emitowane jest promieniowanie (rys. 1.37). Zatem strumień fotonów emitowanych w kierunku osi podłużnej undulatora, co odpowiada centralnej obserwacji przez wąską szczelinę, wzrasta proporcjonalnie do N_u^2 (rys. 1.31 na str. 70).

Oprócz parametrów urządzenia wstawkowego na widmo emitowanego promieniowania wpływa energia elektronów przechodzących pomiędzy jego magnesami (1.87). Dla ilustracji tej zależności na wykresie 1.38 przedstawione są widma tego samego undulatora dla trzech energii elektronów.

W doświadczeniach prowadzonych z wiązką fotonów emitowaną przez undulator do uzyskania największego strumienia fotonów należy tak dobrać parametr κ , aby wykorzystywana linia rezonansowa w widmie promieniowania odpowiadała żądanej energii fotonów. Dla pomiarów w funkcji energii fotonów oznacza to konieczność przestrajania, czyli zmiany warunków pracy undulatora w czasie pomiarów. Zmiana κ jest możliwa tylko przez zmianę indukcji magnetycznej. W undulatorach zbudowanych z magnesów trwałych indukcję zadaje się poprzez ustawienie odpowiedniej szerokości szczeliny pomiędzy strukturami magnesów. Skończony zakres regulacji szczeliny określa możliwy do otrzymania zakres energii fotonów (zob. str. 44). Każdej energii fotonów wykorzystywanych w doświadczeniu odpowiada inna wartość κ . Rysunek 1.38 przedstawia największe możliwe do uzyskania natężenia promieniowania emitowanego przez undulator dla trzech energii elektronów. Dla każdej energii uwzględniono emisję podstawowej długości fali i trzeciej harmonicznej. Wartość



Rys. 1.38. Dostępne przy zmiennym parametrze κ energie fotonów i odpowiadające im strumienie dla pierwszej i trzeciej harmonicznej undulatora o długości okresu $\lambda = 1,95$ cm i liczbie okresów struktury magnetycznej $N_u = 128$ dla energii wiązki elektronów 0,5 GeV, 1,5 GeV i 3,0 GeV. Odpowiadające energiom fotonów wartości κ przedstawione są za pomocą kolorów od czerwonego $\kappa = 0,5$ do niebieskiego $\kappa = 4,0$

dego promieniowania rentgenowskiego (czy też promieniowania γ ; $\lambda \approx 10^{-1} \text{ \AA}$ });

- nadzwyczajnie wysoka intensywność;
- silna kolimacja będąca efektem kinematyki relatywistycznej;
- polaryzacja liniowa w płaszczyźnie toru elektronu i kołowa przy obserwacji pod pewnym kątem do tej płaszczyzny; możliwość uzyskania różnych stanów polaryzacji z undulatorów;
- struktura czasowa: wypełnienie ringu w postaci paczek (pakietów, zgęstek) elektronowych jest w synchroniczny sposób źródłem impulsowego charakteru (błysków) promieniowania synchrotronowego, stanowiąc o jego strukturze czasowej;
- małe rozmiary źródła (dobre przybliżenie punktowego źródła promieniowania).

Bibliografia

- [1] *MAX IV Conceptual Design Report*. MAX-lab, Lund University, Lund, Szwecja.
- [2] M.A. Ruderman, C. Kittel, W.D. Knight, *Mechanika*. PWN, Warszawa 1969.
- [3] Philip J. Duke, *Synchrotron Radiation – Production and Properties*. Oxford University Press, Oxford 2000.
- [4] P. Ellaume, H. Onuki, *Undulators, Wigglers and Their Applications*, Taylor and Francis, Nowy Jork 2003.
- [5] A. Hofmann, *The Physics of Synchrotron Radiation*, Cambridge University Press, Cambridge 2004.
- [6] D. Iwanenko, I. Pomeranchuk, *Phys. Rev.*, **65** (1944) 343.
- [7] John D. Jackson, *Elektrodynamika klasyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1982.
- [8] S. Khan, *Collective Phenomena in Synchrotron Radiation Sources*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006.
- [9] A. Liénard, *Champ électrique et magnétique produit par une charge électrique contenue en un point et animée d'un mouvement quelconque*. L'Éclairage Élect., **16** (1898) 53, 106.
- [10] L. Landau, E. Lifszic, *Krótki kurs fizyki teoretycznej: Mechanika, Elektrodynamika*. PWN, Warszawa 1986.
- [11] Giorgio Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, New York – Oxford 1988.
- [12] S. Riche, *Numerical Studies for a Single Pass High Energy Gain Free Electron Laser*. Thesis for Doctor of Philosophy degree at the University of Hamburg.
- [13] L. Schwartz, *Metody matematyczne w fizyce*. PWN, Warszawa 1984.
- [14] J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **70** (1946) 798.
- [15] D. Scott, *An Investigation into the Design of the Helical Undulator for the International Linear Collider Positron Source*. Thesis for Doctor of Philosophy degree at the University of Liverpool.

- [16] R.E. Stoner, *Radiation from Relativistic Electron Beams in Periodic Structures*. Thesis for Doctor of Philosophy degree at the Massachusetts Institute of Technology.
- [17] A. Strzałkowski, *Wstęp do fizyki jądra atomowego*, PWN, Warszawa 1979.
- [18] M. Suffczyński, *Elektrodynamika*. PWN, Warszawa 1980.
- [19] H. Kitamura, T. Tanaka, *Spectra, a synchrotron radiation calculation code, JSR*, 8: 1221–1228, 2001.
- [20] D.H. Tomboulion, P.L. Hartman, *Spectral and angular distribution of ultraviolet radiation from the 300-mev cornell synchrotron. Phys. Rev.*, **102** (1956) 1423.
- [21] E. Wallen, *Insertion Devices for the MAX IV 3 GeV Ring*. MAX-lab, Lund University, Lund 2010.
- [22] S. Werin, *Undulator physics and coherent harmonic generation at the Max-lab electron storage ring*. Thesis for Doctor of Philosophy degree at the Lund University.
- [23] H. Wiedemann, *Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg 2010.
- [24] H. Winick, *Introduction and overview, w: Synchrotron Radiation Sources A Primer*, red. H. Winick, World Scientific, Singapore 1994.

CZEŚĆ II

SPEKTROSKOPIA

Rozdział 2

Spektroskopia fotoemisyjna z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (SR PES)

ELŻBIETA GUZIEWICZ, BRONISŁAW A. ORŁOWSKI

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Słowa kluczowe: spektroskopia fotoelektronowa, rezonansowa spektroskopia fotoemisyjna, efekt Fano, przekrój czynny na fotojonizację, praca wyjścia

Streszczenie: Spektroskopia fotoemisyjna jest techniką doświadczalną wykorzystywaną do badania struktury elektronowej materiałów. Polega ona na detekcji i badaniu rozkładu energetycznego oraz kąтового fotoelektronów wybitych z badanego materiału. W pierwszej części rozdziału przedstawione zostaną podstawy fizyczne zjawiska fotoemisji, warunki eksperymentalne konieczne do przeprowadzenia pomiarów oraz sposób normalizacji widm fotoemisyjnych. W drugiej części rozdziału omówiona zostanie fotoemisja rezonansowa, która jest techniką pomiarową możliwą do realizacji wyłącznie przy wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego. Ostatnia część rozdziału poświęcona została przykładom zastosowania promieniowania synchrotronowego w badaniach fotoemisyjnych. Wszystkie problemy i przykłady przytoczone w tym rozdziale dotyczą fotoemisji zintegrowanej po kącie emitowanych elektronów. Wynikom fotoemisji kątowo-rozdzielczej został poświęcony rozdział trzeci.

2.1. Wstęp

Spektroskopia fotoelektronowa, nazywana też spektroskopią fotoemisyjną, jest przykładem techniki badawczej, która została znacznie udoskonalona dzięki pojawieniu się źródeł promieniowania synchrotronowego, jak również zyskała nowe oblicza w postaci metod pomiarowych, których realizacja nie byłaby w ogóle możliwa bez dostępu do takich źródeł. Przedstawiana w tym rozdziale spektroskopia fotoemisyjna rozwinęła się w skuteczne narzędzie badawcze już w latach 70. XX w. Korzystano wówczas z laboratoryjnych źródeł promieniowa-

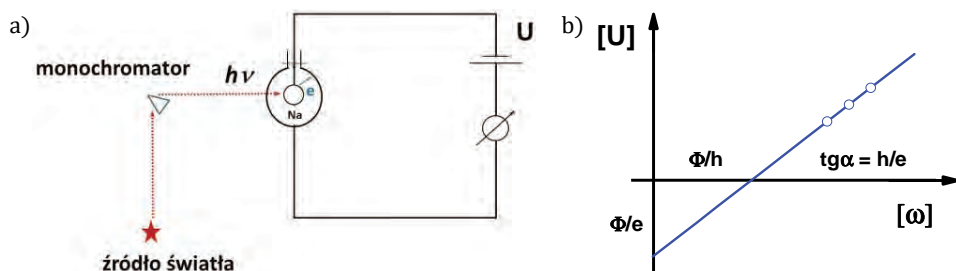
nia ultrafioletowego i rentgenowskiego. Były to lampy wyładowcze wypełnione gazami szlachetnymi. Silne rezonansowe przejścia elektronowe wzbudzone w atomach tych gazów dają wystarczająco intensywne promieniowanie o energii kilkudziesięciu elektronowoltów (na przykład 21,22 eV i 40,81 eV dla helu), co umożliwia badanie struktury elektronowej materiałów w zakresie pasma walencyjnego i bliskich poziomów rdzeniowych. Inną możliwość wzbudzenia dają lampy rentgenowskie, których promieniowanie rezonansowe (np. linia $Al_{K\alpha} = 1487$ eV) pozwala na obserwację głębokich poziomów rdzeniowych.

Niestety, ze względu na dyskretny charakter widm zarówno lamp nadfioletowych, jak też rentgenowskich, nie jest możliwa płynna zmiana energii fotonów i dopasowywanie jej do potrzeb prowadzonego eksperymentu. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego umożliwiło rozróżnianie powłok elektronowych o innych przekrojach czynnych na fotojonizację, zmianę głębokości próbkowania czy wykorzystywanie efektów rezonansu Fano, a także dokładne badanie struktury pasmowej materiałów.

2.2. Rys historyczny

W spektroskopii fotoemisyjnej wykorzystuje się zewnętrzne zjawisko fotoelektryczne, doświadczalnie zaobserwowane w 1887 r. przez niemieckiego fizyka Hertza. Zjawisko to, nazywane też efektem fotoelektrycznym, polega na wybijaniu elektronów z materiału poddanego działaniu promieniowania elektromagnetycznego. Zostało ono po raz pierwszy prawidłowo wyjaśnione przez Einsteina w roku 1905, co było niezwykle istotne dla rozwoju współczesnej fizyki ze względu na uzasadnienie dualnej, korpuskularno-falowej, natury światła. W 1921 r. za to odkrycie Einstein otrzymał nagrodę Nobla.

Schemat zjawiska fotoelektrycznego pokazano na rysunku 2.1. Promieniowanie monochromatyczne zostaje zogniskowane na powierzchni metalu (np. sodu, Na), który znajduje się w bańce próżniowej. Energię kinetyczną elektronów



Rys. 2.1. a) Schemat pierwszego eksperymentu fotoemisyjnego; b) napięcie w zależności od częstości padającego światła

uwolnionych z metalu można określić za pomocą napięcia wymaganego do zahamowania prądu płynącego w bańce próżniowej. Równanie, zgodnie z którym przebiega eksperyment, można zapisać jako:

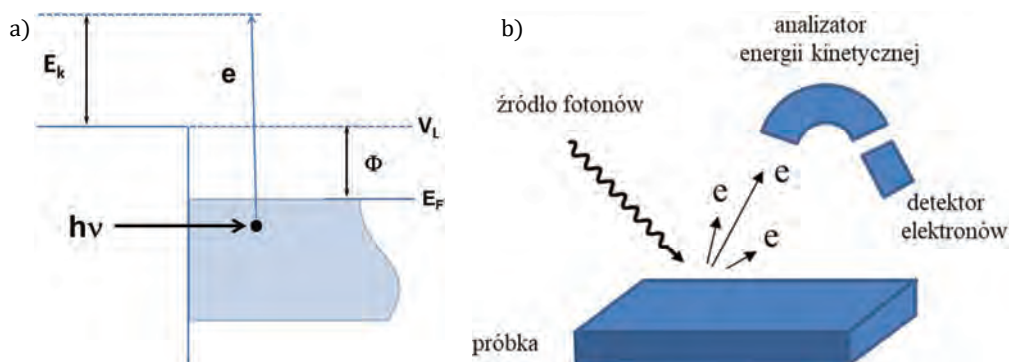
$$eU = E_{kin} = h\nu - \Phi \quad (2.1)$$

gdzie U jest napięciem opóźniającym, a $E_{kin,max}$ jest maksymalną energią kinetyczną elektronu.

Przeprowadzając powyższy eksperyment w funkcji energii promieniowania, $h\nu$, można określić stosunek stałej Plancka do ładunku elektronu oraz pracę wyjścia Φ badanego metalu.

2.3. Teoria zjawiska fotoemisji i kluczowe zagadnienia

W procesie fotoemisji zachodzącym w ciele stałym foton o energii $h\nu$ ulega anihilacji, a jego energia zostaje zaabsorbowana przez elektron. Jeżeli energia $h\nu$ jest większa od pracy wyjścia elektronu Φ , to może on zostać wyemitowany z ciała stałego stając się fotoelektronem. Z powodu pracy wyjścia fotoemisja jest obserwowana tylko dla energii promieniowania $h\nu \geq \Phi$ (rys. 2.2). Zwykle praca wyjścia zawiera się w granicach 4–5 eV.



Rys. 2.2. a) Schemat fotoemisji z metalu; b) schemat eksperymentu fotoemisyjnego

Energia kinetyczna elektronu (E_{kin}) emitowanego z próbki zależy od energii padającego promieniowania oraz od energii wiązania elektronu w materiale, co można opisać równaniem:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.2)$$

W podstawowym eksperymencie fotoemisyjnym bada się liczbę emitowanych elektronów w funkcji ich energii kinetycznej przy ustalonej energii fotonów. Otrzymanie takiego widma wymaga nie tylko zastosowania detektora elektronów lub czułego miernika prądu, ale także analizatora energii kinetycznej elektronów. Zasada działania polega na zakrzywianiu toru elektronów w polu elektrycznym hemisferycznego analizatora (rys. 2.2b), dzięki czemu następuje ich dyspersja w zależności od energii kinetycznej. Dokładniejszy opis działania analizatorów fotoemisyjnych przedstawiono w następnym rozdziale.

Widmo fotoemisyjne, czyli rozkład energii kinetycznej wzbudzonych elektronów (ang. *Energy Distribution Curve*, EDC), w dużym stopniu odwzorowuje rozkład ich stanów początkowych, E_i , w kryształach. Rozkład ten jest jednak zmodyfikowany przez wpływ stanów końcowych, E_f , do których zostały one wzbudzone oraz przez elementy macierzowe przejść optycznych, co opisywane jest złotą regułą Fermiego:

$$P(h\nu) \propto \sum_{i,f} \int d^3k |\langle f|\vec{p}|i\rangle|^2 \cdot \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu] \quad (2.3)$$

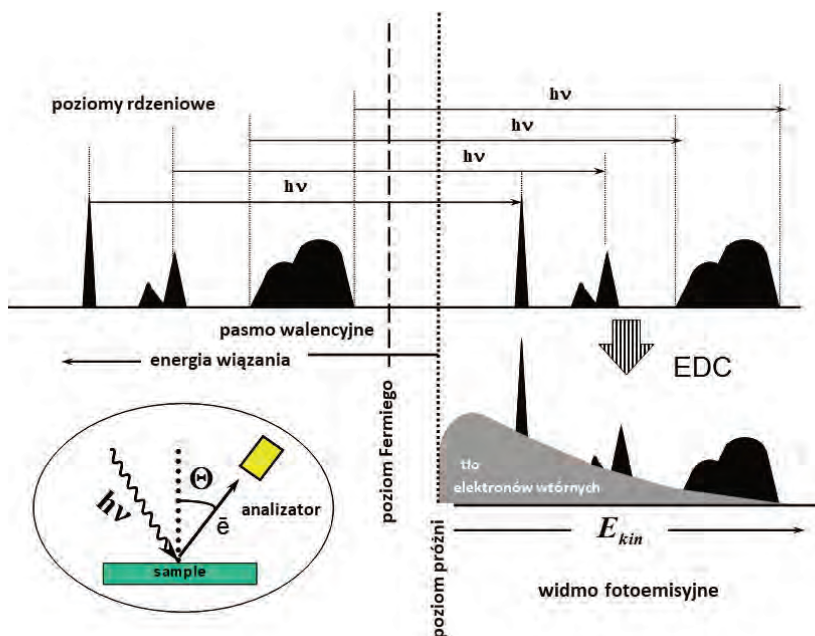
gdzie: $h\nu$ – energia wzbudzających fotonów, $P(h\nu)$ – prawdopodobieństwo przejścia, f oraz i oznaczają odpowiednio końcowy oraz początkowy stan elektronu. Funkcja δ ze wszystkich możliwych przejść optycznych wybiera te, dla których różnica energii pomiędzy stanami końcowymi a początkowymi jest równa energii padającego promieniowania.

Jeżeli założymy, że element macierzowy przejścia, $\langle f|\vec{p}|i\rangle$, jest stały, to prawa strona wyrażenia (2.3) jest proporcjonalna do łącznej gęstości stanów:

$$J(h\nu) = \frac{1}{(8\pi)} \sum_{i,f} \int d^3k \cdot \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - h\nu] \quad (2.4)$$

Liczba elektronów wyemitowanych na zewnątrz kryształu i zarejestrowanych przez detektor układu doświadczalnego, wyznaczona w zależności od ich energii kinetycznej, tworzy rozkład energetyczny fotoelektronów, czyli widmo fotoemisyjne. Elektrony wyemitowane bez strat energii tworzą zasadnicze struktury widma zawierające informacje o elektronowej strukturze pasmowej badanego kryształu. Elektrony rozproszone nieelastycznie wewnątrz próbki tworzą tło elektronów wtórnych narastające wraz ze spadkiem energii kinetycznej cząstek (rys. 2.3).

Do opisu i interpretacji wyników eksperymentu fotoemisyjnego dotyczącego ciała stałego bardzo użyteczny okazał się trzystopniowy model wprowadzony w roku 1964 przez Spicera i Berglunda [1]. Ten prosty koncepcyjnie model jednoelektronowy daje wyniki pozostające na ogół w dobrej zgodności z doświadczeniem. Zgodnie z modelem trzystopniowym proces fotoemisyjny można podzielić na trzy odrębne i niezależne od siebie etapy. W pierwszym z nich w warstwie przy powierzchniowej kryształu zaabsorbowane fotony powodują



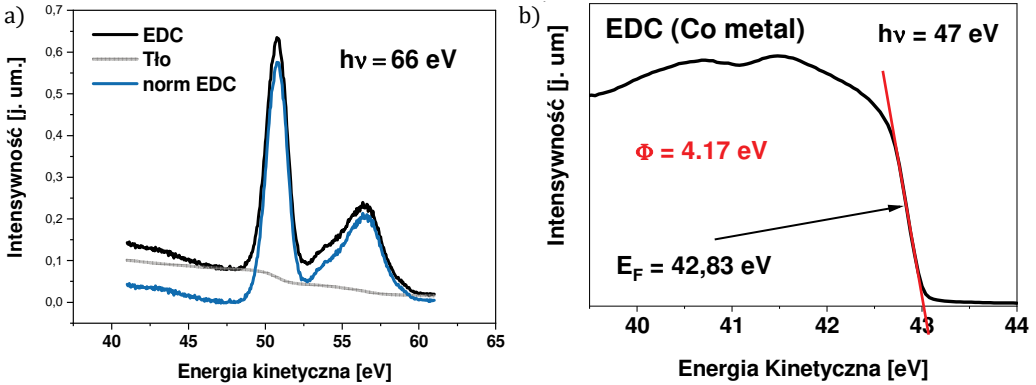
Rys. 2.3. Idea eksperymentu fotoemisyjnego

przejścia elektronów z zajętych stanów początkowych E_i do pustych stanów końcowych E_f zgodnie z przytoczoną powyżej złotą regułą Fermiego (2.3). W drugim etapie wzbudzone elektrony dyfundują wewnątrz próbki. Część z nich ulega przy tym zdarzeniom elastycznym i nieelastycznym, oddając część energii kinetycznej do sieci, a tym samym tracąc informację o ich energii wiązania w kryształ. Proces ten jest źródłem powstawania tła elektronów wtórnych, które pojawia się na widmach fotoemisyjnych (rys. 2.3 i 2.4a). Natężenie obserwowanego prądu fotoemisyjnego $I(h\nu, E)$ jest więc sumą pierwotnego rozkładu elektronów $I_p(h\nu, E)$ oraz elektronów tła $I_s(h\nu, E)$, które brały udział w zderzeniach:

$$I(h\nu, E) = I_p(h\nu, E) + I_s(h\nu, E) \quad (2.5)$$

Wyrażenie $I_s(h\nu, E)$, pozwalające określić tło elektronów wtórnych, zostało wyprowadzone przez Spencera i Berglunda. Jest to gładka funkcja, która nie posiada struktury widma (rys. 2.3 i 2.4a), nie ma więc ona bezpośredniego wpływu na strukturę krzywych EDC. Uwzględnia się ją jednak przy normalizacji intensywności widm fotoemisyjnych, odejmując od otrzymanego eksperymentalnie widma tło elektronów wtórnych, jak pokazano to na rys. 2.4a.

Część wzbudzonych elektronów dociera do powierzchni. W trzecim etapie procesu fotoemisyjnego elektrony o odpowiednio dużej energii pokonują powierzchnię bariery potencjału i przedostają się do próżni.



Rys. 2.4. a) Normalizacja intensywności widma *EDC* półprzewodnika ZnCoO: czarna krzywa – oryginalne widmo *EDC* otrzymane dla $h\nu = 66$ eV, szara – tło elektronów wtórnych, zielona – widmo *EDC* po odjęciu tła; b) określanie poziomu Fermiego z widm *EDC* metalu; praca wyjścia Φ jest określana przy założeniu energii wiązania równej 0 dla poziomu Fermiego, który mierzony jest dla metalu (tutaj dla kobaltu)

Kształt krzywej $I_p(h\nu, E)$ nie odpowiada więc bezpośrednio rozkładowi wzbudzonych elektronów, ale stanowi iloczyn prawdopodobieństwa przejścia $P(h\nu, \bar{E})$, funkcji transmisji $T(\bar{E})$ oraz funkcji ucieczki $D(\bar{E})$:

$$I_p(h\nu, \bar{E}) = P(h\nu, \bar{E}) \times T(\bar{E}) \times D(\bar{E}) \quad (2.6)$$

Funkcja transmisji $T(\bar{E})$ opisuje zmniejszanie się ilości wzbudzonych elektronów podczas ich dyfuzji w kryształach i związana jest ze średnią drogą swobodną elektronu [1–3].

Funkcja ucieczki $D(\bar{E})$ została wprowadzona w celu uwzględnienia trzeciego etapu fotoemisji na widma *EDC*. Funkcja ta ze wszystkich elektronów wzbudzonych wybiera te, których składowa pędu prostopadła do powierzchni jest wystarczająco duża, aby elektron pokonał powierzchniową barierę potencjału, czyli pokonał pracę wyjścia, i przedostał się do próżni [2–3]. Z powodu konieczności pokonania pracy wyjścia, energii wiązania elektronu nie można otrzymać bezpośrednio z różnicy pomiędzy energią promieniowania wzbudzającego a energią kinetyczną elektronów (2.2), a więc otrzymane widmo *EDC* wymaga też normalizacji w skali energii. Normalizację taką umożliwia określenie poziomu Fermiego, E_F , względem poziomu próżni (rys. 2.2). Poziom Fermiego w fotoemisji można łatwo wyznaczyć, mierząc krawędź pasma walencyjnego metalu lub próbki półprzewodnikowej pokrytej metalem, które są w kontakcie elektrycznym z mierzoną próbką (rys. 2.4b).

Pomijając niskoenergetyczne obcięcie stanów elektronowych o energiach mniejszych od bariery potencjału, funkcje $I_p(h\nu, \bar{E})$ są wolnozmiennie i jako

takie nie mają wpływu na pojawianie się struktur w widmie *EDC*. Mogą natomiast modulować intensywność pików widm fotoemisyjnych.

Tak więc w ramach modelu Spicera i Berglunda, struktury w widmach fotoemisyjnych *EDC* stanowią odbicie łącznej gęstości obsadzonych stanów elektronowych w atomach, molekułach i ciałach stałych. W przypadku spektroskopii atomowej fotoemisja pozwala na określanie położenia energetycznych elektronów w atomie. W molekułach i ciałach stałych *PES* stosuje się także do badania wiązań chemicznych. Z rozkładu energii i kątów, pod którymi emitowane są fotoelektrony z ciała stałego, można określić krzywe dyspersji elektronów $E(\vec{k})$ i uzyskać w ten sposób informację o strukturze pasmowej kryształu. Tego rodzaju eksperyment opisywany będzie w rozdziale czwartym.

Trzeba pamiętać, że model trójstopniowy, chociaż bardzo użyteczny i prosty, ma swoje ograniczenia. Nie uwzględnia on wpływu symetrii na kształt widma, anizotropowości właściwości elektronowych kryształu, zaniedbuje efekty wieloelektronowe oraz część efektów powierzchniowych. Te ostatnie są bardzo istotne, ponieważ fotoemisja jest bardzo czuła na stan powierzchni. Dzieje się tak ze względu na krótką drogę ucieczki wzbudzonych elektronów, która typowo jest rzędu kilku Å (rys. 2.5a). Z powodu niewielkiej drogi ucieczki w eksperymencie fotoemisyjnym obszar próbkowania ogranicza się do cienkiej warstwy przypowierzchniowej.

Z jednej strony powoduje to czasem trudności w rozróżnieniu pomiędzy powierzchniowymi a objętościowymi właściwościami kryształu. Z drugiej strony duża czułość powierzchniowa sprawia, że fotoemisja jest bardzo dobrą metodą do badania stanów powierzchniowych kryształu.

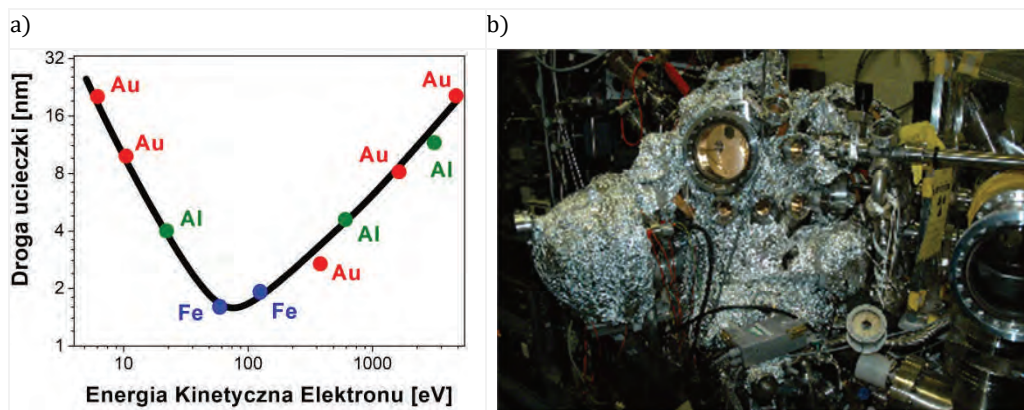
Dla elektronów o energiach kinetycznych z zakresu 10–1000 eV średnia droga swobodna (nazywana w fotoemisji drogą ucieczki) nie zależy praktycznie od rodzaju materiału, a jej minimum przypada na około 80–100 eV (rys. 2.5a). Dla energii wyższych niż 100 eV droga ucieczki znacznie się wydłuża, dlatego mierząc widma *EDC* dla różnych energii wzbudzenia, możemy zmieniać głębokość próbkowania. Eksperyment taki pomaga wyodrębnić wpływ powierzchni na strukturę widm fotoemisyjnych.

Czułość powierzchniowa wymaga czystości atomowej powierzchni badanego materiału. Można to zapewnić przez łupanie kryształu objętościowego w komorze fotoemisyjnej bezpośrednio przed pomiarem. W przypadku warstw czy nanostruktur stosuje się czyszczenie powierzchni za pomocą bombardowania jonami argonu (ang. *sputtering*).

Dodatkowo sam eksperyment fotoemisyjny musi być prowadzony w warunkach bardzo wysokiej próżni (ang. *Ultra High Vacuum*, UHV). Oznacza to, że ciśnienie w komorze pomiarowej powinno być rzędu 10^{-10} – 10^{-11} Torr, aby zapobiec adsorbowaniu atomów zanieczyszczeń. Zanieczyszczona powierzchnia stanowi obszar silnego rozpraszania elektronów, co powoduje zniekształcenia

powstające w fazie przechodzenia elektronów przez powierzchniową barierę potencjału.

Konieczność zachowania warunków *UHV* powoduje konieczność wygrzewania fotoemisyjnej komory pomiarowej po każdorazowym jej otwarciu. W czasie wygrzewania zabezpiecza się ją termicznie, jak pokazano to na rys. 2.5b.



Rys. 2.5. a) Droga ucieczki elektronu w zależności od jego energii kinetycznej; b) układ fotoemisyjny przygotowany do wygrzewania w celu usunięcia gazów resztkowych

Trójstopniowy model fotoemisji, jako model jednoelektronowy, zawiera dwa podstawowe uproszczenia. Nie uwzględnia on relaksacji kryształu po emisji elektronu oraz zaniedbuje oddziaływanie stanów końcowych odpowiadających różnym konfiguracjom elektronowym. Uwzględnienie tych procesów jest szczególnie istotne w przypadku fotoemisji z powłok o silnej korelacji elektronowej, jak powłoka $3d$ metali przejściowych, $4f$ metali ziem rzadkich czy $5f$ aktynowców. W takim przypadku stany końcowe mogą mieć różny całkowity spin, a przejścia o różnych konfiguracjach elektronowych oddziałują ze sobą, co prowadzi do pojawienia się w widmach fotoemisyjnych dodatkowych maksimów. W celu ścisłego opisu procesu fotoemisyjnego, który jest konieczny w przypadku silnie skorelowanych powłok elektronowych należy założyć, że stan końcowy elektronów, które nie biorą bezpośredniego udziału w procesie fotoemisyjnym, złożony jest z n stanów wzbudzonych z odpowiadającymi im energiami i funkcjami własnymi. Tak więc jednoelektronowy element macierzowy w równaniu (2.3) należy zastąpić sumą elementów macierzowych uwzględniających przejścia do różnych stanów końcowych [3].

Jeśli jednak korelacja elektronów w badanej powłoce jest niewielka, wówczas z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że dla elektronów nieulegających wzbudzeniu stany początkowe są identyczne z końcowymi. Usprawiedliwia to

użycie funkcji jednoelektronowych w równaniu (2.3) i stosowanie trójstopniowego opisu procesu fotoemisyjnego [4].

Wysoka korelacja elektronowa powłok $3d$, $4f$ czy $5f$ umożliwia obserwację efektu Fano, prowadzącego do znacznego wzmocnienia fotoemisji z tych powłok elektronowych. Tego rodzaju eksperyment fotoemisyjny, nazywany fotoemisją rezonansową (ang. *Resonant Photoemission*, RESPES), można przeprowadzić wyłącznie przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego.

2.4. Fotoemisja rezonansowa

W konwencjonalnym eksperymencie fotoemisyjnym energie fotonów wykorzystywanych do wzbudzenia zawierają się w przedziale promieniowania nadfioletowego (20–48 eV) albo promieniowania rentgenowskiego (1400–1700 eV). Fotoemisja rezonansowa jest techniką, która wymaga stosowania promieniowania elektromagnetycznego o strojonej energii, dlatego tego rodzaju eksperyment można przeprowadzić tylko z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Wykorzystuje ona znaczne zwiększenie wydajności fotoemisji, które następuje, kiedy energia promieniowania wzbudzającego zbliża się do przejścia pomiędzy jedną z powłok rdzeniowych a powłoką elektronową o dużej korelacji ($3d$, $4f$ lub $5f$). Fotoemisja rezonansowa, *RESPES*, występuje dla pewnego wąskiego zakresu energii fotonów wzbudzających. Efekt ten ma duże znaczenie dla określania położenia energetycznego tych powłok oraz ich oddziaływań w strukturze elektronowej kryształu.

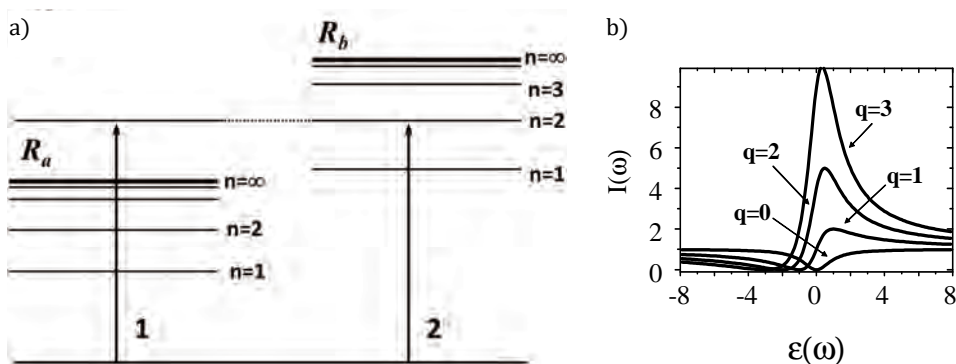
Fotoemisja rezonansowa bazuje na efekcie rezonansowym typu Fano [5], który obserwuje się w atomach wieloelektronowych. U podstaw rezonansu Fano leży efekt kwantowo-mechaniczny polegający na interferencji dwóch przejść elektronowych o tych samych stanach początkowych i końcowych, przy czym jeden ze stanów końcowych jest poziomem dyskretnym, a drugi stanem continuum. Mieszanie się konfiguracji należących do widma dyskretnego ze stanami widma ciągłego jest przyczyną zjawiska nazywanego autojonizacją [6]. Polega ono na tym, że stan związany, którego energia przekrywa się z continuum, jest niestabilny i przechodzi w ten ze stanów continuum, który odpowiada mu energią. Jednocześnie ten sam stan może być także osiągnięty przez bezpośrednią jonizację (rys. 2.6a).

Zgodnie z mechaniką kwantową przejścia elektronowe o takiej samej energii stanów początkowych i końcowych interferują ze sobą. Wynikiem tego rodzaju interferencji jest rezonans polegający na gwałtownej zmianie współczynnika absorpcji następującej zwykle w zakresie dziesiątych części eV. Zależność energetyczna intensywności fotoemisji $I(\omega)$ przybiera w tym przypadku formę

krzywej Fano:

$$I(\omega) = C \frac{(q + \varepsilon)}{1 + \varepsilon^2} \quad (2.7)$$

gdzie: C – stała, q – parametr asymetrii, ε – zredukowana energia fotonów, która wyraża się jako $\varepsilon = \frac{h\nu - h\nu_0}{\Gamma}$ (Γ – szerokość połówkowa). Przebieg krzywej Fano dla różnych wartości parametru asymetrii pokazano na rysunku 2.6b.



Rys. 2.6. a) Ilustracja procesów absorpcji optycznej zachodzących w atomach wieloelektronowych. Przejścia 1 i 2 mają te same energie stanów początkowych i końcowych. Układ może przechodzić ze stanu b do stanu a bez zmiany energii; b) krzywa Fano dla różnej wartości parametru asymetrii q

Krzywa Fano ma charakterystyczny asymetryczny kształt, w którym można wyróżnić maksimum rezonansu oraz minimum, zwane też antyrezonansem. Dla energii odpowiadającej minimum krzywej Fano przejścia do kontinuum stanów oraz do stanu dyskretnego wygaszają się wzajemnie, co oznacza, że nie obserwujemy wówczas żadnego przejścia z powłoki elektronowej odpowiadającej stanowi początkowemu obydwu tych przejść.

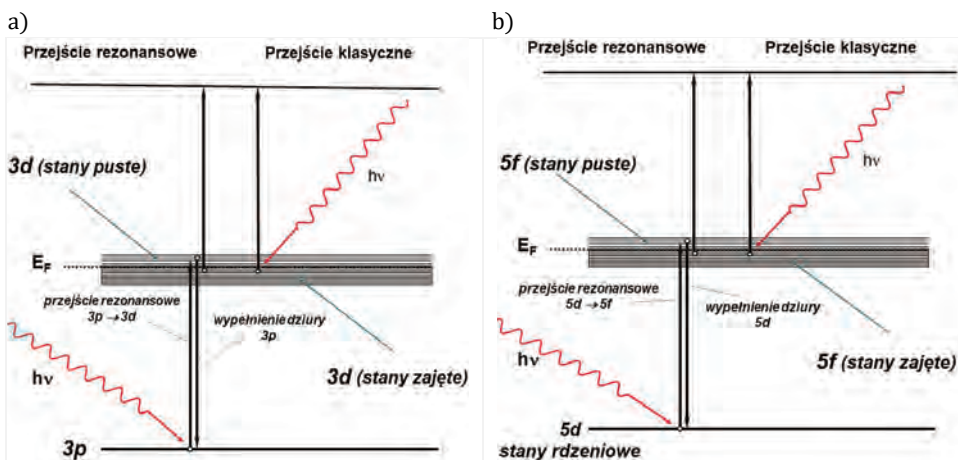
Zjawisko Fano można obserwować w fotoemisji, jeśli w kryształach istnieje dozwolone regułami wyboru przejście z pewnego poziomu rdzeniowego do częściowo wypełnionej powłoki elektronowej leżącej w pobliżu poziomu Fermiego. Jest to możliwe w przypadku metali przejściowych (np. Mn, Fe, Co), metali ziem rzadkich zwanych też lantanowcami (np. La, Sm, Dy, Gd), czy aktynowców (np. Ac, U, Pu), które mają częściowo wypełnione powłoki o dużej korelacji elektronowej (odpowiednio $3d$, $4f$ czy $5f$). Dopasowując energię wzbudzających fotonów do energii przejścia elektronowego $3p \rightarrow 3d$, $4d \rightarrow 4f$ czy $5d \rightarrow 5f$, uzyskujemy znaczne wzmocnienie wydajności fotoemisji z tych powłok ($3d$, $4f$, $5f$). W przypadku metali przejściowych (ang. *Transition Metals*, TM) przejścia elektronowe o tych samych stanach początkowych i końcowych moż-

na przedstawić jako:

$$TM3d^N \rightarrow TM3d^{N-1} + \tilde{e} \quad (2.8)$$

$$TM3p^63d^N \rightarrow TM3p^53d^{N+1} \rightarrow TM3p^63d^{N-1} + \tilde{e} \quad (2.9)$$

Przejście (2.8) jest klasycznym przejściem fotoemisyjnym. Przejście fotoemisyjne opisane równaniem (2.9) polega na przeniesieniu elektronu z powłoki p na powłokę d tego samego atomu, a następnie na zaniku Koster-Kröniga, w czasie którego wzbudzony elektron spada ponownie na powłokę p , a jego energia przekazywana jest innemu elektronowi z powłoki d , który zostaje wyemitowany na zewnątrz. Obydwa procesy przedstawiono schematycznie na rysunku 2.7.



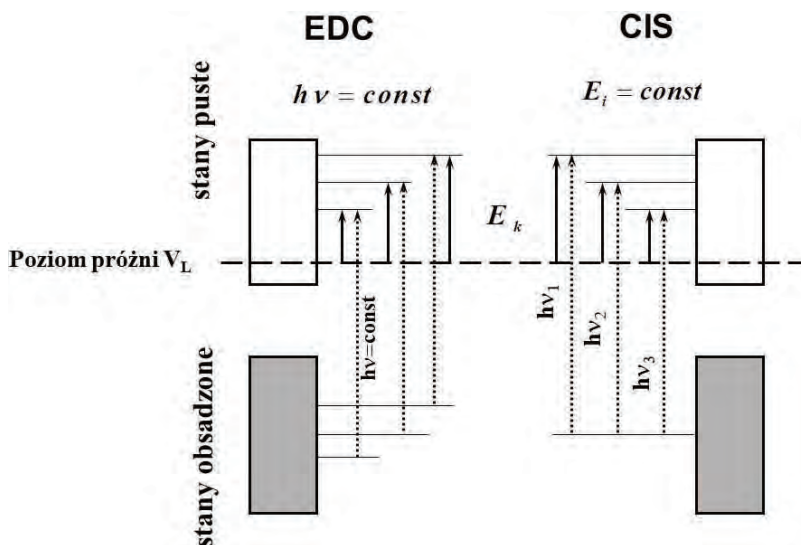
Rys. 2.7. a) Fotoemisja rezonansowa w metalach przejściowych; b) w pierwiastkach ziem rzadkich

Efekt Fano pozwala wyodrębnić wkład powłok $3d$, $4f$ czy $5f$ z całkowitej odpowiedzi fotoemisyjnej układu. Mierząc krzywą EDC dla energii fotonów odpowiadającej energii rezonansu (E_{rez}), otrzymujemy widmo, w którym wydajność fotoemisji z rezonującej powłoki elektronicznej ($3d$, $4f$ czy $5f$) jest znacznie zwiększona. Z kolei widmo EDC mierzone dla energii antyrezonansowej (E_{arez}) w idealnym przypadku nie zawiera wkładów z tej powłoki, ponieważ przejścia do stanu kontinuum oraz dyskretne wygaszają się wzajemnie.

Odejmując obydwie krzywe od siebie otrzymujemy krzywą różnicową $\Delta EDC = EDC_{rez} - EDC_{arez}$, której kształt, z dobrym przybliżeniem, jest odzwierciedleniem wkładu powłoki $3d$, $4f$ czy $5f$ do struktury elektronicznej pasma walencyjnego badanego kryształu.

Aby określić kształt fotoemisyjnej krzywej Fano oraz energie rezonansu i antyrezonansu, stosuje się specjalny mod eksperymentu fotoemisyjnego nazy-

wany „modem stałych stanów początkowych” (ang. *Constant Initial States*, CIS). W modzie *CIS* badamy intensywność fotoemisji z wybranego stanu początkowego o energii E_i w funkcji energii padającego promieniowania (rys. 2.8). W tym celu pomiary intensywności wykonuje się kolejno dla energii fotonów zmieniających się o pewną wartość $\Delta h\nu$, zmieniając za każdym razem poziom detekcji analizatora elektronów o taką samą wartość energii. W wyniku prowadzonego w ten sposób eksperymentu za każdym razem obserwujemy fotoemisję z tego samego stanu początkowego (rys. 2.8). Jeśli w materiale występuje efekt Fano, wówczas krzywe *CIS* będą miały kształt jak na rys. 2.6b.



Rys. 2.8. Schemat modów fotoemisyjnych *EDC* (ang. *Energy Distribution Curve*) oraz *CIS* (ang. *Constant Initial State*)

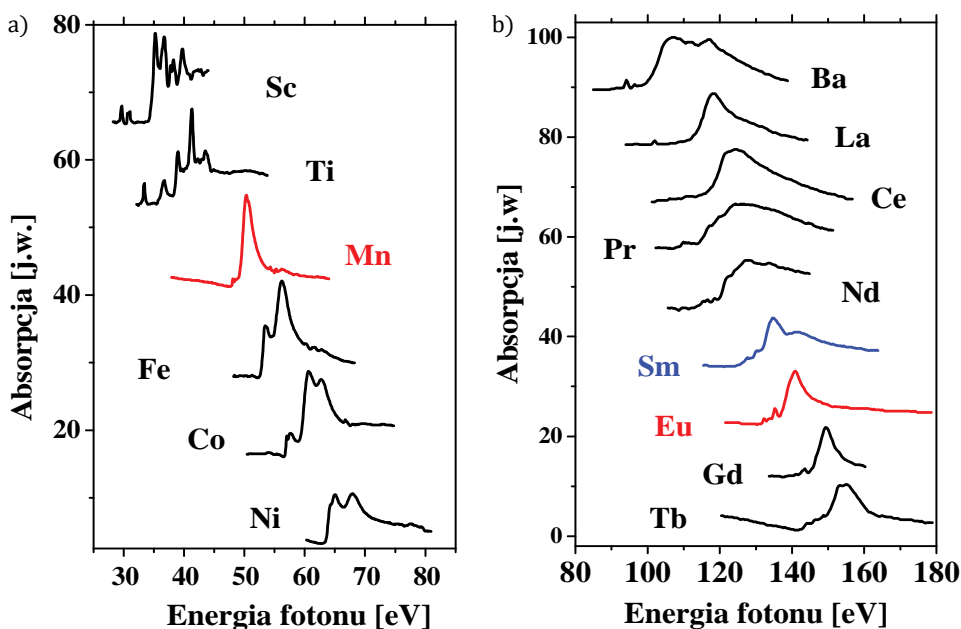
Pierwszy eksperyment fotoemisyjny, w którym wykorzystano efekt Fano, został przeprowadzony w 1977 r. na kryształku niklu [7]. Dał on początek technice badawczej nazywanej fotoemisją rezonansową, która jest obecnie stosowana do określania wkładów powłoki $3d$ metali przejściowych oraz $4f$ metali ziem rzadkich do struktury elektronowej pasma walencyjnego półprzewodników.

2.5. Przykłady eksperymentu fotoemisji rezonansowej

Kształt krzywej Fano przedstawionej na rysunku 2.6b pokazuje, że silnego rezonansu można oczekiwać tylko w pobliżu progu absorpcji wewnątrzatomowego przejścia elektronowego. Energie krawędzi absorpcji $3p \rightarrow 3d$ dla wybra-

nych metali przejściowych (ang. *Transition Metals*, TM) oraz $4d \rightarrow 4f$ metali ziem rzadkich (ang. *Rare Earth*, RE) przedstawione są odpowiednio na rys. 2.9a i 2.9b [8–9]. Jak można zauważyć, zmierzone krzywe absorpcji zawierają się w granicach energii $h\nu$ od 30 do 70 eV dla metali przejściowych oraz od 90 do 160 eV dla metali ziem rzadkich. Jest to obszar energii promieniowania nadfioletu próżniowego, którego ciągłym źródłem są synchrotrony.

Promieniowanie synchrotronowe po przejściu przez monochromatory próżniowe zaopatrzone w odpowiednie siatki dyfrakcyjne, pozwala na uzyskanie monochromatycznej wiązki promieniowania niezbędnej do prowadzenia badań fotoemisji rezonansowej w powyższych zakresach energetycznych.

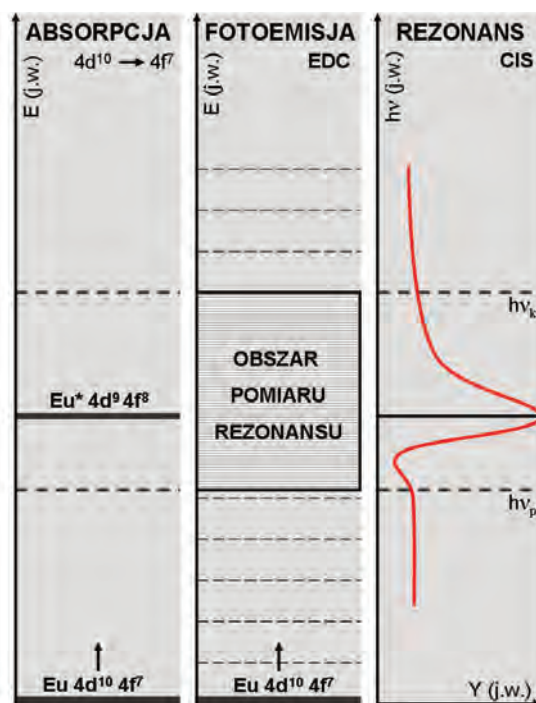


Rys. 2.9. a) Spektralne zależności krzywych absorpcji dla przejść $3p\text{-}3d$ wewnątrz atomów metali przejściowych oraz b) dla przejść $4d \rightarrow 4f$ wewnątrz atomów metali ziem rzadkich [8–9]. Na czerwono zaznaczono krzywe absorpcji atomów, które będą analizowane w dalszej części rozdziału

W przypadku fotoemisji, rezonans Fano przedstawiamy zwykle w postaci zestawu krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów EDC, zmierzonych dla wybranych energii promieniowania $h\nu$ z przedziału energii zawierającym krawędź absorpcji odpowiadającą badanemu pierwiastkowi przejściowemu (rys. 2.9a) lub pierwiastkowi ziem rzadkich (rys. 2.9b). Z pomiarów tych można także wyznaczyć krzywą rezonansu poprzez wykreślenie zmian intensywności sygnału fotoemisyjnego w zależności od energii fotonów $h\nu$ (rys. 2.10).

Krzywą rezonansu można także wyznaczyć bezpośrednio przez pomiar wydajności kwantowej fotoemisji z ustalonego (rezonansowego) stanu początkowego CIS. Do wykonania takiego pomiaru konieczna jest specjalna konfiguracja układu pomiarowego pozwalająca korelować energię detekcji analizatora z energią wzbudzających fotonów, tak aby zbierany sygnał pochodził od tego samego stanu początkowego (rys. 2.8b).

W dalszej części rozdziału przedstawione zostaną przykłady wyników fotoemisji rezonansowej otrzymane dla kryształu $\text{Ge}_{0,9}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $(\text{Eu}, \text{Gd})\text{Te}$ oraz układów Mn/ZnO i Sm/GaN , w których atomy Mn czy Sm zostały osadzone, odpowiednio, na powierzchni półprzewodników ZnO i GaN.



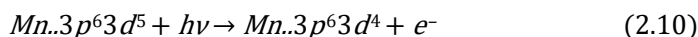
Rys. 2.10. Ilustracja powstawania rezonansu Fano (kolumna 3) jako wyniku nakładania się zwykłej fotoemisji (kolumna 2) ze zjawiskiem absorpcji (kolumna 1). Efekt występuje wyłącznie w zakresie energii promieniowania $h\nu$ w pobliżu krawędzi absorpcji $\text{Eu}4d \rightarrow \text{Eu}4f$

Kryształ objętościowy $\text{Ge}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$

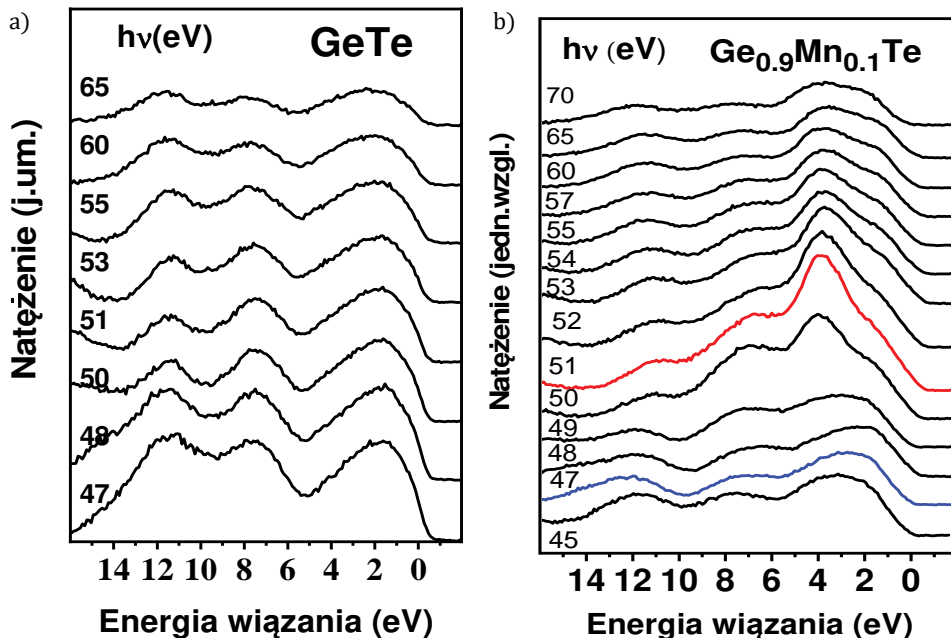
Na rysunku 2.11 przedstawiono zestawy krzywych *EDC* odpowiadających zakresowi energetycznemu pasma walencyjnego kryształu GeTe (rys. 2.11a) oraz $\text{Ge}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ (rys. 2.11b) [10]. Widma *EDC* zbierane były dla energii fotonów od

47 do 65 eV, po czym każde z nich zostało tak przesunięte w skali energii zgodnie z równaniem (2.2), aby przedstawić je w skali energii wiązania. Zestaw krzywych *EDC* dla czystego kryształu GeTe pokazuje identyczność struktury pasma walencyjnego dla energii fotonów od 47 do 65 eV (rys. 2.11a). Próbką $\text{Ge}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ zawiera 10% kationów Mn, stąd możemy oczekiwać rezonansu Fano dla energii fotonów odpowiadającej krawędzi absorpcji tego pierwiastka ($h\nu \sim 50\text{eV}$ zgodnie z rys. 2.9a).

Dodanie atomu manganu do kryształu GeTe powoduje, że na krzywej rozkładu energetycznego zmierzonego dla dowolnej energii $h\nu$, znajdującej się poza obszarem rezonansu, pojawia się pewien dodatkowy wkład elektronów *Mn3d* emitowanych w wyniku klasycznej fotoemisji zgodnie z równaniem:

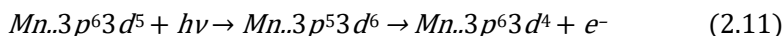


Ten dodatkowy wkład elektronów *Mn3d* poza obszarem rezonansu prowadzi jedynie do niewielkiej modyfikacji widm *EDC*, jak jest to widoczne na widmach odpowiadających energiom 45–48 eV oraz 55–65 eV (rys. 2.11b). Znaczące zmiany rozkładu energetycznego pojawiają się w obszarze rezonansu, to znaczy wówczas, gdy energia fotonów jest bliska krawędzi absorpcji



Rys. 2.11. a) Widma *EDC* w zakresie pasma walencyjnego kryształu GeTe; b) $\text{Ge}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Te}$ zebrane dla energii $h\nu$ od 47 do 65 eV. Na rysunku b) dla energii $h\nu = 51$ eV (czerwona krzywa) widoczny jest rezonans typu Fano dla przejścia $\text{Mn}3p \rightarrow 3d$

$Mn3p \rightarrow Mn3d$. Wówczas oprócz typowego zjawiska fotoemisji opisywanego równaniem (2.10) zachodzi także wewnętrzne wzbudzenie w jonie manganu polegające na przejściu elektronu z powłoki p na powłokę d , które następnie relaksuje z jednoczesną emisją elektronu do próżni, co można opisać równaniem:



Ponieważ obydwa procesy, opisywane równaniami (2.10) oraz (2.11), mają te same stany początkowe i końcowe, dlatego będą one ze sobą interferować, dając w wyniku rezonans typu Fano.

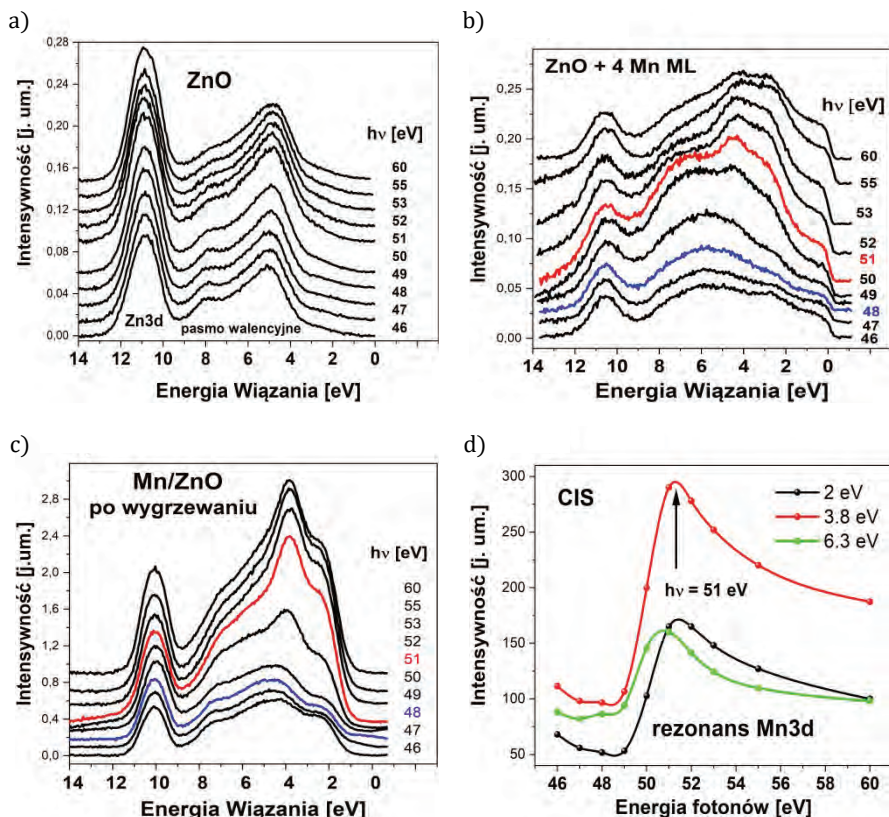
Dla energii fotonów $h\nu = 51$ eV przy energii wiązania ok. 4 eV pojawia się maksimum wskazujące na wkład powłoki $Mn3d$ do krzywej rozkładu energetycznego (rys. 2.11b). Z kolei dla widma EDC otrzymanego dla $h\nu = 47$ eV nie obserwujemy wkładu powłoki $Mn3d$ do widm EDC , stąd energia ta nazywana jest antyrezonansową.

Atomy Mn na powierzchni kryształu ZnO

Fotoemisja rezonansowa pozwala dokładnie wyznaczyć zakresy energii wiązania, gdzie badane pierwiastki metali przejściowych czy ziem rzadkich dają swój wkład. W przedstawionym poniżej eksperymencie atomy manganu naporowywano w warunkach bardzo wysokiej próżni na atomowo czystą powierzchnię monokrystalicznego tlenku cynku [11]. Liczba monowarstw (ang. *monolayer*; ML) Mn była wyskalowana w układzie epitaksji z wiązek molekularnych (ang. *Molecular Beam Epitaxy*, MBE) połączonym z układem fotoemisyjnym. Po osadzeniu 4 ML manganu cały układ wygrzano w temperaturze 500°C w celu doprowadzenia do dyfuzji Mn do wnętrza kryształu. Na rysunku 2.12 pokazano widma EDC zebrane dla energii fotonów od 46 do 60 eV w zakresie pasma walencyjnego oraz poziomu rdzeniowego $Zn3d$. Zakres energii fotonów dobrano tak, aby zawierał przedział energii odpowiadający przejściu absorpcyjnemu $Mn3p \rightarrow Mn3d$ (rys. 2.9a). Wszystkie widma po odjęciu tła zostały przesunięte do energii Fermiego, a ich intensywność znormalizowano do prądu fotonów.

Kształt widm EDC zmierzonych dla czystego kryształu ZnO (rys. 11a) jest bardzo zbliżony w całym badanym zakresie energii fotonów. Osadzenie czterech monowarstw manganu bardzo zmienia kształt widm (rys. 2.12b), przy czym zmiana ta jest najbardziej widoczna dla widm EDC zmierzonych dla energii 51 eV. Jednocześnie widoczny jest wzrost intensywności widm przy energiach wiązania 0–2 eV oraz metaliczna krawędź na poziomie Fermiego. Ta ostatnia cecha oznacza, że przynajmniej część manganu pozostała na powierzchni kryształu, tworząc metaliczną warstwę. Wskazuje na to również znaczne zmniejszenie in-

tensywności oraz rozmycie kształtu piku $Zn3d$, które spowodowane jest przykryciem powierzchni warstwą metalicznego manganu. Tak więc widma EDC na rysunku 2.12b można interpretować jako złożenie widm kryształu ZnO oraz widm cienkiej warstwy metalicznego manganu.



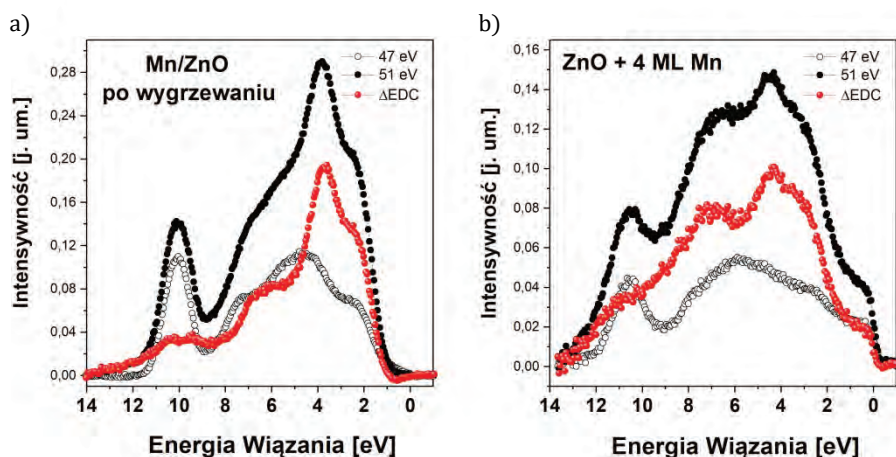
Rys. 2.12. (a–c) Widma EDC zebrane w tym samym zakresie energii wiązania i dla tego samego zakresu energii fotonów ($h\nu = 46 \div 60 \text{ eV}$) dla trzech układów: czystego kryształu ZnO a), tego samego kryształu z osadzonymi 4 monowarstwami Mn b) oraz po wygrzewaniu układu Mn/ZnO w temperaturze 500°C ; c) d) widma CIS wygrzewanego kryształu Mn/ZnO zmierzone dla trzech stanów początkowych (2, 3,8 oraz 6,3 eV poniżej poziomu Fermiego). Zero na wszystkich widmach EDC (a–c) odpowiada energii poziomu Fermiego

Po procesie wygrzewania w temperaturze 500°C kształt widm EDC ulega dalszej modyfikacji (rys. 2.12c). Znika krawędź na poziomie Fermiego, co oznacza, że na powierzchni próbki nie ma już metalu. Jednocześnie pik odpowiadający poziomowi rdzeniowemu $Zn3d$ wyostriża się, a jego kształt jest bardzo zbliżony do tego obserwowanego dla czystego kryształu ZnO . Należy jednak

zwrócić uwagę, że dla wygrzanego układu Mn/ZnO energia wiązania poziomu $Zn3d$ jest mniejsza o około 1 eV niż w kryształzie ZnO. Wszystkie te cechy wskazują, że wygrzewanie doprowadziło do dyfuzji obecnego na powierzchni manganu do przypowierzchniowej warstwy kryształu ZnO, a więc w cienkiej warstwie przypowierzchniowej został utworzony związek potrójny $Zn_{1-x}Mn_xO$.

Rezonans Fano dla powłoki 3d manganu wchodzącego w skład tego związku potrójnego opisywany jest równaniami (2.10) oraz (2.11). Kształt krzywych rezonansowych odtwarzany jest przez widma doświadczalne widma CIS pokazane na rysunku 2.12d. Jak widać, maksimum rezonansu obserwowane jest dla energii fotonów 51 eV, natomiast wygaszenie rezonansu dla energii fotonów 48 eV (antyrezonans). Przez odjęcie od widma EDC zmierzonego w maksimum rezonansu Fano (EDC_{rez}) widma zmierzonego w minimum rezonansowym (EDC_{arez}) otrzymujemy widmo różnicowe ΔEDC , które obrazuje wkład powłoki $Mn3d$ do struktury elektronowej pasma walencyjnego związku trójskładnikowego $Zn_{1-x}Mn_xO$ (rys. 2.12). Otrzymane w ten sposób widmo ΔEDC można interpretować jako doświadczalnie otrzymaną parcjalaną gęstość stanów $Mn3d$ (ang. *partial density of states*). Należy jednak przy tym pamiętać, że widmo ΔEDC będzie także zawierać struktury satelitarne, które nie mają odzwierciedlenia w gęstości stanów $Mn3d$, lecz są wynikiem wysokiej korelacji tej powłoki elektronowej [12–13]. Obliczenia teoretyczne pokazują, że w przypadku powłoki 3d manganu struktura satelitarna pojawia się przy energiach wiązania 6–9 eV [14–15].

Na rysunku 2.13 pokazano widma ΔEDC dla wygrzanego kryształu $Zn_{1-x}Mn_xO$ (rys. 2.13a) oraz dla układu Mn/ZnO przed wygrzewaniem (rys. 2.13b). W obydwu



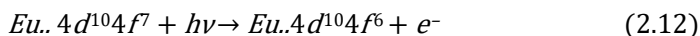
Rys. 2.13. Widma różnicowe ΔEDC ($EDC_{rez} - EDC_{arez}$) pokazujące wkład powłoki $Mn3d$ do struktury elektronowej kryształu trójskładnikowego $Zn_{1-x}Mn_xO$

przypadkach w widmie różnicowym można wyróżnić trzy składowe: główną strukturę przy 3,8–4,3 eV, część walencyjną usytuowaną około 2 eV poniżej poziomu Fermiego (E_F) oraz strukturę satelitarną obserwowaną pomiędzy 6 a 8 eV poniżej E_F . Obliczenia teoretyczne pokazują, że stosunek intensywności struktury satelitarnej do struktury głównej widma ΔEDC jest odwrotnie proporcjonalny do parametru hybrydyzacji V_{pd} [12]. Jak można obliczyć z rys. 2.13, stosunek I_{sat}/I_{main} dla układu Mn/ZnO wynosi 0,89, natomiast spada do wartości 0,43 po wygrzewaniu. Oznacza to, że w wyniku wygrzewania w przypowierzchniowej warstwie kryształu powstał związek potrójny ZnMnO, w wyniku czego elektrony $Mn3d$ zostały zhybrydyzowane w pasmem walencyjnym półprzewodnika ZnO. Porównanie z wcześniej publikowanymi wynikami dla innych półprzewodników II–VI domieszkowanych Mn i opartych na cynku pokazuje, że w przypadku ZnMnO hybrydyzacja ta jest silniejsza niż dla ZnMnTe, ZnMnSe czy ZnMnS [11–12].

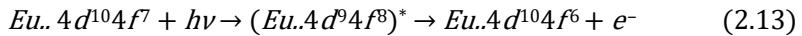
Stany elektronowe europu w kryształach EuGdTe

Przedstawione poniżej wyniki fotoemisji rezonansowej dla warstwy epitaksjalnej związku potrójnego (Eu,Gd)Te pokazują, że w pewnych przypadkach metoda ta umożliwia nie tylko zbadanie wkładu elektronów $RE4f$ do struktury elektronowej, ale także określenie stanu ładunkowego pierwiastka ziemi rzadkiej.

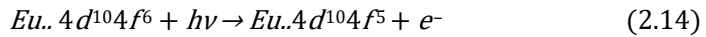
Próbkę (Eu,Gd)Te otrzymano przez wzrost metodą epitaksji molekularnej (ang. *Molecular beam Epitaxy*, MBE) w Instytucie Fizyki PAN [16–23]. Kryształ EuTe jest izolatorem o bardzo małym przewodnictwie, co powoduje, że przy fotoemisji elektronów z tej próbki następuje dodatnie ładowanie się próbki, co zmienia jej potencjał elektryczny i prowadzi do przesunięcia rozkładu energetycznego fotoemitowanych elektronów o wartość zmian tego potencjału. Aby uniknąć tego efektu, podczas procesu wzrostu próbki, wprowadzono do niej domieszkę atomów Gd. Liczba tych atomów była pomijalnie mała, biorąc pod uwagę czułość badań fotoemisyjnych. Po oczyszczeniu powierzchni próbki przez bombardowanie jonami Ar, a następnie wygrzewanie, wykonano *in situ* (bez zapowietrzania układu po oczyszczeniu powierzchni) serię pomiarów krzywych rozkładu energetycznego fotoemitowanych elektronów dla energii promieniowania od 130 do 160 eV. Energie rezonansowych przejść wewnątrzatomowych $Eu4d \rightarrow Eu4f$ zarówno w jonie Eu^{2+} , jak i w jonie Eu^{3+} , zawierają się w tym zakresie energetycznym (rys. 2.9b). Zjawisko fotoemisji klasycznej oraz rezonansowej należy w tym przypadku zapisać oddzielnie dla jonów Eu^{2+} oraz dla jonów Eu^{3+} . W przypadku jonów Eu^{2+} proces emisji klasycznej można wyrazić jako:



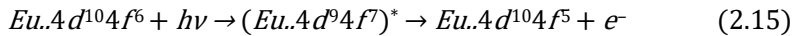
Natomiast emisja rezonansowa wewnątrz jonu Eu^{2+} opisywana jest równaniem:



Odpowiednie równania dla jonu Eu^{3+} można zapisać jako:



oraz:

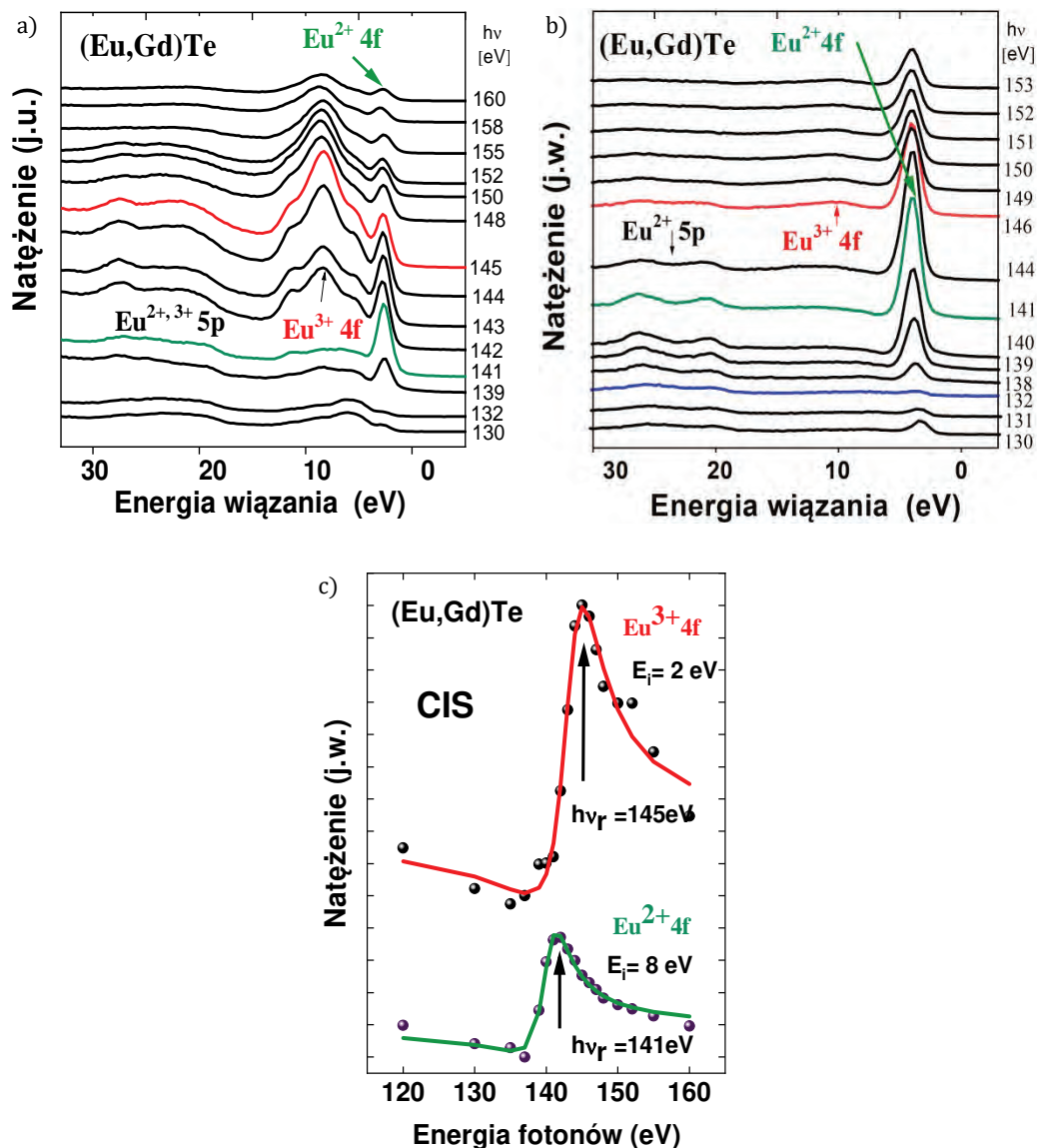


Serię widm *EDC* dla energii fotonów z zakresu rezonansu przedstawiono na rysunku 2.14a. Widoczna jest na nim silna zmiana widm fotoemisyjnych przy zmianie energii fotonów. Możemy przy tym wyróżnić dwie serie maksimów rosnących do największej wartości (rezonansowej) i następnie opadających przy dalszym wzroście energii $h\nu$.

Jedna seria maksimów (widoczna dla energii wiązania ok. 2 eV) odpowiada przejściu rezonansowemu $4d \rightarrow 4f$ zachodzącemu w jonie Eu^{2+} . Wraz ze wzrostem energii $h\nu$ maksima te osiągają największą wartość dla energii rezonansowej ($h\nu = 141$ eV, zielona krzywa), a następnie ich wartość wolno maleje i wysokość maksimum zbliża się do wartości osiąganey przed rezonansem przy $h\nu = 130$ eV. W obszarze energii od 130 eV do 138 eV (patrz rys. 14a), dla energii 132 eV występuje minimum odpowiadające efektowi antyrezonansu.

Dla zakresu energii $h\nu$ pomiędzy 142 a 154 eV występuje druga seria maksimów, które obserwujemy przy energiach wiązania od 5 do 11 eV. Seria tych maksimów odpowiada przejściu rezonansowemu zachodzącemu w jonie Eu^{3+} . Zachowanie się tych maksimów także przebiega zgodnie z krzywą rezonansu Fano, ale energia rezonansowa dla tego przypadku odpowiada energii $h\nu = 146$ eV (czerwona krzywa). Przebieg zależności wysokości maksimów krzywych w funkcji energii $h\nu$ (widma CIS) wykreślono na rysunku 14c. Widma CIS pokazują obecność dwóch rezonansów Fano z energiami rezonansowymi $h\nu = 141$ eV oraz $h\nu = 146$ eV. Obydwa powyższe rezonanse dotyczą krawędzi absorpcji $4d \rightarrow 4f$ w jonie europu, ale pierwszy z nich zachodzi w jonie Eu^{2+} , a drugi w jonie Eu^{3+} . W obydwu przypadkach obserwujemy charakterystyczny antysymetryczny kształt zaniku rezonansowego maksimum ze wzrostem energii $h\nu$. Wyniki te pokazują, że po trawieniu jonowym na powierzchni próbki (Eu,Gd)Te występują zarówno jony Eu^{2+} jak i jony Eu^{3+} .

Z poprzednio prowadzonych badań wiadomo, że kryształ EuTe o dobrej strukturze krystalicznej i stechiometrii nie powinien posiadać tak dużej ilości jonów Eu^{3+} . Występowanie stanu Eu^{3+} świadczy o istnieniu defektów w badanym obszarze przypowierzchniowym kryształu.



Rys. 2.14. Zestaw widm EDC emitowanych z obszaru przypowierzchniowego próbki (Eu,Gd)Te przy wzbudzeniu fotonami o energii od 130 do 160 eV [20–23]. W badanym obszarze próbki występują zarówno jony Eu^{2+} jak i jony Eu^{3+} . Zestaw widm odpowiada rezonansowi Fano przejścia $4d \rightarrow 4f$ dla jonu Eu^{2+} , obserwujemy wówczas rezonans Fano przy krawędzi pasma walencyjnego, tj. w zakresie energii wiązania od 0 do 2eV (rys. 2.14a). Dla wyższych energii $h\nu$ (143–148 eV) obserwujemy rezonans Fano przejścia $4d \rightarrow 4f$ dla jonu Eu^{3+} i rezonans przy energii wiązania między 7 i 11eV (rys. 2.14b). Rysunek 2.14b przedstawia wyniki dla tej samej próbki, ale po jej wygrzaniu w temperaturze 300°C przez 40 godzin. Wygrzewanie prowadzi do krystalicznej rekonstrukcji powierzchni, w wyniku której jony Eu^{3+} zmieniają walencyjność i wbudowują się do kryształu jako jony Eu^{2+}

Aby usunąć występujące defekty, badaną próbkę wygrzano w temperaturze 300°C przez 40 godzin, a następnie ponownie zmierzono. Wyniki pomiaru przedstawia rysunek 14b. Widoczna na rysunku jest seria krzywych odpowiadająca przejściu rezonansowemu $4d \rightarrow 4f$ zachodzącemu na jonie Eu^{2+} , podczas gdy nastąpił prawie całkowity zanik serii maksimów odpowiadających przejściom $4d \rightarrow 4f$ dla jonu Eu^{3+} . Wynik ten pokazuje, że na skutek wygrzewania zmniejszyła się liczba jonów Eu^{3+} na korzyść jonów Eu^{2+} , co uwidacznia się jako zmniejszenie wysokości maksimów odpowiadających rezonansowi zachodzącemu na jonie Eu^{3+} i wzrostowi tej wysokości dla jonu Eu^{2+} . Można więc wnioskować, że wygrzewanie w temperaturze 300°C prowadzi do wbudowania się europu do struktury krystalicznej badanej warstwy, a w konsekwencji do zmiany walencyjności jonów Eu^{3+} na Eu^{2+} .

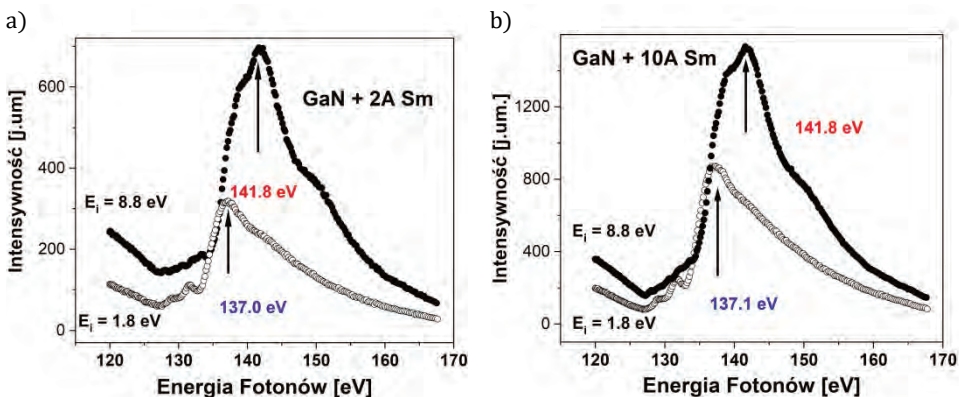
Rezonansowy pomiar fotoemisyjny pozwolił na obserwację kontrolowanego procesu zmiany walencyjności jonu europu z Eu^{3+} na jon Eu^{2+} . Pozwolił on także na określenie temperatury, w której ta zmiana zachodzi. Możliwość śledzenia zmian walencyjności w materiałach, a szczególnie w związkach organicznych, może mieć bardzo duże znaczenie praktyczne.

Wpływ stanów Sm na strukturę elektronową półprzewodnika GaN

Samar (Sm) należy do pierwiastków ziem rzadkich (zwanych też lantanowcami), które mogą występować w dwóch stanach walencyjnych: 2+ oraz 3+. Właściwości luminescencyjne samaru w każdym z tych stanów różnią się znacznie, co może być istotne dla ewentualnych zastosowań. Jony Sm^{3+} dają bogate widmo luminescencyjne w obszarze widzialnym, które nie jest obserwowane dla jonów Sm^{2+} . Jednocześnie obydwa stany walencyjne Sm^{2+} oraz Sm^{3+} są bardzo bliskie energetycznie, więc niewielkie zmiany w otoczeniu chemicznym mogą prowadzić do zmiany walencyjności i, w konsekwencji, zmieniać widmo luminescencyjne tego pierwiastka.

W przykładzie przedstawionym poniżej [22–26] atomy samaru naparowano na powierzchnię kryształu azotku galu, GaN. Naparowanie odbywało się w warunkach bardzo wysokiej próżni (UHV) bezpośrednio przed eksperymentem fotoemisyjnym. Przed przeprowadzeniem doświadczenia zorientowane krystalograficznie powierzchnie kryształu GaN (0001) (polarna strona azotowa) polerowano mechanicznie i oczyszczano chemicznie w warunkach UHV przez trawienie jonami argonu i wygrzewanie, a następnie mierzono *in situ* fotoemisyjne widma rozkładu energetycznego emitowanych fotoelektronów.

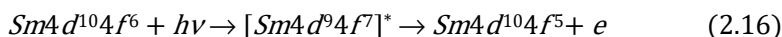
Próg absorpcyjny $\text{Sm}4d \rightarrow \text{Sm}4f$ występuje w okolicy 140 eV (rys. 2.9b). Pomiar intensywności fotoemisji w zależności od energii fotonów (widma CIS, rys. 2.15) pokazuje silny rezonans typu Fano już po naparowaniu na po-



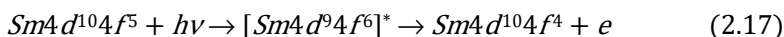
Rys. 2.15. Widma CIS dla układu Sm/ZnO zebrane po naporowaniu a) 2 Å samaru; b) 10 Å samaru na powierzchnię tlenku cynku

wierchnię 2 Å samaru. Energia rezonansowa jest jednak różna dla różnych stanów początkowych. W zakresie bliskim poziomowi Fermiego ($E_i = 1,8$ eV) obserwujemy rezonans przy 137 eV, natomiast dla wyższych energii wiązania ($E_i = 8,8$ eV) energia rezonansu wynosi 141,8 eV. Efekt ten związany jest z występowaniem w procesie fotoemisyjnym dwóch rezonansów typu Fano, które odpowiadają wewnątrzatomowym przejściom $4d \rightarrow 4f$ w obydwu jonach samaru (Sm^{2+} oraz Sm^{3+}). Występowanie dwóch rezonansów typu Fano spowodowane jest różnicą energii wiązania poziomów elektronowych $Sm4d$ w jonach Sm o różnym stopniu utlenienia. Efekt taki nazywany jest przesunięciem chemicznym (ang. *chemical shift*). Z powodu przesunięcia chemicznego mamy do czynienia z dwoma krawędziami absorpcji $4d \rightarrow 4f$, a w konsekwencji z dwoma rezonansami typu Fano odległymi energetycznie o kilka eV.

Dla dwuwartościowych jonów samaru Sm^{2+} (konfiguracja początkowa $4d^{10}4f^6$) proces fotoemisji rezonansowej można opisać następująco:

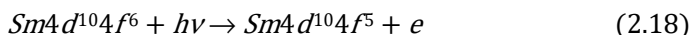


Natomiast dla jonów Sm^{3+} o konfiguracji elektronowej $4d^{10}4f^5$ proces ten może być wyrażony równaniem:

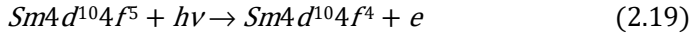


Przy czym notacja $[]^*$ oznacza stan wzbudzony atomu samaru.

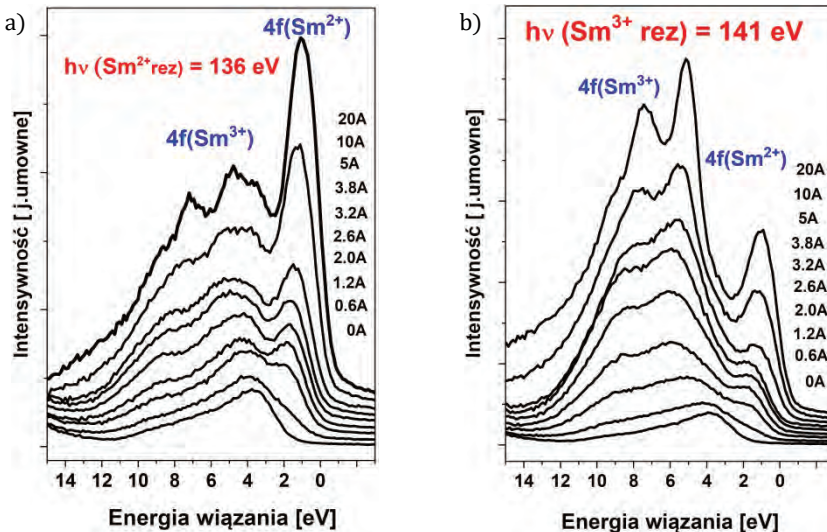
Każdemu z powyższych procesów towarzyszy klasyczny proces fotoemisji zachodzący zgodnie z poniższymi równaniami:



oraz:



Rysunek 2.16 przedstawia widma *EDC* zmierzone w zakresie energii wiązania odpowiadającej pasmu walencyjnemu kryształu GaN po kolejnych naparowaniach samaru (od 0 do 20 Å), przy czym krzywe fotoemisyjne na rysunku 2.16a zostały zmierzone przy wzbudzeniu promieniowaniem $h\nu = 136$ eV, natomiast te na rysunku 2.16b zostały zmierzone dla energii fotonów $h\nu = 141$ eV. Jak łatwo zauważyć, zmiana energii fotonów wzbudzających o niewielką wartość (5 eV) skutkuje bardzo znacznymi zmianami widm fotoemisyjnych. Mierząc krzywe rozkładu energetycznego dla $h\nu = 136$ eV, uzyskujemy wzmocnienie sygnału fotoemisyjnego w tym zakresie energii wiązania pasma walencyjnego, gdzie dają wkład elektrony 4f należące do jonów Sm^{2+} (rys. 2.16a), natomiast dla energii fotonów 141 eV uzyskujemy wzmocnienie sygnału od elektronów 4f należących do jonów Sm^{3+} (rys. 2.16b). Jak wynika z porównania rysunków 2.16a oraz 2.16b, krzywe rozkładu energetycznego odpowiadające obydwu wymienionym rezonansom są bardzo różne. Dla jonów Sm^{2+} obserwujemy wzmocnienie fotoemisji w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego (energie wiązania 1–2 eV), natomiast dla jonów Sm^{3+} przy energiach 6–9 eV poniżej. Dzięki temu efektowi możemy łatwo śledzić zmianę walencyjności samaru po kolejnych stadiach osadzania go na powierzchni GaN oraz następującą po wygrzewaniu.



Rys. 2.16. Zestaw widm *EDC* dla kryształu GaN po kolejnych kontrolowanych naparowaniach warstwy atomów Sm aż do grubości 20 Å [29, 30]: a) dla energii $h\nu = 136$ eV odpowiadającej energii przejścia $\text{Sm}^{2+} 4d \rightarrow 4f$; b) dla energii $h\nu = 141$ eV odpowiadającej energii przejścia $\text{Sm}^{3+} 4d \rightarrow 4f$

Prowadząc eksperyment fotoemisji rezonansowej, możemy postawić pytanie, czy podłoże, na które osadzamy atomy, wpływa na walencyjność osadzonego atomu? Jeżeli tak, to na jak grubą warstwę osadzonych atomów?

Widma fotoemisyjne pokazują, że w pierwszych stadiach osadzania atomów Sm następuje jednoczesny wzrost zarówno liczby jonów samaru o walencyjności Sm^{2+} , jak i o walencyjności Sm^{3+} , ale wyraźna jest przewaga jonów Sm^{3+} nad liczbą jonów o walencyjności $2+$ [24–26]. Zakłada się, że osadzone na powierzchnię azotową GaN [0001] atomy Sm w większości przypadków zajmują pozycję węzłową na powierzchni kryształu, zastępując trójwartościowy atom Ga i otoczone atomami azotu tworzą trójwartościowy jon Sm^{3+} . Ze wzrostem grubości warstwy osadzonej wzrasta zarówno ilość jonów Sm^{3+} jak i jonów Sm^{2+} .

Do ciekawych wniosków prowadzi porównanie z podobnym eksperymentem, ale dotyczącym osadzania atomów Sm na powierzchni kryształu CdTe o orientacji (100), który w odróżnieniu od GaN zawiera jony dwuwartościowe. W tym drugim przypadku, w pierwszych stadiach osadzania atomów Sm wyraźna jest przewaga jonów o walencyjności $2+$ nad liczbą jonów o walencyjności $3+$ [26]. Jak więc widać, podłoże ma duży wpływ na walencyjność jonów metali ziem rzadkich osadzanych na jego powierzchni.

Warto wspomnieć, że wygrzewanie układu Sm/GaN w temperaturze 500°C prowadzi do całkowitego przejścia samaru do stanu ładunkowego $3+$. Wynik ten pokazuje, że samar w matrycy GaN może występować w stanie mieszanej walencyjności, ale można także indukować jego całkowite przechodzenie do stanu $3+$. Taki rezultat z jednej strony wskazuje, że otrzymanie związku $\text{Ga}_{1-x}\text{Sm}_x\text{N}$ z trójwartościowym samarem, który daje bogate i intensywne widmo luminescencyjne, można otrzymać w bardzo prosty sposób poprzez osadzanie samaru na powierzchni GaN, a następnie wygrzewanie. Z drugiej strony wynik taki daje nadzieję na zastosowanie materiału $\text{Ga}_{1-x}\text{Sm}_x\text{N}$ jako elementu pamięci optycznych, ponieważ wcześniejsze badania pokazały, że przejście Sm ze stanu $3+$ do stanu $2+$ można indukować poprzez naświetlanie światłem laserowym o długości fali 800 nm.

Podsumowując, badania fotoemisji rezonansowej stwarzają unikatową możliwość określania wkładów silnie zlokalizowanych powłok atomowych $3d$ metali przejściowych, $4f$ metali ziem rzadkich oraz $5d$ aktywności do struktury elektronowej materiału. Wymagają one zastosowania ciągłego, przestrajalnego źródła promieniowania, dlatego muszą być one prowadzone w ośrodkach promieniowania synchrotronowego.

2.6. Inne przykłady zastosowania zmiennej energii fotonów

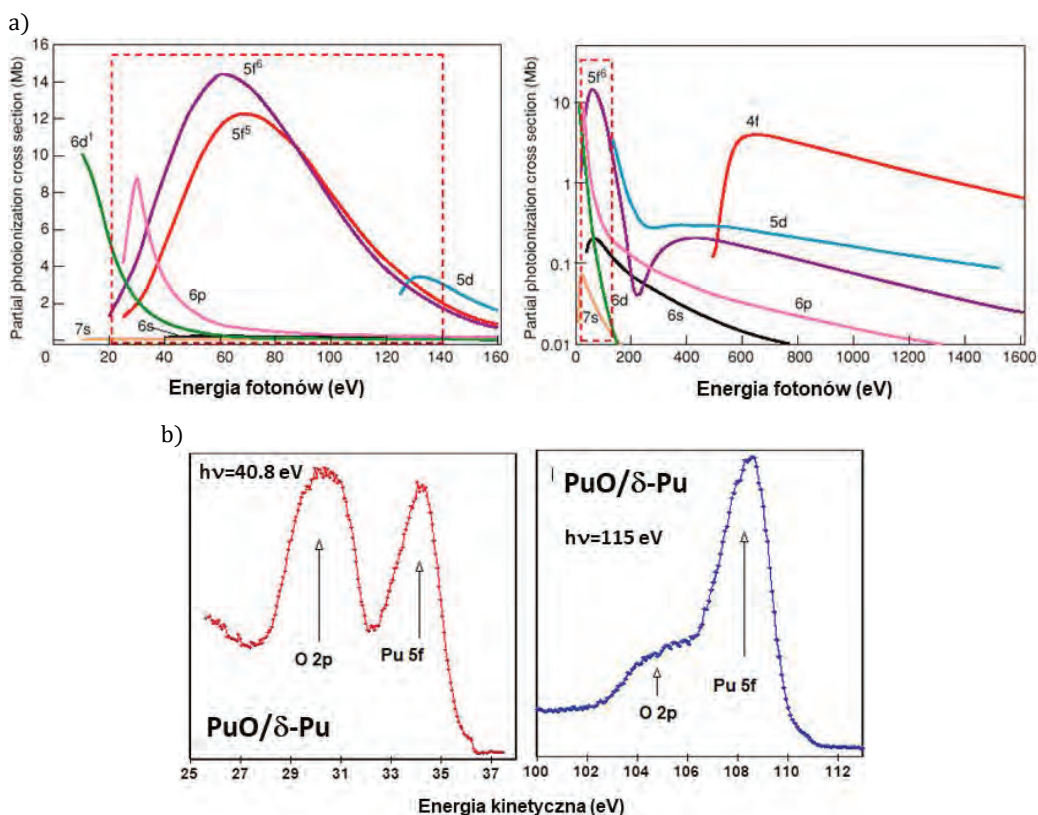
Interpretując synchrotronowe wyniki fotoemisyjne, należy pamiętać o tym, że stosunek wzajemnej intensywności pików pochodzących od różnych powłok elektronowych zależy od zastosowanej energii fotonów. Przyczyną tego jest

różna dla różnych powłok elektronowych zależność energetyczna **przekrojów czynnych na fotojonizację** [27].

Na rysunku 2.17a pokazano przekroje czynne na fotojonizację dla atomu plutonu. Jak widać, dla powłoki $5f$ przekrój ten zmienia się kilkakrotnie w zakresie energii fotonów od 40 do 100 eV.

Z tego powodu widma EDC zebrane dla obszaru pasma walencyjnego przy energii fotonów $h\nu = 40,8$ eV oraz 115 eV różnią się znacznie (rys. 2.17b). Przy $h\nu = 115$ eV przekrój czynny na fotojonizację powłoki $O2p$ jest znacznie niższy, dlatego odpowiadający mu pik fotoemisyjny jest także znacznie niższy niż ten odpowiadający powłoce $Pu5f$.

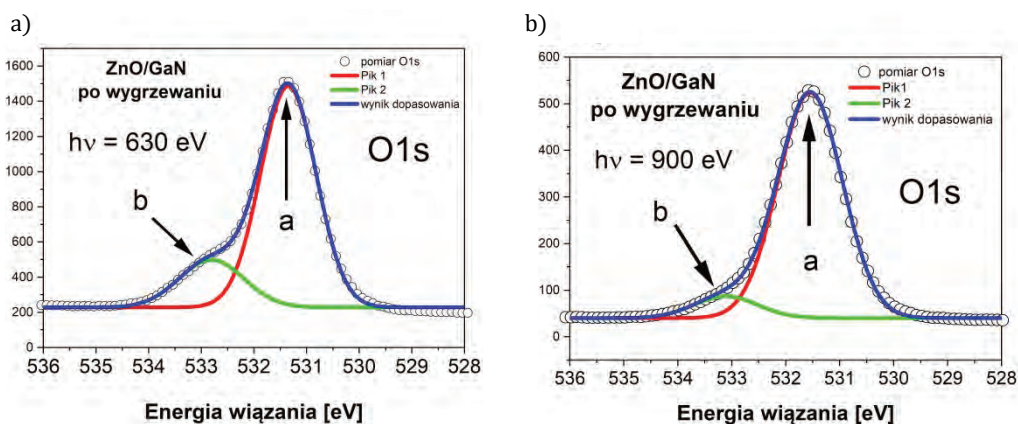
O przekrojach czynnych na fotojonizację warto także pamiętać przy dobieiraniu odpowiedniej energii wzbudzenia widm fotoemisyjnych atomów występujących w niewielkich koncentracjach.



Rys. 2.17. a) Przekrój czynny na fotojonizację powłok atomu plutonu [27]; b) widma EDC obszaru pasma walencyjnego tlenku plutonu otrzymane dla energii fotonów 40,8 eV (na lewo) oraz 115 eV (na prawo)

Przy pomocy promieniowania synchrotronowego można także rozróżnić, które ze stanów elektronowych są bezpośrednio związane z powierzchnią, a które pochodzą z głębszych warstw materiału. Wykorzystuje się w tym celu zależność drogi ucieczki elektronów od ich energii kinetycznej pokazaną na rysunku 2.5a. W zakresie powyżej 100 eV wyższej energii kinetycznej odpowiada też dłuższa droga ucieczki, możemy więc zmieniać głębokość próbkowania w eksperymencie fotoemisyjnym.

Na rysunku 2.18 pokazano widma fotoemisyjne poziomu rdzeniowego $O1s$ zmierzone dla energii fotonów 630 eV (rys. 2.18a) oraz 900 eV (rys. 2.18b). Ta druga energia odpowiada większej głębokości próbkowania.



Rys. 2.18. Widmo fotoemisyjne poziomu rdzeniowego $O1s$ dla epitaksjalnej warstwy ZnO osadzonej na podłożu GaN/ Al_2O_3 zmierzone dla energii: a) $h\nu = 630$ eV; b) $h\nu = 900$ eV

Obydwa widma zawierają dwie składowe. Jedna z nich, oznaczona jako „a”, jest dominująca, znajduje się przy energii wiązania 531,5 eV i pochodzi od atomów tlenu związanych z cynkiem w sieci krystalograficznej ZnO.

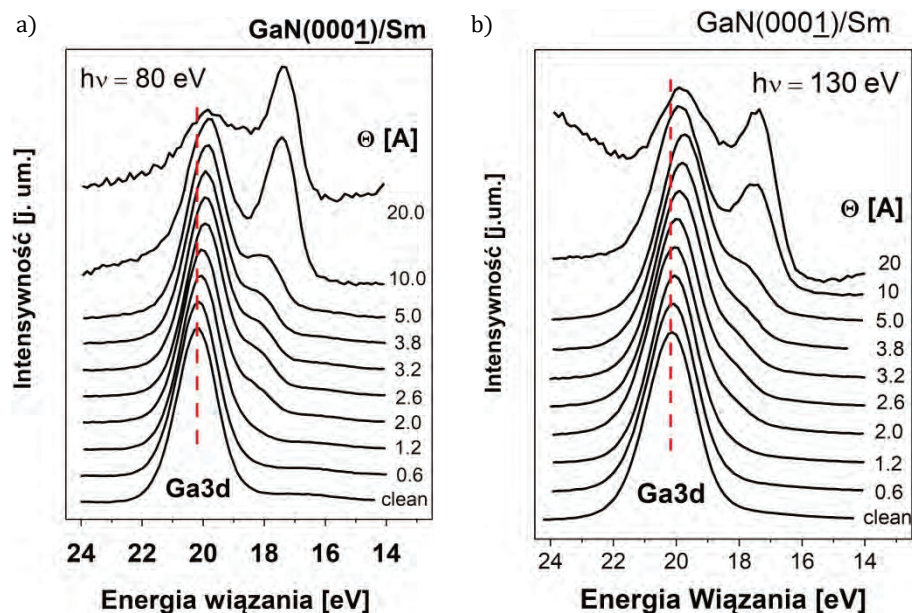
Pochodzenie drugiej z nich, oznaczonej jako „b” i występującej przy energii wiązania 533–533,5 eV, jest bardziej złożone. Ta składowa piku $O1s$ może pochodzić od atomów tlenu związanych z atomami domieszek węgla lub wodoru. Może także pochodzić od atomów tlenu, które mają w swoim otoczeniu luki tlenowe. Jak widać na rysunku 2.18, udział składowej „b” jest zdecydowanie niższy dla większej energii fotonów, czyli przy głębszym próbkowaniu. Oznacza to, że zanieczyszczenia w próbce obecne są głównie na jej powierzchni. Można stąd wnioskować, że są one spowodowane kontaktem próbki z atmosferą, w której obecny jest dwutlenek węgla oraz para wodna, a nie są wprowadzane podczas procesu wzrostu warstwy ZnO.

Zmianę głębokości próbkowania z energią fotonów można także wykorzystać do badania procesów powierzchniowych w półprzewodnikach. Zaprezentujemy to na opisywanym powyżej przykładzie badania procesu osadzania atomów samaru na atomowo czystej powierzchni azotku galu, GaN. Na rysunku 2.19 pokazano widma fotoemisyjne poziomu rdzeniowego $Ga3d$ zebrane dla energii fotonów 80 eV (a) oraz 130 eV (b).

Energia 80 eV została wybrana, ponieważ odpowiada ona największemu przekrojowi czynnemu na fotojonizację poziomu $Ga3d$ [27] oraz minimum drogi ucieczki elektronów, która w tym wypadku wynosi około 5 Å [28]. Natomiast dla energii fotonów 130 eV próbkowane są głębsze obszary próbki.

Jak można zauważyć, na rysunku 2.19a i 2.19b w przypadku atomowo czystej powierzchni azotku galu poziom $Ga3d$ ma tylko jedną składową, która znajduje się przy energii wiązania 20,2 eV. Po osadzeniu kolejnych monowarstw samaru podstawowy poziom $Ga3d$ przesuwają się ku niższym energiom wiązania, co jest oznaką tworzenia się na powierzchni bariery Schottky'ego metal/półprzewodnik.

Jednocześnie przy niższych energiach wiązania ($E_B = 18,1$ eV) pojawia się dodatkowa składowa tego poziomu, której intensywność rośnie z ilością osadzonego Sm.



Rys. 2.19. a) Widma fotoemisyjne poziomu rdzeniowego $Ga3d$ zebrane dla energii fotonów 80 eV; b) 130 eV. Z powodu różnej głębokości próbkowania widma zebrane przy $h\nu = 80$ eV są bardziej czułe powierzchniowo od widm zebranych przy $h\nu = 130$ eV

Po osadzeniu 20 Å samaru widzimy już silną składową pikę $Ga3d$, której energia wiązania wynosi 17,4 eV. Ta nowa struktura pikę $Ga3d$ związana jest z przesunięciem chemicznym tego poziomu elektronowego dla atomów galu, które w swoim najbliższym otoczeniu mają samar. Z porównania rysunków 2.19a i 2.19b widać, że intensywność dodatkowej składowej pikę $Ga3d$ jest wyższa dla $h\nu = 80$ eV, czyli składowa ta związana jest z powierzchnią. Warto przy tym zauważyć, że dla obydwu energii fotonów podstawowa składowa pikę $Ga3d$, zarówno przed osadzaniem Sm, jak też po osadzeniu 20 Å Sm, obserwowana jest przy takich samych energiach wiązania. Natomiast energia wiązania dodatkowego wkładu jest niższa o około 0,3 eV dla energii wzbudzenia 130 eV. Pik ten ma też znacząco większą szerokość połówkową. Prowadzi to do wniosku, że składa się on z dwóch składowych, co oznacza, że w większej odległości od powierzchni istnieją dwa różne otoczenia chemiczne galu oddziałującego z samarem. Potwierdza to wnioski wyciągnięte z wyników fotoemisji rezonansowej [24].

2.7. Podsumowanie

Fotoemisja z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego stanowi skuteczne narzędzie do badania struktury elektronowej materiałów. Możliwości tej metody badawczej zależą od energii promieniowania wzbudzającego. W przypadku klasycznym do wzbudzenia stosowane są lampy dające promieniowanie w zakresie nadfioletu próżniowego (20–48 eV) albo lampy rentgenowskie (1200–1400 eV). Promieniowanie synchrotronowe, umożliwiające płynną regulację energii fotonów, pozwala na rozróżnianie powłok elektronowych o innych przekrojach czynnych na fotojonizację, zmianę głębokości próbkowania oraz wykorzystanie fotoemisyjnego efektu Fano, który wzmacnia fotoemisję z silnie zlokalizowanych powłok $3d$ metali przejściowych czy $4f$ metali ziem rzadkich.

Przytoczone powyżej przykłady pomiarów fotoemisyjnych zostały tak dobrane, aby możliwie obszernie pokazać perspektywy, jakie przed fotoemisją otwiera zastosowanie promieniowania synchrotronowego. Wachlarz zagadnień i współczesnych problemów fizycznych, do zrozumienia których można wykorzystywać fotoemisję synchrotronową, jest znacznie szerszy. Można tutaj zaliczyć tak zróżnicowane zagadnienia, jak zrozumienie odpowiedzi magnetycznej półprzewodników domieszkowanych metalami przejściowymi [29–30], stanu ładunkowego materiałów zawierających dodatek ziem rzadkich [31], badania *in situ* wzrostu warstw dielektrycznych i ich stechiometrii [32], badania jakości międzywierzchni półprzewodnik/tlenek o wysokiej stałej dielektrycznej [33], badanie nieciągłości pasm półprzewodnikowych, co jest istotne dla złączy elektrycznych [34] czy pasywacji powierzchni półprzewodnikowych [35].

Do zapamiętania

- ✓ Eksperyment fotoemisyjny wymaga warunków bardzo wysokiej próżni (*UHV*) oraz czystości atomowej badanej powierzchni. Dlatego próbki muszą albo być łamane w warunkach *UHV*, albo czyszczone przez bombardowanie jonami Ar i później wygrzewanie.
- ✓ Widma fotoemisyjne zawierają tło elektronów wtórnych, które należy odjąć przed interpretacją wyników.
- ✓ Widma rozkładu energetycznego fotoelektronów wymagają ich normalizacji do poziomu Fermiego, do czego konieczne jest zmierzenie krawędzi Fermiego metalu będącego w kontakcie elektrycznym z badaną próbką.
- ✓ Przy interpretacji wyników należy zwrócić uwagę na przekroje czynne na fotojonizację, które są różne dla różnych powłok elektronowych i zależą od rodzaju pierwiastka.
- ✓ Intensywność widm poziomów rdzeniowych zależy od drogi próbki, a ta z kolei od energii kinetycznej fotoelektronów, a więc także od energii wzbudzającego promieniowania. Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku widm zbieranych w szerokim zakresie droga ucieczki elektronów jest różna dla różnych fragmentów tego widma.
- ✓ W widmach fotoemisyjnych zbieranych na synchrotronie pojawiać się mogą struktury związane z przejściami Augera. W celu ich identyfikacji wystarczy zmierzyć dodatkowe widmo dla nieco innej energii wzbudzenia. W takim przypadku całe widmo fotoemisyjne ulegnie przesunięciu, natomiast struktury związane z przejściami Augera pojawią się przy tej samej energii kinetycznej.

Dalsze lektury

Monografie książkowe dotyczące fotoemisji

Photoemission in Solids I, ed. by M. Cardona and L. Ley, „Topics in Applied Physics” vol. 26, Berlin-Heidelberg-New York 1978.

Photoemission in Solids II, ed. by L. Ley and M. Cardona, „Topics in Applied Physics” vol. 27, Berlin-Heidelberg-New York 1979.

Stefan Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications*, Third Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2003.

Giorgio Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, New York Oxford 1998.

Solid-State Photoemission and Related Methods, Theory and Experiment, ed. By Wolfgang Schattke and Michel A. Van Hove, 2003 Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Bibliografia

- [1] C.N. Berglund, W.E. Spicer, *Phys. Rev.* 136, A1030 (1964).
- [2] *Photoemission in Solids I*, ed. by M. Cardona and L. Ley, „Topics in Applied Physics” vol. 26, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- [3] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications*, Third Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2003.
- [4] *Photoemission in Solids II*, ed. by L. Ley and M. Cardona, „Topics in Applied Physics” vol. 27, Berlin-Heidelberg-New York (1979), str. 173–213.
- [5] U. Fano, *Phys. Rev.* 124, 1866 (1961).
- [6] Giorgio Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, str. 94–112, Oxford University Press, New York Oxford 1998.
- [7] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné et al., *Phys. Rev. Lett.* 39, 1632 (1977).
- [8] B.J. Kowalski, Z. Gołacki, E. Guziewicz et al., *Institute Phys. Conf. Ser.* 152 G, 885 (1998).
- [9] B. Sonntag and P. Zimmerman, *Rep. Prog. Phys.* 55, 911 (1992).
- [10] M.A. Pietrzyk, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski et al., *Acta Phys. Pol. A* 117, 293–295 (2010).
- [11] E. Guziewicz, K. Kopalko, J. Sadowski et al., *Acta Phys. Pol. A* 108, 689–696 (2005).
- [12] R. Weidemann, H.-E. Gumlich, M. Kupsch et al., *Phys. Rev. B* 45, 1172 (1992).
- [13] M. Taniguchi, K. Mimura, H. Sato et al., *Phys. Rev. B* 51, 6932 (1995).
- [14] A. Wall, A. Raisanen, G. Haugstad et al., *Phys. Rev. B* 44, 8185 (1991).
- [15] N. Happo, H. Sat, K. Mimura et al., *Phys. Rev. B* 50, 12211 (1994).
- [16] V. Osinniy, B.A. Orlowski, P. Dziawa et al., *Synchrotron Radiation in Natural Science Vol. 5, No 3* (2006).
- [17] P. Dziawa, B.A. Orlowski, V. Osinniy et al., *Materials Science* 25(2), 377–382 (2007).
- [18] B.A. Orlowski, V. Osinniy, P. Dziawa et al., *Acta Phys. Pol. A* 114, 351 (2008).
- [19] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, P. Dziawa et al., *Acta Phys. Pol. A* 108, 803 (2005).
- [20] B.J. Kowalski, M.A. Pietrzyk, B.A. Orlowski et al., *J. Elec. Spec. & Rel. Phen.*, 156–158 (2007) 319–322.
- [21] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, M. Pietrzyk et al., *J. Elec. Spec. & Rel. Phen.*, 156–158 (2007) 315–318.
- [22] B.A. Orlowski, B.J. Kowalski, E. Lusakowska et al., *Rad. Phys. Chem.* 78, S22–S24 (2009).
- [23] M.A. Pietrzyk, B.A. Orlowski, B.J. Kowalski et al., *J. Phys.: Conf. Series* 100, 072015 (2008).
- [24] E. Guziewicz, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski et al., *Surf. Sci.* 551, 132 (2004).
- [25] E. Guziewicz, B.A. Orlowski, B.J. Kowalski et al., *Appl. Surf. Sci.* 190, 356 (2002).
- [26] E. Guziewicz, B.A. Orlowski, B.J. Kowalski et al., *Appl. Surf. Sci.* 282, 326–334 (2013).
- [27] J.J. Yeh, I. Lindau – *Atomic data and nuclear data tables*, Vol. 32 Issue 1, pp 1–155 (1985).
- [28] M.C. Schabel, I.M. Vitomirov, G.D. Wadill, J.H. Weaver, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 56, 211 (1991).
- [29] E. Guziewicz, M.I. Lukasiewicz, L. Wachnicki et al., *Rad. Phys. Chem.* 80 (2011) 1046–1050.
- [30] M. Sawicki, E. Guziewicz, M.I. Łukasiewicz et al., *Phys. Rev. B* 88, 085204 (1–16), (2013).
- [31] I.N. Demchenko, R. Ratajczak, Y. Melikhov et al., *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 91 (2019) 306–309.
- [32] M. Tallarida, K. Karavaev, D. Schmeisser, *J. Appl. Phys.* 104, 064116 (2008).
- [33] R. Timm, A. Fian, M. Hjort et al., *Appl. Phys. Lett.* 97, 132904 (1–3) (2010).
- [34] S.C. Su, Y.M. Lu, Z.Z. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 082108.
- [35] D.H. van Dorp, L. Nyns, D. Cuypers et al., *ACS Appl. Electron. Mat.* 1 (2019) 2190–2201.

Rozdział 3

Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (ARPES)

BOGDAN J. KOWALSKI

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Słowa kluczowe: spektroskopia fotoemisyjna, fotoemisja, kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna, ARPES

Streszczenie: Rozdział przedstawia zasady fizyczne, techniki eksperymentalne i podstawowe sposoby interpretacji kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej. Zilustrowane zostały one przykładami wyników doświadczalnych uzyskanych za pomocą tej metody w laboratoriach synchrotronowych. Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna, powszechnie znana pod angielskim skrótowcem „ARPES” (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy), jest techniką badawczą, która pozwala określać rozkład stanów elektronowych w ciele stałym, w praktyce krystalicznym, zarówno w funkcji energii wiązania jak i w przestrzeni pseudopędu \mathbf{k} . Obecnie technika ARPES odgrywa szczególną rolę w badaniach materiałów dwuwymiarowych (jak grafen) i topologicznych. W niniejszym rozdziale przedstawiono zarówno warunki eksperymentalne, które muszą być spełnione, by taki wynik osiągnąć, jak i metody, za pomocą których się to robi. Zaprezentowane przykłady ilustrują z jednej strony, jakich modeli i założeń teoretycznych wymaga interpretacja danych eksperymentalnych (przykład badań stanów powierzchniowych azotku galu), a z drugiej, jak cennych i kompletnych informacji o strukturze elektronowej dostarcza nowoczesna technika ARPES wsparta wyrafinowanym oprzyrządowaniem i zastosowaniem promieniowania synchrotronowego (przykład badań topologicznych izolatorów krystalicznych).

3.1. Wstęp

Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna jest szczególnym przykładem techniki badawczej, która nie tylko została znacznie udoskonalona dzięki pojawieniu się źródeł promieniowania synchrotronowego, ale również zyskała nowe

oblicza w postaci metod pomiarowych, których realizacja nie byłaby w ogóle możliwa bez dostępu do takich źródeł. Rozwinięta w drugiej połowie lat 60. XX wieku, z użyciem laboratoryjnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego, pozwoliła zdobyć obszerne zasoby danych weryfikujących pojawiające się równolegle obliczenia, coraz bardziej rozwiniętymi metodami, struktury pasmowej wielu ważnych materiałów krystalicznych, między innymi półprzewodników.

Elektronowa struktura pasmowa, sposób opisu stanów elektronów w kryształach w postaci związku energii dozwolonych stanów elektronowych z odpowiadającymi im wartościami i kierunkami wektora pędu krystalicznego (wektora \mathbf{k}), jest jednym z najważniejszych elementów opisu kryształu, bezpośrednio związanym z jego właściwościami elektrycznymi i optycznymi. Szerokość podstawowej przerwy energetycznej czy wartość masy efektywnej nośników ładunku w pasmach należą do najważniejszych parametrów kryształu podawanych w każdym podręczniku fizyki półprzewodników, wraz z parametrami sieci krystalicznej czy gęstością kryształu. To one określają takie właściwości kryształu, jak energia krawędzi absorpcji optycznej czy przewodnictwo elektryczne kryształu. Pomiary optyczne i transportowe były więc pierwszym źródłem danych doświadczalnych pozwalających weryfikować teoretyczne modele struktur pasmowych kryształów. Pomimo że w miarę rozwoju technik doświadczalnych poprawiano ich czułość i zdolność rozdzielczą, otrzymywane informacje dotyczyły tylko fragmentów struktury pasmowej, leżących w pobliżu środka strefy Brillouina lub innych punktów o wysokiej symetrii, często też były ograniczone do ekstremów pasm oddzielonych przerwą wzbronioną. Narzędziem pozwalającym zbadać strukturę pasmową w całej strefie Brillouina i w szerokim zakresie energetycznym okazała się dopiero kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (ARPES). Właśnie zastosowanie spektroskopii fotoelektronów, a szczególnie jej zalety wynikające z wykorzystania promieniowania synchrotronowego, omówimy w tym rozdziale.

W ostatnich latach technika ARPES zyskała bardzo na znaczeniu i popularności ze względu na zidentyfikowanie i intensywne badania wielu materiałów o obniżonej wymiarowości, jak grafen lub warstwy chalcogenków metali przejściowych czy też materiałów topologicznych o specyficznej strukturze stanów powierzchniowych. Technika ARPES, ze swoją czułością powierzchniową, stała się podstawowym narzędziem badania struktury pasmowej takich układów i identyfikacji ich szczególnych właściwości. Przykład tego typu badań zostanie omówiony w dalszej części rozdziału.

3.2. Rys historyczny

W rozdziale drugim niniejszego opracowania opisano pierwsze eksperymenty fotoemisyjne i fundamentalną pracę Einsteina z 1905 r. [1], która do dziś stanowi podstawę interpretacji doświadczeń fotoemisyjnych. Wyjaśniono też, w jaki spo-

sób o właściwościach wzbudzonych fotoelektronów decydują struktury pasm obsadzonych, nieobsadzonych i odpowiednie reguły wyboru przejść międzypasmowych. W procesie transportu do powierzchni wzbudzone elektrony mogą jednak ulegać rozproszeniom, elastycznym lub nieelastycznym, na fononach, innych elektronach i defektach sieci, tracąc energię (przy rozproszeniach nieelastycznych) i zmieniając pęd krystaliczny. Elektrony rozproszone nieelastycznie przestają więc nieść informację o energetycznym rozkładzie elektronowych stanów obsadzonych i tworzą tło elektronów rozproszonych w widmach fotoemisyjnych. Elektrony rozproszone ze zmianą pędu krystalicznego, nawet jeśli zmiana ich energii jest zanedbywalnie mała, „zapominają” o zależności $E(\mathbf{k})$ stanów, z których zostały wzbudzone. Przystępując do prób badania struktury pasmowej kryształów za pomocą spektroskopii fotoemisyjnej, należało zatem odpowiedzieć na pytanie, czy wystarczająco wiele fotoelektronów zachowuje wektor pędu, na podstawie którego można wnioskować o strukturze pasmowej kryształu. Pozytywnej odpowiedzi na to pytanie, na podstawie wyników doświadczeń, udzielili Gobeli, Allen i Kane [2]. To otworzyło drogę do kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej. W szczególności zachowana jest składowa pędu równoległa do powierzchni kryształu (z dokładnością do wektorów jego sieci odwrotnej). Wyznaczenie składowej prostopadłej jest bardziej złożone, bo zmienia się ona przy przejściu przez powierzchnię kryształu, co zostanie wyjaśnione w dalszej części rozdziału.

Dalszy rozwój kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej powiązany był z jednej strony z rozwojem optyki elektronowej, elektroniki, techniki cyfrowej gromadzenia i obróbki danych, a z drugiej z rozwojem metod teoretycznych umożliwiających powiązanie otrzymywanych wyników ze szczegółami struktury pasmowej badanych układów. Nieco informacji o rozwoju techniki pomiarów ARPES pojawi się w części rozdziału poświęconej warunkom prowadzenia takich eksperymentów.

Rozwinięte metody obliczeniowe pozwalają na szczegółowe opisanie struktury widma fotoemisyjnego, położenie maksimów emisji w funkcji energii kinetycznej fotoelektronów, ich pędu, ale także ich poszerzenia, struktur satelitarnych oraz na przeprowadzenie precyzyjnej interpretacji fotoemisji z pasma walencyjnego. Szczegóły opisu teoretycznego można prześledzić w podręcznikach, np. [3–5], lub artykułach przeglądowych, np. [6–9]. Ponieważ jednak celem tego rozdziału nie jest pełne opisanie teoretycznych metod interpretacji widm fotoemisyjnych, lecz jedynie przedstawienie spektroskopii fotoemisyjnej jako metody efektywnie wykorzystującej promieniowanie synchrotronowe, w dalszej jego części przedstawiony będzie sposób praktycznej interpretacji rezultatów eksperymentów fotoemisyjnych stosowany rutynowo w sytuacji braku rezultatów szczegółowych obliczeń teoretycznych widm fotoemisyjnych dla konkretnego układu poddanego badaniom. Tam, gdzie to będzie niezbędne, wskazane zostaną ograniczenia zastosowanego modelu i sposoby jego uzupełnienia.

Ważnym etapem rozwoju techniki ARPES stało się udostępnienie źródeł promieniowania synchrotronowego dedykowanych celom badawczym. Jeśli weźmiemy pod uwagę, że praca wyjścia metali i półprzewodników wynosi z reguły 4–5 eV, dodamy do tego 2–3 eV szerokości pasma walencyjnego, które chcemy badać, i uwzględnimy kilka elektronowoltów energii kinetycznej fotoelektronów, których energia ma być wystarczająco precyzyjnie określana i które potem mają zostać zarejestrowane, to stwierdzimy, że niezbędne pobudzające promieniowanie elektromagnetyczne musi pochodzić co najmniej z zakresu dość energetycznego nadfioletu. Zatem pierwsze, bardzo owocne zresztą, pomiary metodą ARPES wykonywano, korzystając z laboratoryjnych źródeł promieniowania ultrafioletowego. Były to lampy wyładowcze wypełnione gazami szlachetnymi. Silne rezonansowe przejścia elektronowe wzbudzone w atomach tych gazów dawały wystarczająco intensywne promieniowanie o energii kilkudziesięciu elektronowoltów (na przykład 21,22 eV i 40,81 eV dla helu). Ten rodzaj źródeł jest zresztą efektywnie używany i dziś w wielu stanowiskach do pomiaru ARPES niepracujących w laboratoriach synchrotronowych. Niestety, ze względu na liniowy charakter widm takich lamp nie było możliwe płynne zmienianie energii fotonów i dopasowywanie jej do warunków prowadzonego eksperymentu. Wykorzystanie ciągłego widma rentgenowskiego promieniowania hamowania nie stanowiło również rozwiązania bo, pomijając jego ograniczoną intensywność, wysoka energia promieniowania przekładałaby się na dużą energię kinetyczną fotoelektronów co, z kolei, wymagałoby nieosiągalnej wtedy rozdzielczości kątowej, by uzyskać przydatne wyniki. Pomiary ARPES z użyciem promieniowania rentgenowskiego są możliwe dopiero od niedawna, o czym wspomnimy pod koniec tego rozdziału.

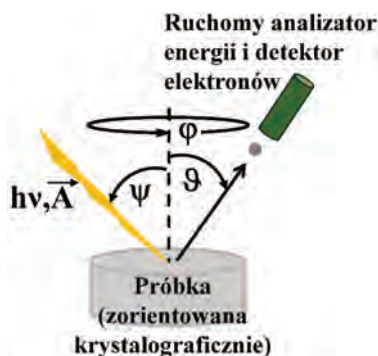
Dostęp do ciągłego widma promieniowania synchrotronowego obejmującego w szczególności zakres nadfioletu i miękkiego promieniowania rentgenowskiego istotnie zmienił możliwości prowadzenia badań fotoemisyjnych. W rozdziale drugim omówiono kilka technik o charakterze rezonansowym, które mogły być rozwinięte tylko przy użyciu promieniowania synchrotronowego. W przypadku techniki ARPES dostęp do promieniowania synchrotronowego pozwolił na wykonywanie skanów fotoemisyjnych w funkcji energii fotonów, co daje możliwość badania struktury pasmowej wzdłuż kierunku pseudopędu prostopadłego do powierzchni, i umożliwił swobodny dobór energii fotonów do warunków pomiaru. To ostatnie pozwala zbierać dane w warunkach rezonansowego wzmocnienia stanów konkretnych atomów (na zasadach opisanych w poprzednim rozdziale) czy badać stany powierzchniowe w warunkach rezonansu ze stanami objętościowymi, co istotnie wzmacnia emisję ze stanów powierzchniowych. Dobrze określony stan polaryzacji promieniowania synchrotronowego może być wykorzystany do określenia symetrii obserwowanych stanów. Oczywiście zaletą jest wysokie natężenie wiązki promieniowania, zwłaszcza przy

zastosowaniu urządzeń wstawkowych, które bardzo przyspiesza zbieranie danych. Przy wymogu utrzymania atomowej czystości badanej powierzchni próbki, skrócenie czasu pomiaru może być warunkiem wykonalności eksperymentu.

Stacje umożliwiające eksperymenty ARPES istnieją w niemal wszystkich laboratoriach synchrotronowych na świecie, w krakowskim Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS linia URANOS (dawniej UARPES) była jedną z pierwszych zbudowanych i oddanych do dyspozycji użytkowników. Dlatego nie mogło zabraknąć w tej książce rozdziału poświęconego technice ARPES.

3.3. Podstawowe informacje o technice eksperymentu ARPES

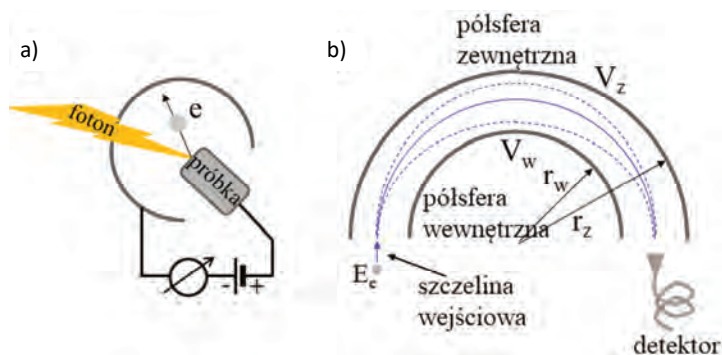
Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna polega na pomiarze natężenia fotoemisji (liczby wyemitowanych fotoelektronów) w funkcji energii kinetycznej elektronów i ich kątów emisji (biegunowego i azymutalnego) ϑ i ϕ (rys. 3.1). Podstawowym warunkiem, odróżniającym ją od kątowo-całkującej spektroskopii fotoemisyjnej, jest na tyle duża rozdzielczość kątowa spektrometru elektronowego, by możliwe było wydzielenie i zliczenie tylko tych elektronów, które są emitowane blisko wokół wybranego kierunku pędu \mathbf{K} (w próżni) (zwykle z dokładnością rzędu $0,1^\circ$). Ważne, by zakres pędów \mathbf{K} rejestrowanych dla określonego kąta był znacznie mniejszy niż rozmiar strefy Brillouina badanego materiału w przestrzeni pędu krystalicznego \mathbf{k} . Tylko wtedy możliwe jest odтворzenie zależności $E(\mathbf{k})$ z rozsądną dokładnością. Taki warunek narzuca duże wymagania wobec energetycznej i kątowej zdolności rozdzielczej układu pomiarowego, szczególnie dla wyższych energii fotonów, co przekłada się na konstrukcję spektrometrów fotoemisyjnych dostosowanych do techniki ARPES.



Rys. 3.1. Schemat eksperymentu prowadzonego metodą kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej

Chociaż zasady fizyczne eksperymentu fotoemisyjnego, nawet kątowo-rozdzielczego, wydają się proste, w praktyce laboratoryjnej pojawiły się istotne wyzwania techniczne, które warto, przynajmniej w skrócie, omówić. Ponieważ pomiar fotoemisji polega na zliczaniu elektronów wyemitowanych z próbki, określaniu ich energii kinetycznej oraz kierunku emisji, nie powinny one na swojej drodze w układzie pomiarowym rozpraszać się, zmieniać w sposób niekontrolowany energii lub kierunku. Zatem zarówno próbka, jak i układ detekcji muszą znajdować się w odpowiednio wysokiej próżni. Nie służy to jednak tylko zapobieganiu rozpraszaniu elektronów na molekułach powietrza. Jeszcze wyższe ograniczenia ciśnienia gazów w spektrometrze fotoemisyjnym związane są z faktem, że fotoelektrony emitowane są jedynie z bardzo cienkiej przypowierzchniowej warstwy kryształu. Jest to skutkiem ich rozpraszania w kryształach, przede wszystkim na fononach oraz na innych elektronach lub defektach. W rezultacie głębokość, z jakiej fotoelektrony mogą się wydostać bez rozpraszania, nie przekracza kilku nanometrów. A zatem powierzchnia badanej próbki musi być starannie przygotowana i możliwie słabo zaburzona przez defekty i adsorpcję obcych atomów z otoczenia. Aby zmiany stanu powierzchni próbki, które zostały wywołane adsorpcją zachodzącą podczas kilkugodzinnych pomiarów, mogły być zanedbane, niezbędne jest utrzymanie w spektrometrze fotoemisyjnym próżni co najmniej rzędu 10^{-10} hPa.

Wymagania dotyczące próżni, czy też szerzej – potrzeba opracowania technik przygotowania czystej powierzchni o dobrze określonej strukturze atomowej oraz sposobów utrzymania takiego stanu powierzchni podczas eksperymentów, były ważnymi czynnikami ograniczającymi rozwój spektroskopii fotoemisyjnej pomiędzy rokiem 1905, w którym ukazała się wspomniana praca Einsteina, a początkiem lat 70. XX wieku, kiedy to zaczął się burzliwy rozwój tej techniki eksperymentalnej.



Rys. 3.2. Dwa przykłady analizatorów energii fotoelektronów: a) analizator z napięciem hamującym; b) elektryczny sferyczny analizator odchylający

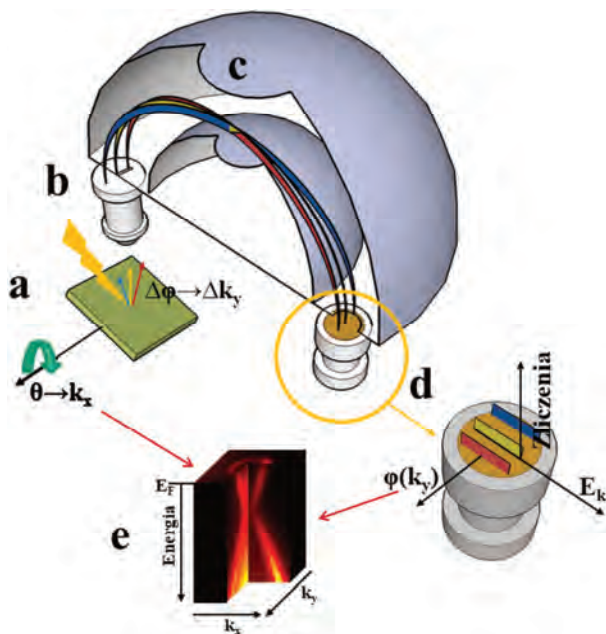
Idealnym sposobem przygotowania czystej, niezaburzonej powierzchni kryształu jest jego przełupanie w ultrawysokiej próżni. Niestety, tę metodę można zastosować tylko w przypadku badania kryształów mających płaskie powierzchnie przełomu i można tak otrzymać tylko powierzchnie związane z kierunkami łatwej łupliwości. Drugą, często używaną metodą przygotowania powierzchni kryształów do badań fotoemisyjnych jest trawienie jonami gazów, zwykle szlachetnych, np. argonu, a następnie wygrzewanie w ultrawysokiej próżni. Trawienie (bombardowanie jonami gazu o energii 0,5–3 keV) służy usunięciu zanieczyszczeń z powierzchni, wygrzewanie – rekrytalizacji warstwy przypowierzchniowej, zamorfizowanej podczas trawienia. Zastosowanie tego sposobu wymaga jednak przeprowadzenia starannych badań sprawdzających, czy nie dochodzi do zaburzenia składu chemicznego warstwy przypowierzchniowej (z powodu selektywnego trawienia różnych składników) oraz czy powierzchnia próbki jest rzeczywiście zrekrystalizowana. Kolejnym, bardzo wygodnym sposobem przygotowania próbek do badań struktury elektronowej, jest wyhodowanie ich *in situ*. Takiej metody używano już we wczesnych eksperymentach fotoemisyjnych, na przełomie lat 50. i 60. XX wieku. Podłoże do osadzenia warstwy metalu oraz rozgrzewane elektrycznie źródło pierwiastka umieszczano wewnątrz szklanej bańki zawierającej układ elektrod niezbędnych do pomiarów fotoemisji [10]. Osadzenia warstwy dokonywano po odpompowaniu z bańki powietrza, a tuż przed pomiarem. W miarę rozwoju techniki próżniowej udoskonalano aparaturę do badań fotoemisyjnych, ale wciąż korzystano z metody osadzania warstw *in situ*, na przykład przy badaniach metali alkalicznych [11]. Jeśli badany materiał daje się przygotować w ten sposób, proste techniki osadzania są stosowane również dziś. Proces zwykle można przeprowadzić w oddzielnej komorze preparacyjnej, unikając wprowadzenia obcych pierwiastków do samego spektrometru. Dzięki rozwojowi technologii wytwarzania krystalicznych warstw złożonych związków chemicznych, np. półprzewodnikowych, dziś możliwe jest też przygotowanie monokrystalicznej warstwy lub struktury metodą epitaksji z wiązek molekularnych (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) i zbadanie jej w spektrometrze bez narażania próbki na kontakt z zewnętrzną atmosferą, pod warunkiem jednak że odpowiednie stanowisko technologiczne jest bezpośrednio połączone ze spektrometrem fotoemisyjnym. Tego typu układy pojawiają się także w laboratoriach synchrotronowych. Pozwalają one wyhodować i zbadać struktury najwyższej jakości, jednak ze względu na wysoki koszt i ograniczenie do z góry określonej grupy materiałów dostępne są bardzo rzadko. Wygodnym rozwiązaniem jest przeniesienie wyhodowanej próbki w tzw. walizce próżniowej, w której ultrawysoką próżnię podtrzymuje zintegrowany układ pompowy z zasilaniem. Warunkiem zastosowania tego sposobu jest zapewnienie kompatybilności systemów transferu próbek na uchwytach w obu urządzeniach.

Warto zaznaczyć, że proces fotoemisji prowadzi do wypływu ładunku elektrycznego z powierzchni próbki. Jeśli nie będzie ona połączona ze źródłem elektronów (np. uziemiona), proces ładowania się jej szybko zatrzyma fotoemisję, jeśli ładunek w próbce będzie tylko częściowo neutralizowany, zbierane widma fotoemisyjne będą zniekształcone i/lub przesunięte w skali energii. Podobne efekty wystąpią, gdy próbka jest izolująca i sama emitująca elektrony część powierzchni ulega polaryzacji. W takich przypadkach bywa niezbędne użycie specjalnego źródła niskoenergetycznych elektronów emitowanych w kierunku tej powierzchni.

Rozwój optyki elektronowej i techniki komputerowej przyczyniły się do rozkwitu spektroskopii fotoemisyjnej, zwiększenia jej czułości, rozdzielczości energetycznej, rozdzielczości przestrzennej, uczynienia jej spinowoczną, a w konsekwencji – znacznego poszerzenia zakresu jej zastosowań. Sercem spektrometru fotoemisyjnego jest analizator energii elektronów sprzężony z układem ich detekcji. Najwcześniejsze układy do eksperymentów fotoemisyjnych działały na zasadzie przykładania napięcia hamującego pomiędzy próbkę a elektrodę i wyznaczania minimalnej wartości tego napięcia wystarczającej do zablokowania fotoprądu w obwodzie (rys. 3.2a). W ten sposób wyznaczano kontakto-wą różnicę potencjałów między materiałem próbki i materiałem anody, określoną przez wartości prac wyjścia obu substancji [12]. Rozwinięciem tej metody był pomiar fotoprądu w funkcji przyłożonego napięcia. Widmo fotoelektronów otrzymywano przez zróżniczkowanie takiej zależności. Podobnej metody dziś używa się czasem w spektroskopii elektronów augerowskich.

W dzisiejszych spektrometrach fotoemisyjnych stosowane są głównie analizatory elektryczne, czyli takie, w których selekcja elektronów ze względu na energię kinetyczną następuje podczas ich przechodzenia przez pole elektryczne. Najczęściej, zależnie od kształtu elektrod i konfiguracji pola elektrycznego, mamy do czynienia z cylindrycznym albo sferycznym analizatorem odchylającym (ang. *cylindrical deflection analyzer*, CDA, *spherical deflection analyzer*, SDA) lub cylindrycznym analizatorem zwierciadlanym (ang. *cylindrical mirror analyzer*, CMA). Jako przykład takiego urządzenia został przedstawiony na rysunku 3.2b analizator typu SDA. Fotoelektrony skolimowane przez szczelinę wejściową wchodzi do obszaru pola elektrycznego pomiędzy dwoma półsferami spolaryzowanymi $Vz = E_0[3 - 2(r_0/r_z)]$ i $Vw = E_0[3 - 2(r_0/r_w)]$, gdzie $r_0 = (r_w + r_z)/2$. Elektrony o energii E_0 są wtedy transmitowane do szczeliny wyjściowej, za którą umieszczony jest detektor elektronów. W praktyce fotoelektrony są wstępnie hamowane do stałej energii E_0 , tzw. energii przepuszczania (ang. *pass energy*), a napięcie hamowania jest miarą energii elektronów. Co ważne, zmniejszenie energii fotoelektronów pozwala zwiększyć efektywną rozdzielczość analizatora.

Jako detektorów w spektrometrach fotoemisyjnych używa się powielaczy elektronowych lub, coraz częściej, wielokanałowych detektorów matrycowych



Rys. 3.3. Schemat spektrometru do kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. Fotoelektrony wyemitowane z próbki – a wpadają do układu optyki elektronowej – b gdzie ich wiązka jest wstępnie formowana i kierowana do analizatora energii elektronów – c. Przelfiltrowane w analizatorze elektrony padają na dwuwymiarowy detektor – d, który tworzy mapę natężenia fotoemisji w funkcji energii kinetycznej elektronów i kąta emisji w jednym kierunku, zdefiniowanym przez szczelinę wejściową optyki elektronowej. Obrót próbki wokół osi równoległej do szczeliny pozwala skanować strukturę pasmową próbki także w kierunku prostopadłym do wyznaczonego przez szczelinę. W ten sposób można w pełni odtworzyć strukturę pasmową dwuwymiarowego układu – e

umożliwiających równoległe rejestrowanie elektronów o energiach z pewnego przedziału lub wyemitowanych pod różnymi kątami. Pozwala to znacznie usprawnić badanie całych fragmentów struktury pasmowej kryształu przy rozdzielczościach rzędu pojedynczych milielektronowoltów i dziesiątych części stopnia. Taki system pomiarowy przedstawiony jest na rysunku 3.3.

Zorientowana krystalograficznie próbka a umieszczona jest w spektrometrze w wybranej orientacji względem wejściowej szczeliny układu optyki elektronowej b zbierającego emitowane elektrony i kierującego je do analizatora ich energii c, a dalej do detektora d. Układ ten jest w stanie zebrać elektrony wyemitowane pod kątem nawet kilkunastu stopni (w zależności od ustawień) od normalnej, w płaszczyźnie wyznaczonej przez szczelinę wejściową. Ponieważ kąt, pod którym elektron został wyemitowany, przekłada się na składową pędu równoległą do powierzchni (wyznaczalną bezpośrednio z pomiaru energii i kąta), optyka elektronowa spektrometru zachowuje rozkład kątowny fotoelek-

tronów i odwzorowuje go w detektorze d. Jak wspomniano, filtrowanie elektronów ze względu na ich energię kinetyczną w analizatorze c odbywa się najczęściej przy ustalonej wartości energii przepuszczania (*pass energy*) analizatora. Wybrany zakres energii kinetycznych zmieniany jest przez modyfikację napięcia hamującego przykładanego w wejściowej części optyki elektronowej b. Taki tryb pomiaru pozwala mierzyć i porównywać widma fotoelektronów otrzymanych z ustaloną rozdzielczością energetyczną (zależną od energii przepuszczania analizatora). Dwuwymiarowy detektor d pozwala także rejestrować fotoelektrony o energii kinetycznej zawartej w określonym przedziale wokół ustalonej energii przepuszczania. Zarówno te o energii nieco mniejszej niż energia przepuszczania, jak i większej, przechodzą przez analizator, jednak promień krzywizny ich toru jest odpowiednio mniejszy lub większy, a zatem i miejsce uderzenia w detektor jest przesunięte względem jego środka. W ten sposób powstaje mapa natężenia fotoemisji w funkcji energii kinetycznej elektronów i kąta emisji w jednej płaszczyźnie, zdefiniowanej przez szczelinę wejściową optyki elektronowej. Obrót próbki wokół osi równoległej do szczeliny pozwala skanować strukturę pasmową próbki także w kierunku prostopadłym do wyznaczonego przez szczelinę. W ten sposób można w pełni odtworzyć strukturę pasmową dwuwymiarowego układu e.

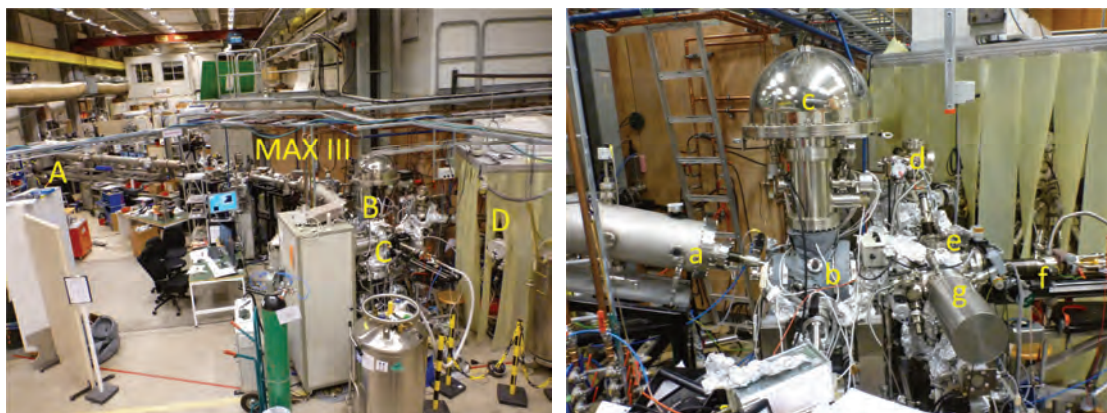
Ważnym krokiem w rozwoju urządzeń do pomiarów techniką ARPES jest zastąpienie obrotu próbki wokół osi równoległej do szczeliny analizatora przez kątową selekcję fotoelektronów odpowiednio ukształtowanym polem elektrycznym, tak by skan struktury elektronowej w kierunku prostopadłym do szczeliny realizowany był przy ustalonej konfiguracji powierzchni próbki, wiązki promieniowania elektromagnetycznego i szczeliny wejściowej analizatora energii elektronów. Jest to szczególnie ważne w przypadku małych próbek i takich, których powierzchnia, po przełupaniu, jest przesunięta względem osi obrotu manipulatora. Wtedy każdy ruch próbki zmieniałby położenie pobudzanego i badanego jej obszaru. Tego rodzaju zawansowany spektrometr elektronowy jest na wyposażeniu linii URANOS w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie.

Więcej informacji dotyczących technik detekcji elektronów, pomiaru ich energii czy techniki ultrawysokiej próżni, można znaleźć w jednej z monografii poświęconych tej metodzie eksperymentalnej, np. w książkach [3–5]. O jednym z najistotniejszych rozwinięć metody ARPES – spektroskopii spinowoczułej, powiemy w dalszej części rozdziału.

Jak już wspomniano, istotnym czynnikiem inspirującym rozwój spektroskopii fotoemisyjnej był oczywiście także rozwój źródeł promieniowania, zwłaszcza w zakresie dalekiego nadfioletu i promieniowania rentgenowskiego, a przełom w spektroskopii fotoemisyjnej, podobnie jak w innych technikach spektroskopowych, przyniosło udostępnienie dla eksperymentów fotoemisyj-

nych źródeł promieniowania synchrotronowego. Ich znaczenie dla różnych gałęzi spektroskopii ciała stałego opisano w kolejnych rozdziałach tej książki. Przykłady takiego wykorzystania widma promieniowania synchrotronowego w technice ARPES przedstawimy w podrozdziale 3.4.

Omówione powyżej aspekty techniczne powodują, że układ eksperymentalny do badań fotoemisyjnych jest z reguły konstrukcją o kilkumetrowych rozmiarach, złożoną z kilku stalowych komór, połączoną z układami pompującymi, optycznymi i elektronicznymi. Przykładem może być układ eksperymentalny na linii I3 w laboratorium MAX-lab Uniwersytetu Lundzkiego [13], wykorzystywany do momentu przeniesienia tego laboratorium na nowe miejsce, pod nazwą MAX-IV. Na rysunku 3.4 wskazano zasadnicze elementy tego układu. Źródłem promieniowania dla niego jest undulator (patrz rozdział 1) dający promieniowanie w zakresie energii 4–50 eV, o zmiennej polaryzacji. Urządzenie to stanowi element pierścienia akumulującego MAX-III. System zwierciadeł (układ chłodzenia pierwszego z nich musi odebrać 25 W mocy cieplnej związanej z absorbowanym promieniowaniem) formuje i kieruje wiązkę promieniowania z undulatora na siatkę dyfrakcyjną monochromatora (A), pozwalającego wybrać z zakresu 5–50 eV energię fotonów optymalną dla prowadzonego eksperymentu. Monochromator wyposażony jest w trzy sferyczne siatki dyfrakcyjne

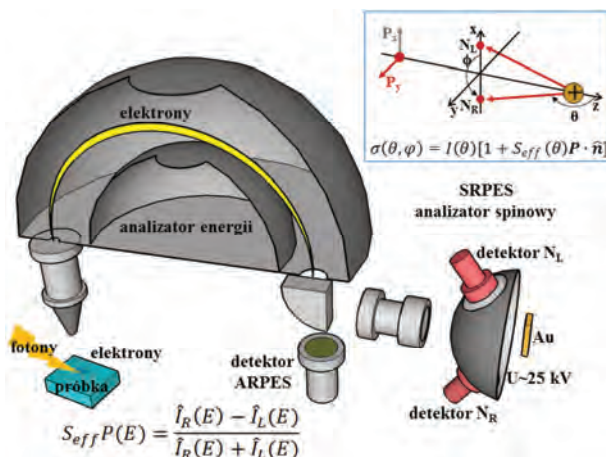


Rys. 3.4. Stanowisko doświadczalne do badań fotoemisyjnych na linii I3 w laboratorium MAX-lab Uniwersytetu w Lund. W jego skład wchodzi układ optyczny, którego zasadniczym elementem jest monochromator (A), zespół spektrometru fotoemisyjnego (B), komora preparacyjna (C) oraz stanowisko do epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) (D). Zespół spektrometru fotoemisyjnego tworzą: komora próbek (b) połączona z końcówką układu optycznego (a) i wyposażona w analizator energii elektronów (c) z detektorem oraz analizatorem spinu. Próbkę jest wprowadzana do komory za pomocą manipulatora (f), na którym mocowana jest w komorze preparacyjnej (e) wprost z magazynu próbek (d). W komorze preparacyjnej możliwe jest wstępne przygotowanie próbki (np. przełupanie w warunkach UHV) i krystalograficzne zorientowanie za pomocą urządzenia do obserwacji dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) (g)

zoptymalizowane do pracy w kolejnych przedziałach energii fotonów. Wiązka wychodząca z monochromatora jest ugięta od wiązki padającej o $1,5^\circ$ (jest to monochromator pracujący w warunkach prostopadłego padania wiązki). Rozdzielczość układu optycznego w całym zakresie energetycznym wynosi nie mniej niż 10^5 . Kolejne zwierciadła kompensują przesunięcia wiązki spowodowane ruchem siatek dyfrakcyjnych przy wybieraniu energii fotonów i kierują promieniowanie do stacji eksperymentalnej umożliwiającej badania fotoemisyjne próbek stałych lub do odgałęzienia linii umożliwiającego dołączenie innego układu pomiarowego, np. przywiezionego przez zewnętrznych użytkowników. Rysunek 3.4 przedstawia stację do badań substancji stałych, np. krystalicznych. Wiązka promieniowania wprowadzana jest komory spektrometru (b) bezpośrednio, bez żadnych okienek. Jest to możliwe, ponieważ zarówno w układzie optycznym jak i stacji eksperymentalnej panuje ultra wysoka próżnia (rzędu 10^{-10} hPa). Przed wejściem do komory spektrometru wiązka promieniowania przechodzi jeszcze przez siatkę ze złota, a wartość prądu fotoemisji z tej siatki jest miarą natężenia wiązki padającej na próbkę i jest używana do normalizacji rejestrowanych widm fotoemisji z próbki.

Zasadniczym elementem spektrometru fotoemisyjnego jest analizator energii elektronów (c) z filtrem spinowym i układem detektorów. Budowa i działanie takiego analizatora, jaki stanowi część stanowiska I3, została opisana powyżej. Zasadę działania filtra spinowego Motta i sposób pomiaru widm fotoemisyjnych w modzie spinoworozdzielczym (*Spin-Resolved PhotoElectron Spectroscopy*, SRPES) przedstawia rysunek 3.5. Fotoelektrony o wyfiltrowanej w analizatorze energii kinetycznej kierowane są do analizatora spinu, w którym po przyspieszeniu do energii kilkudziesięciu keV rozpraszane są na tarczy z ciężkiego pierwiastka (np. złota). Na skutek oddziaływania spin-orbita kierunek rozproszenia elektronów na ciężkich jądrach tarczy zależy od kierunku spinu elektronu, tak jak to pokazuje wstawka do rysunku 3.5. Dwa detektory pozwalają zliczać elektrony o przeciwnych polaryzacjach spinu w wybranym kierunku (I_R , I_L) w funkcji ich energii. Wzór podany na rysunku 3.5 definiuje polaryzację spinową otrzymywaną z pomiaru $P(E)$, przy czym S_{eff} to efektywna funkcja Shermmana opisująca wydajność detektora Motta.

Próbka jest umocowana na manipulatorze (f), który umożliwia przesuwanie jej oraz obrót względem trzech osi. Służy on również do przenoszenia próbki między komorą analizatora oraz komorą preparacyjną (e), która jest wyposażona także w układ do badania powierzchni metodą dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) (g), co pozwala na krystalograficzną orientację badanych próbek oraz ocenę stanu ich powierzchni. W całym układzie eksperymentalnym linii I3 utrzymywana jest ultrawysoka próżnia (nie gorsza niż 10^{-10} hPa), osiągnana za pomocą pomp turbomolekularnych i jonowych.



Rys. 3.5. Schemat spektrometru do kątowno- i spinoworozdzielczej spektroskopii fotoelektronów. Część fotoelektronów, po przejściu analizatora energii, jest kierowana do analizatora spinowego Motta, w którym, po przyśpieszeniu do energii kilkudziesięciu keV, rozpraszane są na tarczy ze złota. Dwa detektory pozwalają zliczać elektrony o przeciwnych polaryzacjach spinu w wybranym kierunku (I_R , I_L) w funkcji ich energii. Podany wzór definiuje polaryzację spinową $P(E)$ otrzymaną z pomiaru (S_{eff} to efektywna funkcja Shermana opisująca wydajność detektora)

Próbki do komory preparacyjnej trafiają z magazynu (d) gdzie przechowywane są również w warunkach ultra wysokiej próżni. Do magazynu zaś próbki wprowadzane są z zewnątrz przez służę lub z układu do wzrostu warstw metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) (D). Stanowisko do MBE jest wyposażone w sześć komórek efuzyjnych i umożliwia wzrost warstw półprzewodników z grupy III–V. Wzrost warstw i stan ich powierzchni może być kontrolowany za pomocą urządzenia do odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED). Bezpośrednie połączenie stanowiska do MBE ze spektrometrem fotoemisyjnym umożliwia badanie wyhodowanych warstw *in situ*, bez narażania ich na kontakt z atmosferą.

Przedstawiony układ doświadczalny linii I3 był wykorzystany w badaniach fotoemisyjnych struktury pasmowej topologicznych izolatorów krystalicznych, opisanych poniżej jako przykład zastosowania kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej.

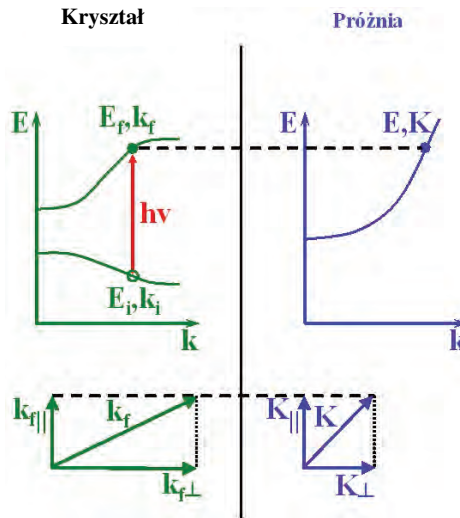
3.4. Badanie struktury pasmowej metodą ARPES

Jak już wiemy, istotą metody kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej jest rejestrowanie liczby fotoelektronów w funkcji ich energii kinetycznej i kątów (biegunowego i azymutalnego) emisji. Zatem w najprostszej konfiguracji

takiego eksperymentu, jeśli dla ustalonego położenia analizatora z jednokanałowym detektorem (rejestrującym elektrony wyemitowane wokół jednego wybranego kierunku, jak na rysunku 3.1) zarejestrujemy widmo fotoelektronów w zakresie energii kinetycznych pozwalających objąć badaniem interesującą nas część struktury pasmowej kryształu, to będziemy w stanie przypisać każdemu maksimum w zarejestrowanym widmie zarówno energię kinetyczną, jak i wektor pędu K . Po powtórzeniu takiego pomiaru dla kolejnych kątów emisji fotoelektronów kluczowym zadaniem będzie określenie, na podstawie zebranych danych, energii wiązania i wektora pseudopędu \mathbf{k} stanów elektronowych w kryształach, z których pochodziły elektrony tworzące zaobserwowane struktury widmowe.

Jak wspomniano powyżej, elektrony wzbudzone w kryształach do stanu o wektorze $(k_{\parallel}, k_{\perp})$ przekraczając powierzchnię barierę potencjału, zmieniają składową wektora pędu prostopadłą do powierzchni, zaś składowa równoległa jest zachowana (z dokładnością do wektorów objętościowej i/lub powierzchniowej sieci odwrotnej): $k_{\perp} \neq K_{\perp}$, $k_{\parallel} = K_{\parallel}$ (rys. 3.6). Wobec tego składowa równoległa do powierzchni może być wyznaczona na podstawie energii kinetycznej zmierzonej w eksperymencie E_{kin} oraz kąta emisji ϑ :

$$k_{f\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin \vartheta \quad (3.1)$$



Rys. 3.6. Idea leżąca u podstaw badania struktury pasmowej kryształów za pomocą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej: zachowanie składowej równoległej do powierzchni oraz zmiana składowej prostopadłej wektora pędu elektronu emitowanego z kryształu

W przypadku składowej $k_{f\perp}$ powinniśmy znać przebieg pasm, do których wzbudzone są elektrony w kryształach, by porównując wyznaczone teoretycznie rozkłady energetyczne fotoelektronów z kształtami zmierzonych widm, móc właściwie interpretować te ostatnie i wprowadzać poprawki do założonych kształtów widm. Ponieważ wyniki takich obliczeń opublikowano dla niewielu kryształów, a nawet przebieg pasm nieobsadzonych jest zwykle obliczany tylko dla przedziału energii sięgającego zaledwie kilku elektronowoltów powyżej minimum pasma przewodnictwa (fotoelektrony są z reguły wzbudzone znacznie wyżej), opracowano procedurę umożliwiającą interpretację widm fotoemisyjnych, gdy wyniki pełnych obliczeń struktury pasmowej badanego układu nie są znane. Procedura ta oparta jest na założeniu, że pasma nieobsadzone, do których wzbudzone są elektrony, przybliżane są dostatecznie dobrze parabolami $E(\mathbf{k})$. Parabole te można zwinąć do wynikającej z symetrii badanego kryształu pierwszej strefy Brillouina, tak jak to się robi w modelu pustej sieci, używanym niekiedy do analizy struktury pasmowej kryształów. Porównanie pasm wyznaczonych w takim modelu z wynikami pełnych obliczeń struktury pasmowej [14] potwierdza, że dla elektronów wzbudzonych kilkanaście elektronowoltów powyżej poziomu próżni takie przybliżenie może być zadowalające. Przyjmując, że badamy wyłącznie elektrony wyemitowane przy $\vartheta = 0$ (prostopadle do powierzchni), $k_{f\perp}$ możemy opisać wzorem:

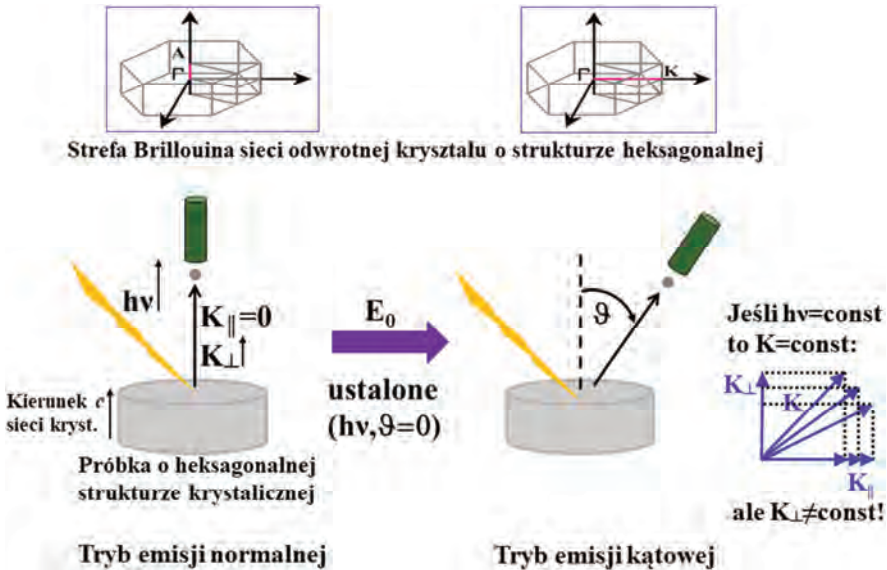
$$k_{f\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{kin} + |E_0|) - g_{||}^2} - G_{\perp} \quad (3.2)$$

\mathbf{G}_{\perp} to wektor sieci odwrotnej kryształu w kierunku prostopadłym do powierzchni, natomiast E_0 to energia wewnętrzna – parametr, który musi zostać wyznaczony doświadczalnie. Ponieważ wektory powierzchniowej sieci odwrotnej nie są w ogólności równe wektorom objętościowej sieci odwrotnej, może się okazać niezbędne uwzględnienie przy wyznaczaniu $k_{f\perp}$ procesu przerzutu (często nazywanym, z niemieckiego, procesem *Umklapp*) z udziałem takiego wektora (\mathbf{G}_{\perp}), ewentualnie w kombinacji liniowej z równoległym do powierzchni wektorem objętościowej sieci odwrotnej $\mathbf{g}_{||}$.

Przy pomiarze fotoemisji normalnej (prostopadłej do powierzchni, $\vartheta = 0$) zmiana energii fotonów prowadzi do zmiany energii kinetycznej elektronów i zmiany ich pędu. Zatem rejestrując kolejne widma przy coraz wyższych energiach pobudzającego promieniowania, badamy przebieg pasm energetycznych właśnie wzdłuż kierunku \mathbf{k} prostopadłego do powierzchni. Wykreślając energię wiązania elektronów wyznaczoną dla kolejnych struktur widmowych według wzoru $E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi$ w funkcji $k_{f\perp}$ wyliczonego ze wzoru (3.2), z pewnymi założonymi wartościami \mathbf{G}_{\perp} i E_0 , otrzymujemy diagram $E(k_{f\perp})$. Analizując dys-

persję otrzymywanych pasm, można wyznaczyć właściwe wartości G_{\perp} i E_0 , dobierając je tak, by zapewnić symetrię pasm względem środka strefy Brillouina oraz, ewentualnie, porównując otrzymane wyniki z obliczoną strukturą pasmową badanego materiału (jeśli jest dostępna).

Zatem przykładowa procedura badania struktury pasmowej kryształu metodą kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej może wyglądać tak, jak schematycznie przedstawiono na rysunku 3.7. Pierwszym etapem jest pomiar fotoemisji normalnej do wybranej i odpowiednio przygotowanej powierzchni kryształu. W rozpatrywanym przykładzie jest to powierzchnia prostopadła do kierunku c kryształu o strukturze heksagonalnej (tak dobrany przykład koresponduje z procedurą badania struktury elektronowej kryształu azotku galu, którą omówimy w następnym podrozdziale). Zbierane są kolejne widma fotoemisyjne, EDC – krzywe rozkładu energetycznego (ang. *Energy Distribution Curves*), dla rosnących wartości energii fotonów w dostępnym zakresie. Warto podkreślić, że taki pomiar jest możliwy dzięki wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego o ciągłym widmie w zakresie 20–100 eV, zwykle wykorzystywanym w podobnych eksperymentach. Na podstawie tych widm określamy, w sposób opisany powyżej, właściwą wartość E_0 i tworzymy diagram struktury pasmowej badanego kryształu wzdłuż kierunku Γ -A strefy Brillouina. Pozwala to nam wybrać energię fotonów, przy której obserwujemy emisję z interesującego nas punktu leżącego na prostej przechodzącej przez punkty Γ i A. Ponie-



Rys. 3.7. Procedura eksperymentalnego wyznaczania struktury pasmowej przykładowego kryształu o strukturze heksagonalnej wzdłuż kierunków Γ -A i Γ -K

waż dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED) pozwala nam wyznaczyć wektory sieci krystalicznej równoległe do powierzchni, możemy następnie rozpocząć skanowanie struktury pasmowej w wybranym kierunku strefy Brillouina, np. Γ -K.

Należy jednak pamiętać, że wraz ze zmianą kąta emisji elektronów, przy tej samej długości wektora \mathbf{K} , zmienia się zarówno składowa K_{\parallel} jak i K_{\perp} . Podobnie zmienia się składowa k_{\perp} a zatem nie posuwamy się dokładnie wzdłuż wybranego kierunku Γ -K. Aby temu zapobiec, trzeba zwiększać energię fotonów, tak by skompensować skrócenie składowej k_{\perp} przy zmianie kąta ϑ [15, 16]. Najprostszym i z reguły wystarczająco dokładnym sposobem jest zwiększanie wartości energii fotonów o czynnik $1/\cos^2\vartheta$ (tu znowu synchrotronowe źródło promieniowania o szerokim ciągłym widmie okazuje się niezastąpione). Na podstawie widm emisyjnych zarejestrowanych dla kolejnych wartości kąta ϑ można stworzyć diagram struktury pasmowej wzdłuż wybranego kierunku równoległego do powierzchni (za pomocą wzoru (3.1)).

3.4.1. Przykład 1: struktura pasmowa powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1)

Jako przykład zastosowania kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej do badania struktury elektronowej kryształu rozważmy przypadek powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1) [17]. Badania były przeprowadzone za pomocą układu eksperymentalnego na linii BL-41 w laboratorium synchrotronowym MAX-lab Uniwersytetu Lundzkiego w Szwecji. Układ ten nie był jeszcze wyposażony w dwuwymiarowy detektor umożliwiający bezpośrednie otrzymywanie przekrojów struktury pasmowej $E(\mathbf{k})$. Niezbędne było zbieranie, krok po kroku, widm fotoemisyjnych przy ustalonej energii fotonów i ustalonym położeniu analizatora. Odpowiednio obfity zbiór takich danych mógł być dopiero przedmiotem analizy i podstawą do odtworzenia fragmentu struktury pasmowej półprzewodnika. Było to oczywiście znacznie bardziej praco- i czasochłonne niż eksperymenty prowadzone za pomocą bardziej nowoczesnych spektrometrów fotoemisyjnych ale prześledzenie analizy tak zebranych danych pozwoli przejrzeć pokazać sposób rozumowania, na którym oparta jest interpretacja fotoemisyjnych danych eksperymentalnych.

Azotek galu i jego roztwory stałe z azotkami innych pierwiastków trzeciej grupy układu okresowego są najlepiej znane jako materiały przydatne w niebieskiej optoelektronice, czyli do konstrukcji przyrządów optoelektronicznych pracujących w zielono-niebieskiej, względnie nadfioletowej, części widma promieniowania elektromagnetycznego [18, 19]. Azotek galu okazał się również materiałem bardzo interesującym z punktu widzenia fizyki powierzchni. Powierzchnie prostopadłe do osi c jego heksagonalnej struktury krystalograficznej

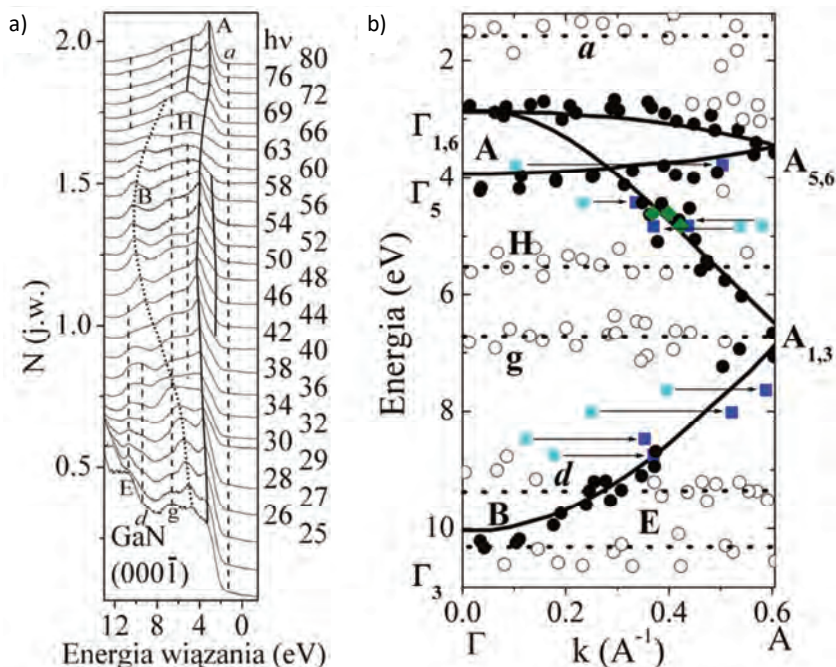
mogą rekonstruować na wiele sposobów, zależnie od warunków w jakich kryształ się tworzy [20]. Struktury elektronowe odpowiadające różnym konfiguracjom stały się więc przedmiotem intensywnych badań, obliczeń teoretycznych i dyskusji.

Prezentowane wyniki otrzymano podczas kątowo-rozdzielczych eksperymentów fotoemisyjnych przeprowadzonych na powierzchni $(000\bar{1})$ - (1×1) (tzw. azotowej) objętościowych kryształów GaN o strukturze wurcytu. Kryształy te zostały wyhodowane metodą wysokociśnieniową w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Miały one bardzo niską gęstość dyslokacji (10 – 100 cm^{-2}) i wysokie przewodnictwo typu n (koncentracja elektronów wynosiła 3 – $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Powierzchnia kryształów była przygotowywana do eksperymentów fotoemisyjnych *in situ* przez kilkukrotne, cykliczne trawienie jonami argonu o energii $0,5 \text{ keV}$ i wygrzewanie w temperaturze 500°C . Strukturę powierzchni poddanej temu procesowi określono za pomocą dyfrakcji elektronów – technikami LEED (dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów) i RHEED (odbiciowa dyfrakcja wysokoenergetycznych elektronów). Powierzchnia kryształu miała strukturę heksagonalną z symetrią (1×1) . Za pomocą spektroskopii fotoemisyjnej poziomu rdzeniowego Ga $3d$ i pasma walencyjnego obserwowano zmiany składu chemicznego powierzchni kryształu, w szczególności oceniano skuteczność usuwania, w trakcie wygrzewania próbki, nadmiarowego, metalicznego galu pojawiającego się po trawieniu powierzchni jonami argonu.

Przykładową sekwencję widm fotoemisyjnych (krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów), otrzymanych dla energii fotonów z zakresu 25 – 80 eV w modzie emisji normalnej dla powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})$ - (1×1) , pokazano na rysunku 3.8A. Pasma elektronowe były więc badane wzdłuż kierunku Γ -A w strefie Brillouina. Zakres energii wiązania pokrywa całe pasmo walencyjne GaN. Główne struktury widm zostały oznaczone liniami i literami. Linie ciągłe i linia kropkowana B wskazują struktury, które mogą zostać powiązane z emisją z pasm struktury objętościowej kryształu GaN. Linie przerywane (a , d , g , E, H) wskazują struktury bezdyspersyjne (ich położenie nie zależy od zastosowanej energii fotonów). Mogą one odpowiadać stanom elektronowym związanym z powierzchnią, a zatem nie wykazującym dyspersji w kierunku do niej prostopadłym. Główne maksimum (A) odpowiada drugiemu pasmu walencyjnemu, najwyższe pasmo objawia się jako słabsza struktura na niskoenergetycznej krawędzi głównego maksimum, szczególnie przy energiach fotonów bliskich 50 eV . Analiza dyspersji pasm dowiodła, że osiągamy punkt Γ (środek strefy Brillouina) przy tej właśnie energii fotonów.

W przypadku azotku galu możemy podjąć próbę interpretowania otrzymanych widm przez porównanie ich z widmami obliczonymi dla tej samej powierzchni GaN z monowarstwą dodatkowych atomów galu związanych na atomach



Rys. 3.8. a) Zestaw widm fotoemisyjnych zebranych dla emisji prostopadłej do powierzchni GaN(0001̄)-(1x1) [17]. Zero osi energii odpowiada energii Fermiego (zmierzonej dla referencyjnej próbki metalicznej); b) diagram struktury pasmowej w kierunku Γ -A, wykreślony na podstawie widm fotoemisyjnych przedstawionych na rysunku 3.8a. Symbole oznaczają punkty eksperymentalne. Czarne punkty odpowiadają obliczonej objętościowej strukturze pasmowej [21] (oznaczonej ciągłymi liniami). Punkty oznaczone zielonymi kwadratami zostały wyznaczone z uwzględnieniem procesu *Umklapp* z wektorem powierzchniowej sieci odwrotnej. Jasnoniebieskie kwadraty oznaczają punkty eksperymentalne, których interpretacja wymagała wyjścia poza model stanów końcowych swobodnego elektronu. Okręgi i linie przerywane wskazują pozycje struktur potencjalnie związanych z powierzchnią

azotu kończących sieć krystaliczna GaN na powierzchni (0001̄)-(1x1) [21]. Ten typ rekonstrukcji jest najbardziej prawdopodobny na powierzchniach tworzących się w warunkach z nadmiarem galu [20]. Ponieważ powierzchnia badanego kryształu była, po trawieniu argonem, wzbogacona w gal, przyjmujemy, że ten rodzaj rekonstrukcji, zgodny ponadto z obserwowanym obrazem LEED, może być obserwowany w opisywanym eksperymencie. Na rysunku 3.8a dużymi literami oznaczono struktury, które można utożsamić ze strukturami pojawiającymi się w widmach obliczonych przez Strassera *et al.* [21]. Struktury A i B odpowiadają pasmom struktury objętościowej, E związana jest z emisją ze stanu s powierzchniowych atomów Ga.

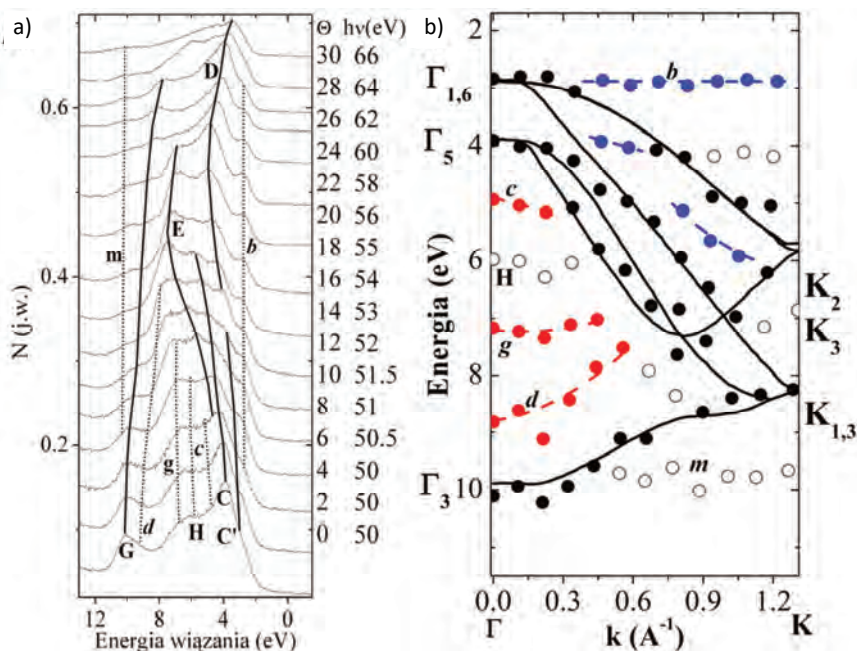
Wynik przetworzenia zebranych danych eksperymentalnych (z rysunku 3.8a) na diagram struktury pasmowej wzdłuż kierunku Γ -A przedstawia rysunek 3.8b.

Symbole oznaczają punkty eksperymentalne a ciągłe linie – obliczoną objętościową strukturę pasmową [21]. Czarne punkty korespondują z pasmami objętościowej struktury pasmowej GaN. Wektory $k_{f\perp}$ punktów oznaczonych zielonymi kwadratami zostały obliczone z uwzględnieniem procesu *Umklapp* z wektorem powierzchniowej sieci odwrotnej. Jasnoniebieskie kwadraty oznaczają punkty eksperymentalne, które układają się wzdłuż replik fragmentów pasm objętościowych. Ich właściwa interpretacja wymagała wyjścia poza model stanów końcowych swobodnego elektronu. Wektor $k_{f\perp}$ dla tych punktów (ciemnoniebieskie kwadraty) został wyznaczony przy założeniu, że odpowiednie przejścia zachodzą do tych gałęzi pasm nieobsadzonych (obliczonych przez Strassera *et al.*, rysunek 5 w [21]), które nie są właściwie przybliżane parabolicznymi pasmami elektronów swobodnych. Strzałki łączą pozycje wyznaczone w tych dwóch modelach.

Okręgi i linie przerywane na rysunku 3.8b wskazują pozycje struktur mających takie same energie wiązania przy wszystkich zastosowanych energiach fotonów. Struktury te mogą więc być przypisywane emisji ze stanów powierzchniowych (bez dyspersji w kierunku prostopadłym do powierzchni), ale także emisji z obszarów strefy Brillouina, gdzie pasma mają wysoką gęstość stanów. Tego typu bezdyspersyjne struktury pojawiają się w widmach fotoemisyjnych z powodu rozpraszania elastycznego elektronów wzbudzonych do części pasm o dużej gęstości stanów. Głębsza analiza i interpretacja bezdyspersyjnych struktur widmowych wymagała zebrania kolejnych danych eksperymentalnych. W szczególności niezbędne były pomiary fotoemisji dla kierunków innych niż prostopadły do powierzchni. W takich konfiguracjach możemy badać zarówno objętościową strukturę pasmową wzdłuż kierunków równoległych do powierzchni, jak i elektronowe pasma powierzchniowe z dyspersją w płaszczyźnie równoległej do powierzchni.

Na rysunku 3.9a pokazano widma emisji kątowej (nie prostopadłej) zebrane dla kątów od 0° do 30° , przy analizatorze energii elektronów poruszającym się w płaszczyźnie zawierającej kierunek Γ -K strefy Brillouina. Energię fotonów zwiększano od 50 do 66 eV, by zachować stałą długość składowej prostopadłej wektora pędu elektronów, tak jak zostało to opisane we wprowadzeniu do tego podrozdziału. Obserwowane struktury widm odpowiadają emisji z objętościowych pasm elektronowych położonych wzdłuż kierunku Γ -K oraz ze stanów związanych z powierzchnią. Część z nich można powiązać ze strukturami odpowiednich widm obliczonych przez Strassera *et al.* [21].

Struktury związane z emisją ze stanów objętościowych i powierzchniowych można obserwować na diagramie struktury pasmowej (rys. 3.9b) wykreślonym na podstawie danych z rysunku 3.9a. Wyniki pomiarów porównano z dostępnymi wynikami obliczeń elektronowej struktury pasmowej badanej powierzchni.



Rys. 3.9. a) Zestaw widm fotoemisyjnych zebrany dla powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1) przy kątach emisji od 0° do 30° [17]; b) diagram struktury pasmowej dla kierunku Γ -K wykreślony na podstawie widm fotoemisyjnych przedstawionych na rys. 3.9a. Symbole oznaczają punkty eksperymentalne. Czarne punkty korespondują z obliczoną objętościową strukturą pasmową [21] (oznaczoną ciągłymi liniami). Linie przerywane wskazują struktury, które mogą być powiązane ze stanami powierzchniowymi obliczonymi przez Wang'a i współpracowników [22] dla dwóch różnych konfiguracji powierzchni: GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1):Ga (zakończona dodatkową monowarstwą galu) – symbole czerwone, GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1) (zakończona atomami azotu) – symbole niebieskie

Czarne punkty dobrze odpowiadają objętościowej strukturze elektronowej obliczonej przez Strassera i współpracowników [21] (wykreślonej liniami ciągłymi). Linie przerywane wskazują te struktury, które mogą być powiązane z powierzchniowymi pasmami elektronowymi obliczonymi przez Wang'a i współpracowników [22] dla dwu różnych atomowych konfiguracji powierzchni GaN. W szczególności pozbawione dyspersji pasmo powierzchniowe (*b*) położone przy krawędzi pasma walencyjnego jest charakterystyczne dla zrelaksowanej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1) (czyli powierzchni zakończonej atomami azotu). Trzy struktury położone blisko środka strefy Brillouina (*c*, *g* oraz *d*), przy energiach wiązania 5–9 eV, mogą być zinterpretowane jako pasma powierzchniowe występujące na powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1):Ga, pokrytej dodatkową monowarstwą atomów galu związanych na atomach azotu stanowiących zakończenie idealnej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1)), powstającej przez przecięcie sieci azotku galu. Przedstawiona identyfikacja struktur związanych z powierzchnią

kryształu GaN została potwierdzona przez obserwację zmian ich natężenia wywołanych osadzaniem galu na badanej powierzchni [17]. Osadzanie obcych atomów, np. gazów, modyfikujących strukturę elektronową powierzchni jest często stosowaną metodą odróżniania fotoemisji ze stanów powierzchniowych od tej pochodzącej ze stanów objętościowych kryształu.

Zastosowanie kątowo-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej pozwoliło nam zatem zbadać doświadczalnie strukturę elektronową azotku galu wzdłuż kierunków Γ -A i Γ -K strefy Brillouina, zaobserwować i zidentyfikować struktury związane ze strukturą elektronową powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1) i, w rezultacie, stwierdzić, że na badanej powierzchni współwystępują obszary o różnych konfiguracjach: zrelaksowanej GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1) oraz pokrytej dodatkową warstwą galu GaN(000 $\bar{1}$)-(1x1):Ga.

3.4.2. Przykład 2: topologiczny izolator krystaliczny (Pb,Sn)Se

Odkrycie w pierwszej dekadzie XXI w., wśród dobrze znanych materiałów półprzewodnikowych, klasy izolatorów topologicznych stało się wydarzeniem otwierającym nową, szeroką dziedzinę badań, w której spektroskopia fotoemisyjna okazała się niezastąpionym narzędziem [23–26]. Na powierzchni takiego materiału (izolatora, a przynajmniej półprzewodnika z otwartą przerwą energetyczną) pojawiają się stany o charakterze metalicznym, dzięki którym mogą po powierzchni płynąć prądy chronione przed rozpraszaniem oraz spolaryzowane spinowo. Dzieje się tak dzięki szczególnym właściwościom topologicznym struktury pasmowej całego trójwymiarowego kryształu. Stany powierzchniowe są zatem zasadniczo odporne na zaburzenia struktury samej powierzchni, zaś charakterystyczne dla nich sprzęgnięcie kierunku wektora falowego i spinu elektronu blokuje procesy rozpraszania, w których nie ma czynnika odwracającego kierunek spinu (np. domieszki magnetycznej). Stany powierzchniowe o takich właściwościach mogą być przydatne w zastosowaniach elektronicznych i spintronicznych, co oczywiście dodatkowo wzmacnia zainteresowanie tą klasą materiałów.

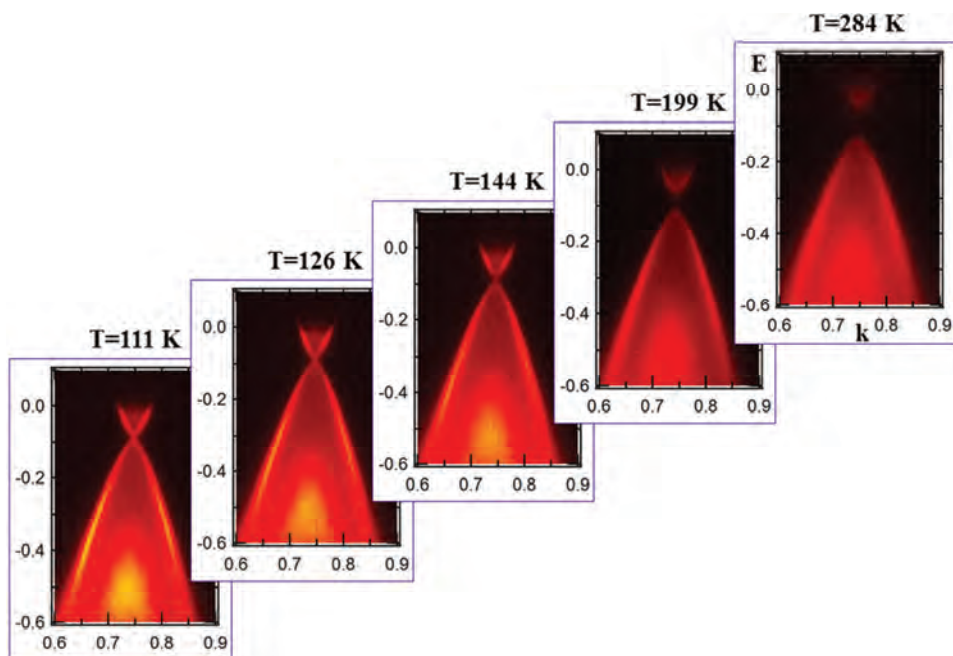
Teoretyczna analiza warunków niezbędnych do pojawienia się takich stanów powierzchniowych doprowadziła do zidentyfikowania kolejnej grupy materiałów topologicznych: topologicznych izolatorów krystalicznych [27, 28]. Zasadnicza ich odmienność od izolatorów topologicznych polega na tym, że o ile stany powierzchniowe tych drugich są topologicznie chronione ze względu na symetrię odwrócenia czasu, w topologicznych izolatorach krystalicznych topologiczna ochrona związana jest z symetrią sieci krystalicznej. Dokładne omawianie fizyki izolatorów topologicznych i topologicznych izolatorów krystalicznych wykracza poza ramy tego rozdziału. Czytelnik może znaleźć więcej

informacji w licznych artykułach przeglądowych lub książkach [23–26, 29–32]. Na potrzeby prezentacji techniki ARPES podkreślmy, że szczególne właściwości omawianych materiałów związane są z obecnością stanów powierzchniowych, które bardzo skutecznie mogą być obserwowane technikami fotoemisyjnymi. W szczególności technika ARPES stała się podstawowym narzędziem pozwalającym udowodnić istnienie stanów powierzchniowych o dirakowskim charakterze, a przekroje struktury pasmowej uzyskane tą metodą publikowane są w niemal każdej eksperymentalnej pracy poświęconej izolatorom topologicznym.

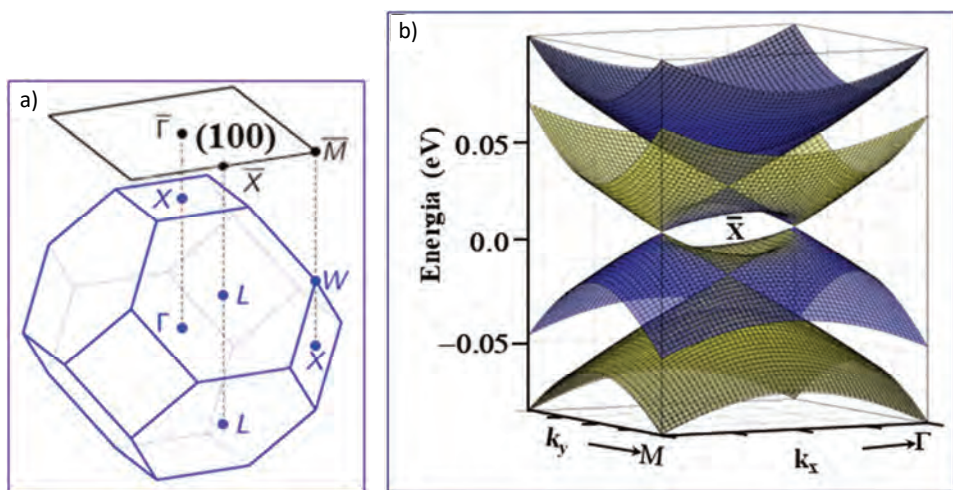
Tellurek cyny (SnTe), półprzewodnik z grupy związków IV–VI, znanych raczej jako materiały do zastosowań optoelektronicznych lub termoelektrycznych, został wskazany, na podstawie rozważań teoretycznych jako pierwszy przykład topologicznego izolatora krystalicznego [28]. Materiał ma odwróconą strukturę pasmową, czyli sekwencja stanów elektronowych wywodzących się z orbitali p atomów Sn i Te, odpowiednio w paśmie walencyjnym i przewodnictwa, jest zamieniona w porównaniu z sekwencją tych stanów w związkach ołowiu z tej samej grupy (np. PbTe), która to może być naturalnie powiązana ze względnym położeniem energetycznym odpowiednich stanów atomowych. Od lat 60. XX w. wiadomo, że w roztworach stałych (Pb,Sn)Te i (Pb,Sn)Se możliwe jest stopniowe zmniejszanie przerwy wzbronionej, zamknięcie jej, a następnie ponowne otwarcie, już w odwróconej konfiguracji pasm, za pomocą zwiększania zawartości cyny, obniżenia temperatury czy też przyłożenia ciśnienia hydrostatycznego [33]. Teraz okazało się, że w ten sposób zmieniamy jednocześnie układ z normalnego izolatora na topologiczny izolator krystaliczny. Można zatem w jednym eksperymencie, prowadzonym na jednej próbce, obserwować, w funkcji temperatury, zmianę struktury pasmowej stanów powierzchniowych i powstawanie stanów powierzchniowych topologicznie chronionych.

Szczególnie wygodny do takich eksperymentów jest roztwór stały (Pb,Sn)Se, który można tak zsyntetyzować, by miał silny typ n przewodnictwa, czyli mocno obsadzone elektronami dno pasma przewodnictwa. Wtedy możliwe jest badanie, za pomocą technik fotoemisyjnych, także dna pasma przewodnictwa. Ponadto kryształy te łatwo się łupią wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych (001) i równoważnych, dając gładką, lustrzaną powierzchnię. Przełupania można dokonać w ultrawysokiej próżni, zapewniając czystość badanej powierzchni.

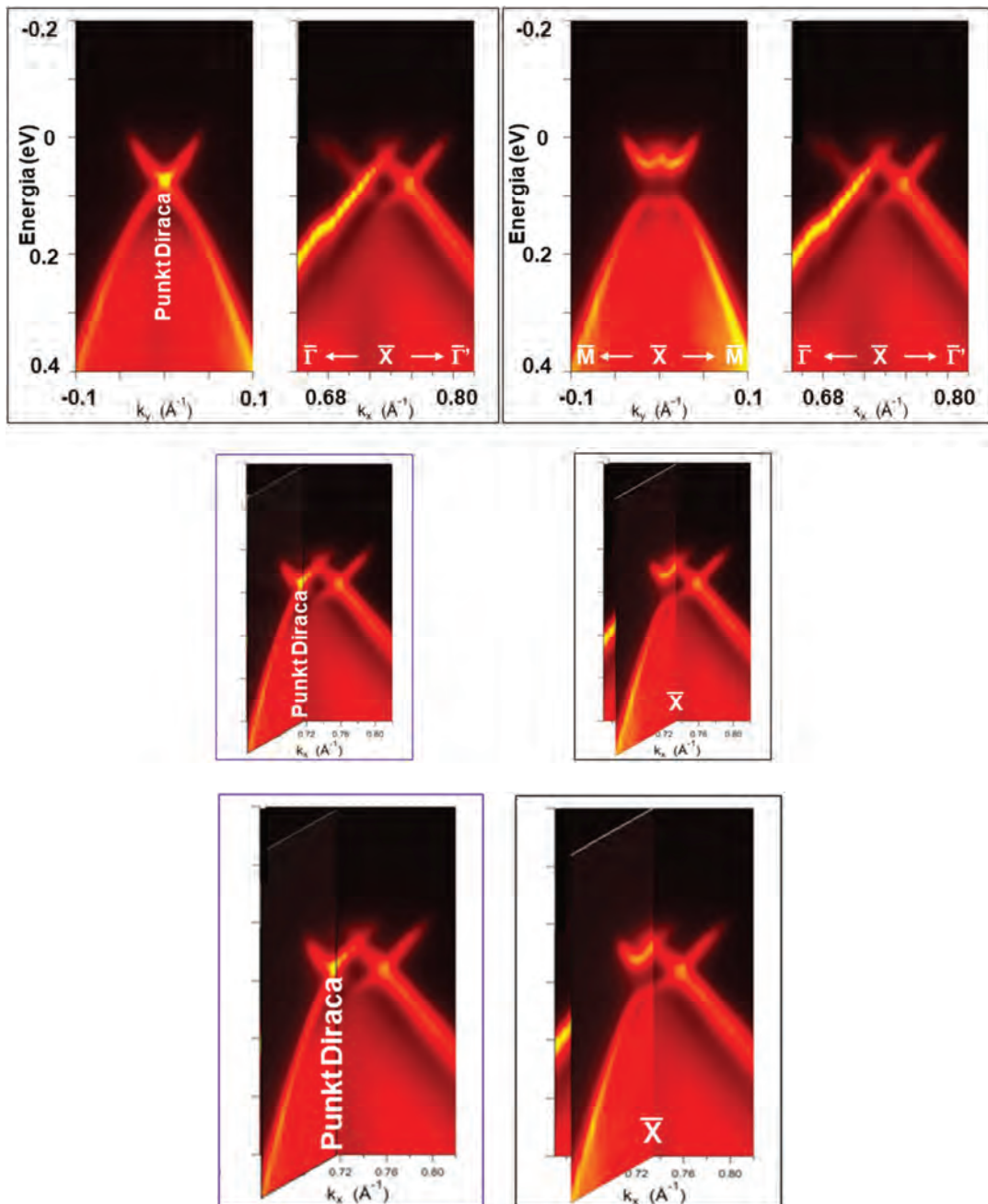
Przykład wyników otrzymanych metodą ARPES dla powierzchni (001) $\text{Pb}_{0,77}\text{Sn}_{0,23}\text{Se}$ pokazano na rysunku 3.10 (więcej informacji o tym eksperymencie można znaleźć w publikacji [34]). Na kolejnych diagramach $E(k)$ otrzymanych przy coraz niższych temperaturach widać stopniowo zamykająca się przerwę wzbronioną oraz pojawiające się dla temperatur niższych niż 144 K wyraźne stany powierzchniowe o strukturze dirakowskiej. (Pb,Sn)Se jest półprzewodnikiem wielodolinowym, czyli przerwa wzbroniona występuje w czterech



Rys. 3.10. Diagramy $E(k)$ otrzymane w temperaturach 111–284 K, metodą ARPES dla przelupanego w ultra wysokiej próżni wzdłuż powierzchni (001) kryształu $\text{Pb}_{0,77}\text{Sn}_{0,23}\text{Se}$



Rys. 3.11. a) Objętościowa strefa Brillouina krystalicznej struktury kubicznej powierzchniowocentrowanej oraz powierzchniowa strefa Brillouina dla płaszczyzny (001); b) struktura powierzchniowych stanów elektronowych topologicznego izolatora krystalicznego $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Se}$ wokół punktu \bar{X} powierzchniowej strefy Brillouina (za [35])

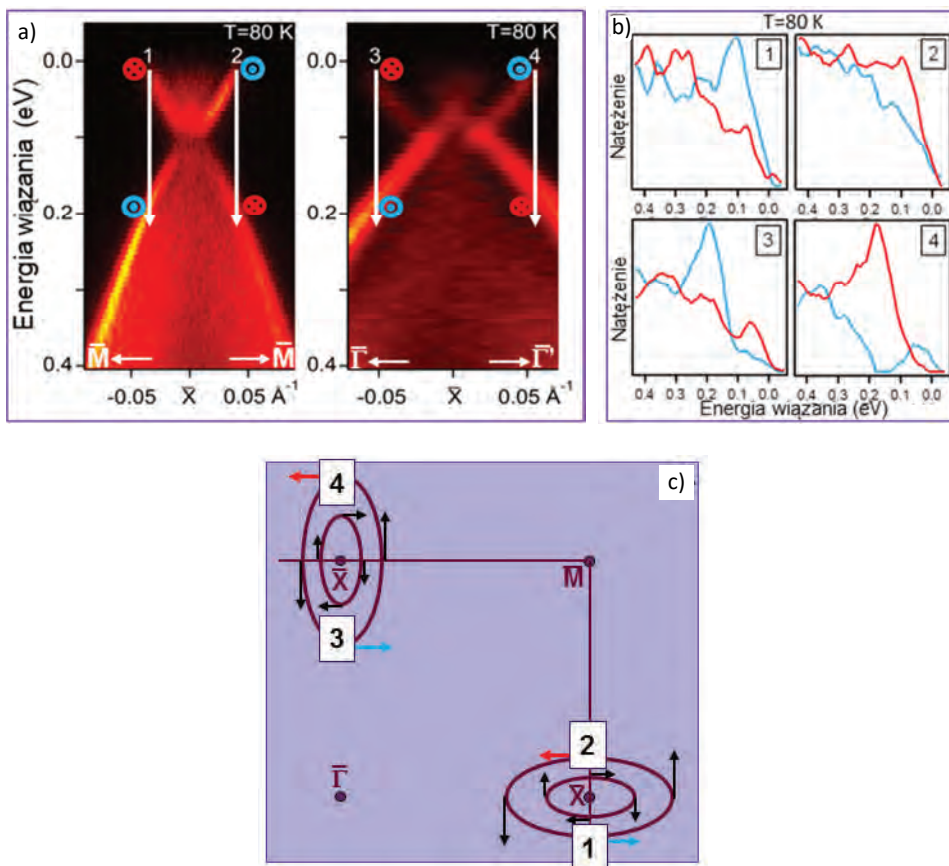


Rys. 3.12. Diagramy $E(k)$ otrzymane w temperaturze 87 K metodą ARPES dla powierzchni (001) topologicznego izolatora krystalicznego $\text{Pb}_{0.67}\text{Sn}_{0.33}\text{Se}$. Diagramy pokazują przekroje wzdłuż kierunków wysokiej symetrii powierzchniowej strefy Brillouina $\bar{\Gamma} - \bar{X} - \bar{\Gamma}'$ i $\bar{M} - \bar{X} - \bar{M}$, a także przez punkt Diraca prostopadle do kierunku $\bar{\Gamma} - \bar{X}$

nierównoważnych punktach L objętościowej strefy Brillouina (rys. 3.11a). W przypadku powierzchni (001), dla której zebrane zostały zaprezentowane wyniki doświadczalne, na jeden punkt \bar{X} powierzchniowej strefy Brillouina rzutowane są dwa punkty L objętościowej strefy Brillouina, w których zachodzi inwersja pasm. Międydolinowe oddziaływanie prowadzi do skomplikowanej struktury pasm powierzchniowych przedstawionej na rysunku 3.11b. W szczególności otrzymujemy dwie pary dirakowskich stożków, po obu stronach granicy powierzchniowej strefy Brillouina w pobliżu punktu \bar{X} . Diagramy na rysunku 3.10 obejmują jedną z takich struktur. Technika ARPES pozwala, jak to pokazano na rysunku 3.3 i opisano w towarzyszącym mu tekście, zebrać pełny obraz powierzchniowej struktury pasmowej $E(k_x, k_y)$. Dokonanie przekrojów wzdłuż wybranych, charakterystycznych kierunków umożliwia pełną analizę struktury pasmowej badanego układu, co ilustruje rysunek 3.12.

Dane otrzymane bezpośrednio ze spektrometru mają postać mapy natężenia fotoemisji w funkcji energii kinetycznej fotoelektronów oraz ich pędu w dwuwymiarowej przestrzeni rozpiętej przez wektory równoległe do powierzchni (tak jak to pokazano na rysunku 3.3). Aby otrzymać z nich doświadczalną strukturę pasmową (diagramy $E_B(k)$, przekroje przy stałej energii wiązania E_B), trzeba je przetworzyć za pomocą tych samych formuł, które stosowaliśmy w przypadku danych zbieranych widmo po widmie. Proces staje się jednak bardziej skomplikowany numerycznie ze względu na rozmiary zbiorów danych i specyficzne sposoby ich zapisu przez oprogramowania sterujące różnymi rodzajami spektrometrów. W praktyce z reguły użytkownik konkretnej linii zastaje tam przygotowane przez opiekunów stacji oprogramowanie pozwalające dokonać co najmniej podstawowej obróbki uzyskanych danych.

Jak wspomniano, możliwe jest prowadzenie eksperymentu ARPES z jednoczesną analizą kierunku spinu emitowanych elektronów. W przypadku zarówno izolatorów topologicznych, jak i topologicznych izolatorów krystalicznych taki pomiar udowadnia, czy istnieje w nich charakterystyczna tekstura spinowa wynikająca z powiązania spinu z kierunkiem wektora \mathbf{k} elektronu. Wyniki takiego eksperymentu przeprowadzonego dla (Pb,Sn)Se [35], wraz ze szkicem oczekiwanego rozkładu kierunków spinu wokół dwóch sąsiednich punktów \bar{X} , pokazuje rysunek 3.13. Rysunek 3.13A wskazuje punkty na płaszczyźnie (k_x, k_y) , w których rejestrowano widma natężenia fotoemisji w funkcji energii wiązania $I(E)$ pokazane na rysunku 3.13b. Kolory krzywych oznaczają widma zarejestrowane dla przeciwnych kierunków składowej spinu leżącej w płaszczyźnie (001), tak jak to zaznaczono na rysunku 3.13c. Analiza tych widm pozwoliła określić kierunek spinu w zewnętrznej części struktury utworzonej przez dirakowskie stożki po obu stronach punktów \bar{X} . W części wewnętrznej, pomiędzy stożkami dirakowskimi, kierunki spinów są przeciwne (tak jak zaznaczono na rysunku 3.13c), jednakże ograniczona rozdzielczość w przestrzeni \mathbf{k} uniemożliwiła wykazanie tego w tym eksperymencie.



Rys. 3.13. a) Diagramy $E(k)$ otrzymane metodą ARPES dla powierzchni (001) topologicznego izolatora krystalicznego $\text{Pb}_{0.73}\text{Sn}_{0.27}\text{Se}$, na których zaznaczono strzałkami i numerami punkty w dwuwymiarowej przestrzeni k (pokazane także w części c), dla których zmierzono widma fotoemisji z rozdzielczością spinową prezentowane w części b) (za [35]). W części c) przedstawiono fragment powierzchniowej strefy Brillouina z zaznaczonymi kierunkami składowej spinu, leżące w płaszczyźnie (001), wynikającymi z widm przedstawionych w części b). Te same kierunki przedstawiono w części a), dla pasm walencyjnego i przewodnictwa

3.5. Podsumowanie

W rozdziale trzecim przedstawiono podstawy i główne zasady kąto-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej oraz zilustrowano je dwoma przykładami zastosowania tej techniki: w badaniach kryształów azotku galu i topologicznego izolatora krystalicznego $(\text{Pb},\text{Sn})\text{Se}$. Pokazano, że kąto-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna jest użytecznym narzędziem do badania objętościowej i powierzchniowej struktury elektronicznej kryształów półprzewodnikowych,

przy czym efektywne użycie tej techniki jest ściśle związane z dostępem do przestrajalnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego w zakresie próżniowego ultrafioletu i miękkiego promieniowania rentgenowskiego.

W przedyskutowanym w tym rozdziale przykładzie dotyczącym badań azotku galu kluczowe znaczenie miał dostęp do szerokiego widma promieniowania. Dzięki niemu realne stało się przeskanowanie struktury elektronowej GaN w kierunku prostopadłym do powierzchni, poprzez zwiększanie energii fotonów przy utrzymanym reżymie pomiaru kątowno-rozdzielczego. Nie można byłoby zrobić tego w zakresie energii 25–80 eV bez dostępu do źródła promieniowania synchrotronowego. W pomiarach fotoemisji w funkcji kąta emisji, było możliwe badanie struktury pasmowej wzdłuż kierunku wysokiej symetrii, z kompensacją zmian wektora k_{\perp} przez zmianę energii fotonów. Takie eksperymenty stały się wykonalne dzięki równoległemu rozwojowi technik spektroskopii fotoemisyjnej oraz źródeł promieniowania synchrotronowego. W przypadku badań topologicznie chronionych stanów powierzchniowych (Pb,Sn)Se dostęp do przestrajalnego źródła promieniowania nadfioletowego umożliwił zoptymalizowanie warunków eksperymentu, tak by zmaksymalizować natężenie emisji ze stanów powierzchniowych na tle fotoemisji z objętościowej struktury pasmowej.

Kątowno-rozdzielczą spektroskopię fotoemisyjną zaprezentowaliśmy na przykładzie badania struktury pasmowej kryształów półprzewodnikowych. Jest to ważne, ale tylko jedno z wielu pól zastosowania tej techniki badawczej. Umożliwiła ona uzyskanie cennych, bezpośrednich danych o strukturze elektronowej wielu innych klas materiałów krystalicznych, m.in. metali, nadprzewodników czy materiałów magnetycznych. Wkład badań przeprowadzonych metodą kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej do poszukiwań źródła nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, a w szczególności do określenia kształtu powierzchni Fermiego nadprzewodników wysokotemperaturowych jest dobrym przykładem skutecznego zastosowania tej techniki, obficie opisanym w literaturze (patrz np. [36, 37]).

Kolejnym ważnym polem zastosowań kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej, a jednocześnie kolejnym krokiem w rozwoju tej techniki jest spektroskopia spinoworozdzielcza (wraz z kątowną rozdzielczością), zaprezentowana tu na przykładzie badań (Pb, Sn)Se. Technikę tę stosuje się skutecznie także na przykład w badaniach materiałów magnetycznych [38] (również cienkowarstwowych) czy materiałów półmetalicznych (z silną polaryzacją spinową nośników ładunku na poziomie Fermiego) [39].

Kolejnym dowodem na ciągły rozwój kątowno-rozdzielczej spektroskopii fotoemisyjnej jest też jej wychodzenie poza tradycyjnie przyjęty zakres widmowy stosowanych fotonów – w kierunku twardszego promieniowania rentgenow-

skiego [40, 41]. Otwiera to między innymi szanse zwiększenia czułości metody na własności objętościowe układu (w przeciwieństwie do szczególnej czułości na powierzchnię w „klasycznym” zakresie energii fotonów) i umożliwia badania własności złożonych struktur, z elementami ukrytymi pod warstwami innych materiałów.

Warto zatem sięgnąć do literatury wymienionej poniżej, by poznać szczegóły zaprezentowanej tu w ogólnych zarysach techniki, a potem rozważyć jej zastosowanie we własnych badaniach, z wykorzystaniem jednego ze źródeł promieniowania synchrotronowego.

Podziękowania

Praca była częściowo finansowana przez MNiSzW w ramach projektów 1 P03B 053 26, N202 101 31/0749, 72/E-67/SPB/DESY/P-03/DWM68 /2004–2006 oraz Komisję Europejską w ramach projektu The European Community – Research Infrastructure Action under the FP6 “Structuring the European Research Area” Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative “Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science”) realizowanego w laboratorium MAX-lab.

Do zapamiętania

- ✓ Kątowo-rozdzielcza spektroskopia fotoemisyjna (ARPES) jest techniką badawczą, która pozwala określać rozkład obsadzonych stanów elektronowych w ciele stałym, w praktyce krystalicznym, zarówno w funkcji energii wiązania, jak i w przestrzeni pseudopędu \mathbf{k} , jednakże widma fotoemisyjne nie stanowią bezpośredniego odwzorowania struktury pasmowej $E(\mathbf{k})$.
- ✓ Możliwy jest także pomiar rzutu spinu na wybrane kierunki.
- ✓ ARPES jest techniką silnie powierzchniowo czułą, szczególnie przydatną do badania stanów powierzchniowych i układów dwuwymiarowych; jednocześnie powierzchnia próbki musi być atomowo czysta i dobrze określona krystalograficznie. Wskazane jest, by próbka nie była izolująca, w przeciwnym razie trzeba użyć technik neutralizacji gromadzącego się ładunku elektrycznego.
- ✓ Wymagana jest ultrawysoka próżnia, by uniknąć rozpraszania fotoelektronów i kontaminacji próbek (badania próbek niekompatybilnych z próżnią są możliwe, ale wymagają specjalnych układów pomiarowych).

- ✓ Zastosowanie promieniowania synchrotronowego pozwala optymalizować warunki eksperymentu, badać strukturę pasmową w kierunku pseudo-pędu prostopadłego do powierzchni, łatwiej odróżniać stany powierzchniowe od objętościowych, wykorzystywać polaryzację promieniowania elektromagnetycznego do identyfikacji symetrii badanych stanów.

Monografie książkowe, podręczniki

- S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications*, 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2003.
- W. Schattke, M.A. Van Hove, *Solid-State Photoemission and Related Methods. Theory and Experiment*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
- S. Suga, A. Sekiyama, *Photoelectron Spectroscopy. Bulk and Surface Electronic Structure*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2014.

Rozdziały i artykuły przeglądowe

- P. Moras, I. Matsuda, *Advanced Photoelectron Spectroscopies w Monatomic Two-Dimensional Layers. Modern Experimental Approaches for Structure, Properties, and Industrial Use. Micro and Nano Technologies*, Elsevier 2019, s. 113–157.
- B. Lv, T. Qian, H. Ding, *Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials*, *Nature Reviews* **1** (2019) 609.
- J. Hugo Dil, *Spin- and angle-resolved photoemission on topological materials*, *Electron. Struct.* **1** (2019) 023001.
- Y. Zhang, D. Shen, D. Feng, *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy Study Utilizing Synchrotron Radiation w Synchrotron Radiation Applications*, World Scientific Publishing 2018, s. 1–35.
- S.-K. Mo, *Angle-resolved photoemission spectroscopy for the study of two-dimensional materials*, *Nano Convergence* **4** (2017) 6.
- D. Lu, I.M. Vishik, M. Yi et al., *Angle-Resolved Photoemission Studies of Quantum Materials*, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3** (2012) 129.
- T. Sato, T. Takahashi, *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of Graphene, Graphite, and Related Compounds w Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, vol. 1, Elsevier 2011, s. 383–409.

Bibliografia

- [1] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Ann. Physik* **17** (1905) 132.
- [2] G.W. Gobeli, F.G. Allen, E.O. Kane, *Polarization evidence for momentum conservation in photoelectric emission from germanium and silicon*, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 94.
- [3] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications*, 3rd edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003.

- [4] W. Schattke, M.A. van Hove, *Solid-State Photoemission and Related Methods. Theory and Experiment*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003.
- [5] S. Suga, A. Sekiyama, *Photoelectron Spectroscopy. Bulk and Surface Electronic Structure*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [6] J. Braun, *The theory of angle-resolved ultraviolet photoemission and its applications to ordered materials*, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 1267.
- [7] W. Schattke, *Photoemission within and beyond the one-step model*, Prog. Surf. Sci. **54** (1997) 211.
- [8] A. Damascelli, *Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES*, Physica Scripta **T109** (2004) 61.
- [9] S. Hüfner, S. Schmidt, F. Reinert, *Photoelectron spectroscopy - An overview*, Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. A **547** (2005) 8.
- [10] G.J. Lapeyre, *An account of the initial integration of photoemission and synchrotron radiation*, J. Elec. Spectr. Rel. Phenom. **144–147** (2005) 675.
- [11] N.V. Smith, W.E. Spicer, *Photoemission Studies of the Alkali Metals. I. Sodium and Potassium*, Phys. Rev. **188** (1969) 593.
- [12] P. Lukirsky, S. Priležev, *Über den normalen Photoeffekt*, Z. Physik **49** (1928) 236.
- [13] T. Balasubramanian, B.N. Jensen, S. Urpelainen et al., *The Normal Incidence Monochromator Beamline I3 on MAX III*, AIP Conference Proceedings 1234, 661 (2010).
- [14] J. Olde, G. Mante, H.-P. Bartsch et al., *Electronic structure of GaAs(001)*, Phys. Rev. B **41** (1990) 9958.
- [15] T.-C. Chiang, J.A. Knapp, M. Aono, D.E. Eastman, *Angle-resolved photoemission, valence-band dispersions $E(\vec{k})$, and electron and hole lifetimes for GaAs*, Phys. Rev. B **21** (1980) 3513.
- [16] K.E. Smith, S.D. Kevan, *The electronic structure of solids studied using angle resolved photoemission spectroscopy*, Prog. Solid State Chem. **21** (1991) 49.
- [17] B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, J. Sadowski et al., *Electronic structure of GaN(001)-(1x1) surface*, Surf. Sci. **548** (2004) 220.
- [18] B. Gil (ed.), *Group III Nitride Semiconductor Compounds. Physics and Applications*, Clarendon Press, Oxford, 1998.
- [19] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials properties, physics and growth*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2008.
- [20] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, J.E. Northrup, *Determination of wurtzite GaN lattice polarity based on surface reconstruction*, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2114.
- [21] T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost, W. Schattke, *Valence-band photoemission from the GaN(001) surface*, Phys. Rev. B **60** (1999) 11577.
- [22] F.-H. Wang, P. Krüger, J. Pollman, *Electronic structure of (1x1) GaN(001) and GaN surfaces*, Phys. Rev. B **64** (2001) 035305.
- [23] M.Z. Hasan and C.L. Kane, *Colloquium: Topological insulators*, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
- [24] X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Topological insulators and superconductors*, Rev. Mod. Phys. **83**, 1057 (2011).
- [25] Y. Ando, *Topological Insulator Materials*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 102001 (2013).

- [26] A. Bansil, H. Lin, T. Das, Colloquium: *Topological band theory*, Rev. Mod. Phys. **88**, 021004 (2016).
- [27] L. Fu, *Topological crystalline insulators*, Phys. Rev. Lett. **106**, 106802 (2011).
- [28] T.H. Hsieh, H. Lin, J. Liu et al., *Topological crystalline insulators in the SnTe material class*, Nat. Commun. **3**, 982 (2012).
- [29] Y. Ando, L. Fu, *Topological crystalline insulators and topological superconductors: from concepts to materials*, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **6**, 361 (2015).
- [30] B.A. Bernevig, *Topological insulators and topological superconductors*, Princeton University Press 2013.
- [31] F. Ortmann, S. Roche, S.O. Valenzuela, L.W. Molenkamp (ed.), *Topological Insulators: Fundamentals and Perspectives*, Wiley 2015.
- [32] Shun-Qing Shen, *Topological Insulators: Dirac Equation in Condensed Matter*, 2nd edition, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2017.
- [33] A.J. Strauss, *Inversion of conduction and valence bands in $Pb_{1-x}Sn_xSe$ alloys*, Phys. Rev. **157**, 608 (1967).
- [34] P. Dziawa, B. J. Kowalski, K. Dybko et al., *Topological crystalline insulator states in $Pb_{1-x}Sn_xSe$* , Nat. Mat **11**, 1023 (2012).
- [35] B.M. Wojek, R. Buczko, S. Safaei et al., *Spin-polarized (001) surface states of the topological crystalline insulator $Pb_{0.73}Sn_{0.27}Se$* , Phys. Rev. B **87**, 115106 (2013).
- [36] M.R. Norman, *Fermi-surface reconstruction and the origin of high-temperature superconductivity*, Physics **3** (2010) 86.
- [37] D.W. Lynch, C.G. Olson, *Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors (Cambridge Studies in Low Temperature Physics – Book 5)*, Cambridge University Press 2005.
- [38] L.-N. Tong, F. Matthes, M. Müller et al., *Influence of MgO overlayers on the electronic states of Fe(001) thin films grown on GaAs(001)*, Phys. Rev. B **77**, 064421 (2008).
- [39] J. Krempaský, V.N. Strocov, L. Patthey et al., *Effects of three-dimensional band structure in angle- and spin-resolved photoemission from half-metallic $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$* , Phys. Rev. B **77** (2008) 165120.
- [40] C.S. Fadley, *X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives*, J. Elec. Spectr. Rel. Phenom. **178–179**, 2 (2010).
- [41] J.C. Woicik (ed.), *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2016.

Rozdział 4

Wysokorozdzielcza spektroskopia rentgenowska w badaniach układów chemicznych

ANNA WACH

Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, Kraków

JAKUB SZLACHETKO

Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS,
Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Słowa kluczowe: rezonansowa rentgenowska spektroskopia emisyjna, struktura elektronowa, pomiary czasowo-rozdzielcze, badanie układów chemicznych

Streszczenie: Spektroskopia rentgenowska jest metodą badawczą, która wykorzystuje oddziaływanie promieniowania X z materią, dostarczając informacji o konfiguracji elektronowej pierwiastka oraz o jego stanie chemicznym. W szczególności metoda rezonansowej rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej (ang. *Resonant X-ray Emission Spectroscopy*, RXES) jest niezwykle czułą techniką umożliwiającą wykrycie bardzo niewielkich zmian w układzie elektronowym badanego pierwiastka. Technika RXES w jednym eksperymencie łączy rentgenowską spektroskopię absorpcyjną i emisyjną, dzięki czemu umożliwia określenie pełnej struktury elektronowej badanego materiału. Połączenie wysokorozdzielczych pomiarów procesu absorpcji i emisji rentgenowskiej pozwoliło na zbudowanie efektywnego narzędzia do badania układów chemicznych, począwszy od pomiarów w stanie ustalonym aż po określenie dynamiki i przemian chemicznych. Charakterystyka struktury elektronowej badanego materiału przed, podczas i po danej przemianie chemicznej ma zasadnicze znaczenie dla zrozumienia mechanizmu reakcji oraz stabilności badanego materiału.

4.1. Wprowadzenie

Spektroskopia rentgenowska jest szczególnie ważną metodą badawczą, która wykorzystuje oddziaływanie promieniowania X z materią i dostarcza informacji o strukturze elektronowej danego układu. Dzięki unikalnym właściwościom

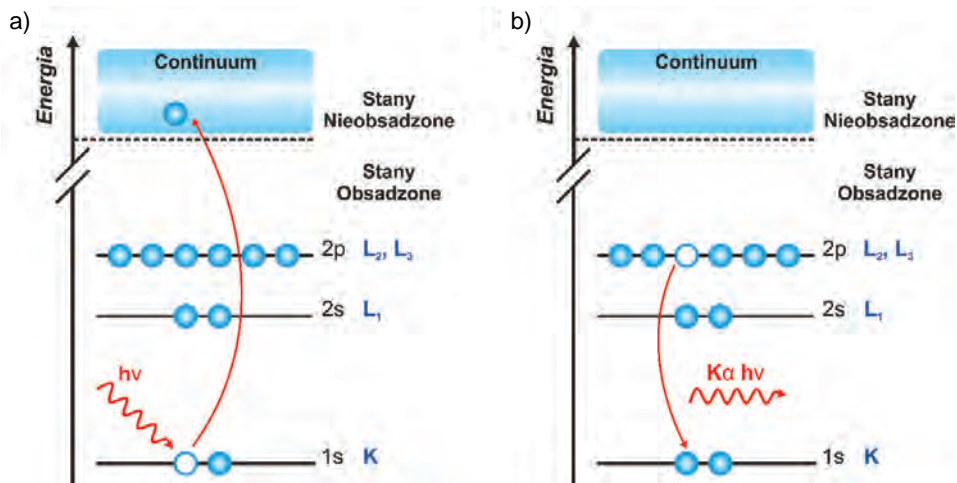
promieniowania rentgenowskiego oraz rozwojowi źródeł promieniowania synchrotronowego w ostatnich latach metody spektroskopii rentgenowskiej stały się niezbędnym narzędziem do badania układów chemicznych [1, 2]. W wyniku oddziaływania promieniowania X z materią uzyskuje się wgląd w strukturę elektronową rozpraszającego atomu, dostarczając informacji o stanie chemicznym pierwiastka (tj. o stopniu utlenienia, stanie spinowym, konfiguracji elektronowej powłok walencyjnych) oraz informacji o jego najbliższym otoczeniu chemicznym. Niezwykle ważną cechą spektroskopii rentgenowskiej jest selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka, co umożliwia badanie układów heterogenicznych. Wykorzystując promieniowanie rentgenowskie w zakresie od kilku do kilkudziesięciu keV, czyli w zakresie tzw. twardego promieniowania X (ang. *hard X-rays*), można badać pierwiastki od wapnia do ołowiu. Ze względu na czułość metody możliwe jest wykonywanie eksperymentów na próbkach o bardzo niskich stężeniach badanego pierwiastka. Ponadto, dzięki dużej przenikalności twardego promieniowania X, pomiary metodami spektroskopii rentgenowskiej mogą być wykonywane w rzeczywistych warunkach pracy materiału (warunki *in situ*), tj. w różnym otoczeniu gazowym lub ciekłym oraz w różnych warunkach temperatury i ciśnienia. Treść tego rozdziału koncentruje się na zagadnieniach związanych z zastosowaniem wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej łączącej proces absorpcji i emisji promieniowania rentgenowskiego do badania układów chemicznych, począwszy od pomiarów w stanie ustalonym aż po określenie dynamiki i przemian chemicznych.

4.2. Rezonansowa rentgenowska spektroskopia emisyjna (z ang. *Resonant X-ray Emission Spectroscopy*)

4.2.1. Podstawy fizyczne

Spektroskopia rentgenowska wykorzystuje oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią. W trakcie oddziaływania z badanym układem foton promieniowania X może zostać zaabsorbowany (efekt fotoelektryczny), rozproszony elastycznie (rozpraszanie Rayleigha i Thomsona) oraz rozproszony nieelastycznie (efekt Comptona) [3, 4]. Prawdopodobieństwo każdego z tych procesów wynika z jego przekroju czynnego, który silnie zależy od energii padającego promieniowania oraz liczby atomowej Z badanego pierwiastka. Dla pierwiastków o liczbie atomowej większej niż 10 oraz w zakresie energii fotonów promieniowania X od kilku do kilkudziesięciu keV (zakres twardego promieniowania rentgenowskiego) efekt fotoelektryczny jest najbardziej prawdopodobnym rodzajem oddziaływania.

W wyniku absorpcji promieniowania rentgenowskiego elektron z poziomu rdzenia może zostać wzbudzony do stanów nieobsadzonych powyżej poziomu



Rys. 4.1. Schemat wzbudzenia elektronu z orbitalu 1s w atomie: a) w wyniku absorpcji promieniowania rentgenowskiego, elektron z poziomu rdzenia zostaje wzbudzony do stanów nieobsadzonych powyżej poziomu Fermiego; b) luka elektronowa w rdzeniu atomowym zostaje zapełniona przez elektron z wyższej powłoki, a nadmiar energii jest emitowany jako charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie

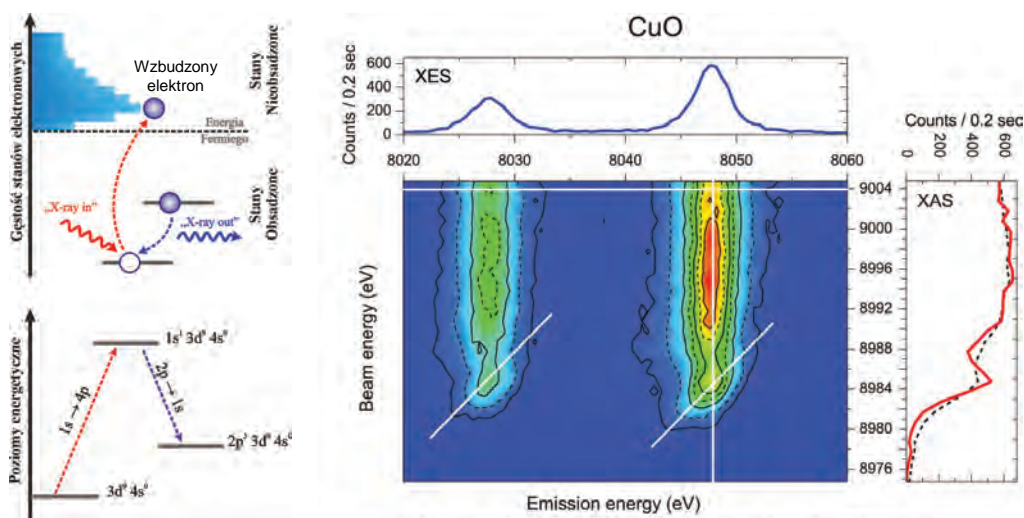
Fermiego danego atomu lub do continuum (rys. 4.1a). Proces ten stanowi podstawę rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*), która dostarcza informacji o gęstości nieobsadzonych stanów elektronowych badanego układu. Eksperymentalne widmo absorpcyjne przedstawia zmiany współczynnika absorpcji $\mu(E)$ w funkcji energii wzbudzającego promieniowania X. Gdy energia padających fotonów X jest równa energii wiązania elektronu na danej powłoce atomowej, to w widmie absorpcyjnym pojawia się skok dla tej konkretnej energii, nazywany krawędzią absorpcji. Położenie krawędzi absorpcji zmienia się wraz ze stopniem utlenienia absorbującego atomu, natomiast kształt widma XAS zależy od otoczenia chemicznego badanego pierwiastka. W wyniku procesu absorpcji atom znajduje się w stanie wzbudzonym, z luką elektronową (tzw. dziurą rdzeniową) w jednym z poziomów rdzenia. Tak wzbudzony atom ulega relaksacji w czasie rzędu kilku femtosekund poprzez zapełnianie powstałej dziury rdzeniowej przez przejście elektronowe z wyższej powłoki atomu. Różnica energii jest wyemitowana w postaci kwantu promieniowania X o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka (zjawisko fluorescencji rentgenowskiej; rys. 4.1b) lub przekazana innemu elektronowi, który dzięki niej zostaje uwolniony z atomu (efekt Augera). Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej jest podstawą rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej XES (ang. *X-ray Emission Spectroscopy*). Klasyczny nierezonansowy XES polega na wzbudzeniu elektronów rdzeniowych do continuum. Metoda ta opiera się na po-

miarze emitowanego promieniowania fluorescencyjnego, którego energia jest ściśle związana z energią poziomów elektronowych uczestniczących w procesie relaksacji wzbudzonego atomu. Widmo XES zawiera charakterystyczne linie emisyjne (linie fluorescencyjne), które odpowiadają konkretnym przejściom pomiędzy poziomami elektronowymi. Wszystkie przejścia elektronowe zachodzą jednocześnie, a różnica w intensywności pików w trakcie eksperymentu wynika z różnego prawdopodobieństwa wystąpienia danego przejścia (nakładających się funkcji falowych). Spektroskopia XES jest metodą uzupełniająca do spektroskopii XAS i dostarcza informacji o gęstości obsadzonych stanów elektronowych. W szczególności poszczególne linie emisyjne są czułe na stan spinowy, rodzaju ligandu oraz długości wiązania pomiędzy atomem metalu i ligandem [5]. Należy podkreślić, że w widmach XAS i XES obserwowane są głównie przejścia elektronowe zachodzące pomiędzy konkretnymi poziomami energetycznymi, które podlegają dipolowym regułom wyboru (przejścia dipolowe), tj. $\Delta l = \pm 1$ i $\Delta j = 0, \pm 1$.

4.2.2. Metodyka

Rezonansowa rentgenowska spektroskopia emisyjna RXES (ang. *Resonant X-ray Emission Spectroscopy*) określana w literaturze także jako rentgenowska spektroskopia nieelastycznego rozpraszania promieniowania X RIXS (ang. *Resonant Inelastic X-ray Scattering*) jest dynamicznie rozwijającą się techniką eksperymentalną wykorzystywaną m.in. do badania układów chemicznych [6–8]. RXES to spektroskopia typu *photon-in photon-out*, która w jednym eksperymencie łączy rentgenowską spektroskopię absorpcyjną i emisyjną, dzięki czemu umożliwia określenie pełnej struktury elektronowej badanego materiału. Proces RXES oraz diagram energetyczny w przypadku rozpraszającego atomu miedzi zostały schematycznie przedstawiony na rysunku 4.2. Metoda RXES opiera się na wzbudzeniu elektronu z poziomu rdzeniowego do stanów nieobsadzonych powyżej energii Fermiego w wyniku absorpcji padającego promieniowania X. Proces absorpcji prowadzi do wzbudzenia atomu do stanu pośredniego. Następnie tak wytworzona dziura rdzeniowa zostaje zapełniona przez elektronowe przejście z wyższej powłoki danego atomu (tj. z powłoki rdzeniowej lub walencyjnej powłoki elektronowej). Przejściu do stanu końcowego towarzyszy emisja promieniowania fluorescencyjnego, którego energia zależy od energii poziomów energetycznych biorących udział w procesie. Pomiar techniką RXES polega na jednoczesnym monitorowaniu intensywności i energii padającego oraz emitowanego promieniowania rentgenowskiego. Zmieniając energię wiązki promieniowania padającego wokół krawędzi absorpcji badanego elementu, otrzymuje się informację o jego stanach nieobsadzonych. Równocześnie informację o stanach obsadzonych uzyskuje się w wyniku detekcji emitowa-

nych fotonów X podczas przejścia atomu do stanu końcowego. Otrzymane widmo RXES przedstawia się w postaci dwuwymiarowej mapy stanów elektronowych zmierzonej wokół krawędzi badanego atomu. W widmach RXES obserwowane są głównie przejścia dipolowe (takie jak $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$), jednak w niektórych określonych układach (np. tlenki metali przejściowych 3d) badane są również wzbudzenia kwadrupolowe ($s \rightarrow d$), które charakteryzują się znacznie mniejszą intensywnością. Przykładowa mapa RXES zmierzona dla CuO wokół krawędzi K atomu Cu została przedstawiona na rysunku 4.2 [9]. Analiza pomiaru RXES może być przeprowadzona w kilku płaszczyznach w celu precyzyjnego



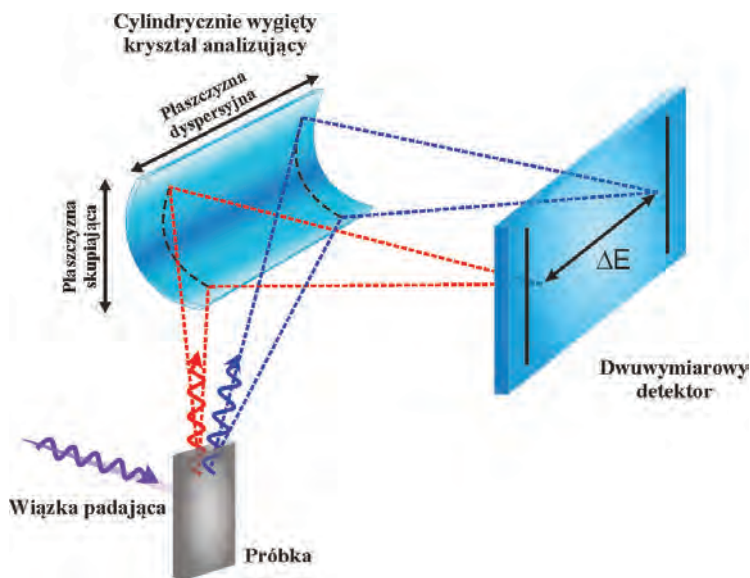
Rys. 4.2. Lewy panel: Schemat procesu wzbudzenia do stanu przejściowego oraz zaniku do stanu końcowego który wykorzystywany jest w pomiarach RXES. Poniżej przedstawiony jest diagram energetyczny dla rozpraszającego atomu miedzi. Prawy panel: Mapa RXES zmierzona dla tlenku miedzi (II) wraz z wyznaczonymi z niej nierezonansowym widmem emisyjnym (krzywa niebieska) oraz wysokorozdzielczym widmem absorpcyjnym (krzywa czerwona) (przedruk z pracy Szlachetko et al., Review of Scientific Instruments 83, 103105 (2012) [9] za zgodą wydawcy AIP Publishing)

wyznaczenia podstawowych parametrów struktury elektronowej badanego układu. Nierezonansowe widmo emisyjne może być otrzymane z pomiaru RXES dla najwyższych energii wiązki padającej. Widmo pokazane w górnym panelu rysunku 4.2 przedstawia gęstość stanów 2p zrzutowanych na stan początkowy 1s. Widoczne dwie struktury wynikają z oddziaływania spin-orbita prowadzącego do rozszczepienia stanów $2p_{1/2}$ i $2p_{3/2}$. Z drugiej strony wysokorozdzielcze widmo absorpcyjne (ang. *High Resolution*, HR-XAS) otrzymuje się poprzez wyrysowanie zmian współczynnika absorpcji dla jednej, ściśle określonej energii

emisji (np. maksimum intensywności dla linii emisyjnej $K\alpha_1$). W prawym panelu rysunku 4.2 wysokorozdzielcze rentgenowskie widmo absorpcyjne (linia czerwona) jest porównane z rentgenowskim widmem absorpcyjnym (linia czarna). Jak pokazują wyniki, wysokorozdzielcze widmo charakteryzuje się lepszą energetyczną zdolnością rozdzielczą, pokazując struktury, które nie są widoczne w rentgenowskim widmie absorpcyjnym zarejestrowanym w sposób klasyczny. Przykładowo: przedstawione widmo wysokorozdzielcze pokazuje strukturę przedkrawędziową odpowiadającą wzbudzeniu elektronu 1s do częściowo nieobsadzonego orbitalu 3d. Warto podkreślić, że metoda RXES umożliwia pełny opis struktury powłok atomowych badanego pierwiastka, co dostarcza informacji o jego stanie utlenienia, stanie spinowym oraz najbliższym otoczeniu chemicznym.

Ze względu na małe wartości czasów życia atomowych stanów rdzeniowych (rzędu fsec) pomiary RXES wymagają zastosowania monochromatycznej wiązki promieniowania X oraz wysokiej energetycznej zdolności rozdzielczej do rejestrowania emisyjnego promieniowania rentgenowskiego. Pierwotne wiązki promieniowania rentgenowskiego o wysokiej monochromatyczności są zwykle generowane w źródłach synchrotronowych, natomiast wysoką energetyczną zdolność rozdzielczą dla promieniowania emisyjnego otrzymuje się poprzez zastosowanie odpowiednich spektrometrów rentgenowskich. W zależności od konkretnej konfiguracji stosowanej w spektroskopii RXES osiągnięta jest eksperymentalna energetyczna zdolność rozdzielcza rzędu 0,5–2 eV. Do pomiaru widm RXES stosuje się dwa różne rodzaje spektrometrów rentgenowskich. Pierwszy typ oparty jest na geometrii wykorzystującej tryb skanowania energii (jak spektrometry w geometrii Johann lub DuMond), w której widmo emisji promieniowania rentgenowskiego jest rejestrowane poprzez odpowiednie, zsynchronizowane przesuwanie elementów spektrometru, tj. kryształu dyfrakcyjnego i detektora [10]. Przy danych ustawieniach elementów spektrometru rejestruje się promieniowanie rentgenowskie w bardzo wąskim paśmie energetycznym, zazwyczaj poniżej eV. Podczas zmiany energii emisji promieniowania rentgenowskiego zarówno kryształ spektrometru, jak i detektor przesuwają się w nowe miejsce do akwizycji kolejnej energii promieniowania rentgenowskiego. Ogromną zaletą takich spektrometrów jest bardzo wysoki stosunek intensywności w pikie emisyjnym do intensywności tła, co umożliwia pomiary bardzo słabych sygnałów oraz realizację eksperymentów z próbkami o bardzo niskich stężeniach badanego pierwiastka. Wadą tego typu spektrometrów jest znacząca ilość czasu niezbędna do akwizycji widm RXES ze względu na konieczność skanowania energii wiązki padającej oraz energii emisji. Z tego powodu badania RXES z wysoką czasową zdolnością rozdzielczą lub eksperymenty z próbkami czułymi na uszkodzenia spowodowane promieniowaniem rentgenowskim są w pewien sposób ograniczone i trudne do wykonania, a wszystko

to narzucone jest przez czas potrzebny do przeskanowania energii wiązki pierwotnej i energii emisji promieniowania rentgenowskiego. Drugi typ spektrometru stosowany w technice RXES to spektrometry typu dyspersyjnego (geometrie typu Johansson lub von Hamos), w których promieniowanie rentgenowskie rozpraszane na kryształach dyfrakcyjnych jest rejestrowane przez detektor z wysoką, przestrzenną zdolnością rozdzielczą rzędu kilku-, kilkudziesięciu mikrometrów [10]. Spektrometry typu dyspersyjnego, mogą rejestrować widmo emisyjne promieniowania rentgenowskiego w szerokim zakresie energetycznym przy stałym, ustalonym położeniu elementów spektrometru. Zazwyczaj pasmo energetyczne widm emisyjnych promieniowania rentgenowskiego wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset eV. Przykładowy układ pomiarowy w geometrii von Hamosa został schematycznie pokazany na rysunku 4.3. Spektrometry



Rys. 4.3. Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego wykorzystującego wysokorozdzielczy spektrometr rentgenowski w geometrii von Hamosa

dyspersyjne charakteryzują się niższą wydajnością oraz niższym stosunkiem intensywności pików do intensywności tła. Z drugiej strony pomiary RXES z wykorzystaniem dyspersyjnych spektrometrów rentgenowskich mogą być realizowane we względnie krótkich skalach czasowych, ograniczonych jedynie prędkością ruchu monochromatora w celu skanowania energii wiązki padającej promieniowania rentgenowskiego. Dlatego też optymalną konfigurację spektrometru należy wybrać, biorąc pod uwagę różne aspekty oraz cele danego

eksperymentu, czyli potrzebną rozdzielczość czasową, stężenie próbki i wrażliwość próbki na uszkodzenia radiacyjne, a także mierzoną intensywność sygnału emisyjnego. Ponadto różne ustawienia spektrometru, jak również różne geometrie spektrometrów wymagają różnej przestrzeni do konfiguracji układu. Aspekt ten powinien być brany pod uwagę w szczególności przy eksperymentach wykorzystujących różne komory próbek, np. do chłodzenia czy wygrzewania lub utrzymania badanego materiału w kontrolowanym środowisku gazowym lub ciekłym.

4.3. Zastosowanie rezonansowej rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej do badania układów chemicznych

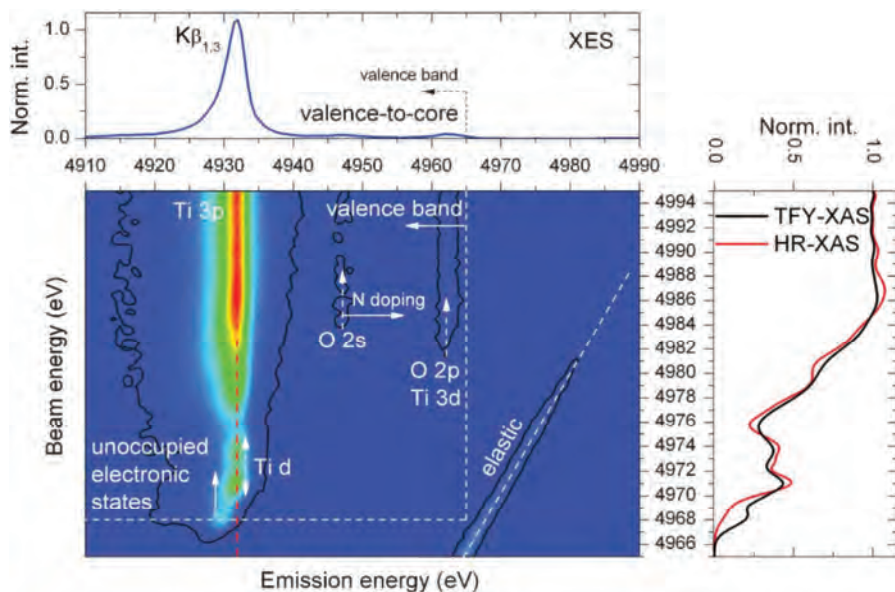
Rentgenowska spektroskopia emisyjna jest bardzo czułą techniką do badania konfiguracji elektronowej pierwiastka poprzez precyzyjny pomiar widm rentgenowskich. W szczególności widma emisyjne dostarczają istotnych informacji na temat stanu chemicznego badanego pierwiastka przy pomiarach przejść elektronowych ze stanów walencyjnych do dziury rdzeniowej. Ponadto bardzo istotnym aspektem, w szczególności w porównaniu z technikami elektronowymi, jest wysoka zdolność penetracyjna promieniowania rentgenowskiego, co pozwala na badanie materiału w całej jego objętości (do kilku-, kilkunastu mikrometrów). W połączeniu z geometrią wykorzystującą techniki niskokątowe, pomiary RXES mogą być wykonywane również z czułością powierzchniową, co w połączeniu z warunkami *in situ* pozwala na badanie obszaru próbki w którym zachodzą reakcje chemiczne. Połączenie powierzchniowych pomiarów spektroskopii emisyjnej z konfiguracją spektrometru wykorzystującą dyspersyjną detekcję promieniowania rentgenowskiego pozwala na niezawodną chemiczną charakterystykę atomów w pobliżu powierzchni poprzez pomiar sygnału RXES pod odpowiednim kątem emisji względem powierzchni katalizatora.

4.3.1. Struktura elektronowa tlenków metali przejściowych

Związki metali przejściowych to niezwykle interesującą grupą materiałów, która jest intensywnie wykorzystywana w takich obszarach jak kataliza, optyka, elektronika czy technologie konwersji i magazynowania energii [11]. Unikalne właściwości metali przejściowych związane są z ich strukturą elektronową, czyli zarówno konfiguracją elektronową rdzenia atomowego, jak i walencyjnymi obsadzonymi oraz nieobsadzonymi stanami elektronowymi. Pomiary spektroskopii rentgenowskiej przy krawędzi K, dla energii promieniowania padającego w zakresie od 4500 eV do 9700 eV, umożliwiają określenie struktury

elektronowej pierwiastków z czwartego okresu układu okresowego, tj. metali przejściowych 3d (od skandu do cynku). W szczególności mapy RXES tych pierwiastków zawierają charakterystyczne obszary, zarówno w zakresie absorpcji, jak i emisji promieniowania rentgenowskiego, co umożliwia szczegółowe określenie zmian struktury elektronowej w warunkach pracy badanego materiału.

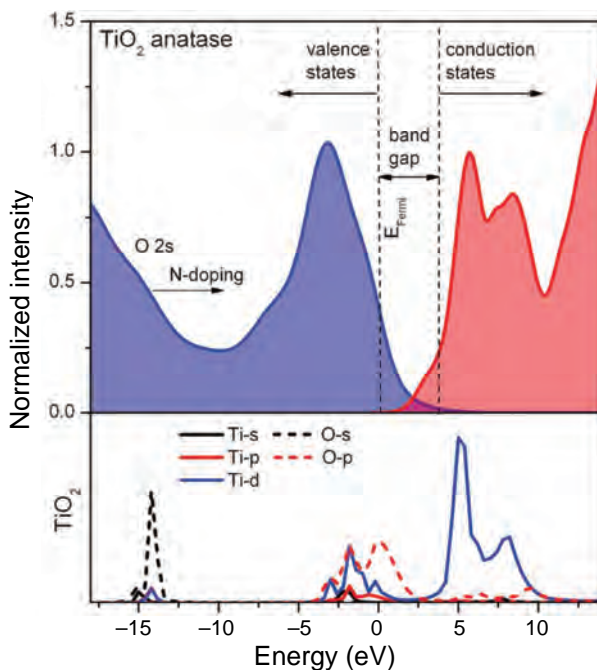
Tlenek tytanu (IV) jest najpopularniejszym i najczęściej stosowanym fotokatalizatorem wykorzystującym promieniowanie słoneczne (zakres UV) do prowadzenia procesów chemicznych [12]. TiO_2 należy do grupy materiałów półprzewodnikowych, a zatem jego struktura elektronowa obejmuje stany elektronowe leżące w paśmie walencyjnym (stany obsadzone) i paśmie przewodnictwa (stany nieobsadzone). Stany obsadzone i nieobsadzone są oddzielone pasmem wzbronionym, czyli regionem charakteryzującym się brakiem stanów elektronowych. Szerokość pasma wzbronionego (przerwy energetycznej) określa zakres widma optycznego, który może zostać zaabsorbowany przez półprzewodnik, a zatem determinuje zajście reakcji fotokatalitycznej. Pomimo faktu, że wydajność katalityczna TiO_2 jest duża, jego zastosowanie utrudnia konieczność użycia promieniowania w zakresie UV-A ze względu na szeroką przerwę energetyczną (ok. 3,2 eV). Badania nad strukturą elektronową TiO_2 mogą mieć istotny wpływ na usprawnienie procesu pozyskiwania energii i stanowią krok naprzód w poszukiwaniu tanich odnawialnych źródeł energii. Rysunek 4.4 przedstawia mapę RXES zmierzoną dla anatazu, odmiany polimorficznej TiO_2 , wokół krawędzi K absorpcji tytanu poprzez jednoczesny pomiar linii emisyjnej $K\beta$ oraz przejść ze stanów walencyjnych do dziury rdzeniowej [13]. Na zmierzonej mapie można wyodrębnić charakterystyczne obszary, tj. główny pik emisyjny $K\beta$, region walencyjny, strukturę przedkrawędziową oraz pik elastyczny, który powstaje w wyniku elastycznego rozpraszania promieniowania X na próbce. Rozpraszanie elastyczne jest obserwowane jako linia diagonalna, przecinająca zmierzoną mapę dla równych wartości energii padającego i emitowanego promieniowania X, dzięki czemu wykorzystywana jest do kalibracji energetycznej mapy z dokładnością około 100 meV. Z mapy RXES można określić informację o obsadzonych stanach elektronowych materiału poprzez wyznaczenie nierezonansowego widma XES dla najwyższej energii wiązki padającej. Wyznaczone w ten sposób widmo XES zostało przedstawione na rysunku 4.4 (górny panel). Widmo jest zdominowane przez intensywny pik zlokalizowany przy energii emisji równej 4932 eV, który odpowiada głównej linii emisyjnej $K\beta$ związanej z przejściem elektronowym $3p \rightarrow 1s$. Dodatkowo w widmie XES można zaobserwować słabe struktury przy energiach 4947 eV i 4963 eV, które odpowiadają przejściom elektronowym ze stanów walencyjnych do dziury rdzeniowej w powłoce 1s (przejścia *valence-to-core*). Z kolei informację na temat stanów nieobsadzonych uzyskuje się z widm XAS, otrzymanych przez



Rys. 4.4. Mapa RXES dla anatazu TiO_2 . Górny panel: nierezonansowe widmo XES; prawy panel: porównanie wysokorozdzielczego widma absorpcyjnego (HR-XAS) otrzymanego dla stałej energii emisji (4931,7 eV) z widmem całkowitej fluorescencji TFY-XAS. Zaadaptowane z ref. 13 za zgodą Royal Society of Chemistry

skałkowanie intensywności fluorescencji z widm emisyjnych dla każdej energii wiązki padającej. Wysokorozdzielcze widmo absorpcyjne (z ang. *high resolution X-ray absorption spectrum*, HR-XAS) zostało otrzymane dla jednej, ściśle określonej energii emisji, tj. 4931,7 eV, która odpowiada maksimum pików linii emisyjnej $K\beta$ (rysunek 4.4, prawy panel). Dla porównania na wykresie zestawiono też widmo całkowitej fluorescencji XAS (ang. *Total Fluorescence Yield*, TFY-XAS), które otrzymano przez skałkowanie intensywności fluorescencji z widm XES w całym zmierzonym zakresie energii emisji. Na obu widmach widać charakterystyczną strukturę przedkrawędziową (ang. *pre-edge*) dla energii padania w zakresie 4966–4975 eV oraz obszar zakrawędziowy dla wyższych wartości energii. Piki przedkrawędziowe pojawiają się dla przejść elektronowych ze stanu 1s tytanu na nieobsadzone orbitale typu d leżące powyżej poziomu Fermiego. Są to przejścia kwadrupolowe, które zwykle są zabronione ze względu na dipolowe reguły wyboru. Jednakże dzięki zjawisku hybrydyzacji orbitali metalu 3d z orbitalami 2p tlenu powstają orbitale wypadkowe, dzięki czemu przejścia $1s \rightarrow 3d$ stają się dozwolone. Struktura przedkrawędziowa jest charakterystyczna dla tlenków metali przejściowych 3d, dlatego wykorzystuje się ją jako przejście referencyjne do określania stanów chemicznych w badaniach spektroskopowych centrów metalicznych.

Krzywe HR-XAS i XES otrzymane na podstawie zmierzonej mapy RXES i przeskalowane do energii Fermiego zostały pokazane na rysunku 4.5 (górny panel). Na przedstawionym wykresie można zaobserwować, że zmierzone stany walencyjne (krzywa niebieska) i przewodnictwa (krzywa czerwona) są oddzielone od siebie o około 3–4 eV, co nieznacznie przekracza wartość przerwy energetycznej dla TiO_2 wyznaczoną metodami optycznymi. Otrzymane widma porównano z funkcją gęstości stanów elektronowych DOS obliczoną za pomocą programu FEFF 8.4 [14]. Jest to program do obliczeń *ab initio* widm między innymi XAS i XES oraz odpowiadającym im funkcji gęstości stanów elektronowych. Wynik obliczeń przedstawiający udział poszczególnych powłok tytanu i tlenu w strukturze elektronicznej TiO_2 przedstawiono na rysunku 4.5 (dolny panel). Obliczenia pokazują, że struktura przedkrawędziowa (pasmo przewodnictwa) składa się głównie ze stanów nieobsadzonych typu d tytanu, z niewielką domieszką stanów typu p tlenu. Z kolei dla obsadzonych stanów elektronowych tuż poniżej poziomu Fermiego (pasmo walencyjne) obserwuje się porównywalny udział orbitali O-p i Ti-d. Wskazuje to na hybrydyzację powłok



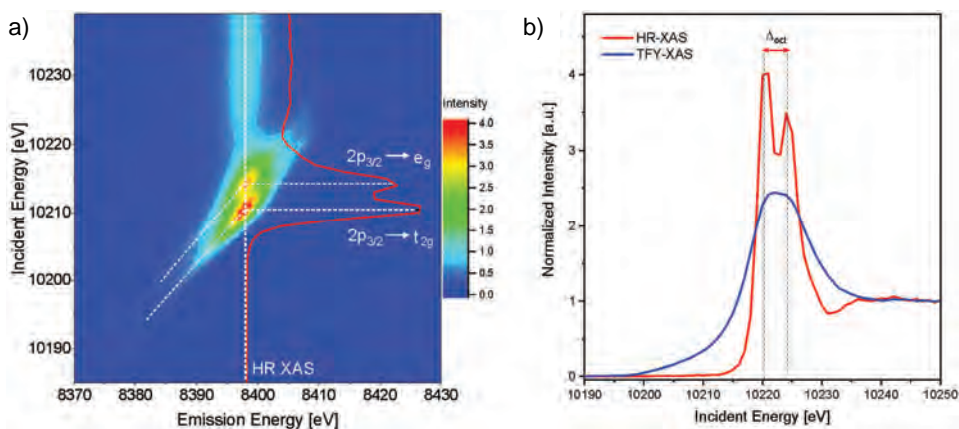
Rys. 4.5. Struktura pasm elektronowych w TiO_2 . Górny panel: stany elektronowe w paśmie walencyjnym (stany obsadzone) i paśmie przewodnictwa (stany nieobsadzone) uzyskane ze zmierzonej mapy RXES; dolny panel: obliczone gęstości stanów elektronowych DOS pokazujące udział poszczególnych orbitali Ti oraz O w strukturze elektronicznej. Zaadaptowane z ref. 13 za zgodą Royal Society of Chemistry

tworzących wiązania chemiczne. Ponadto słabą strukturę można zaobserwować przy ok. -15 eV, która pochodzi od orbitali tlenu $2s$. Jak pokazano, zmierzone rentgenowskie widma emisyjne i absorpcyjne mogą być interpretowane przy wykorzystaniu funkcji DOS, i tym samym dostarczają szczegółowych informacji na temat energii i gęstości struktury elektronowej.

Pomiary spektroskopii rentgenowskiej przy krawędzi L (przede wszystkim krawędzi L_2 i L_3), umożliwiają określenie struktury elektronowej pierwiastków z piątego i szóstego okresu układu okresowego, tj. metali przejściowych $4d$ (od itru do kadmu) oraz $5d$ (od hafnu do rtęci). Metody te wykorzystują absorpcję promieniowania rentgenowskiego spowodowaną wzbudzeniem elektronu $2p$ metalu bezpośrednio do nieobsadzonych powłok d . Zatem spektroskopia przy krawędzi L opiera się na dozwolonych przejściach dipolowych i bezpośrednio dostarcza informacji o elektronach typu d , które biorą udział w wiązaniach chemicznych. Ponadto dla metali przejściowych $5d$ pomiary przy krawędzi L wymagają zastosowania promieniowania X o wysokiej wartości energii, w okolicy i powyżej 10 keV, czyli w zakresie twardego promieniowania X . Dzięki dużej przenikalności twardego promieniowania X , pomiary techniką RXES mogą być wykonywane w rzeczywistych warunkach pracy materiału (pomiary *in situ*).

Spośród różnych tlenków metali przejściowych $5d$, tlenek wolframu (VI) (WO_3) jest uważany za wielofunkcyjny materiał o niezwykle atrakcyjnych właściwościach chemicznych, elektrycznych, optycznych i strukturalnych [15]. WO_3 należy także do grupy materiałów inteligentnych zmieniających kolor pod wpływem działania prądu elektrycznego (właściwości elektrochromowe) lub światła (właściwości fotochromowe), dzięki czemu znalazł zastosowanie w wyświetlaczach elektronicznych, inteligentnych oknach czy szyberdachach. Ponadto tlenek wolframu (VI) jest półprzewodnikiem typu n i ze względu na stosunkowo wąską przerwę energetyczną (ok. $2,5$ – $3,0$ eV), która umożliwia absorpcję światła widzialnego (do 495 nm), uważany jest za obiecujący fotokatalizator. Do zbadania struktury elektronowej atomów wolframu w WO_3 wykorzystano metodę RXES. Pomiary wykonano poprzez zmianę energii promieniowania padającego wokół krawędzi L_3 (przejścia dipolowe $2p_{3/2} \rightarrow 5d$) wolframu (ok. $10,2$ keV) oraz równoczesną detekcję sygnału emisyjnego $L\alpha_1$ [16]. Linia emisyjna $L\alpha_1$ związana jest z przejściem elektronowym do dziury rdzeniowej $2p_{3/2}$ przez elektrony $3d_{5/2}$ (przejście $3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$). Eksperymentalna mapa RXES wokół krawędzi L_3 została przedstawiona na rysunku 4.6a. W zmierzonej mapie widoczne są dwa intensywne rezonanse z maksimami sygnałów dla energii padającej równej $10\ 210$ eV i $10\ 214$ eV. Ze względu na fakt, że tlenek wolframu (VI) zbudowany jest ze zdeformowanych oktaedrów $[WO_6]$, następuje rozszczepienie zdegenerowanych stanów $5d$ wolframu na orbitale t_{2g} i e_g w polu krystalicznym gene-

rowanym przez otaczające atomy tlenu. Zgodnie z teorią pola krystalicznego w oktaedrycznym polu ligandów trzy orbitale t_{2g} mają niższą energię niż orbitale zdegenerowane e_g , natomiast dwa orbitale e_g mają wyższą energię. Zaobserwowane dwa rezonanse odpowiadają zatem przejściom elektronowym z orbitalu $2p_{3/2}$ na rozszczepione orbitale d, czyli odpowiednio przejścia $2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}$ i $2p_{3/2} \rightarrow e_g$. Wysokorozdzielcze widmo absorpcyjne otrzymane dla maksimum pików $L\alpha_1$ (8398 eV) oraz widmo całkowitej fluorescencji XAS zostały pokazane na rysunku 4.6 b. Jak widać, widmo TFY-XAS charakteryzuje się znacznie mniejszą rozdzielczością niż widmo HR-XAS, co jest związane z poszerzeniem pików ze względu na czas życia dziury rdzeniowej. W przypadku wolframu dziura rdzeniowa $2p$ w stanie wzbudzonym ma bardzo krótki czas życia, co powoduje



Rys. 4.6. a) Mapa RXES zmierzona dla WO_3 wokół krawędzi L_3 . Wzbudzenia rezonansowe związane z przejściem elektronowym $2p_{3/2} \rightarrow t_{2g}$ i $2p_{3/2} \rightarrow e_g$ zostały oznaczone diagonalnymi liniami przerywanymi; b) porównanie wysokorozdzielczego widma absorpcyjnego (HR-XAS) oraz widma całkowitej fluorescencji TFY-XAS. Zaadaptowane z ref. 16 za zgodą IUCr

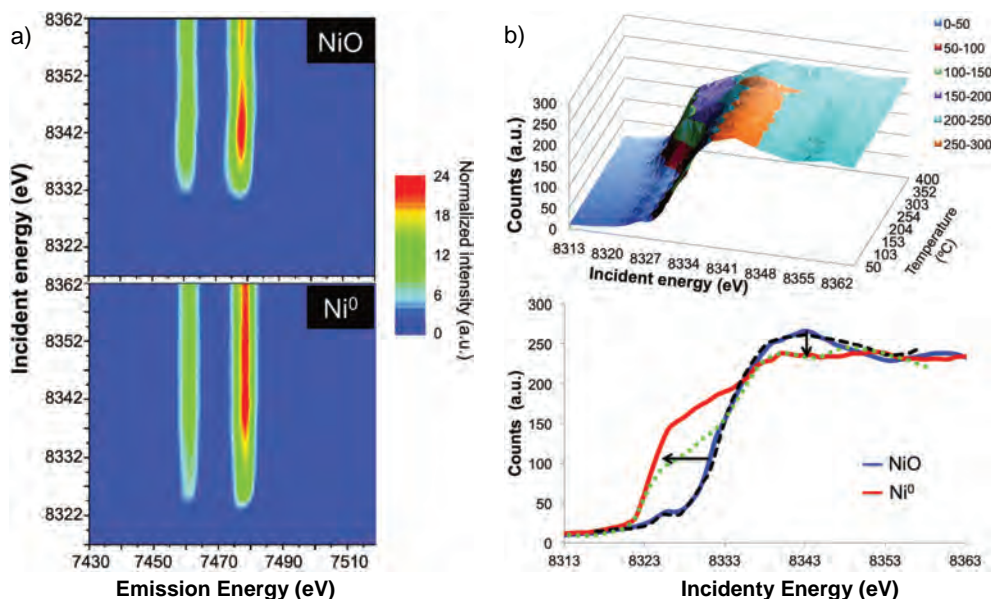
poszerzenie sygnału w standardowym widmie XAS o około 5 eV [17]. Z kolei wkład do naturalnej szerokości widmowej pochodzący od skończonego czasu życia dziury rdzeniowej został zredukowany dla widma HR-XAS. Pozwoliło to na otrzymanie bardziej szczegółowych struktur w widmach absorpcyjnych. W szczególności w widmie HR-XAS można zaobserwować dwa pików odpowiadające krawędzi absorpcji związane ze wzbudzeniem elektronu $2p_{3/2}$ na rozszczepione orbitale $5d$, a przejścia te nie są widoczne w przypadku konwencjonalnych pomiarów XAS. Na podstawie położenia energetycznego poszczególnych pików odpowiadającym stanom t_{2g} i e_g wyznaczono wartość rozszczepienia energetycznego orbitali d w polu oktaedrycznym wynoszącą $\Delta_{oct} = 3,7$ eV.

4.3.2. Pomiary czasowo-rozdzielcze do badania procesów chemicznych

Spektroskopia rentgenowska poziomów rdzeniowych typu *photon-in photon-out* jest efektywnym narzędziem umożliwiającym poznawanie reakcji katalitycznych, ponieważ pozwala na mapowanie całej struktury elektronowej centrum aktywnego katalizatora w warunkach istotnych z punktu widzenia katalizy. Jest to możliwe dzięki intensywnemu wnikaniu twardego promieniowania rentgenowskiego oraz specyficzności w stosunku do poszczególnych pierwiastków. Wydajność reakcji chemicznych jest w dużym stopniu uzależniona od struktury elektronowej powłoki walencyjnej katalitycznie aktywnego metalu. Dostępność powłok walencyjnych do tworzenia wiązań chemicznych, a tym samym do uczestniczenia w reakcji chemicznej, zależy od gęstości obsadzenia oraz energii walencyjnych stanów elektronowych. Dlatego też charakterystyka struktury elektronowej katalizatorów przed, podczas i po procesach reakcji jest niezbędna dla podstawowego zrozumienia wydajności katalizatora, stabilności materiałów oraz pozwala na poznanie pośrednich kroków reakcji.

W tym rozdziale opisujemy wykorzystanie rentgenowskich metod emisyjnych i absorpcyjnych do pomiaru RXES z czasową zdolnością rozdzielczą. Przykładową reakcją jest redukcja nanocząstek NiO w procesie temperaturowo programowanej redukcji TPR. Czasowo rozdzielcze pomiary RXES pozwoliły na śledzenie zmian stanów elektronowych Ni w warunkach *in situ* oraz w rzeczywistym czasie procesu redukcji NiO [18]. W badaniach pokazano istotę pomiarów RXES, które pozwalają na jednoczesne wyznaczenie stanów obsadzonych i nieobsadzonych badanego pierwiastka, oraz określenie dynamiki rekonfiguracji tych stanów podczas przejścia atomów Ni na 2+ stopniu utlenienia do stanu metalicznego Ni⁰. W opisywanym eksperymencie nanocząstki NiO w postaci proszkowej został umieszczony w reaktorze kwarcowym, który umożliwiał utrzymanie kontrolowanych warunków temperaturowych i gazowych, tj. przepływu mieszaniny redukcyjnej składającej się z gazu obojętnego i czynnika redukującego 5% H₂/He. Widma RXES były rejestrowane w sposób ciągły podczas wygrzewania materiału do temperatury 400°C z narostem temperatury 20°C na minutę. Eksperyment został wykonany w zakresie energii krawędzi absorpcji K dla niklu (8320 eV) z jednoczesną akwizycją rentgenowskich linii emisyjnej Kα_{1,2}. Rysunek 4.7a przedstawia widma RXES zarejestrowane przed i po procesie redukcji NiO. W zarejestrowanych widmach, widoczne jest przesunięcie głównego sygnału krawędzi absorpcji do mniejszych energii wywołane procesem redukcji. Wynik jest zgodny ze spodziewanym tworzeniem się atomów niklu w formie metalicznej. Z mapy RXES można wyznaczyć informacje o nieobsadzonych stanach elektronowych (analiza XAS) oraz o konfiguracji rdzeniowych stanów elektronowych (analiza XES dla linii emisyjnej Kα_{1,2}: przejścia 2p_{1/2} → 1s i 2p_{3/2} → 1s). Na podstawie analizy mapy RXES wykazano, że

nierezonansowe widma XES wynikające z rdzeniowych przejść elektronowych są mniej czułe na zmiany stanu chemicznego rozpraszającego atomu niż technika RXES. Ponadto metoda RXES pozwala na wyznaczenie znacznie ostrzejszych profili absorpcyjnych niż typowa analiza XAS, dzięki czemu określenie stanu chemicznego jest znacznie dokładniejsze. Rysunek 4.7b (górną część) pokazuje czasową ewolucję widm HR-XAS w funkcji temperatury procesu redukcji. Redukcja NiO doprowadziła do zauważalnej zmiany w strukturze widm absorpcyjnych. W szczególności zaobserwowano przesunięcie progu jonizacji o 7 eV w stronę niższych energii oraz jednoczesny spadek intensywności rezonansowego wzbudzenia na krawędzi absorpcji zgodny ze spodziewanym spadkiem gęstości p-DOS dla metalicznego Ni (rys. 4.7b, dolny panel). Obie cechy wskazują na zmianę otoczenia chemicznego Ni oraz powstawanie metalicznej formy nikielu.

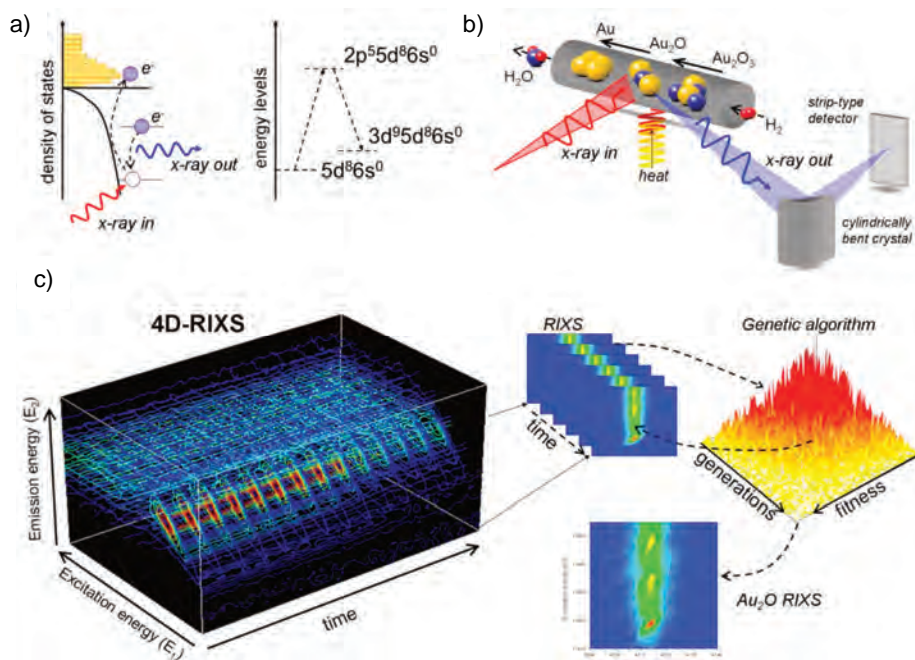


Rys. 4.7. a) Mapa RXES zmierzona dla stanu początkowego (górną) i końcowego (dolną) podczas procesu temperaturowo programowanej redukcji nanocząstek NiO; b) czasowa ewolucja widm HR-XAS (górną) oraz porównanie widm HR-XAS dla NiO i metalicznego Ni (dolną). Zaadaptowane z ref. 18 za zgodą PCCP Owner Societies

Widmo HR-XAS dla NiO jest głównie zdominowane przez silne elektronowe wzbudzenie $1s \rightarrow 4p$, które odzwierciedla rzutowane na stan początkowy gęstości nieobsadzonych stanów elektronowych. Z kolei struktura przedkrawędziowa obserwowana przy energiach około 8326 eV wynika z przejścia ze stanu $1s$ do typu-d zlokalizowanych stanów energetycznych. Lokalizacja stanów

energetycznych poniżej części continuum oznacza, że elektronowe stany nieobsadzone są zlokalizowane po stronie atomu wzbudzonego, a sam mechanizm wzbudzenia nie powoduje jonizacji danego pierwiastka. Podobnie jak w przypadku większości tlenków metali przejściowych, struktura przedkrawędziowa wynika głównie z przejść kwadrupolowych typu 1s-3d. Dodatkowo elektronowe stany przedkrawędziowe zawierają także mały składnik dipolowy spowodowany silną hybrydyzacją elektronowych stanów Ni i O, co powoduje przesunięcie orbitali O 2p do niższych energii. Z tego powodu struktura przedkrawędziowa zawiera istotny komponent przejścia dipolowego z zajętych stanów rdzeniowych Ni 1s do nieobsadzonych stanów walencyjnych O 2p. Zastosowanie techniki RXES do pomiarów *in situ* umożliwiło określenie zmian struktury elektronowej niklu w trakcie trwania badanego procesu z rozdzielczością minutową.

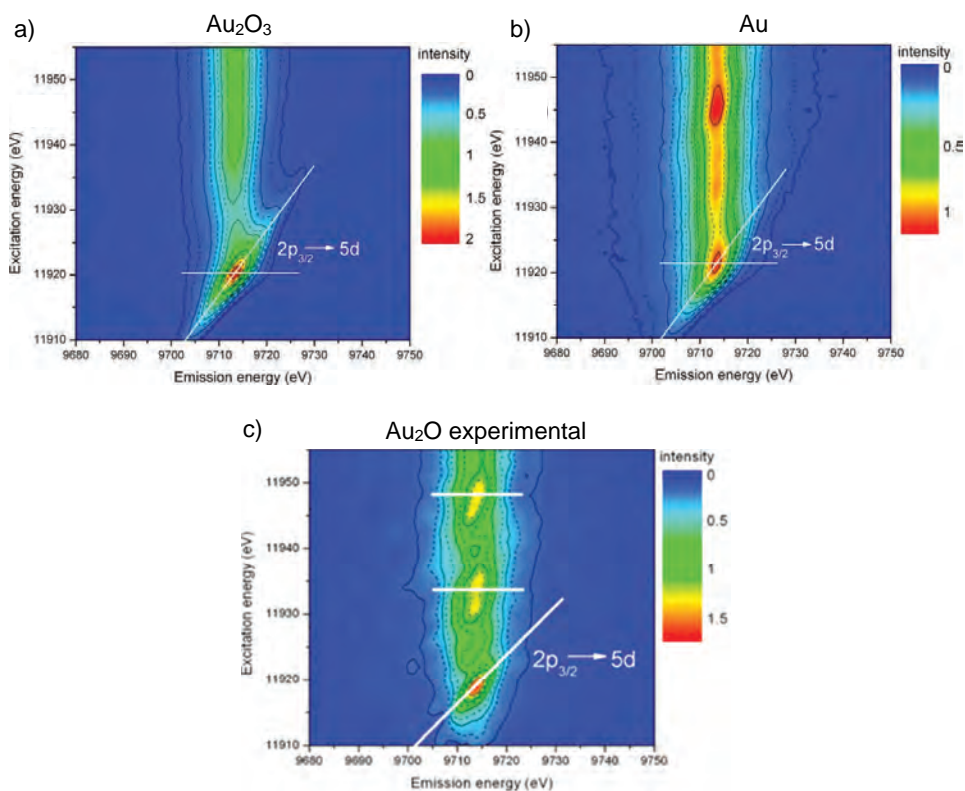
Czasowo-rozdzielcze pomiary wykorzystujące rezonansową emisję promieniowania rentgenowskiego RXES były także wykorzystane do określenia zmian w strukturze elektronowej Au podczas temperaturowo programowanej redukcji Au₂O₃ [19]. Strukturę elektronową materii monitorowano w warunkach *in situ* z wykorzystaniem spektroskopii RXES z czasową zdolnością rozdzielczą przy użyciu spektrometru krystalicznego typu von Hamos. Dzięki detekcji emitowanego z próbki promieniowania rentgenowskiego w trybie dyspersyjnym, podczas pomiarów skanowana jest tylko energia wiązki pierwotnej, co pozwala na rejestrację widm RXES z minutową zdolnością rozdzielczą. Wykorzystany w eksperymencie schemat procesu wzbudzenia stanów elektronowych w okolicy krawędzi absorpcji L₃ dla atomu Au (III) został przedstawiony na rysunku 4.8a. Skanując energię padającego promieniowania rentgenowskiego wokół krawędzi L₃ i wykorzystując wzbudzenie rdzeniowych elektronów 2p_{3/2}, możliwe jest bardzo dokładne sondowanie gęstości nieobsadzonych stanów elektronowych 5d (wzbudzenie dipolowe 2p_{3/2} → 5d). Wytworzona dziura rdzeniowa 2p_{3/2} zanika w czasie 0,11 fs [17] poprzez przejście elektronowe ze stanu 3d_{5/2} → 2p_{3/2} z jednoczesną emisją fotonu rentgenowskiego. Z tego względu monitorowanie energii i intensywności wiązki pierwotnej oraz emitowanego z próbki promieniowania rentgenowskiego umożliwia otrzymanie szczegółowych informacji dotyczących struktury elektronowej Au. W opisywanym eksperymencie proszek Au₂O₃ został umieszczony w reaktorze (kvarcowej kapilarze) z podłączoną do wlotu redukującą mieszkanką gazową H₂/Ar. Podczas eksperymentu próbkę ogrzewano od 20°C do 300°C z szybkością grzania 5°C na minutę. Struktura elektronowa Au była monitorowana w trakcie trwania całego procesu za pomocą spektroskopii RXES z czasową zdolnością rozdzielczą rzędu 55s. Schemat układu eksperymentalnego został przedstawiony na rysunku 4.8b. W czasie pomiarów zarejestrowano 70 map RXES, które zawierają szczegółowe informacje o zmianach struktury elektronowej złota podczas wzrostu temperatury. Zebrane dane zostały przedstawione w formie mapy 4D na rysunku 4.8c.



Rys. 4.8. a) Schemat procesu RXES oraz diagram energetyczny dla rozpraszającego atomu Au(III); b) układ eksperymentalny wykorzystany do czasowo-rozdzielczych pomiarów RXES w warunkach *in situ*; c) czasowa ewolucja zebranych widm RXES wraz ze schematycznym opisem analizy danych wykorzystujących algorytm genetyczny do określenia struktury produktu pośredniego reakcji. Zaadaptowane za zgodą z J. Phys. Chem. Lett. 2014, 5, 1, 80–84 [19]. Copyright 2013 American Chemical Society

Eksperyment RXES potwierdził, że proces redukcji związku Au₂O₃ prowadzi do powstania metalicznej formy Au w temperaturze powyżej 140°C. Wyniki referencyjnych pomiarów RXES dla stanu początkowego Au(III) oraz dla stanu końcowego Au(0) przedstawiono na rysunkach 4.9a i 4.9b. Mapa RXES dla Au₂O₃ charakteryzuje się silnym rezonansem $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ przy energii wzbudzenia około 11 920 eV. Rezonans ten wywołany jest częściowo niezapełnionym orbitalem 5d z konfiguracją $5d^8$. Takie wzbudzenie jest znacznie słabsze w przypadku Au(0), w którym orbital 5d jest prawie całkowicie zapełniony. Wzbudzenie $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ w Au(0) można zaobserwować tylko z powodu silnej hybrydyzacji orbitali 6s–5d. Pomiaru pokazują także niewielkie przesunięcie energii, rzędu ~ 2 eV dla maksimum rezonansu $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ w fazach Au(III) i Au(0). Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że mapy RXES wykazują różne struktury elektronowe które są charakterystyczne dla każdego z dwóch badanych, stanów złota: Au₂O₃ oraz Au. Analiza danych zarejestrowanych podczas temperaturowo programowanej redukcji Au₂O₃ do Au w warunkach *in situ*,

w zakresie temperaturowym 140–200°C, wykazała również obecność przejściowej formy złota. Uzyskanych danych eksperymentalnych nie można było odtworzyć przy użyciu tylko dwóch zmierzonych stanów referencyjnych. Taki wynik sugeruje istnienie trzeciej fazy Au w procesie redukcji Au_2O_3 . Zarejestrowane zmiany struktury elektronowej ujawniły istnienie krótko żyjącego, metastabilnego tlenku złota (I) Au_2O (rys. 4.9c). W połączeniu z zastosowaniem ewolucyjnych algorytmów genetycznych można było wyznaczyć z pomiarów RXES strukturę elektronową i geometryczną metastabilnego Au_2O , powstającego jako produkt pośredni reakcji. Otrzymane wyniki pozwoliły na charakterystykę strukturalną metastabilnej formy Au_2O oraz opis gęstości stanów elektronowych. Czasowo-rozdzielcze pomiary RXES umożliwiły lepsze zrozumienie mechanizmu reakcji redukcji Au_2O_3 oraz pozwoliły na określenie istotnego wkładu stanu pośredniego tlenku złota (I) w procesie redukcji.



Rys. 4.9. Mapy RXES zmierzone dla a) stanu początkowego Au_2O_3 oraz b) stanu końcowego Au^0 ; c) mapa RXES dla metastabilnego Au_2O otrzymana z pomiarów czasowo-rozdzielczej spektroskopii RXES w procesie temperaturowo programowanej redukcji. Zaadaptowane za zgodą z *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1, 80–84 [19]. Copyright 2013 American Chemical Society

4.4. Podsumowanie

W rozdziale przedstawiliśmy wstępnie metodę rezonansowej rentgenowskiej spektroskopii emisyjnej (z ang. *Resonant X-ray Emission Spectroscopy*, RXES) która jest niezwykle czułą techniką umożliwiającą wykrycie bardzo niewielkich zmian w układzie elektronowym badanego pierwiastka. W szczególności metoda RXES umożliwia przeprowadzenie następujących badań:

- ✓ wyznaczenie stanów elektronowych badanego pierwiastka;
- ✓ stany elektronowe mogą być określone zarówno dla atomowych powłok rdzeniowych jak również dla stanów walencyjnych;
- ✓ wykorzystanie wysokorozdzielczych technik spektroskopowych pozwala na detekcje stanów elektronowych z energetyczną zdolnością rozdzielczą lepszą niż naturalne poszerzanie wynikające z czasów życia atomowych stanów pośrednich;
- ✓ zastosowanie promieniowania rentgenowskiego w technice RXES pozwoliło na stworzenie efektywnej metody badawczej do określania stanu chemicznego materiałów w rzeczywistych warunkach pracy;
- ✓ zastosowanie czasowo-rozdzielczych pomiarów RXES umożliwia badanie dynamiki procesów chemicznych oraz pośrednich kroków reakcji w warunkach *in situ*.

Metoda RXES jest wykorzystywana zarówno w badaniach układów chemicznych, jak również w badaniach materiałowych, nanotechnologii, układów biologicznych oraz z zakresu badań środowiskowych. Szeroki opis zastosowań oraz wyniki najnowszych badań wykorzystujących metodę RXES zawarto w następujących wydaniach:

- ✓ *High-Resolution XAS/XES: Analyzing Electronic Structures of Catalysts* (Edytor: Jacinto Sa, CRC Press 2014);
- ✓ *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications* (Edytor: Jeroan van Bokhoven, Wiley 2016);
- ✓ *X-Ray Spectroscopy on Biological Systems* (J. Czapla-Masztafiak et al., Intech Open 2016), *Following Chemical Structures using Synchrotron Radiation* (Edytor Bill Leavson oraz John Evans, Coordination Chemistry Reviews 227, 2014).

Bibliografia

- [1] P. Glazel, U. Bergmann, *High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - electronic and structural information*, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 65.
- [2] J. Singh, C. Lamberti, J.A. van Bokhoven, „Advanced X-Ray absorption and emission spectroscopy: in situ catalytic studies”, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4754.

- [3] J.A. van Bokhoven, C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*, Tom 1 (John Wiley & Sons, 2016).
- [4] F.M.F. De Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, w *Advances in Condensed Matter Science*, Tom 6, (CRC Press Taylor & Francis Group, 2008).
- [5] M. Lundberg, T. Kroll, S. DeBeer et al., „Metal-Ligand Covalency of Iron Complexes from High-Resolution Resonant Inelastic X-ray Scattering”, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 17121.
- [6] A. Kotani, S. Shin, „Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids”, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 203.
- [7] P. Glatzel, M. Sikora, M. Fernández-García, „Resonant X-ray spectroscopy to study K absorption pre-edges in 3d transition metal compounds”, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 169 (2009) 207.
- [8] J. Szlachetko, J. Sá, O.V. Safonova et al., „In situ hard X-ray quick RIXS to probe dynamic changes in the electronic structure of functional materials”, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 188 (2013) 161.
- [9] J. Szlachetko, M. Nachtegaal, E. de Boni et al., „A von Hamos x-ray spectrometer based on a segmented-type diffraction crystal for single-shot x-ray emission spectroscopy and time-resolved resonant inelastic x-ray scattering studies”, *Rev. Sci. Instrum.* 83 (2012) 103105.
- [10] J.-C. Dousse, J. Hoszowska „Crystal Spectrometers” in *High Resolution XAS/XES: Analyzing Electronic Structures of Catalysts* (CRC Press Taylor & Francis Group, 2015).
- [11] A. Bielański *Podstawy chemii nieorganicznej* (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2020).
- [12] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe *TiO₂ photocatalysis: fundamentals and applications* (Tokyo Bkc. 1999).
- [13] J. Szlachetko, J. Sá, „Rational design of oxynitride materials: From theory to experiment” *CrystEngComm*, 15 (2013) 2583.
- [14] J.J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila et al., „Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 5503.
- [15] S. Wang, W. Fan, Z. Liu et al., „Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties”, *J. Mater. Chem. C*, 6 (2018) 191.
- [16] A. Wach, J. Sá, J. Szlachetko, „Comparative study of the around-Fermi electronic structure of 5d metals and metal-oxides by means of high-resolution X-ray emission and absorption spectroscopies”, *J. Synchrotron Rad.*, 27(2020) 1.
- [17] J.L. Campbell, T. Papp, „Widths of the Atomic K-N7 Levels. *At. Data Nucl. Data Tables* 77 (2001) 1.
- [18] J. Sá, Y. Kayser, C.J. Milne et al., „Temperature-programmed reduction of NiO nanoparticles followed by time-resolved RIXS”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 7692.
- [19] J. Szlachetko, J. Sá, M. Nachtegaal, U. Hartfelder et al., „Real Time Determination of the Electronic Structure of Unstable Reaction Intermediates during Au₂O₃ Reduction”, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 80.

Rozdział 5

Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego

KRYSTYNA ŁAWNICZAK-JABŁOŃSKA, MARCIN KLEPKA,
ANNA WOLSKA, MONIKA WALCZAK

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

IRAIDA N. DEMCHENKO

Instytut Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy
im. Sylwestra Kaliskiego, Warszawa

PAWEŁ ZAJDEL

Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, Katowice

ANDRZEJ KISIEL

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Słowa kluczowe: rozciągnięta subtelna struktura krawędzi absorpcji (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS); bliska struktura krawędzi absorpcji (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES)

Streszczenie: W niniejszym rozdziale omówiono doświadczalne oraz teoretyczne podstawy rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Opisane zostały metody pomiaru widm absorpcyjnych dla różnego typu materiałów: krystalicznych, amorficznych, w stanie stałym oraz ciekłym. Przedstawiono w skrócie korzyści, jakie odniosła ta technika z zastosowania promieniowania synchrotronowego. Opisane zostały także teoretyczne podstawy analizy widm XANES i EXAFS. Na wybranych przykładach zaprezentowano praktyczne wykorzystanie tej techniki do rozwiązywania problemów współczesnej nauki i technologii. Pokazano możliwości identyfikacji faz w materiałach wielofazowych za pomocą liniowej kombinacji wzorcowych widm dla pojedynczych faz, a także sposoby określenia anizotropii w kryształach. Szczegółowo została omówiona analiza danych z wykorzystaniem najczęściej stosowanego pakietu Demeter. Na pakiet ten składają się programy ATOMS, ATHENA, ARTEMIS i HEPHAESTUS oraz program FEFF do obliczeń ścieżek rozpraszania w zadanej strukturze. Zademonstrowa-

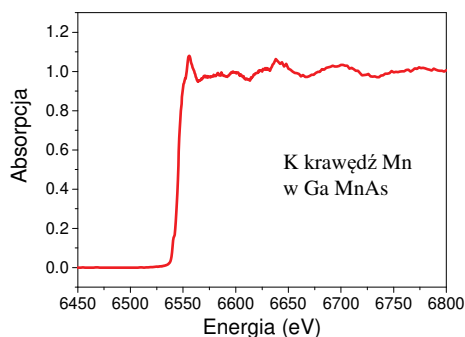
no również zalety programu EXCURVE, a także pokazano związek pomiędzy stałymi sieciowymi w wieloskładnikowych kryształach a odległościami międzyatomowymi wynikającymi z analizy EXAFS.

5.1. Wstęp

Krystyna Ławniczak-Jabłońska

Zakres długości fali nazywanych rentgenowskimi jest umowny, zwykle obejmuje długości pomiędzy około 60 nm (miękkie promieniowanie rentgenowskie) a 0,01 nm (twarde promieniowanie). Sposób oddziaływania fali elektromagnetycznej z materią zależy od długości fali, a więc od jej energii ($E = hc/\lambda$, gdzie E – energia, h – stała Plancka, c – prędkość światła w próżni, λ – długość fali). Promieniowanie rentgenowskie, kiedy przechodzi przez materię, ulega rozproszeniu na chmurze elektronów otaczających jądro, wskutek czego jego natężenie maleje. Proces ten nazywany jest absorpcją. Fale elektromagnetyczne oddziałują z ładunkiem elektronu. Im większy atom, tym więcej elektronów wiąże się z jego jądrem, a więc silniej rozprasza on promieniowanie. Promieniowanie może przekazać elektronowi w atomie część lub całą energię, powodując wyrwanie elektronu z pola jądra atomowego, czyli jonizację lub wzbudzenie atomu. Analiza oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią pozwoliła uzyskać unikatowe informacje o samej materii i przyczyniła się do wielu doniosłych odkryć, jak również do opracowania nowych technik analitycznych i diagnostycznych.

Promieniowanie rentgenowskie w momencie przechodzenia przez materię może spowodować jonizację atomu wyrrywając elektron z określonej powłoki atomowej. Jeżeli energia promieniowania będzie dokładnie równa energii wiązania elektronu na danej powłoce atomowej, to zaobserwujemy skokową zmianę absorpcji rentgenowskiej. Jest to tzw. *krawędź absorpcji rentgenowskiej* (rys. 5.1). Analiza subtelnej struktury w pobliżu progu krawędzi dostarcza uni-



Rys. 5.1. Krawędź K Mn w GaMnAs

kalnych informacji o badanym materiale. Na jej podstawie można określić skład chemiczny materiału, rodzaj wiązania chemicznego, jaki utworzyły pierwiastki, określić liczbę, rodzaj i odległość sąsiadów w zakresie do 0,5 nm od absorbującego atomu w związkach bezpostaciowych (cieczach) i krystalicznych. Używając do badań promieniowania spolaryzowanego liniowo, można badać anizotropię rozkładu gęstości stanów elektronowych lub lokalnego otoczenia atomowego, natomiast za pomocą promieniowania spolaryzowanego kołowo można uzyskać informacje o strukturze magnetycznej materiału (patrz rozdział 6).

Jednym z pierwszych zastosowań promieniowania rentgenowskiego była diagnostyka medyczna, w której również wykorzystuje się absorpcję rentgenowską oraz istnienie charakterystycznej krawędzi absorpcji. Zwykły kontrast na zdjęciu rentgenowskim wynika z różnego rozpraszania promieniowania przez atomy o mniejszej i większej masie. Można ten efekt znacznie zwiększyć, podając pacjentowi specjalny kontrast, czyli preparat zawierający pierwiastek, który odkłada się w określonych narządach, a następnie wykonać projekcję dla długości fali poniżej i powyżej krawędzi absorpcji tego pierwiastka. Przykładem jest angiografia naczyń krwionośnych serca, gdzie wstrzykiwany jest kontrast zawierający jod, następnie wykonywana jest seria zdjęć (projekcji) dla energii promieniowania poniżej krawędzi absorpcji jodu 33,0 keV i powyżej krawędzi 33,3 keV. Nałożenie takich dwóch obrazów podwyższa otrzymany kontrast w obrazie naczyń.

Jeżeli w wyniku oddziaływania promieniowania z materią nastąpiło usunięcie elektronu z danej powłoki atomowej, atom pozostaje w stanie wzbudzone (ma nadmiar energii). Jest to stan niestabilny i atom powraca do stanu równowagi poprzez emisję nadmiaru energii w postaci charakterystycznego kwantu promieniowania. Zjawisko to stało się podstawą *rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej* [1, 2] oraz jedną z metod rejestracji widm absorpcyjnych. Analiza fluorescencyjna pozwala w sposób nieniszczący określić ilościowo skład atomowy materiału. Jest ona powszechnie wykorzystywana zarówno w przemyśle, jak i nauce. Nie tylko w badaniach prowadzonych przez fizyków, ale również w astronomii, historii sztuki, archeologii, muzealnictwie, farmakologii, chemii i innych.

5.2. Rys historyczny

Krystyna Ławniczak-Jabłońska

Odkrycie promieni X przez Wilhelma Konrada Roentgena w 1895 r. wzbudziło olbrzymie zainteresowanie nie tylko wśród ludzi związanych z nauką. 15 stycznia 1896 r. ukazało się w „British Medical Journal” pierwsze doniesienie o praktycznym wykorzystaniu właściwości absorpcji tego promieniowania w diagno-

stycie medycznej. Na podstawie zdjęcia rentgenowskiego rozpoznano złamanie kości [3]. W Polsce pierwszy artykuł na temat tego promieniowania ukazał się w czasopiśmie medycznym „Medycyna” już 1 lutego 1896 r. Jego niezwykła przenikliwość budziła duże obawy opinii publicznej przed możliwością niewłaściwego wykorzystania. Odkryciu towarzyszyła atmosfera sensacji i najróżniejsze spekulacje.

Nieznana była wówczas natura tego promieniowania, zaczęto więc prowadzić bardzo intensywne badania nad jego charakterystyką oraz zastosowaniem. Chociaż pierwszym praktycznym wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego była medycyna, szybko jednak zaczęto wykorzystywać je również w technice czy szeroko pojętych badaniach podstawowych. W ciągu pierwszego roku od odkrycia promieniowania opublikowano około tysiąc prac naukowych opisujących jego istotę oraz szczegółowo analizujących właściwości. Pierwsza Nagroda Nobla w dziedzinie fizyki została przyznana Roentgenowi właśnie za to odkrycie w 1901 r. Mimo swojej użyteczności absorpcja rentgenowska długo pozostawała w cieniu dyfrakcji rentgenowskiej. Pierwsze widma rentgenowskie zostały zmierzone dla metali w 1913 r., niezależnie przez Juliusa Hedwiga w Niemczech oraz Maurice'a de Broglie'a we Francji, z wykorzystaniem kliszy fotograficznej. Interpretacja otrzymanego obrazu nie była jednoznaczna, ale to de Broglie zaproponował jako pierwszy interpretację zarejestrowanej struktury analogiczną do tej znanej z interpretacji absorpcji światła i uważany jest za twórcę spektroskopii absorpcyjnej. Kilka lat później (1918–1920) grupa pracująca na Uniwersytecie w Lund (Szwecja) pod kierownictwem Manne Siegbahna udowodniła obecność subtelnej struktury powyżej progu absorpcji. Za to odkrycie Siegbahn otrzymał w 1924 r. nagrodę Nobla. W latach 20. XX wieku to właśnie badania widm absorpcyjnych przyczyniły się do rozwoju mechaniki kwantowej i poznania struktury elektronowej atomów. Wraz z odkryciem absorpcyjnych (XAS) oraz emisyjnych (XES) spektroskopii promieniowania rentgenowskiego uwaga fizyków atomowych skupiła się raczej na badaniach samych zjawisk niż na badaniach materiałowych z wykorzystaniem tych metod. Na początku lat 30. XX wieku Kronig zaproponował opis teoretyczny zjawiska absorpcji [4]. Ze względu na brak intensywnego źródła i wydajnego detektora oraz dokładnego opisu teoretycznego na dalszy postęp w rozwoju XAS trzeba było poczekać kolejne trzydzieści lat.

W roku 1960 Robert Van Nordstrand zmodyfikował komercyjnie dostępny dyfraktometr i uzyskał aparaturę, która pozwalała na pomiar widma absorpcji. Co więcej, jako pierwszy dokonał pomiaru widma wiązki padającej oraz wiązki przechodzącej przez próbkę i obliczył współczynnik absorpcji. To on zainicjował prezentację graficzną widma stosowaną do dzisiaj. Rozwój techniki spowolniony był jednak przez braki techniczne i niedostateczny rozwój teorii interpretacji widm. Typowym źródłem używanym w pomiarach była lampa

rentgenowska. Niewielka moc, brak kolimacji i polaryzacji oraz niewygodny skład spektralny uzyskiwanego promieniowania (dyskretne linie charakterystyczne na tle widma ciągłego) nadal ograniczały możliwości rozwoju. Sytuację tę zmieniło zaobserwowanie i wykorzystanie promieniowania synchrotronowego.

Promieniowanie synchrotronowe zaobserwowano po raz pierwszy w synchrotronie (stąd nazwa) General Electric w Schenectady w 1947 r. Źródła przeznaczone wyłącznie do badań z użyciem promieniowania synchrotronowego powstały dopiero w połowie lat 70. XX wieku. Wcześniejsze badania stanowiły jednak impuls do poprawienia i rozwoju opisu teoretycznego, co zostało dokonane przez Sayersa, Sterna i Lytle na początku lat 70. [5, 6]. Pierwszy pomiar widma absorpcyjnego z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego został wykonany dla Be na synchrotronie w Cornell (USA) w 1954 r. [7]. W Europie pierwsze widma zostały zmierzone w 1963 r. we Frascati we Włoszech [8, 9].

Przyjmuje się, że po 1975 r., czyli kiedy promieniowanie synchrotronowe pochodziło już z magnesów zakrzywiających, wkroczyliśmy w erę nowoczesnej rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Era nowoczesności dotyczyła zarówno aspektów technicznych, jak i opisu teoretycznego pozwalającego na coraz dokładniejszą analizę danych.

Obecnie dużo więcej uwagi poświęca się badaniom materiałowym z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej niż badaniom zjawisk fizycznych jej towarzyszących. Zastosowania tej unikatowej techniki są coraz szersze. Jest ona wykorzystywana w wielu gałęziach nauki i techniki. Ze względu na swoją uniwersalność znalazła również zastosowania w różnych gałęziach przemysłu.

5.3. Kluczowe zagadnienia spektroskopii absorpcyjnej

Marcin Klepka

Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna określana często skrótem XAS od angielskiej nazwy X-Ray Absorption Spectroscopy, wykorzystuje oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią. Jest to unikatowa technika spektroskopowa służąca do badania lokalnej atomowej oraz elektronowej struktury wokół praktycznie wszystkich pierwiastków układu okresowego (z wyjątkiem najlżejszych, czyli H, He, Li). Badania absorpcyjne dostarczają informacji o rozkładzie energetycznym gęstości wolnych stanów elektronowych, jak również o lokalnym otoczeniu atomowym badanego pierwiastka, a więc mogą służyć do wyznaczenia otoczenia chemicznego pierwiastka w nieznanym materiale. Głównymi zaletami tej techniki są: (i) selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka; (ii) wysoka czułość na obecność badanego pierwiastka (od 10 do

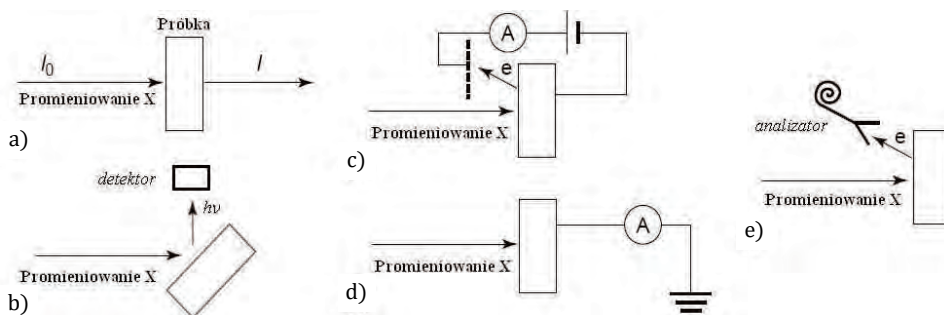
100 cząsteczek na mol); (iii) krótki czas rejestrowania eksperymentalnego widma (od milisekund do kilkudziesięciu minut); (iv) niewielka objętość materiału potrzebna do przeprowadzenia badań (około 30 mg/cm²).

Klasyczna absorpcja rentgenowska jest techniką wymagającą wiązki promieniowana o ściśle określonej energii. Do zapewnienia monochromatycznej wiązki służy specjalnie dobrana optyka rentgenowska. Podstawowymi elementami tej optyki są lustra oraz monochromatory. Lustro, zazwyczaj zakrzywione, wykorzystywane są nie tylko do kolimacji (ogniskowania) promieniowania, ale również jako filtry służące do odcięcia wyższych harmonicznych promieniowania na wyjściu monochromatora krystalicznego. Do monochromatyzacji twardego promieniowania rentgenowskiego zazwyczaj wykorzystywane są monochromatory krystaliczne. Ich działanie oparte jest na zjawisku dyfrakcji Bragga w monokryształach. Najistotniejszymi cechami kryształów wykorzystywanych do monochromatyzacji promieniowania rentgenowskiego są: (i) odporność na uszkodzenia radiacyjne (z tego powodu nie stosuje się kryształów organicznych); (ii) stabilność mechaniczna i termiczna. Cechy te mają zapewnić wysoką intensywność wiązki w szerokim zakresie długości fali oraz odpowiednią rozdzielczość energetyczną ($\Delta E/E$). Jako monochromatory stosuje się najczęściej kryształy Si, Ge lub kwarcu. Do monochromatyzacji większych długości fali, czyli miękkiego promieniowania rentgenowskiego, wykorzystuje się siatki dyfrakcyjne. W przypadku pomiarów struktury bliskiej krawędzi wystarczająca rozdzielczość energetyczna to $\Delta E = 0,1$ eV ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$), dla pomiaru rozciągniętej struktury rozdzielczość ta może być niższa na poziomie $\Delta E = 0,5$ eV.

Widma XAS można zarejestrować, wykorzystując zjawiska bezpośrednio towarzyszące oddziaływaniu promieniowania z materią lub efekty pośrednie. Bezpośrednio uzyskuje się widma metodą transmisyjną (rys. 5.2a) [10]. Natężenie promieniowania padającego na próbkę (I_0) jest mierzone zazwyczaj za pomocą komory jonizacyjnej. Komora jonizacyjna składa się z cylindra z dwoma cienkimi okienkami i drutu pod wysokim napięciem. Jest ona wypełniona gazem lub mieszaniną gazów. Przechodząc przez gaz, promieniowanie powoduje jego jonizację i przepływ prądu. Mieszaninę gazów dobiera się tak, żeby w zadanym przedziale energii w pierwszej komorze jonizacyjnej zostało zaabsorbowane nie więcej niż 10–20% natężenia padającego promieniowania. Drugą komorę jonizacyjną mierzącą promieniowanie po przejściu przez próbkę (I_x) wypełnia się mieszaniną gazową pochłaniającą 80–90% natężenia promieniowania. Prądy z komór jonizacyjnych zostają przetworzone na częstości za pomocą konwektorów I–V i V–f. Częstości te są następnie zliczane przez przeliczniki. Informacje z przeliczników przesyłane są do komputera. Mając pomiar natężenia przed I_0 i za I_x próbką za pomocą wzoru $\mu x = -\ln\left(\frac{I_x}{I_0}\right)$, gdzie x ozna-

cza grubość próbki, oblicza się wartość współczynnika absorpcji μ w funkcji energii. Pomiar ten prowadzi się dla zadanego przedziału energii promieniowania rentgenowskiego w pobliżu krawędzi absorpcji badanego pierwiastka, uzyskując widmo XAS.

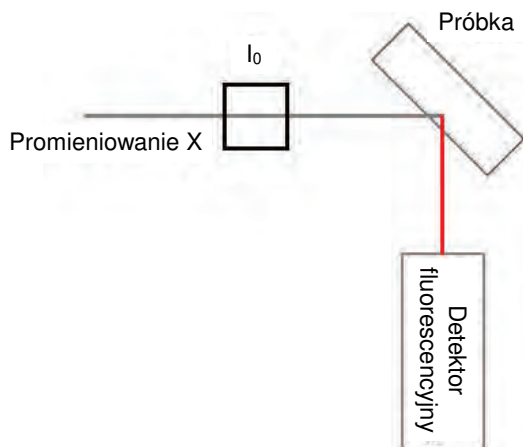
Do rejestracji widm XAS wykorzystywane są również inne procesy towarzyszące oddziaływaniu promieniowania rentgenowskiego z badanym materiałem (metody pośrednie). Metody te przedstawione są na rysunku 5.2. Należą do nich m.in. rejestracja emitowanych: (i) elektronów wtórnych, które opuszczają próbkę (rys. 5.2c); (ii) pomiar prądu z próbki, który powstaje po wyemitowaniu elektronów wtórnych (ang. *drain current*), (rys. 5.2d); (iii) elektronów Augera (rys. 5.2e); (iv) charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (fluorescencji) (rys. 5.2b). Każda z technik pomiaru ma określony zakres stosowalności, jednak uzupełniają się one nawzajem i dostarczają unikatowych informacji z różnych głębokości badanego materiału. Cechą wspólną metod pośrednich jest brak zależności od grubości próbki x . Współczynnik absorpcji μ oblicza się wówczas ze wzoru $\mu = \left(\frac{I_x}{I_0} \right)$.



Rys. 5.2. Metody rejestracji widm XAS: a) transmisyjna; b) fluorescencyjna; c) elektronów wtórnych; d) prądu próbki; e) elektronów Augera

Metoda transmisyjna [10] (rys. 5.2a) stosowana jest dla próbek stężonych (koncentracja pierwiastka $> 10\%$), jednorodnych i o odpowiedniej grubości x . Dostarcza ona bezpośredniej informacji o osłabieniu wiązki pierwotnej promieniowania (współczynnika absorpcji), należy jednak zwracać uwagę na czynniki mogące zniekształcać widmo. Zniekształcenia te powodowane są przez niejednorodności bądź niewłaściwą grubość badanego preparatu. Wiązka przechodząca przez niejednorodny materiał jest różnie absorbowana w różnych obszarach próbki.

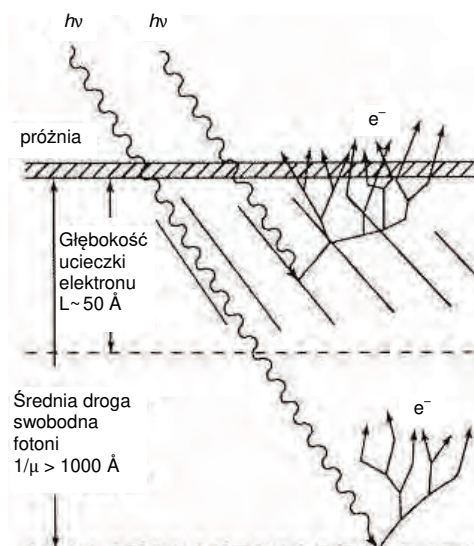
Dla rozcieńczonych preparatów stosowana jest metoda fluorescencyjna (rys. 5.2b) [11–14]. Wykorzystuje się w niej emisję fotonu fluorescencyjnego powstającego w wyniku promienistej rekombinacji atomu do stanu podstawowego (zanik dziury rdzeniowej). W technice tej nie ma ograniczeń co do grubości preparatu, gdyż sygnał wzbudzany jest w objętości (do kilku μm). Wadą tej techniki jest możliwość występowania efektu samoabsorpcji powodującego zniekształcenie widma [15, 16]. Jest on związany z faktem, że sygnał fluorescencyjny musi pokonać określoną drogę w objętości badanego materiału ku jego powierzchni. Jeśli koncentracja centrów absorbujących jest duża, część tego sygnału może być wtórnie zaabsorbowana. W pakietach numerycznych służących do analizy widm absorpcyjnych (np. w programie Athena, patrz rozdział 5.6.2) wprowadzono numeryczne techniki korekcji tego efektu. Technicznie pomiar fluorescencyjny sprowadza się do zastosowania komory jonizacyjnej do pomiaru intensywności wiązki padającej oraz detektora (najczęściej półprzewodnikowego) mierzącego promieniowanie fluorescencyjne. Promieniowanie fluorescencyjne rozchodzi się z próbki izotropowo, więc optymalnym ustawieniem próbki względem wiązki padającej i detektora jest kąt 45° . Ustawienie takie zapewnia rejestrację sygnału z największego kąta bryłowego. Kąt, jaki tworzy detektor z wiązką pierwotną, wynosi wtedy 90° . Przy tym kącie obserwuje się najmniejszy wkład od promieniowania rozproszonego ze względu na fakt, że promieniowanie synchrotronowe jest liniowo spolaryzowane w płaszczyźnie orbity elektronów. Rejestrowane przez detektor rozpraszanie elastyczne jest więc najmniejsze dla kąta 90° w stosunku do wiązki padającej. Optymalne ustawienie próbki względem wiązki padającej oraz detektora pokazano na rysunku 5.3.



Rys. 5.3. Geometria ustawienia próbki we fluorescencyjnej metodzie rejestracji widm XAFS

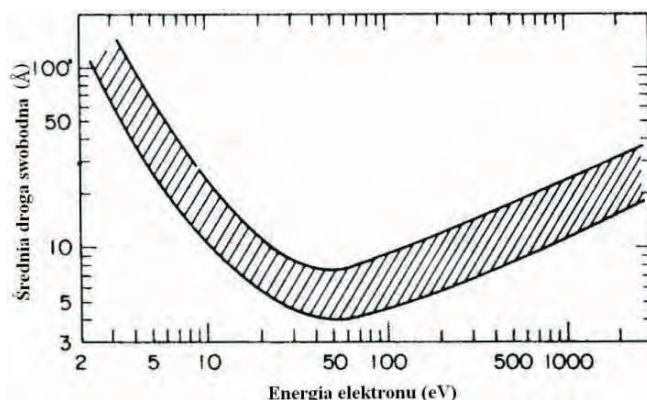
Stosowanie detektorów półprzewodnikowych do rejestracji widm metodą fluorescencyjną ma szczególną zaletę, pozwala na elektroniczne wycięcie zakresu energetycznego odpowiadającego linii emisyjnej badanego pierwiastka, co znacząco zmniejsza tło w rejestrowanych widmach i umożliwia badania bardzo rozcieńczonych preparatów. Standardowo wykorzystuje się wspomniane już detektory półprzewodnikowe krzemowe lub germanowe. Tego typu detektory wymagają chłodzenia ciekłym azotem w celu eliminacji tzw. prądu ciemnego. Wykorzystuje się również detektory dryftowe (*Silicon Drift Detektor*, SDD) charakteryzujące się lepszą zdolnością rozdzielczą, krótszym czasem martwym i niewymagające chłodzenia ciekłym azotem. Można też stosować fotodiody, jednak w takim przypadku zbierane jest widmo w całym zakresie energii i nie ma możliwości elektronicznego wycięcia wybranego zakresu energetycznego, a więc widmo może być nałożone na wysokie tło.

Pozostałe metody pomiarowe polegają na pomiarze ładunku elektrycznego powstającego w badanym materiale po wyemitowaniu fotoelektronów poza materiał lub zliczaniu elektronów, które go opuściły [17–20]. Metody te to pomiar elektronów wtórnych (rys. 5.2c), elektronów Augera (rys. 5.2e), prądu próbki (rys. 5.2d). Znajdują one zastosowanie podczas pomiarów stężonych próbek o dużej grubości. Podczas przemieszczania się ku powierzchni elektronów Augera i fotoelektronów, wytracają one energię w wyniku oddziaływań typu elektron–elektron, elektron–plazmon czy elektron–fonon, tworząc lawinę elektronów wtórnych (rys. 5.4). Średnia droga swobodna elektronu na rozpro-



Rys. 5.4. Kaskada fotoelektronów

szenie nieelastyczne w funkcji energii elektronu zależy od energii elektronu i materiału, w którym się on przemieszcza, i jest zazwyczaj liczona za pomocą specjalnych programów numerycznych lub mierzona doświadczalnie. Dla celów poglądowych można ją przedstawić w postaci krzywej uniwersalnej (rys. 5.5). Krzywa ta jest uproszczeniem, pozwala jednak oszacować głębokość, z jakiej mogą pochodzić elektrony, które opuszczają próbkę bez strat energii.



Rys. 5.5. Uproszczona zależność średniej drogi swobodnej elektronów w ciałach stałych w funkcji energii kinetycznej

Po dotarciu do powierzchni tylko elektrony mające energię większą od powierzchniowej bariery potencjału zdołają ją opuścić. Jeśli wychodzące elektrony są rejestrowane za pomocą analizatora energii, można uzyskać selektywne informacje z różnych głębokości w próbce. Elektrony Augera dostarczają informacji z głębokości od kilku do kilkunastu Å [18, 21]. Natomiast pomiary częściowego czy też całkowitego prądu kaskady elektronowej dostarczają informacji z głębokości od kilku do kilkuset Å, są to więc techniki powierzchniowo czułe. Ograniczeniem w stosowalności tych metod jest fakt, że próbka powinna być przewodząca bądź mieć zapewnione odprowadzanie ładunku z powierzchni poprzez napylenie na jej powierzchni warstwy przewodzącej (np. węgla). Technicznie pomiar sprowadza się do zastąpienia detektora półprzewodnikowego analizatorem energii elektronów, wybierającym energie charakterystyczne dla elektronów Augera lub fotoelektronów dla badanego materiału. Częściowy prąd elektronów mierzy się, stosując powielacz elektronowy, zakładając próg dyskryminacji dla niskoenergetycznych elektronów w postaci potencjału elektrostatycznego. W przypadku całkowitego prądu elektronów mierzy się natężenie prądu przepływającego przez próbkę.

Istnieją różne sposoby przygotowywania preparatów do badań XAS. Różnice w przygotowywaniu materiałów zależą w głównej mierze od sposobu detekcji, jaki zostanie zastosowany do ich rejestracji oraz od właściwości samego materiału. Jak już wspomniano, metoda transmisyjna wykorzystywana jest do stężonych preparatów. Preparatyka próbki najczęściej sprowadza się do sproszkowania materiału. Ilość potrzebnego materiału obliczana jest ze wzoru chemicznego, tak aby skok na krawędzi absorpcji mieścił się w przedziale od około 1 do 1,5. W przypadku większych skoków pojawia się niebezpieczeństwo wpływu niejednorodności przygotowanej próbki i rekomendowane jest ograniczenie jej masy. W celu uzyskania informacji, jaką ilość materiału należy użyć, wykorzystuje się specjalistyczne oprogramowanie, takie jak np. XAFSMAS [22]. Dokładnie odważony materiał miesza się ze 100 mg lepszca, np. celulozy lub BN, i pod ciśnieniem rzędu tony formuje pastylkę. W przypadku takiej preparatyki najistotniejsze jest, aby uformowana pastylka była jednorodna. Niejednorodności mogą powodować zniekształcenia widma ze względu na różną gęstość materiału, przez który przechodzi promieniowanie.

Do badania cienkich warstw (kilkadziesiąt nm), osadzanych różnymi metodami na podłożach, wykorzystuje się metodę fluorescencyjną. Droga, na której następuje absorpcja w warstwie, jest bardzo krótka, i nawet w przypadku dużych stężeń pierwiastków nie zachodzi proces samoabsorpcji promieniowania fluorescencyjnego. Przy badaniu próbek monokrystalicznych, jakimi często są cienkie warstwy, można się spodziewać nagłych, krótkotrwałych skoków natężenia w obszarze widma. Są to piki dyfrakcyjne powstałe w wyniku odbicia wiązki padającej od płaszczyzn atomowych w badanym monokryształ lub monokrystalicznym podłożu. Piki dyfrakcyjne należy usunąć z widma przed jego analizą. Metodą często stosowaną do tego celu jest wykonywanie pomiarów pod różnymi kątami z reguły $\pm 2-5^\circ$. Zmiana kąta powoduje przesuwanie się pików dyfrakcyjnych (prawo Bragga). Mają więc one wpływ na różne części widma. Następnie usuwa się piki dyfrakcyjne, stosując specjalistyczne oprogramowanie do analizy danych XAFS i sumuje tak przygotowane widma. Takie postępowanie zapobiega utracie informacji zawartej w widmie, może wprowadzać jednak нефizyczne zmiany w widmie. Innym sposobem na uniknięcie tych efektów jest wykorzystanie specjalnego wibrującego uchwytu na próbki. Powoduje on odchylenie próbki w stosunku do padającej wiązki o określony kąt ($\sim 1-2^\circ$) w trakcie pomiaru w danym punkcie, co automatycznie uśrednia sygnał z wielu kątów. Jeżeli piki dyfrakcyjne powstają w podłożu, na którym wyhodowano warstwę, można spróbować oddzielić warstwę od podłoża [23].

Metoda fluorescencyjna jest również z powodzeniem stosowana do badań materiałów proszkowych, ciekłych i gazowych. Zawsze jednak należy się upewnić, czy efekt samoabsorpcji nie wpłynął na zmierzone widmo.

W przypadku detekcji wykorzystujących metody pomiaru ładunku elektrycznego powstającego w badanym materiale, podstawowym warunkiem jest zapewnienie kontaktu elektrycznego oraz odprowadzenia ładunków z powierzchni. Uchwyt, na którym zamocowana jest próbka, musi być ponadto odizolowany od spektrometru w celu zminimalizowania zakłóceń. Pomiar taki, w odróżnieniu od pomiaru w transmisji czy pomiaru fluorescencji dla twardego promieniowania, musi się odbywać w próżni, co może wprowadzać zmiany w próbkach organicznych ze słabo związaną wodą. Należy podkreślić, że dla miękkiego promieniowania zawsze stosuje się próżniowe komory pomiarowe, aby uniknąć wpływu atmosfery na natężenie mierzonego promieniowania.

Jak wspomniano wcześniej, klasyczna metoda XAS wymaga monochromatycznej wiązki promieniowania. Nie zawsze jednak w celu uzyskania widm absorpcyjnych wymagana jest taka wiązka. Przykładem techniki, w której wykorzystuje się białą wiązkę, jest XAS z dyspersją energii (ang. *Energy Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy*, EDXAS). Najodpowiedniejszym źródłem promieniowania do przeprowadzania tego typu pomiarów są lasery na swobodnych elektronach (ang. *X-ray Free Elektron Laser*). W przypadku tych źródeł światło białe jest impulsowe (\sim fs) oraz jest silnie zogniskowane, co umożliwia badanie przebiegu procesów w czasie i przestrzeni.

Obecnie wykorzystuje się, zarówno do klasycznych pomiarów XAS, jak i EDXAS, istniejące źródła synchrotronowe [24, 25]. Wiązka promieniowania synchrotronowego, z magnezu zakrzywiającego lub wigglera czy undulatora formowana jest dla EDXAS przez układy optyczne, m.in. polichromator, czyli urządzenie pozwalające na skorelowanie kąтового położenia wiązki z jej energią w danym punkcie, a następnie ogniskowana jest na próbce (\sim μ m). Po przejściu przez materiał osłabiona wiązka jest rejestrowana przez detektor, który koreluje jej intensywność i położenie z energią (ang. *Position Sensitive Detektor*, PSD).

Podstawowymi zaletami tej techniki są: (i) bardzo szybki czas zbierania widma (kilka ms) – jest to możliwe, gdyż wiązka przechodząca przez próbkę pokrywa cały zakres energetyczny widma EXAFS; (ii) możliwość silnego ogniskowania wiązki padającej, co pozwala na mierzenie próbek o bardzo małej objętości; (iii) stabilność wiązki, brak mechanicznej zmiany kąta monochromatora; (iv) wysoka rozdzielczość czasowa i energetyczna, która jest determinowana tylko poprzez parametry detektora.

Technika ta znalazła już szerokie zastosowanie [26] i pozwala m.in. na badania: (i) z rozdzielczością czasową, pozwalającą na poznanie dynamiki procesów; (ii) z wykorzystaniem dodatkowych warunków zewnętrznych np. pod wysokim ciśnieniem; (iii) dichroizmu magnetycznego (rozdział 6). Możliwe jest również dwuwymiarowe mapowanie z rozdzielczością rzędu μ m. Z takiej mapy uzyskuje się pełną informację XAS z każdego badanego punktu.

5.4. Szkic opisu teoretycznego zjawiska absorpcji promieniowania rentgenowskiego

5.4.1. Wprowadzenie

Krystyna Ławniczak-Jabłońska

Absorpcję rentgenowską materiału opisujemy zwykle poprzez współczynnik absorpcji μ , który wyrażony jest wykładniczą zależnością:

$$\mu(E)x = -\ln I(E)/I_0(E) \quad (5.1)$$

gdzie I_0 to natężenie padającego promieniowania rentgenowskiego, I – natężenie promieniowania po przejściu przez warstwę o grubości x , E – energia promieniowania; zaś μ jest współczynnikiem proporcjonalności, nazywanym współczynnikiem absorpcji charakterystycznym dla danego materiału.

Z dala od krawędzi absorpcji pierwiastków wchodzących w skład materiału, gdzie nie zachodzi proces całkowitego pochłaniania kwantu promieniowania, zjawisko absorpcji opisuje współczynnik absorpcji ciągłej:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (5.2)$$

który zależy od gęstości próbki ρ , liczby atomowej Z , masy atomowej A pierwiastków i energii promieniowania rentgenowskiego E . Wielkość μ/ρ jest stałą nazywaną masowym współczynnikiem absorpcji materiału.

Gdy energia promieniowania jest wystarczająca do wyrwania elektronu z orbity atomowej, na tle absorpcji ciągłej powstaje skok absorpcji spowodowany przejściem elektronu wewnątrz atomu. Proces ten rozpatruje się na gruncie kwantowej teorii promieniowania. W zależności od poziomu, z którego następuje kwantowe przejście elektronu, obserwuje się krawędź absorpcji K, L itd. Jest to gwałtowny wzrost absorpcji, który jest następstwem skokowego zwiększenia prawdopodobieństwa wyrwania elektronu, np. z poziomu K. Ma to miejsce wtedy, kiedy energia padającego promieniowania jest równa energii wiązania elektronu na tej powłoce. Proces ten nazywamy absorpcją rezonansową lub charakterystyczną.

Foton promieniowania rentgenowskiego oddziałując z atomem, może spowodować przejście elektronu pomiędzy orbitami lub, jeśli energia fotonu jest wystarczająca, wyrzucenie elektronu poza atom. Niesiona przez foton energia zostaje wtedy przekazana w całości do elektronu. Zużyta zostaje ona częściowo na usunięcie elektronu z powłoki atomowej oraz nadanie mu pewnej prędkości. Zjawisko to nazywa się efektem fotoelektrycznym i wykorzystywane jest

w spektroskopii fotoelektronowej (zewnętrzny efekt fotoelektronowy). Jeśli przekazana elektronowi energia kinetyczna jest niewystarczająca, aby opuścić on atom i pokonał barierę pracy wyjścia, zajmuje on wówczas jeden z dozwolonych regułami wyboru poziomów w paśmie przewodnictwa lub w kontinuum (wewnętrzny efekt fotoelektryczny). Na elektronowym poziomie wewnętrznym atomu powstaje dziura elektronowa. Atom jest w stanie wzbudzonym. Powrót atomu do stanu podstawowego może nastąpić poprzez jeden z dwóch procesów. Wyemitowanie charakterystycznego fotonu fluorescencyjnego o energii równej różnicy energii pomiędzy atomem z elektronem na poziomie zewnętrznym (poza pasmem walencyjnym) i z elektronem na danym wewnętrznym poziomie, to inaczej przejście promieniste. Drugim procesem jest emisja charakterystycznego elektronu Augera – przejście bezpromieniste. Oba te zjawiska są proporcjonalne do procesu absorpcji i wykorzystuje się je do detekcji tego procesu (patrz rozdział 5.3). Wewnętrzny efekt fotoelektryczny wykorzystywany jest w spektroskopii absorpcyjnej. Zjawisko fotoelektryczne (zarówno zewnętrzne, jak i wewnętrzne) prowadzi zawsze do zaniku wywołującego go fotonu. Pochłonięte promieniowanie rentgenowskie przestaje istnieć, a na jego miejscu pojawia się fotoelektron o wektorze falowym k . Tak więc proces absorpcji fotonu X jest przejściem kwantowym pomiędzy dwoma stanami, początkowym z fotonem X oraz elektronem na poziomie wewnętrznym atomu i stanem końcowym z dziurą na poziomie atomowym i fotoelektronem. Proces ten możemy ogólnie opisać jako:

$$\mu(E) \sim |\langle i | \mathcal{H} | f \rangle|^2 \quad (5.3)$$

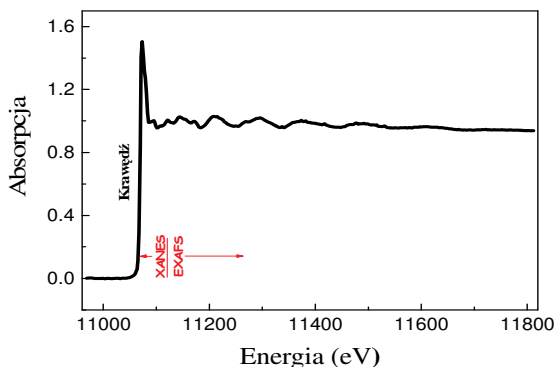
gdzie $\langle i |$ reprezentuje stan początkowy, natomiast $| f \rangle$ stan końcowy, zaś \mathcal{H} jest operatorem opisującym oddziaływanie. W dalszych rozdziałach w ramach różnych przybliżeń zostaną omówione bardziej szczegółowe modele tej ogólnej zależności.

5.4.2. Struktura subtelna w widmach absorpcji rentgenowskiej (XAFS)

Iraida N. Demchenko

Termin *struktura subtelna w widmach absorpcji rentgenowskiej*, określane w skrócie XAFS od angielskiej nazwy *X-Ray Absorption Fine Structure*, stosuje się do oscylacji współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego, które obserwujemy w obszarze energii powyżej krawędzi absorpcji. Te oscylacje mogą występować w zakresie energii do 1000–1500 eV od progu absorpcji i mieć względną amplitudę przewyższającą 10% (rys. 5.6). Obszar poza krawę-

dzią absorpcji, w której obserwuje się strukturę subtelną, dzieli się na dwie części: obszar XANES¹ (ang. *X-ray absorption near-edge structure*), który rozciąga się do energii ~ 50 eV powyżej krawędzi absorpcji, oraz obszar EXAFS (ang. *extended X-ray absorption fine structure*), rozciągający się do wysokich energii (~ 1000 eV).



Rys. 5.6. Krawędź K Ge dla roztworu stałego $\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ zmierzona w temperaturze pokojowej

Struktura subtelną w widmach absorpcji rentgenowskiej znana jest od połowy ubiegłego stulecia, a jej interpretacja fizyczna była podana już przez Kroniga [4, 27] w latach 1931–1932. Długo nie było jednak pewności, które przybliżenie opisu EXAFS jest bardziej odpowiednie: teoria dalekiego porządku, którą opisuje się za pomocą fal Blocha, czy teoria bliskiego uporządkowania, która opisuje rozpraszanie na najbliższych, sąsiednich atomach. W latach 70. ubiegłego stulecia wykazano, że oba podejścia są komplementarne. Przy energiach fotonu większych od energii wiązania elektronu na danym poziomie energetycznym z atomu zostaje wyrzucony fotoelektron o energii E oraz wektorze falowym k . Elektron ten rozprasza się na potencjałach atomów najbliższego otoczenia (w tym również na potencjale atomu absorbującego). Przy małych energiach fotoelektronów oraz odpowiednio dłuższych falach de Broglie’a, udział wielokrotnych rozproszeń zazwyczaj istotnie przewyższa udział rozproszeń pojedynczych. Te długości de Broglie’a porównywalne są z odległościami między atomami w sieci krystalicznej R_0 (R_0 – atom absorbujący – najbliższy sąsiad), co odpowiada zakresowi XANES (rys. 5.6). Przy większych energiach fotoelektronów długość fali de Broglie’a jest bardzo mała – wtedy procesy pojedynczych rozproszeń zazwyczaj dominują [28]. Dlatego w obszarze EXAFS do

¹ Skrót NEXAFS (ang.: *Near edge X-ray absorption fine structure*) jest również często używany, ale stosuje się zazwyczaj dla miękkich promieni X, czyli energii fotonów mniejszej niż 1000 eV.

opisania struktury subtelnej zazwyczaj wystarczy uwzględnić niewielką liczbę jednokrotnych ścieżek rozpraszania² na najbliższych sąsiadach.

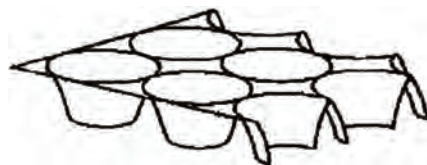
Rozpatrzmy bardziej dokładnie proces formowania struktury subtelnej w widmach absorpcji rentgenowskiej. Podstawowe właściwości zarówno rozciągniętej, jak i bliskiej struktury subtelnej zależą od procesów elastycznego rozpraszania fali fotoelektronowej na potencjale atomów bliskiego otoczenia atomu absorpcyjnego w molekuale lub ciele stałym. Tradycyjne podejście do opisu struktury subtelnej polega na obliczeniu przekroju czynnego fotojonizacji σ za pomocą złotej reguły Fermiego:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar} \frac{\omega}{c} |\langle \psi_f | (\hat{\boldsymbol{e}} \cdot \boldsymbol{r}) | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (5.4)$$

gdzie ω – energia kwantu rentgenowskiego, $\hat{\boldsymbol{e}}$ – wektor polaryzacji tego kwantu, E_f i E_i – energie elektronu w stanie końcowym i początkowym, a ψ_f i ψ_i – funkcje falowe elektronu w stanie końcowym i początkowym.

Opisując proces fotojonizacji w ramach teorii zaburzeń jako przejście elektronu ze stanu z funkcją falową ψ_i do stanu ψ_f , atom można rozpatrywać jako źródło rozchodzącej się fali fotoelektronowej ψ_0 (rys. 5.7a).

W wieloatomowym systemie realny potencjał, w którym rozprzestrzenia się fala fotoelektronowa, jest trudny do opisu teoretycznego, dlatego przybliża się go prostym potencjałem modelowym. W związku z tym, że energia fotoelektronu jest duża (10–1000 eV), potencjał w przybliżeniu można opisywać w postaci sferycznych obszarów silnych potencjałów atomowych (blisko jąder atomów), które są umieszczone w środowisku ze słabo zmiennym potencjałem, rozpatrywanym jako stały. Ten modelowy potencjał nazywa się potencjałem *Muffin-Tin* (MT).

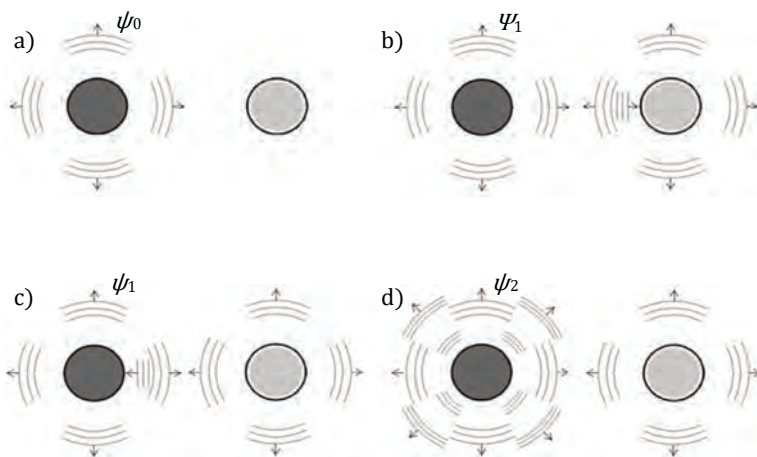


W przybliżeniu MT równanie całkowe, które opisuje sformowane przez fotoelektron pole falowe $\psi(\boldsymbol{r})$, transformuje się w system równań algebraicznych. Numeryczne rozwiązanie tych równań pozwala odnaleźć wyrażenia opisujące strukturę subtelną widma. Subtelna struktura pojawia się wskutek interferencji fali pierwotnej ψ_0 rozchodzącej się od atomu absorbującego z falami wtórnymi ψ_1 , rozproszonymi na sąsiednich atomach. W przybliżeniu MT wszędzie poza strefą atomową o promieniu r_0 potencjał jest stały, dlatego falę pierwotną $\psi_0(\boldsymbol{r})$, która powstaje przy fotojonizacji poziomego atomowego z momentem orbitalnym ℓ_0 , przy $r > r_0$ można przedstawić w postaci kombinacji liniowej rozchodzących się

² Droga, którą pokonuje fotoelektron, rozpraszając się na najbliższych atomach i wracając do atomu centralnego (absorbującego).

fal z różnymi momentami orbitalnymi ℓ . W przybliżeniu dipolowym, zgodnie z regułami wyboru, pojawiają się fale z $\ell = \ell_0 \pm 1$.

W przybliżeniu fal płaskich schemat obliczenia przekroju czynnego fotojonizacji jest opisany w pracy [29].



Rys. 5.7. Formowanie rozchodzącej się fali fotoelektronowej przy pochłanianiu kwantu rentgenowskiego: a) pierwotna fala fotoelektronowa ψ_0 ; b) fala wtórna ψ_1 wzbudzona na atomie rozpraszającym; c) rozpraszanie fali ψ_1 na atomie absorbującym; d) jej interferencja z falą pierwotną ψ_0 i formowanie sumarycznej fali ψ_2

Połączmy początek układu współrzędnych ze środkiem atomu absorbującego i aproksymujmy rozchodzącą się falę pierwotną ψ_0 w obszarze rozpraszającego atomu poprzez falę płaską. Wytworzona na atomie rozpraszającym fala wtórna ψ_1 (rys. 5.7b) wraca do atomu absorbującego (rys. 5.7c) i może w jego okolicy również być aproksymowana poprzez falę płaską. Żeby uwzględnić wpływ potencjału od atomu absorbującego na funkcję ψ_1 , rozłożmy aproksymującą ją falę płaską na harmoniki sferyczne względem początku układu współrzędnych. Istnienie w centrum układu współrzędnych potencjału sferycznie symetrycznego doprowadza do przesunięcia fazowego $\delta_\ell(\mathbf{k})$ rozchodzącej się fali ψ_2 względem fali schodzącej się ψ_1 (gdzie ℓ to numer rozpatrywanej harmoniki sferycznej). Obliczając pełny strumień fali $\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r})$ przez powierzchnię sfery MT (patrz rys. 5.7d), otrzymujemy przekrój czynny fotojonizacji. Dla rozpatrywanego powyżej aktu rozpraszania jednokrotnego przy fotojonizacji poziomu K po zsumowaniu po wszystkich sąsiadach j otrzymujemy [29]:

$$\sigma = \sigma_{at} + \sigma_{sc} = \sigma_{at} \left\{ 1 - \sum_j \frac{3(\hat{\mathbf{e}}\mathbf{R}_j)^2}{kR_j^4} |f_j(k, \pi)| \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] \right\} = \sigma_{at} [1 + \chi(k)] \quad (5.5)$$

gdzie R_j – promień-wektor do atomu rodzaju j , R_j – jego długość, a f_j – amplituda wstecznego rozpraszania (patrz poniżej). Funkcję $\chi(\mathbf{k})$, która charakteryzuje względną zmianę przekroju czynnego fotojonizacji, nazywamy *funkcją normalizowaną EXAFS*. Pełne przesunięcie fazy φ_i , które pojawia się w równaniu (5.5), składa się z sumy fazy φ_j wstecznego rozpraszania na atomie j oraz podwójnej wartości przesunięcia fazy δ_ℓ fotoelektronu z momentem orbitalnym ℓ :

$$\varphi(\mathbf{k}) = 2\delta_\ell(\mathbf{k}) + \varphi(\mathbf{k}) \quad (5.6)$$

Wektor falowy fotoelektronu o energii E oblicza się według wzoru:

$$\mathbf{k} = \sqrt{2m(E - E_0)} / \hbar$$

gdzie E_0 – energia krawędzi absorpcji w kryształach.

Rozpatrzmy teraz zmiany w równaniu (5.5), które pojawiają się przy uwzględnieniu wielokrotnych efektów niewprowadzonych do tej pory. Absorbowany kwant rentgenowski może nie tylko jonizować atom (tworząc fotoelektron i dziurę w jednej z powłok elektronowych), ale także przeprowadzać atom (molekułę) do stanu wielokrotnie wzbudzonego. Te tak zwane procesy *shake-up* i *shake-off* zmniejszają energię fotoelektronu o wielkość energii wzbudzenia i doprowadzają do zniekształcenia struktury subtelnej, co ujawnia się przede wszystkim w redukcji amplitudy oscylacji. To zmniejszenie amplitudy zwykle uwzględnia się w równaniu EXAFS poprzez wprowadzenie współczynnika S_o^2 , który zazwyczaj zmienia się w zakresie od 0,7 do 1. Wielokrotne wzbudzenia (ang. *multielectron excitations*) związane z jednoczesnym powstawaniem dwóch fotoelektronów są często obserwowane w widmach absorpcyjnych. Na przykład wyraźne dowody podwójnego wzbudzenia z udziałem elektronów z powłok $2p$ oraz $4f$ protaktynu (Pr) i kiuru (Cm) w widmach EXAFS przedstawiono w pracach Henniga [30, 31].

Skutkiem efektów wielokrotnych jest również zanikanie jednoelektronowych i jednodziurowych stanów powstających w trakcie fotojonizacji. Przy wyprowadzaniu równania (5.5) stany fotoelektronu i dziury rdzeniowej uważane były za stacjonarne, chociaż naprawdę mają one ograniczony czas życia (τ_e , τ_h), czyli skończoną szerokość energetyczną $\Gamma_e = \hbar/\tau_e$ dla fotoelektronu i $\Gamma_h = \hbar/\tau_h$ dla dziury rdzeniowej wynikającą z zasady nieoznaczoności. Można uwzględnić wpływ procesów zaniku jednocząstkowych stanów na przekrój czynny fotojonizacji, mnożąc wyrażenia, które stoją pod znakiem sumy w równaniu (5.5), przez $e^{-\Gamma R_j/k}$ lub $e^{-2R_j/\lambda}$, gdzie $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_h$, a $\lambda = 2\hbar/k$ – efektywna długość drogi swobodnej uwzględniająca nie tylko długość drogi swobodnej fotoelektronu, ale i skończoną szerokość poziomu dziur.

Rozpatrzmy teraz wpływ nieporządku strukturalnego na widma EXAFS. Równanie (5.5) było wyprowadzone dla stałej konfiguracji sąsiednich atomów

wokół centrum absorpcyjnego, która była opisana zbiorem odległości R_j i iloczynów skalarnych $\hat{\epsilon}R_j$. Jeżeli nie uwzględniamy drgań cieplnych, to w monokryształach te zbiory są jednakowe dla wszystkich równoważnych atomów, a w polikryształach na skutek różnej orientacji ziaren, kąty pomiędzy $\hat{\epsilon}$ i R_j są różne dla różnych atomów jonizowanych w poszczególnych ziarnach. W amorficznych i ciekłych substancjach różnią się także długości wektorów R_j . Taki rozrzut parametrów nazywa się *nieporządkiem strukturalnym*. Dodatkowe zmiany rozpatrywanych parametrów wywołane są przez *drżania cieplne atomów*. Ponieważ charakterystyczny czas procesu fotojonizacji ($\sim 10^{-16}$ s) jest dużo mniejszy od okresu drgania atomów ($\sim 10^{-13}$ s), ruch cieplny (nieporządek temperaturowy) będzie się przejawiał w widmach EXAFS podobnie jak nieporządek strukturalny³ [32]. Zakładając, że amplituda fluktuacji odległości międzyatomowych jest niewielka, a ich funkcja rozkładu – gaussowska, uśrednienie po współrzędnych sąsiednich atomów i kątach pomiędzy $\hat{\epsilon}$ i R_j daje następujące równanie dla funkcji EXAFS w próbce izotropowej:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_o^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] \quad (5.7)$$

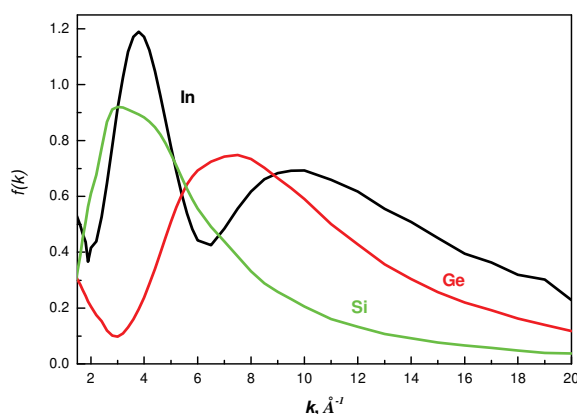
gdzie N_j – liczba atomów w j strefie koordynacyjnej, R_j – jej promień, f_j – amplituda wstecznego (o kąt π) rozpraszania, λ – efektywna długość drogi swobodnej fotoelektronu, a σ_j^2 – czynnik Debye'a-Wallera, który charakteryzuje średnią kwadratową amplitudę odchylenia odległości do atomów rodzaju j od średniej wartości wywołaną strukturalnym i cieplnym nieporządkiem.

Jak pokazuje równanie (5.7), analiza widm EXAFS pozwala otrzymać informację o odległościach, liczbie sąsiadów i amplitudzie drgań cieplnych (lub wielkości statycznego nieporządku) atomów w kilku najbliższych strefach koordynacyjnych wokół atomu absorbującego, co wynika z faktu, że atomy charakteryzują się różną zależnością amplitud i faz rozproszenia od wielkości k (rys. 5.8 i 5.9). Warto podkreślić, że zastosowanie równania (5.7) do systemów, które charakteryzują się niegaussowską funkcją rozkładu fluktuacji (z silnym anharmonizmem lub materiałów amorficznych), może doprowadzić do poważnych błędów w określeniu liczb koordynacyjnych [33].

Zasadnicza trudność w teorii EXAFS wiąże się z obliczeniem wchodzących w równanie (5.7) funkcji $f_j(k)$, $\varphi_j(k)$, $\delta_j(k)$ i $\lambda(k)$. Ponieważ charakterystyczna energia fotoelektronów (10–1000 eV) jest porównywalna z energią wiązania

³ Rozróżnienie udziału ruchu cieplnego atomów (nieporządek termiczny) od nieporządku strukturalnego możliwe jest poprzez badanie zmian w widmach EXAFS przy różnych temperaturach. Obniżenie temperatury pomiarowej powoduje redukcję całkowitego czynnika DW na skutek obniżenia jego części termicznej.

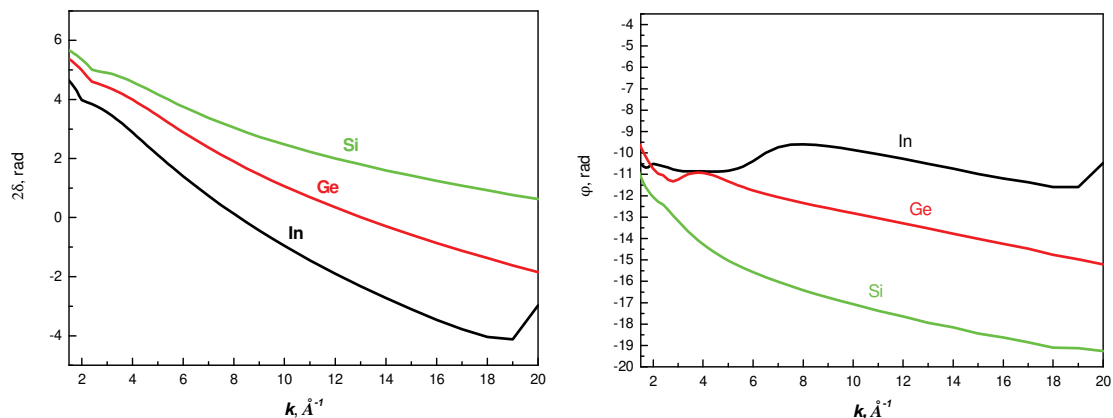
elektronów w atomach rozpraszających, rozpraszanie fotoelektronu nie jest słabe i nie można pominąć rdzeniowej struktury elektronowej tych atomów, co prowadzi do skomplikowanej zależności od k amplitudy (rys. 5.8) i przesunięcia fazowego (rys. 5.9) fali opisującej rozproszenie fotoelektronu. Fotoelektron silnie jonizuje substancję, przy czym dla energii fotoelektronu powyżej ~ 30 eV zaczyna on wzbudzać plazmony i długość drogi swobodnej gwałtownie zmniejsza się do 3–5 Å, prowadząc do skomplikowanej zależności funkcji $\lambda(k)$. Teoretyczne



Rys. 5.8. Przebieg zależności amplitudy wstecznego rozpraszania $f(k, \pi)$ w funkcji wektora falowego fotoelektronów k – dla indu, germanu i krzemu, obliczone za pomocą programu FEFF8

obliczenie tej funkcji jest dosyć trudne i wymaga kolejnego kwantowo-mechanicznego wyznaczenia rozkładu gęstości elektronowej w atomach (z uwzględnieniem relatywistycznych poprawek dla atomów ciężkich), założenia modelowego potencjału kryształu (zwykle korzysta się z potencjału MT), a następnie numerycznego całkowania równania Schrödingera dla obliczenia amplitudy i fazowego przesunięcia fali rozproszonej. Poza tym, przy rozwiązywaniu problemu rozpraszania, rozpatrywane powyżej przybliżenie fal płaskich okazuje się niedostateczne i potrzebne jest uwzględnienie krzywizny frontu rozchodzącej się fali. Promień tej fali jest porównywalny z rozmiarami atomów rozpraszających fotoelektrony.

Przy opracowaniu eksperymentalnych widm EXAFS w celu bezpośredniego otrzymania funkcji f_j , φ_j , δ_j i λ stosuje się dwa podejścia: wyznacza się je z widm EXAFS wzorcowych próbek ze znaną strukturą krystaliczną, albo przeprowadza opisane powyżej obliczenia. Przykładem programów wykorzystywanych do obliczeń tych funkcji jest program FEFF, który opracowywany jest już od ponad 30 lat w Stanach Zjednoczonych na uniwersytecie stanu Waszyngton w Seattle [34–36] oraz program EXCURVE [37–40], który został stworzony w Anglii w laboratorium Daresbury.



Rys. 5.9. Przebieg zależności przesunięcia fazowego powstałego w wyniku rozproszenia na (a) atomie centralnym $\delta_i(k)$ oraz (b) powstałego w wyniku wstecznego rozproszenia $\phi_i(k)$ na atomie sąsiednim w funkcji wektora falowego fotoelektronów k dla indu, germanu i krzemu obliczonych za pomocą programu FEFF8. Przesunięcie fazy na atomie centralnym dla wszystkich pierwiastków obliczone zostało dla jonizacji poziomu K

W obszarze XANES, który zostanie omówiony bardziej szczegółowo w następnym rozdziale, gdzie energia fotoelektronów jest stosunkowo mała, a ich droga swobodna duża, koniecznie muszą być uwzględnione *efekty rozpraszania wielokrotnego*, tzn. udział w interferencji fal rozproszonych kolejno na dwóch albo większej liczbie atomów. To znacznie utrudnia obliczenia subtelnej struktury widma ze względu na szybki wzrost liczby dróg rozpraszania, a w konsekwencji ilości parametrów dopasowania [41]. Amplituda fal ulegających wielokrotnemu rozpraszaniu jest zazwyczaj mała, gdy jednak liczba dróg dla konkretnej ścieżki wielokrotnego rozpraszania jest duża, intensywność tego rozpraszania może stać się porównywalna z intensywnością jednokrotnego rozpraszania i wtedy efekty wielokrotnego rozpraszania powinny być uwzględniane również przy opracowaniu widm EXAFS.

W przedstawionym wyżej omówieniu nie wspomniano o zależności polaryzacyjnej, która istnieje w równaniu (5.5). Udział rozpraszania na kolejnym atomie w widmie EXAFS zależy od kąta pomiędzy kierunkiem wektora pola elektrycznego (polaryzacji) fali elektromagnetycznej i kierunkiem tego atomu. Równanie (5.7) otrzymane zostało po uśrednieniu po wszystkich kierunkach wektora polaryzacji. Wykorzystanie zależności polaryzacyjnej promieniowania synchrotronowego w równaniu (5.5) umożliwia badanie anizotropii w kryształach i w szczególności, określenie przestrzennego ułożenia atomów. Przykład takich badań dla warstw InGaN został przedstawiony w rozdziale 5.5.2.3. Inne przykłady można znaleźć w pracach [42–44].

5.5. Struktura bliska krawędzi absorpcji – XANES

Anna Wolska

Widmo bliskiej struktury krawędzi absorpcji powszechnie nazywanej XANES od angielskiej nazwy *X-Ray Absorption Near Edge Structure* zawiera wiele informacji o badanym układzie, takich jak liczba i typ atomów sąsiadujących z atomem absorbera, ich odległości oraz kąty między nimi. Jednakże wyodrębnienie tych informacji zazwyczaj nie jest łatwe. Metody analizy można podzielić na dwie grupy:

- 1) metody bazujące na eksperymencie, gdzie wykonuje się pomiary dla jednej krawędzi danego pierwiastka w różnych związkach, a następnie z porównania wyników wyciąga się wnioski dotyczące struktury i składu fazowego badanego związku. Można również zmieniać zawartość procentową domieszek w związku i badać ewolucję widma;
- 2) metody bazujące na teorii, gdzie zakładając strukturę badanego związku, oblicza się dla niego widmo absorpcji, a następnie porównuje z widmem eksperymentalnym [45].

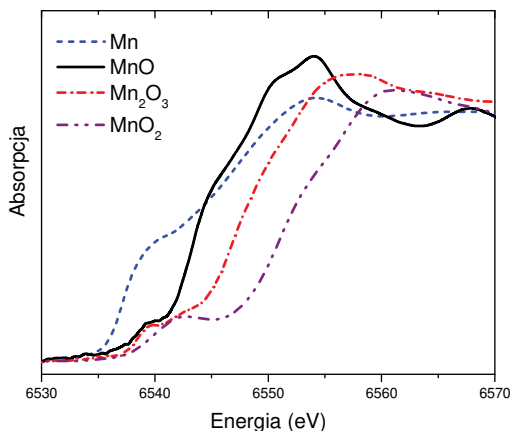
Porównywanie widm dla różnych związków daje informację o względnym stopniu utlenienia, czy też o zmianie struktury, ale nie mówi o konkretnym otoczeniu atomów. Natomiast obliczenia teoretyczne wymagają znajomości, a przynajmniej założenia struktury badanej próbki, a więc dokładnych położań atomów, dostarczają za to szczegółowych wiadomości o otoczeniu atomu absorbującego, o hybrydyzacji wiązań oraz strukturze elektronowej.

5.5.1. Metody analizy widm XANES bazujące na eksperymencie

Anna Wolska

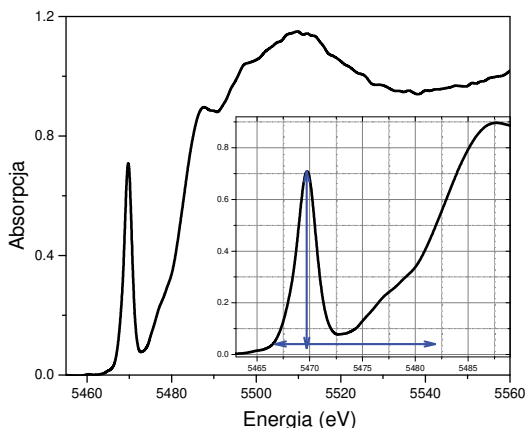
W metodach bazujących na eksperymencie podstawą jest zmierzenie widm odpowiednich próbek wzorcowych. Najczęściej są to tlenki lub inne związki chemiczne pierwiastka, którego krawędź jest badana. Wykonując pomiary dla wzorców oraz badanych próbek, można określić stopień utlenienia danego pierwiastka. Zmiana wartościowości, która wiąże się ze zmianą ładunku zlokalizowanego na danym atomie, jest wyraźnie widoczna np. dla krawędzi K manganu. Wykres na rysunku 5.10 przedstawia położenie krawędzi dla Mn, MnO, Mn₂O₃ i MnO₂.

Można zauważyć, że w miarę jak wartościowość Mn rośnie, krawędź absorpcji przesuwa się w stronę wyższych energii. Zostało również pokazane, że w zakresie od 0 do +4 przesunięcie to jest liniowe [46], dzięki czemu można w prosty sposób określić wartościowość Mn dla danej próbki. Należy jednak pamiętać, że w przypadku, gdy wokół atomu absorbera znajdują się inne atomy niż w próbkach wzorcowych, zależność ta nie zawsze jest spełniona.



Rys. 5.10. Krawędź K absorpcji Mn zmierzona dla metalicznego manganu oraz kilku tlenków manganu o różnym stopniu utlenienia

Zdarza się, że z różnych powodów próbki wzorcowe nie mogą zostać zmierzone razem z próbkami badanych materiałów. Można wtedy skorzystać z danych literaturowych. Dla wanadianów wysokość i położenie tzw. pre-piku, czyli piku pojawiającego się przed krawędzią absorpcji, zależy na przykład od wartościowości atomów wanadu i symetrii ich otoczenia [47]. Pre-pik ten jest wynikiem przejść dipolowych ze stanów 1s do 3d. Przejścia te są zabronione dla struktur o wysokiej symetrii. Gdy symetria lokalnego otoczenia atomów wanadu jest obniżona, przejścia dipolowe 1s–3d stają się możliwe dzięki hybrydyzacji stanów 3d wanadu ze stanami 2p tlenu [48, 49]. Korzystając z tych informacji,



Rys. 5.11. Krawędź K wanadu w związku $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ domieszkowanym wanadem. Wysokość oraz położenie pre-piku zależy od wartościowości atomów wanadu

określono stopień utlenienia atomów wanadu w związku $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ domieszko-
wanym wanadem (rys. 5.11), co w rezultacie pozwoliło na poparcie tezy, że
atomy wanadu podstawiają się w pozycje atomów krzemu [50].

5.5.1.1. Analiza podstawowych składowych oraz dopasowanie liniowej kombinacji składowych

Marcin Klepka

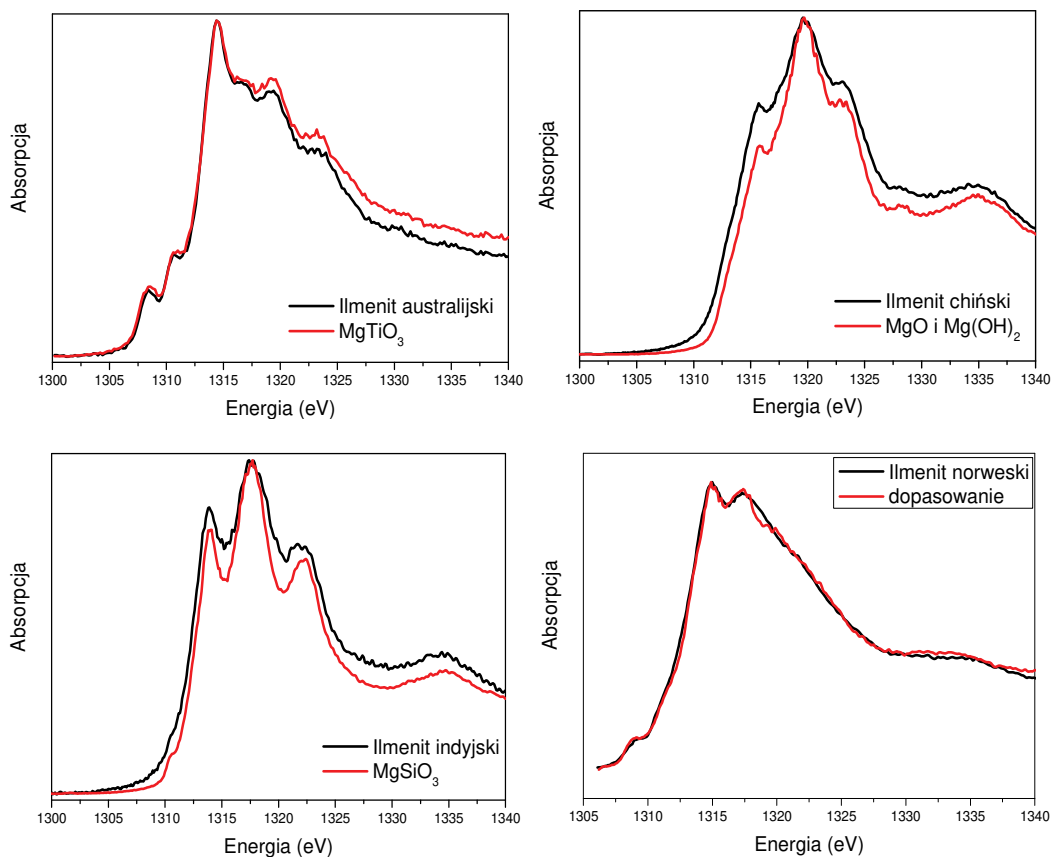
Wśród różnego typu eksperymentów zdarzają się takie, gdzie bada się serię
powiązanych próbek składających się z mieszaniny różnego rodzaju związków.
Można też badać czasową ewolucję widma próbki poddanej modyfikującym
czynnikom np. temperatury lub ciśnienia. Dzięki zastosowaniu do tego proble-
mu metody analizy podstawowych składowych (ang. *Principal Component Ana-
lysis*, PCA) można określić, z ilu składowych złożone są widma w analizowanej
serii [51]. Struktura i znaczenie tych komponentów nie zawsze jest znana, ale
można ograniczyć liczbę modeli w dalszej analizie.

W przypadku, gdy dany materiał jest mieszaniną znanych i istniejących
związków, można wykorzystać metodę dopasowania liniowej kombinacji składo-
wych (ang. *Linear Combination Fitting*, LCF). Podstawą tej metody jest założenie,
że widmo XANES materiału wielofazowego jest ważoną sumą widm pochodzą-
cych od poszczególnych faz, gdzie wagą są udziały procentowe faz wchodzą-
cych w skład tego materiału [52–54]. Zastosowanie tej metody wymaga infor-
macji o fazach, jakie mogą w badanym materiale wystąpić oraz zmierzenia
widm próbek tych faz w takich samych warunkach, jak dla próbek badanych.

Technicznie analiza sprowadza się do dopasowania do kształtu ekspery-
mentalnego widma badanego materiału obliczonego widma XANES uzyskanego
poprzez kombinację liniową widm zmierzonych dla substancji wzorcowych.
Czułość metody zależy w głównej mierze od jakości widm. Średnia wykrywal-
ność danej fazy wynosi kilka procent. Analizę kombinacji liniowej widm można
wykonać za pomocą wielu programów, w tym programu Athena [55] oraz
XANES dactyloscope [56]. W XANES dactyloscope niepewność wynikająca z ana-
lize LCF dla uzyskanych wartości jest wyznaczana na podstawie macierzy kore-
lacji między wszystkimi parametrami biorącymi udział w dopasowaniu [57].
Przyjmuje się, że błąd statystyczny wynikający z eksperymentu jest równy
pierwiastkowi kwadratowemu z liczby zliczeń, przy tym założeniu oszacowana
wartość niepewności jest na poziomie 1%.

Przykładem zastosowania metody LCF jest wyznaczenie składu chemicz-
nego domieszek występujących w ilmenitach, naturalnych minerałach wyko-
rzystywanych na skalę przemysłową do produkcji bieli tytanowej (TiO_2). Wy-
kazano, że skład tych minerałów ulega zmianie w zależności od miejsca

pochodzenia minerału (rys. 5.12) [58]. Na przykład atomy magnezu w ilmenicie pochodzącym z Australii tworzą związek MgTiO_3 , z Chin – $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$, zaś z Indii – MgSiO_3 . W przypadku ilmenitu pochodzącego z Norwegii wykazano, że Mg występuje w kilku związkach. Dopasowanie widm związków wzorcowych Mg metodą LCF pomogło oszacować ich zawartość procentową na: $57,5\% \pm 0,2\%$ MgTiO_3 , $30\% \pm 1\%$ MgSiO_3 i $12\% \pm 1\%$ $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ [59].



Rys. 5.12. Krawędź K absorpcji Mg w ilmenitach pochodzących z różnych regionów Ziemi [58]

5.5.2. Metody analizy widm XANES bazujące na teorii

W analizie teoretycznej można zastosować dwie metody opisu widm XANES:

- 1) obliczenia lokalnej *gęstości stanów*;
- 2) rozpraszanie wielokrotne w przestrzeni rzeczywistej (RSMS).

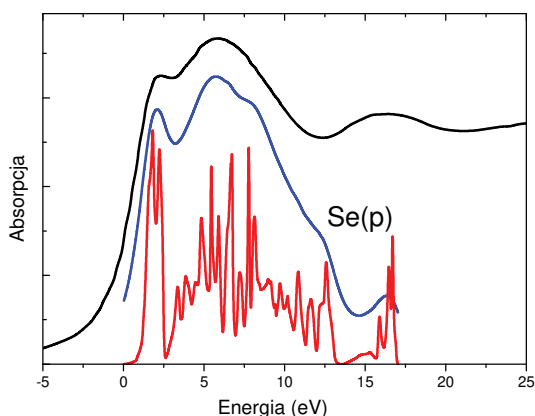
5.5.2.1. Gęstości stanów obliczane z pierwszych zasad

Anna Wolska

Analiza widm XANES bazująca na obliczeniach struktury pasmowej wykorzystuje fakt, że widmo absorpcji promieniowania rentgenowskiego blisko krawędzi (15–20 eV) w praktyce odzwierciedla jednoelektronową gęstość stanów powyżej poziomu Fermiego. Niewątpliwą zaletą tej metody jest możliwość uzyskania informacji o hybrydyzacji stanów. Analiza ta wymaga założenia doskonałej periodyczności układu. Uwzględnienie obecności zaburzeń takich jak domieszki jest możliwe poprzez zbudowanie bardzo dużej super komórki (metoda supercell). Takie obliczenia wymagają zastosowania czasochłonnych procedur numerycznych oraz dużej mocy obliczeniowej.

Jest wiele programów umożliwiających obliczenia zależności dyspersyjnych $E(k)$ dla pasm elektronowych oraz lokalnych gęstości stanów, między innymi SPRKKR [60], WIEN2k [61] czy też LMTO [62].

Na rysunku 5.13 przedstawiono porównanie obliczonego programem LMTO rozkładu lokalnych gęstości stanów o symetrii p dla atomów Se – Se(p) z widmem krawędzi K Se. W celu bezpośredniego porównania z doświadczalnym widmem XANES należy uwzględnić w obliczonym rozkładzie wpływ czasu życia wzbudzonego stanu K (przybliżany zwykle funkcją Lorentza) oraz wpływ czynników pomiarowych (przybliżany funkcją Gaussa). Dokonuje się tego za pomocą operacji splotu funkcji gęstości stanów z tymi funkcjami. Jak można zaobserwować, obliczone gęstości stanów odtwarzają widmo absorpcji do ok. 15 eV powyżej krawędzi [45].



Rys. 5.13. Porównanie rozkładu gęstości stanów p dla selenu przed (linia czerwona) i po poszerzeniu funkcją Lorentza (linia niebieska) z widmem absorpcji na krawędzi K selenu (linia czarna) w CuInSe₂

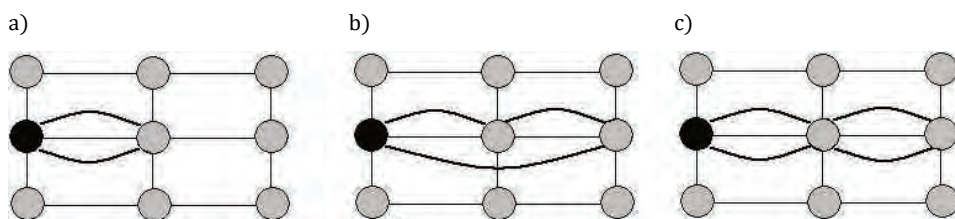
5.5.2.2. Rozpraszanie wielokrotne w przestrzeni rzeczywistej

Anna Wolska

Metoda *Real Space Multiple Scattering* (RSMS) polega na obliczeniu widma absorpcji jako efektu wielokrotnych rozprożeń fali fotoelektronu w przestrzeni rzeczywistej. Zaletą tego podejścia jest jego stosowalność zarówno dla struktur periodycznych, jak i niemających symetrii.

Jednym z kodów numerycznych wykorzystujących tą metodę jest program FEFF [36, 63–65]. Podstawowymi danymi wejściowymi programu są współrzędne kartezjańskie położenia atomów, gdzie atom absorbujący położony jest w środku układu współrzędnych, oraz określenie rodzaju atomu.

Potencjały typu MT można liczyć w sposób samouzgodniony przy użyciu modułu Self-Consistent Field (SCF) lub podając z góry wartość przekrywania jako parametr modułów AFOLP lub FOLP. Moduł FMS umożliwia obliczenie wszystkich wielokrotnych rozprożeń jako sumę nieskończonego ciągu, na który składają się wszystkie pojedyncze, podwójne, potrójne i dalsze rozprożenia. Podejście to zabiera więcej czasu niż obliczanie ścieżek rozpraszania (rys. 5.14) i sumowanie wkładów tylko od tych, które mają największe prawdopodobieństwo.



Rys. 5.14. Schematyczny obraz reprezentujący: a) pojedyncze rozprożenia; b) podwójne rozprożenia; c) potrójne rozprożenia. Czarnym kolorem oznaczono atom absorbujący, a szarym – atomy sąsiadów

W celu skrócenia czasu obliczeń bez znaczącej utraty dokładności program łączy oba powyższe podejścia poprzez obliczanie FMS dla pewnego klastra wokół atomu absorbującego, którego promień określony jest przez parametr r_{FMS} i dodanie wkładu od ścieżek rozpraszania rozciągających się poza tym określonym klastrem. Podstawowymi zaletami programu są:

- 1) niewielka ilość danych wejściowych niezbędnych do rozpoczęcia obliczeń (praktycznie tylko rodzaj i współrzędne atomów);
- 2) obliczenia w przestrzeni rzeczywistej nie wymagają periodyczności układu. Można uwzględnić nieregularnie rozmieszczone defekty.

Dane wejściowe umieszczone są w pliku feff.inp. Należy określić w nim rodzaj krawędzi absorpcji, model potencjału wymiany, zakres FMS. Definiuje się również potencjały dla poszczególnych pierwiastków, gdzie 0 zawsze oznacza atom absorbujący. Przykładowo dla związku NaNbO_3 i krawędzi Nb wygląda to następująco:

```
POTENTIALS
0  41  Nb
1  41  Nb
2  11  Na
3   8   0
```

gdzie w pierwszej kolumnie wpisany jest numer potencjału, w drugiej liczba atomowa pierwiastka odpowiadająca danemu potencjałowi. W trzeciej kolumnie umieszczona jest nazwa pierwiastka.

W pliku trzeba także umieścić listę atomów tworzących klaster wokół atomu centralnego zawierającą współrzędne kartezjańskie (x, y, z) każdego z nich. Zazwyczaj klaster o promieniu 10–12 Å jest wystarczający do przeprowadzenia obliczeń dla struktur krystalicznych. Przykładowy klaster dla kilkunastu atomów wokół Nb w związku NaNbO_3 pokazany jest poniżej.

```
ATOMS
0,00000  0,00000  0,00000  0  Nb  0,00000  0
-1,14194 -1,44605  0,21418  3  O3  1,85498  1
 1,60004 -1,08426 -0,25142  3  O4  1,94909  2
 0,36119  0,21819  1,92138  3  O2  1,96717  3
-0,26098  0,12357 -1,95862  3  O1  1,97979  4
-1,53838  1,33695  0,21418  3  O3  2,04937  5
 1,22564  1,69874 -0,25142  3  O4  2,10977  6
 0,07488 -2,65943 -1,95862  2  Na1  3,30369  7
 2,72877 -0,05455  1,92138  2  Na2  3,33779  8
 0,09691  2,72845  1,92138  2  Na2  3,33849  9
-2,77723 -0,05455  1,92138  2  Na2  3,37753 10
 2,75080  0,12357 -1,95862  2  Na1  3,37911 11
-2,75520  0,12357 -1,95862  2  Na1  3,38269 12
 0,09691 -2,83755  1,92138  2  Na2  3,42823 13
 0,07488  2,90657 -1,95862  2  Na1  3,50570 14
```

Pierwsze trzy kolumny odpowiadają współrzędnym x, y, z poszczególnych atomów. Czwarta kolumna zawiera informacje o typie atomu zgodnie z potencjałami zdefiniowanymi wcześniej w module POTENTIALS. Kolejne kolumny, czyli nazwa atomu, jego odległość od początku układu współrzędnych (czyli środka klastra) oraz liczba porządkowa zostały utworzone dla wygody użytkownika i nie są wykorzystywane przez program.

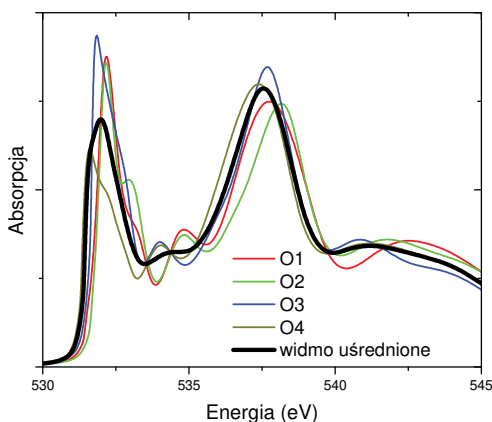
Jak widać w powyższym przykładzie, niektóre atomy określone są dodatkową liczbą (np. Na1). Ma to związek ze strukturą krystalograficzną związku. W przypadku NaNbO_3 o strukturze Pbcm atomy sodu zajmują dwie nierównoważne pozycje, natomiast atomy tlenu znajdują się w czterech takich pozycjach [66].

NaNbO_3
 space group P b c m
 $a = 5,506$ $b = 5,566$ $c = 15,520$
 Nb 0,2566 0,2722 0,1262 Nb (8e)
 Na 0,243 0,75 0,0 Na1 (4c)
 Na 0,239 0,782 0,25 Na2 (4d)
 O 0,304 0,25 0,0 O1 (4c)
 O 0,191 0,233 0,25 O2 (4d)
 O 0,536 0,032 0,140 O3 (8e)
 O 0,966 0,467 0,110 O4 (8e)

Oznacza to, że klaster tworzony wokół każdego z tych atomów będzie wyglądał inaczej. W tabeli poniżej pokazane są odległości do najbliższych sąsiadów dla kolejnych atomów tlenu.

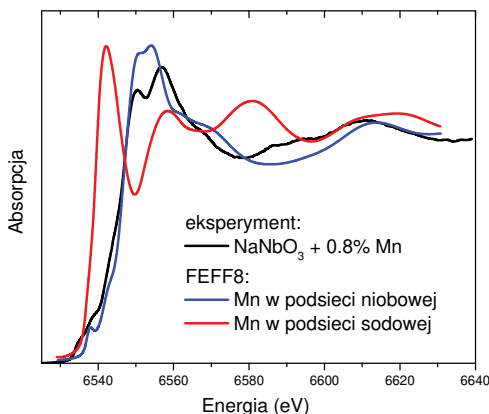
tag R	tag R	tag R	tag R
O1 0,00000	O2 0,00000	O3 0,00000	O4 0,00000
Nb 1,97979	Nb 1,96717	Nb 1,85498	Nb 1,94909
Nb 1,97979	Nb 1,96717	Nb 2,04937	Nb 2,10977
Na1 2,49422	Na2 2,38324	Na2 2,52697	Na1 2,38696
O4 2,75785	Na2 2,52414	Na2 2,74316	Na2 2,65620
O4 2,75785	O4 2,76774	Na1 2,77021	O1 2,75785
O3 2,79734	O4 2,76774	O2 2,78829	O2 2,76774
O3 2,79734	O3 2,78829	O1 2,79734	Na1 2,77882
O4 2,79943	O3 2,78829	O4 2,80467	O1 2,79943
O4 2,79943	O3 2,81844	O3 2,81109	O3 2,80467
Na1 2,80319	O3 2,81844	O3 2,81109	O4 2,80807
Na1 2,80319	O4 2,81996	O2 2,81844	O4 2,80807
O3 2,82149	O4 2,81996	O1 2,82149	O2 2,81996
O3 2,82149	Na2 3,06714	O4 2,82620	O3 2,82620

W takim przypadku obliczenia widm absorpcji należy wykonać dla każdego z atomów nierównoważnych. Uzyskane krzywe należy następnie uśrednić z odpowiednimi wagami. W omawianym przykładzie tlen O1 zajmuje pozycję 4c, O2 – 4d, O3 – 8e zaś O4 – 8e. Znaczy to, że tleny O1 i O2 mają dwukrotnie mniejszy wkład do widma sumarycznego czyli uśrednianie powinno być wykonane zgodnie z następującym wzorem: $(4 \cdot O1 + 4 \cdot O2 + 8 \cdot O3 + 8 \cdot O4) / 24$. Na rysunku 5.15 pokazane są wyniki obliczeń dla poszczególnych centralnych tlenów oraz uśrednione widmo.



Rys. 5.15. Przykład obliczenia krawędzi K tlenu w NaNbO_3 dla czterech nierównoważnych położenia tlenu w sieci krystalicznej (kolorowe linie) oraz widmo uśrednione po wszystkich położeniach tlenu (linia czarna)

Obliczenia widm absorpcji wykonywane w przestrzeni rzeczywistej są niezwykle użyteczne, gdy nie istnieją wzorce dla badanych materiałów. Jako przykład niech znowu posłuży związek NaNbO_3 , tym razem domieszkowany manganem. Tradycyjne metody pomiarowe nie pozwoliły na określenie miejsca wbudowania się atomu Mn. Z chemicznego punktu widzenia Mn może wbudować się zarówno w podsić sodową jak i niobową, gdyż może on przyjmować różne stany jonowe, jak Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , a także może formować wiązania kowalencyjne. Badania XPS wykazały, że jony Mn podstawiają się w miejsce jonów Nb. Natomiast analiza widm EPR sugerowała, że jony Mn zajmują miejsce



Rys. 5.16. Porównanie widma doświadczalnego Mn w NaNbO_3 (linia czarna) z obliczonym widmem Mn w podsić Nb (linia niebieska) oraz Na (linia czerwona)

jonów Na. Rozstrzygnięcie tego zagadnienia stało się możliwe poprzez pomiary XANES na krawędzi K manganu [67]. Struktura NaNbO_3 jest znana, wiadomo więc, że otoczenie atomów Na i Nb jest inne. Wobec tego widma absorpcji powinny się znacząco różnić dla obu rozważanych tu pozycji. Nie istnieją wzorcowe związki, których widma mogłyby pomóc w analizie, dlatego niezbędne okazało się wykorzystanie symulacji komputerowych. Wykonano obliczenia widm dla Mn podstawionego w miejsce Nb oraz w miejsce Na. Po porównaniu z widmem eksperymentalnym udało się stwierdzić, że atomy Mn preferują podsięć niobową (rys. 5.16). W podobny sposób została także potwierdzona pozycja domieszki w omawianym wcześniej związku $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ domieszkowanym wanadem [50].

5.5.2.3. Struktury anizotropowe

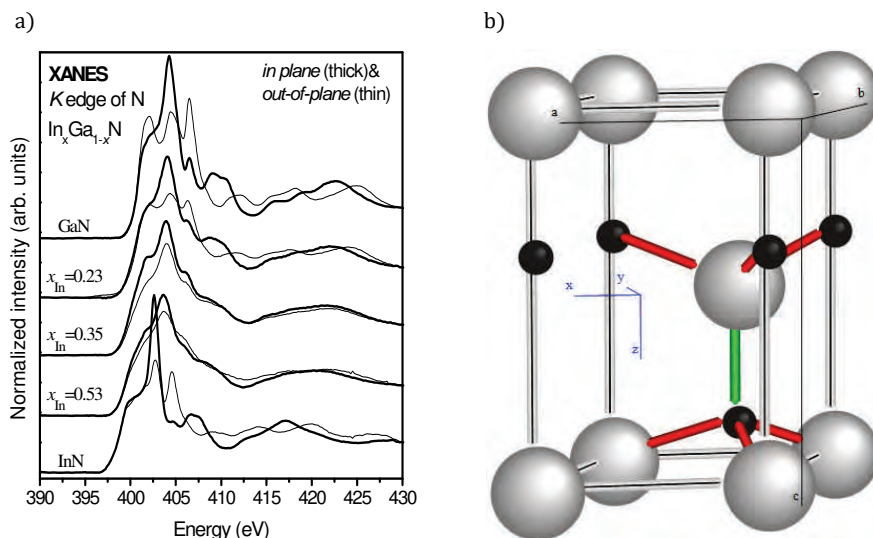
Iraida N. Demchenko

Analiza widm absorpcyjnych i emisyjnych pozwala także wyznaczyć wielkości przerwy prostej i skośnej w półprzewodnikach jak to pokazano dla CdO w pracy [68] oraz zbadać wielkość anizotropii kierunkowej [42–44].

W przypadku materiałów monokrystalicznych o strukturze anizotropowej, spodziewane są zmiany kształtu widma absorpcyjnego w zależności od wzajemnej orientacji wektora polaryzacji promieniowania padającego oraz wybranych kierunków krystalograficznych badanego układu. Dla materiałów o strukturze nieregularnej obrócenie powierzchni próbki w stosunku do wektora polaryzacji promieniowania padającego może zmieniać kształt widma absorpcyjnego. Zależność polaryzacyjną XAFS obserwuje się dla struktur anizotropowych, m.in. materiałów o strukturze heksagonalnej, molekuł, cienkich warstw na podłożu itp. Oczywiście nie obserwuje się takiej zależności dla próbek polikrystalicznych lub monokrystalicznych ze strukturą kubiczną oraz amorficznych. Podstawy teoretyczne tego zjawiska zostały szczegółowo opisane w książce [10]. Poniżej przedstawiono przykład omawianej zależności w widmach XANES dla $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ warstw o strukturze wurcytu [44].

Na rysunku 5.17a przedstawiono widmo XANES dla K krawędzi azotu w warstwach $w\text{-In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o szerokim zakresie zawartości indu x . Pomiary wykonano dla dwóch kierunków polaryzacji wiązki promieniowania synchrotronowego w stosunku do kierunków krystalograficznych struktury warstw. Struktura ta ma symetrię heksagonalną i dookoła atomu absorbującego w pierwszej strefie koordynacyjnej tworzą się dwa rodzaje wiązań anion–kation⁴. Wiązanie w kierunku osi „ c ” (rys. 5.17b) różni się długością od pozostałych trzech, rów-

⁴ Dla uproszczenia ograniczamy się do pierwszej strefy koordynacyjnej.



Rys. 5.17. Widma XANES na krawędzi K azotu dla warstw $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o zawartości indu: 0, 0,23, 0,35, 0,53 oraz 1. Widma zostały zarejestrowane w dwóch geometriach: wektor polaryzacji promieniowania skierowany wzdłuż płaszczyzny „c” (ang. *in-plane*) oraz skierowany wzdłuż osi „c” (ang. *out-of-plane*)⁵

noważnych wiązań lekko odchylonych w stosunku do płaszczyzny „c”. Zmieniając kąt pomiędzy wiązką padającą a normalną do powierzchni próbki (odpowiednio kąt pomiędzy wektorem polaryzacji promieniowania synchrotronowego i badanym układem), można wydzielić różne typy wiązań w badanej próbce. W omawianym układzie przy skierowaniu wektora polaryzacji prostopadle do osi „c”, wkład od charakterystycznych wiązań „σ” leżących w płaszczyźnie „c” jest dominujący w widmie XANES (rys. 5.17a widmo *in plane*). Oznacza to, że silna absorpcja zachodzi wskutek dipolowych reguł wyboru dla przejść z $1s\text{N}$ do niezajętych stanów o symetrii $p_{x,y}$. Dla odwrotnej geometrii pomiaru, gdy wektor polaryzacji promieniowania skierowany jest wzdłuż kierunku osi „c”, dominująca absorpcja zachodzi dla przejść elektronowych z $1s\text{N}$ do niezajętych stanów o symetrii p_z , które odpowiadają wiązaniom typu „π” skierowanym prostopadle do płaszczyzny próbki (rys. 5.17a, widmo *out-of-plane*). Obserwowana anizotropia stanów elektronowych decyduje o różnych właściwościach optycznych i transportowych w płaszczyźnie „c” i wzdłuż osi „c” badanych materiałów.

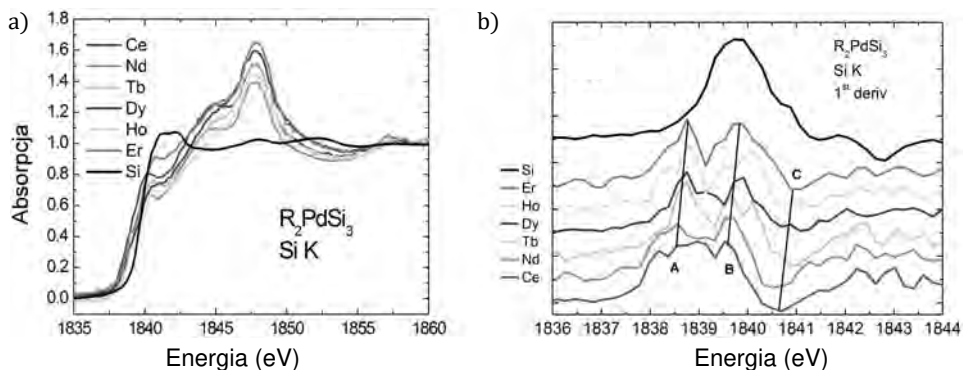
⁵ Reprinted from *J. Alloys and Comp.*, vol. **509**, I.N. Demchenko, M. Chernyshova, E. Piskorska-Hommel, R. Minikayev, J.Z. Domagala, T. Yamaguchi, W.C. Stolte, K. Lawniczak-Jablonska, An XANES and XES investigation of the electronic structure of indium rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films 9528 (2011). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5421450979035.

Warto również zauważyć brak zależności od kierunku w widmach $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o zawartości indu 0,35 oraz 0,53. Świadczy to o zaburzeniu ułożenia krystalicznego tych warstw. Zostało to potwierdzone przez badania dyfrakcyjne. Warstwy te wykazują mozaikę, a więc rosną z pewnym stopniem dezorientacji krystalitów, co uśrednia efekt anizotropii kryształu. Pomiar anizotropii kierunkowej jest więc również testem na jakość wyhodowanej warstwy. Jak wykazano w pracy [44], program FEFF pozwala symulować widma struktur wykazujących anizotropię w rozkładzie stanów elektronowych. Jeżeli przewiduje się zależność polaryzacyjną dla badanego materiału, orientacja „próbka-wiązka padająca (wektor polaryzacji)” powinna być określona w wejściowym pliku feff.inp poprzez użycie karty POLARIZATION (szczegóły można znaleźć w opisie do programu FEFF).

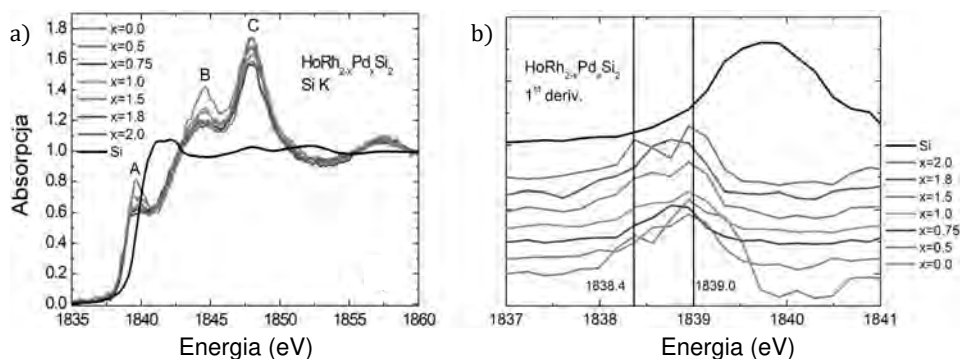
5.5.2.4. XANES związków międzymetalicznych

Paweł Zajdel, Andrzej Kisiel

Analiza widm XANES związków międzymetalicznych pozwala określić rodzaj tworzonego wiązania pomiędzy atomami. Jak pokazano poniżej, nie zawsze są to jedynie wiązania metaliczne. Międzymetaliczne związki krzemu z metalami ziem rzadkich i metalami przejściowymi budzą uzasadnione zainteresowanie ze względu na zdiagnozowaną obecność w niektórych z nich ciężkich fermionów, magnetyzmu wynikającego z geometrycznej frustracji kryształów oraz zauważalne współistnienie w strukturze elektronowej elektronów zlokalizowanych i wędrownych. Obserwowane efekty mogą wskazywać na niepoznane do końca interesujące cechy magnetyczne. Osobliwe własności tych materiałów wiąże się przede wszystkim z modyfikacjami struktury elektronowej, powodowanej zmianami liczby elektronów w obsadzeniu częściowo zapełnionych powłok elektronowych 4f metali ziem rzadkich. Kompleksową analizę struktury elektronowej tych związków przeprowadzono dla rodziny związków typu R_2PdSi_3 ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ i Er) oraz $\text{HoRh}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Si}_2$ ($x=0,0, 0,5, 0,75, 1, 1,5, 1,8, 2$) [69]. Dane doświadczalne XANES zostały uzyskane przy użyciu promieniowania synchrotronowego z 510 MeV colidera DAΦNE w Istituto Nazionale di Fisica Nucleare w Frascati, a następnie opracowane z użyciem programu ATHENA [55]. Normalizację przeprowadzono w oparciu o model CL_{norm} bazujący na atomowych przekrojach czynnych Cromera-Libera (C-L) [70]. Szczegółowa analiza widm zakwestionowała występowanie jedynie wiązań międzymetalicznych w obydwu analizowanych rodzinach związków. Wiązania krzem – ziemie rzadkie mają charakter polarny na co wskazują, przesunięcia energii krawędzi K Si wraz ze zmianą ziemi rzadkiej (rys. 5.18). Natomiast brak przesunięć krawędzi K Si przy stopniowej zamianie Rh przez Pd potwierdza metaliczny charakter wiązania ich pasma 4d5s (rys. 5.19).



Rys. 5.18. a) Krawędzie K Si dla rodziny związków R_2PdSi_3 ($R=Ce, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$) i b) ich pierwsze pochodne dla obszaru przykrawędziowego⁶

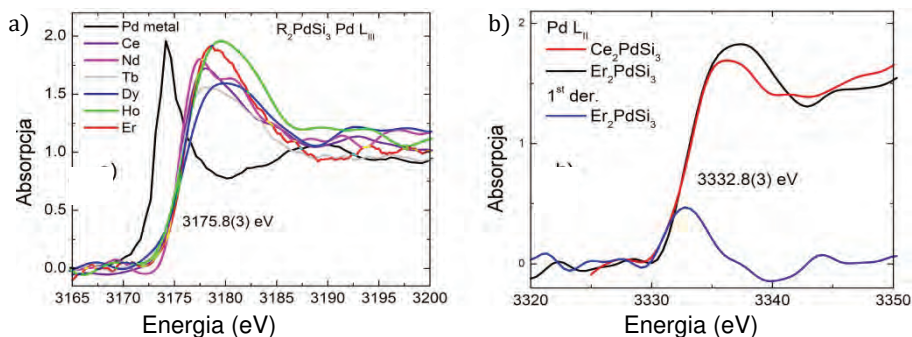


Rys. 5.19. a) Krawędzie K Si dla rodziny związków $HoRh_{2-x}Pd_xSi_2$ ($x=0.0, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 1.8, 2$) i b) ich pierwsze pochodne wokół maksimum A⁷

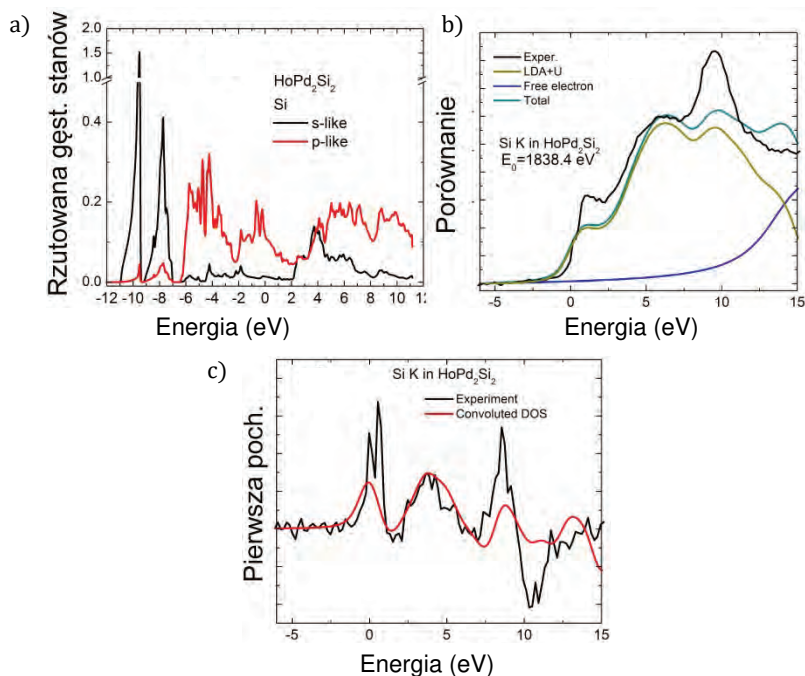
Podobnie metale ziem rzadkich i Pd (rys. 5.20) oraz Rh mają metaliczny charakter wiązania. Obliczenia teoretyczne gęstości stanów pasma przewodnictwa zostały przeprowadzone dla Ho_2PdSi_3 i $HoPd_2Si_2$. Do obliczeń użyto pakietu obliczeniowego Wien2K'09 [61] z formalizmem LDA + U (tzn. z uwzględnieniem oddziaływania Hubbarda dla Ho) [71]. Porównania skomplikowanych obliczeń teoretycznych gęstości stanów pasma przewodnictwa ze zredukowa-

⁶ Reprinted from *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. **364**, Zajdel, P., Kisiel, A., Szytuła, A., Gorau, J., Balerna, A., Banaś, A., Starowicz, P., Konior, J., G. Cinque, G., & Grilli, A., Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh $L_{2,3}$ and LAPW numerical studies 76–84 (2015). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5315000031393.

⁷ Reprinted from *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. **364**, Zajdel, P., Kisiel, A., Szytuła et al., Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh $L_{2,3}$ and LAPW numerical studies 76–84 (2015). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5315000031393.



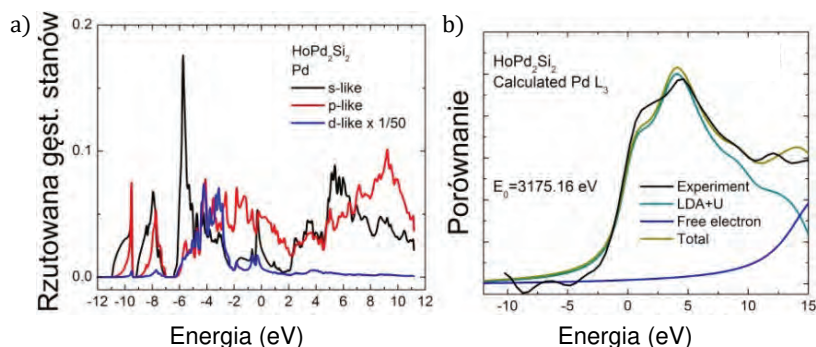
Rys. 5.20. a) Krawędzie L_3 Pd dla rodziny związków R_2PdSi_3 ($R=Ce, Nd, Tb, Dy, Ho, Er$) i b) krawędzie L_2 Pd dla Ce_2PdSi_3 i Er_2PdSi_3 ⁸



Rys. 5.21. a) Udział Si w DOS Ho_2PdSi_3 ; b) porównanie eksperymentalnej zredukowanej krawędzi K Si z krawędzią obliczoną teoretycznie i c) porównanie ich pierwszych pochodnych⁹

⁸ Reprinted from *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 364, Zajdel, P., Kisiel, A., Szytuła et al., Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh $L_{2,3}$ and LAPW numerical studies 76–84 (2015). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5315000031393.

⁹ Reprinted from *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 364, Zajdel, P., Kisiel, A., Szytuła et al., Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh $L_{2,3}$ and LAPW numerical studies 76–84 (2015). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5315000031393.



Rys. 5.22. a) Udział Pd w DOS Ho₂PdSi₃; b) porównanie eksperymentalnej zredukowanej krawędzi L₃ Pd z teoretycznie obliczoną krawędzią absorpcji¹⁰

nymi wynikami doświadczalnymi dla krawędzi K Si i L₃ Pd wykazują zadawalającą zgodność, która świadczy o rozległych możliwościach badawczych analizy XANES (rys. 5.21 i 5.22).

5.6. Rozciągnięta subtelna struktura progu absorpcji – XAFS

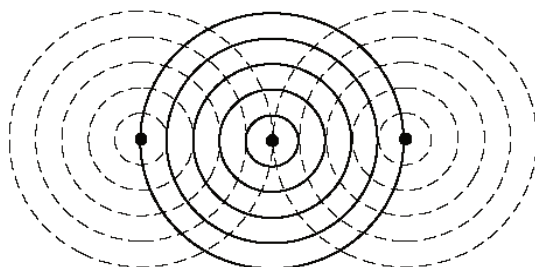
5.6.1. Wprowadzenie

Krystyna Ławniczak-Jabłońska

Technika zwana popularnie EXAFS od angielskiej nazwy *Extended X-Ray Absorption Fine structure*, czyli rozciągnięta subtelna struktura krawędzi absorpcji, cieszy się coraz większym zainteresowaniem, ponieważ dostarcza unikatowych informacji o materiale. Nazwą tą określa się obszar powyżej 50 eV za krawędzią absorpcji obejmujący oscylacyjne zmiany współczynnika absorpcji w funkcji energii padającego promieniowania. Dla izolowanego atomu współczynnik absorpcji maleje monotonicznie w funkcji energii poza krawędzią. Dla atomu w molekuale lub ciele stałym, zmiany współczynnika absorpcji wykazują subtelna strukturę zwaną właśnie EXAFS [72–74]. Rozciągnięta subtelna struktura progu absorpcji sięga do 1000 eV powyżej krawędzi. Ogólny opis teoretyczny tworzenia się tej struktury został przedstawiony w rozdziale 5.4.2.

¹⁰ Reprinted from *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 364, Zajdel, P., Kisiel, A., Szytuła et al., Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh L_{2,3} and LAPW numerical studies 76–84 (2015). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5315000031393.

Technika EXAFS jest bardzo użyteczna zwłaszcza w przypadku, gdy materiał nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu. Jest z powodzeniem wykorzystywana do badania zarówno materiałów amorficznych, jak i krystalicznych struktur anizotropowych, struktur niskowymiarowych (wielowarstw, międzywierzchni, kropek kwantowych) oraz otoczenia domieszek. Odnosi ona również sukcesy w badaniach procesów katalizy oraz w pracach nad materiałami niskowymiarowymi [75]. Największą i unikatową jej zaletą jest pierwiastkowa selektywność, co umożliwia wyznaczenie lokalnego atomowego otoczenia wokół wybranego pierwiastka, nawet jeżeli jego koncentracja jest bardzo mała. Oscylacje EXAFS są wynikiem interferencji dwóch funkcji falowych opisujących wewnętrzny fotoelektron: fali wychodzącej ψ_0 i fali rozproszonej na sąsiednich atomach ψ_1 (rys. 5.23).



Rys. 5.23. Interferencja wychodzącej fali fotoelektronowej ψ_0 (linia ciągła) i rozproszonej na sąsiednich atomach ψ_1 (linia przerywana)

Oscylacje te obserwowane były od dawna i ich natura została wyjaśniona na bazie mechaniki kwantowej już w latach 30. ubiegłego wieku [4, 27]. Zjawisko to znalazło jednak praktyczne zastosowanie dopiero po opublikowaniu prac Sterna, Sayersa i Lytle'a [5, 76]. Opisali oni obserwowane oscylacje za pomocą stosunkowo prostych równań i zaproponowali metodę analizy danych doświadczalnych. Pojawienie się synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego [24, 25] oraz szybkich komputerów stworzyło warunki techniczne do rejestracji wysokiej jakości danych doświadczalnych oraz ich stosunkowo szybkiej analizy. To z kolei stymulowało rozwój teorii, która coraz lepiej opisuje dane eksperymentalne. W dalszej części niniejszego rozdziału zostaną przedstawione bardziej szczegółowo dwa pakiety programów (Demeter i EXCURVE) stosowanych do modelowania i symulacji danych doświadczalnych. Zostaną również pokrótce opisane przykłady prac badawczych i problemów naukowych rozwiązanych za pomocą tej techniki.

5.6.2. Ogólne przedstawienie pakietu DEMETER do analizy EXAFS

Iraida N. Demchenko

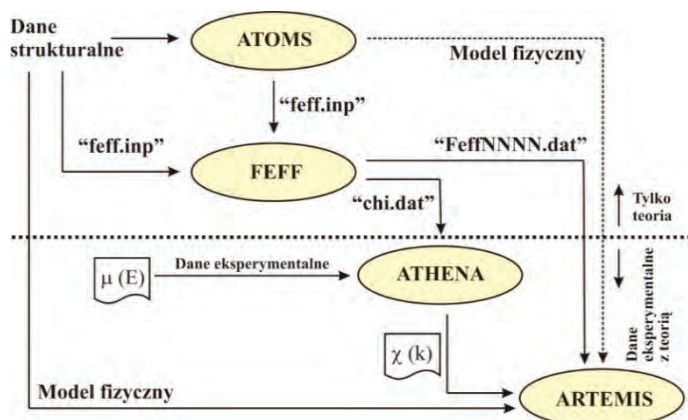
Omawiany pakiet zawiera bibliotekę numeryczną IFEFFIT oraz algorytmy XAS i jest napisany w języku programowania Perl przy użyciu zestawu narzędzi graficznych Perl/Tk [55, 77]. Na rysunku 5.24 schematycznie pokazane są programy stosowane do generacji ścieżek rozpraszania fotoelektronów, wyodrębnienia sygnału EXAFS z danych doświadczalnych oraz dopasowania modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych.

Programy, które w skrócie zostaną omówione w tym rozdziale, to:

ATOMS [78] Program ten generuje odpowiedni plik wejściowy (feff.inp) dla programu FEFF na podstawie danych o strukturze krystalograficznej materiału. Ten plik zawiera współrzędne atomów w kryształce względem atomu absorbującego oraz niezbędne karty wejściowe dla programu FEFF.

FEFF [35] Program ten oblicza amplitudy i fazy poszczególnych ścieżek rozpraszania fotoelektronu w ramach modelu teoretycznego potencjałów atomowych (patrz rozdział 5.4.2).

ATHENA jest interaktywnym graficznym narzędziem służącym do wyodrębnienia sygnału EXAFS $\chi(k)$ z eksperymentalnego widma absorpcyjnego.



Rys. 5.24. Opisywane w tym rozdziale programy do analizy widm EXAFS

ARTEMIS jest interaktywnym graficznym narzędziem umożliwiającym dopasowanie znormalizowanej funkcji EXAFS do modelu teoretycznego bazującego na ścieżkach rozpraszania obliczonych programem FEFF.

Bardziej szczegółowo możliwości powyższych programów zostaną przedstawione w rozdziale 5.6.3.

ATOMS

W celu modelowania sygnału EXAFS należy wybrać strukturę modelową, w której gęstość elektronowa, długości wiązań i kąty będą podobne do badanej struktury. W naprężonych i domieszkowanych kryształach początkowy model z reguły nie uwzględnia naprężenia i domieszek w kryształach. W przypadku próbek amorficznych do budowania modelu należy najpierw rozpatrywać związek krystaliczny z identycznym składem.

Aby uruchomić program należy przygotować plik wejściowy – „atom.inp”. Można też wpisać dane w odpowiednim polu programu Artemis. Przykładowy plik dla Ge przedstawiony jest poniżej:

```
-----
title Ge
space F D 3 M
a = 5.658
rmax = 6
core = Ge
out = feff.inp
edge K
atom
  !sym   x       y       z
  Ge 0.125 0.125 0.125
-----
```

W tym pliku wskazana jest grupa przestrzenna opisująca strukturę krystalograficzną (Fd3m), parametry komórki elementarnej (a), promień klastra („rmax”), określony jest atom centralny („core”) oraz krawędź absorpcji („edge”). Informację o strukturze krystalograficznej można znaleźć w różnych źródłach, na przykład:

- R.N.G. Wyckoff's Crystal Structures [79];
- ICSD database [80].

Program „ATOMS” generuje plik „feff.inp”, który jest wykorzystywany następnie przez program „FEFF”. Plik ten określa położenia atomów w zadanej strukturze względem atomu centralnego oraz zawiera szereg wejściowych modułów, z których korzysta FEFF dla obliczenia sygnału teoretycznego.

FEFF

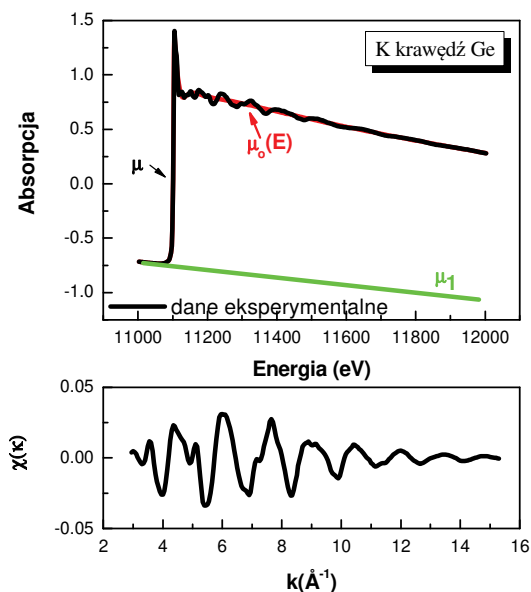
Obliczenia za pomocą programu FEFF [64, 65], w **wersji 8.4**, składają się z sześciu kolejnych etapów, każdy z nich odpowiada różnym modułom programu. Program pobiera z pliku feff.inp informacje o przestrzennym ułożeniu atomów wokół atomu centralnego w modelowej strukturze oraz niezbędne wejściowe parametry. Parametry te służą do wyboru najlepszego z możliwych przybliżeń obliczonej struktury elektronowej (np. uwzględnienie lub nie dziury rdzenio-

wej, typ potencjału, rozmiar klastra, wartość maksymalna kąтового momentu itd., szczegóły w podrozdziale 5.5.2). Następnie program wykonuje serię zadań, których celem jest generacja ścieżek rozpraszania fotoelektronów wykorzystywanych później w procedurach dopasowania funkcji EXAFS. Poniżej wymienione są główne etapy obliczeń:

1. **Obliczane są potencjały atomów w przybliżeniu *Muffin-Tin* (MT), dla danego klastra o znanej strukturze krystalograficznej, przy zastosowaniu automatycznej procedury samouzgodnionego pola (ang. *self-consistent-field*, SCF). Określone są również energie krawędzi w granicach kilku eV.** Początkowo za pomocą relatywistycznego algorytmu *Dirac-Fock* [81, 82] obliczane są potencjały atomów swobodnych, które traktuje się jako izolowane przestrzennie. Potencjały te określa się dla każdego rodzaju atomu w materiale. Potencjały rozpraszające obliczane są w przybliżeniu MT [83] jako nakładanie się gęstości atomów swobodnych (według procedury *Mattheissa* [84, 85]) oraz przy uwzględnieniu energii własnych *Hedin-Lundqvist/Quinn* [86] dla stanów wzbudzonych. Nieprzekrywające się promienie MT liczone są automatycznie z obliczonych promieni *Normana*.
2. **Obliczane są przesunięcia fazowe, dipolowa macierz przejścia, przekroje czynne na rentgenowskie rozproszenie i rozkłady gęstości stanów o różnej symetrii.**
3. **Dokonywana jest identyfikacja ścieżek wielokrotnego rozpraszania.** Stosowany algorytm określa ważność poszczególnych ścieżek w celu uwzględnienia wszystkich znaczących ścieżek wielokrotnego rozpraszania w miarę zwiększania długości ścieżki. Możliwe ścieżki wyznaczone są na podstawie listy współrzędnych z pliku wejściowego *feff.inp*.
4. **Obliczane są efektywne amplitudy rozpraszania i inne parametry XAFS dla każdej ścieżki rozpraszania.** Wykorzystywany jest algorytm określenia macierzy rozpraszania opracowany przez Rehra i Alberta [87].
5. **Parametry XAFS dla jednej lub większej liczby ścieżek są sumowane w celu obliczenia uśrednionego widma EXAFS albo XANES.**

Spośród plików generowanych przez program *feff.exe* niektóre są szczególnie ważne. Wszystkie pliki zapisane są w formacie ASCII:

Plik *feffXXXX.dat* – zawiera ważne parametry związane z daną ścieżką rozpraszania w funkcji wektora fotoelektronu (k): fazę atomu centralnego (*real[2*phc]*); amplitudę ścieżki (*mag[feff]*); fazę wstecznego rozpraszania (*phase[feff]*); współczynnik redukcji atomu centralnego (*red factor*); drogę swobodną fotoelektronu (*lambda*); rzeczywistą część pędu fotoelektronu (*real[p]*). Plik ten jest potem wykorzystywany w programie **ARTEMIS** lub odpowiednio zmodyfikowany może być wykorzystany w podobnego rodzaju programach dla dopasowania doświadczalnego widma EXAFS.



Rys. 5.25. Wyznaczanie funkcji $\chi(k)$ dla krawędzi K krystalicznego Ge

Plik *list.dat* – zawiera niektóre podstawowe informacje obliczone dla różnych ścieżek rozpraszania (czynnik Debye-Wallera; relacja amplitudy danego rozproszenia w stosunku do pierwszej ścieżki; w przypadku pojedynczej ścieżki rozpraszania podaje się liczbę sąsiadów; rząd rozpraszania; efektywną długość ścieżki, tzn. długość wiązania).

Plik *path.dat* – zawiera pełny opis ścieżek według ich identyfikacji. Każdej ścieżce zostaje przypisany numer, rząd rozpraszania i liczba atomów w strefie koordynacyjnej (dla ścieżek z jednokrotnymi rozproszeniami).

ATHENA

Program ATHENA wykorzystuje algorytm AUTOBK dla wyznaczenia tła i normalizacji danych doświadczalnych $\mu(E)$. Algorytm ten został dokładnie opisany w pracy [88]. Program AUTOBK wydziela oscylacyjną część EXAFS $\chi(k)$ z eksperymentalnego widma absorpcyjnego. Funkcja $\chi(E)$ zdefiniowana jest jako:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (5.8)$$

gdzie E_0 jest energią krawędzi absorpcji; $\mu(E)$ – eksperymentalnym współczynnikiem absorpcji próbki; $\mu_0(E)$ – współczynnikiem absorpcji odizolowanego atomu; $\Delta\mu_0 = \mu_0 - \mu_1$, μ_1 – współczynnik absorpcji powstający w wyniku innych

procesów poza fotojonizacją badanej powłoki elektronowej atomu (np. jonizacji wyżej położonych poziomów elektronowych, jonizacji innych pierwiastków, rozpraszania). Warto podkreślić, że współczynnik $\mu_o(E)$ nie może być wyznaczony eksperymentalnie, ponieważ nie jest on współczynnikiem absorpcji odizolowanego atomu w fazie gazowej. Określony jest on przez stany elektronowe odizolowanego atomu absorpcyjnego w badanym związku. Dzięki normowaniu współczynnika absorpcji do wielkości skoku absorpcji w krawędzi $\Delta\mu_o(E_o)$, wyznaczone w taki sposób $\chi(k)$ odnosi się do absorpcji jednego atomu. Zwykle oscylacje χ wyraża się jako funkcję wektora falowego fotoelektronu k :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(E - E_o)} \approx 0,51\sqrt{(E - E_o)} \quad (5.9)$$

W celu wyodrębnienia $\chi(k)$ z eksperymentalnie otrzymanego współczynnika absorpcji $\mu(E)$ określa się $\mu_o(E)$, $\mu_1(E)$ i E_o (rys. 5.25).

Wartość E_o wyznacza się zwykle w punkcie przegięcia krawędzi absorpcji, który odpowiada położeniu maksimum pierwszej pochodnej funkcji $\mu(E)$. W celu określenia tła $\mu_1(E)$ zazwyczaj korzysta się z ekstrapolacji $\mu(E)$ przy $E < E_o$ do obszaru $E > E_o$. Przy tym $\mu_1(E)$ dopasowuje się w postaci funkcji liniowej lub wielomianu innego stopnia za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Największych trudności przy wyodrębnieniu funkcji $\chi(k)$ nastęrcza wyznaczenie funkcji $\mu_o(E)$. Najczęściej wyznacza się $\mu_o(k)$, łącząc kilka funkcji wielomianowych. Zakres dopasowania funkcji $\mu_o(k)$ dzieli się na równe długości, a zmianę kształtu μ_o osiąga się poprzez zmianę położenia początkowego punktu k_{\min} oraz zmianę kryterium minimalizacji różnicy $\mu(E) - \mu_o(E)$. Program ATHENA wykorzystuje wielomiany 3 stopnia do aproksymacji tła atomowego $\mu_o(E)$.

ARTEMIS

Program ten umożliwia ilościową analizę danych EXAFS w oparciu o wyznaczone teoretycznie przez program FEFF ścieżki rozpraszania.

Widmo EXAFS jak pokazano w rozdziale 5.4.2 można przedstawić w postaci sumy sygnałów poszczególnych ścieżek rozpraszania:

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(k) = S_o^2 R \sum_{\Gamma} \frac{N F_{eff}}{k R^2} e^{\frac{-2R}{\lambda}} \sin(2kR + \varphi_{eff} + \varphi_c) e^{-2k^2 \sigma^2} \quad (5.10)$$

gdzie suma przebiega po wszystkich ścieżkach pojedynczych i wielokrotnych rozproseń Γ :

- k – wektor falowy fotoelektronu;
- $\chi(k)$ – część oscylacyjna EXAFS;

- R – współczynnik strat atomu centralnego (ang. *central atom loss factor*);
- F_{eff} – efektywna amplituda wstecznego rozpraszania (ang. *effective curved-wave backscattering amplitude*);
- ϕ_c – całkowite przesunięcie fazowe atomu centralnego;
- ϕ_{eff} – przesunięcie fazowe na atomie rozpraszającym;
- S_o^2 – całkowity współczynnik strat atomu centralnego (ang. *total central atom loss factor*) zwany również czynnikiem redukcji amplitudy;
- λ – średnia droga swobodna fotoelektronu (ang. *photoelectron mean free path*);
- σ^2 – czynnik Debye'a-Wallera;
- R – długość wiązania (w przypadku jednokrotnych rozproszeń);
- N – liczba sąsiadów.

Takie parametry jak: R , F_{eff} , λ , ϕ_{eff} , ϕ_c są obliczane przez program FEFF; pozostałe parametry: S_o^2 , N , R , σ^2 – są wyznaczone z porównania modelu z widmem doświadczalnym. Oscylacje EXAFS otrzymane bezpośrednio po odjęciu tła i normalizacji zawierają informację o wszystkich strefach koordynacyjnych wokół atomu centralnego. Aby wyznaczyć oscylację pochodzącą od konkretnej strefy koordynacyjnej, dokonuje się transformacji Fouriera sygnału EXAFS z przestrzeni liczb falowych k do przestrzeni odległości R :

$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^w \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (5.11)$$

gdzie wielkości k_{min} i k_{max} w tym równaniu określają przedział, w którym odbywa się analiza danych eksperymentalnych, przy tym k_{max} ograniczony jest przez górną granicę danych eksperymentalnych, a k_{min} wybiera się tak, żeby udział w $\chi(k)$ od struktury bliskiej krawędzi absorpcji (XANES) był minimalny. Dla struktury blisko krawędzi absorpcji, gdzie energia fotoelektronów jest niewielka, prosty model sprężystego jednoelektrodowego rozpraszania nie jest odpowiedni. Zazwyczaj wybiera się $k_{min} = 2,5 \div 4,0 \text{ \AA}^{-1}$, a k_{max} określa się na podstawie stosunku sygnał/tło zwykle w zakresie $10,0 \div 16,0 \text{ \AA}^{-1}$. Mnożnik k^w wprowadza się w celu kompensacji zmniejszenia się oscylacji χ ze wzrostem k (zwykle $w = 1-3$).

W widmie w przestrzeni R widoczne są piki, które odpowiadają kolejnym strefom koordynacyjnym. Położenia pików są przesunięte w kierunku niższych wartości R z powodu przesunięcia fazowego fali opisującej fotoelektron. Najczęściej dla dalszej analizy wykorzystuje się moduł transformaty Fouriera $\tilde{\rho}(R) = \left\{ [\text{Re}(\tilde{\chi}(R))]^2 + [\text{Im}(\tilde{\chi}(R))]^2 \right\}^{1/2}$. Rzadziej analizuje się jego część urojoną $\text{Im}(\tilde{\chi}(R))$, ponieważ w niej bardziej widoczne są zniekształcenia wnoszone do

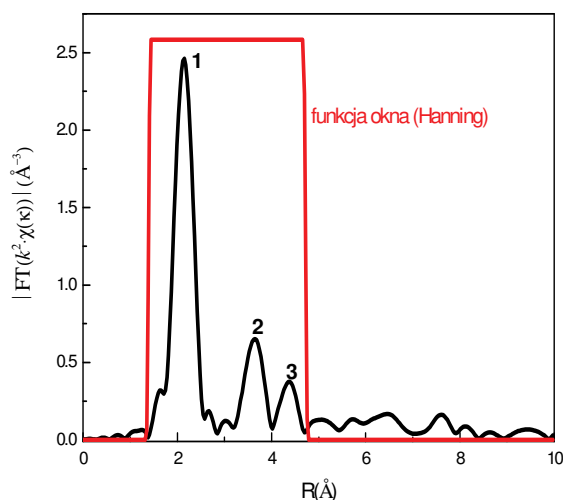
transformaty Fouriera funkcji $\chi(k)$ przez granice transformaty. Wpływ granicy można opisać w ramach funkcji okna $W(k)$. Po wprowadzeniu funkcji okna (na przykład Hanning)¹¹:

$$W(k) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\pi(k - k_{\min} + Dk1/2)}{2Dk1}\right), & k_{\min} - Dk1/2 \leq k < k_{\min} + Dk1/2 \\ 1.0, & k_{\min} + Dk1/2 \leq k \leq k_{\max} - Dk2/2 \\ \cos^2\left(\frac{\pi(k - k_{\max} + Dk2/2)}{2Dk2}\right), & k_{\max} - Dk2/2 < k \leq k_{\max} + Dk2/2 \end{cases} \quad (5.12)$$

równanie opisujące transformatę Fouriera mierzonego sygnału można zapisać w postaci:

$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} k^w \chi(k) W(k) e^{i2kR} dk \quad (5.13)$$

Rysunek 5.26 przedstawia moduł transformaty Fouriera dla widma pokazanego na rysunku 5.25. Piki oznaczone numerami 1, 2, 3 odpowiadają pierwszej, drugiej i trzeciej strefie koordynacyjnej wokół atomu centralnego Ge.



Rys. 5.26. Moduł transformaty Fouriera dla widma krawędzi $K\text{Ge}$ pokazanego na rys. 5.25 z zaznaczoną funkcją okna (Hanning)

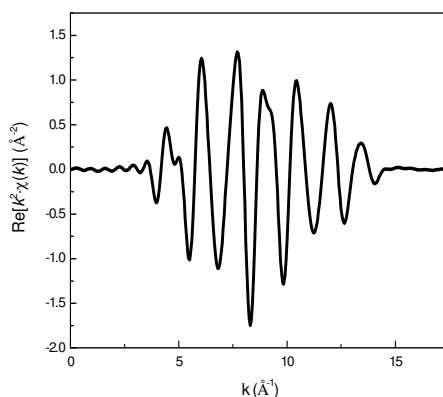
¹¹ $Dk1$ i $Dk2$ są parametrami zmiany kształtu okna w zakresie niskich oraz wysokich wartości k przy FT z przestrzeni k do R

Jeśli analizowana struktura charakteryzuje się stosunkowo niedużym nieporządkiem i w rozpatrywanej strefie koordynacyjnej znajduje się jeden rodzaj atomów, to analizę danych można rozpocząć już na tym etapie. Jeżeli znane są struktury wzorcowe lub badany jest szereg struktur podobnych, porównując widma w przestrzeni R , można uzyskać dość dokładną (rzędu $0,01 \text{ \AA}$) informację o względnych odległościach atomów (położenia pików), liczbie najbliższych sąsiadów (pole pod pikiem) i współczynnika Debye'a-Wallera (szerokość pików) w porównywanych strukturach [10].

Po wybraniu odpowiedniej strefy koordynacyjnej (zakresu odległości w widmie transformaty Fouriera) wykonuje się odwrotną transformatę Fouriera z przestrzeni R do przestrzeni k . Odwrotna transformata określona jest wyrażeniem:

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \chi(R) W(R) e^{-i2kR} dR \quad (5.14)$$

Po wykonaniu tej operacji otrzymuje się wyizolowany sygnał EXAFS dla określonej liczby stref koordynacyjnych pokazany na rys. 5.27 (w rozpatrywanym przypadku Ge trzech, rys. 5.26).



Rys. 5.27. Zależność $k^2 \cdot \chi(k)$, w której zachowana jest informacja o pierwszych trzech strefach koordynacyjnych Ge

Nie zawsze można wyodrębnić pojedynczą strefę koordynacyjną. Jeżeli dwie bliskie strefy koordynacyjne dają w przestrzeni R dwa przekrywające się piki, nie należy ich rozdzielać. Powinno się wtedy wydzielić zakres długości zawierający obie strefy i przeprowadzić dopasowanie dla dwóch stref koordynacyjnych jednocześnie.

W budowanym modelu zakładamy zmienność parametrów N , R , σ oraz S_o^2 i poszukujemy takich wartości, przy których funkcja 'chi' przybiera wartości minimalne:

$$'chi'^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i}{\varepsilon_i} \right)^2 \quad (5.15)$$

gdzie f_i – funkcja do minimalizacji (jest to różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi a sumarycznym modelowym widmem EXAFS), która składa się z rzeczywistej i urojonej części FT albo transformaty odwrotnej; ε_i – nieokreśloność w funkcji do minimalizacji (szumy); N – liczba punktów oszacowania funkcji. Minimum szuka się, korzystając z algorytmu Levenberga-Marquardta [89]. Dokładniejszy opis tego programu znajduje się w pracy [90], natomiast informacje dotyczące programu ARTEMIS można znaleźć na stronie internetowej [77].

Analiza błędów

Rozważmy teraz analizę błędów w programie ARTEMIS. Kryterium dopasowania jest minimalizacja funkcji 'chi'² (patrz równanie 5.14). Dla prawidłowego określenia takiej funkcji konieczne jest prawidłowe określenie szumów ε w danych doświadczalnych. Pracując w przestrzeni transformacji Fouriera, trudno ustalić relacje pomiędzy szumem, który można oszacować z widma (jako pierwiastek z liczby zliczeń lub za pomocą technik doświadczalnych), a błędem wprowadzanym przez filtr Fouriera. Dokładna analiza błędów jest nieodzowna w celu określenia kryterium jakości otrzymanego dopasowania oraz oszacowania wielkości błędu dla najlepszych parametrów dopasowania.

Program ARTEMIS zawiera automatyczną procedurę, która określa szum w danych z różnicy otrzymanej dla transformowanych danych Fouriera pomiędzy 15 a 25 Å. W taki sposób otrzymywane wartości 'chi' _{ν} ² (kwadrat funkcji 'chi' dzielonej przez liczbę swobodnych parametrów ν) są o wiele większe niż 1 nawet dla najlepiej wyglądających dopasowań. Taka sytuacja może wynikać zarówno z niedokładnego oszacowania błędu jak i rzeczywistej niedokładności dopasowania. Ten problem omija się w sposób następujący: w celu określenia jakości dopasowania wprowadza się czynnik R określany jako:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N \{ [\text{Re}(f_i)]^2 + [\text{Im}(f_i)]^2 \}}{\sum_{i=1}^N \{ [\text{Re}(dane)]^2 + [\text{Im}(dane)]^2 \}} \quad (5.16)$$

R jest miarą sumy kwadratów niedopasowania częściowego (ang. *fractional misfit*): w większości przypadków (szum \ll sygnał) i $R < 0,06$ jest uważane za dobre dopasowanie, dla wyższych wartości R w pliku Artemis.log pojawia się ostrzeżenie.

5.6.3. Pakiet Demeter – przykłady zastosowania

Anna Wolska

W rozdziale 5.6.2 omówiono ogólnie pakiet IFEFFIT zawierający algorytmy do analizy widm EXAFS [34]. Wykorzystywany jest on przez pakiet Demeter. Składa się on z trzech programów: Athena, Artemis i Hephaestus [55]. Athena i Artemis służą do opracowania oraz analizy danych. Hephaestus natomiast zawiera informacje użyteczne podczas planowania i wykonania eksperymentu, czyli: tablicowe wartości krawędzi absorpcji i emisji, prawdopodobieństwa przejść między poszczególnymi powłokami. Całość działa na najpopularniejszych platformach systemowych, takich jak: Windows, Unix i Mac.

Program **Athena** służy do przygotowania danych do analizy. Do programu można importować różnego rodzaju pliki ASCII, odpowiednio definiując właściwe kolumny liczb i kontrolując ich wygląd w oknie graficznym. W zależności od rodzaju materiału i sposobu pomiaru, aby uzyskać dobrej jakości widmo należy wykonać od kilku do kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu pomiarów. Dlatego też dużą zaletą programu jest to, że umożliwia on jednoczesną manipulację grupą plików i ich parametrami. Ponadto umożliwia między innymi wyrównanie położenia krawędzi absorpcji w skali energii, usunięcie tzw. gliczy, czyli dodatkowych, niezwiązanych ze współczynnikiem absorpcji, pików w widmie, a także uśrednienie wybranych widm. Można również dokonać korekcji widm w przypadku występowania efektu samoabsorpcji (patrz rozdział 5.3). Kształty widm można porównywać w oknie graficznym, zarówno w przestrzeni energii $\mu(E)$, jak i przestrzeni k $\chi(k)$ oraz R $\chi(R)$. Dużym ułatwieniem jest możliwość skopiowania danego widma. W ten sposób przy zmianie wartości danego parametru można obserwować jego wpływ na kształt widma. Jest to szczególnie przydatne przy określaniu zakresu transformacji Fouriera.

Program **Artemis** służy do właściwej analizy danych. Widmo w postaci oscylacji EXAFS $\chi(k)$ można zaimportować z pliku ASCII lub bezpośrednio z pliku zapisanego przez Athenę. Kolejnym krokiem jest znalezienie modelu teoretycznego ułożenia atomów dostatecznie bliskiego temu, co znajduje się w badanym materiale. Model ten jest punktem startowym w procedurze dopasowania do widm doświadczalnych. Na jego podstawie oblicza się ścieżki rozpraszania. Następnie należy określić parametry oraz zakres dopasowania. Dopasowanie można wykonać w przestrzeni wektora falowego (k), odległości (R) albo w przestrzeni wektora falowego dla wydzielonego zakresu q (q).

Dla materiałów uporządkowanych takich jak kryształy, model można zbudować przy pomocy modułu **Atoms** [78] dostępnego w programie Artemis. Jako dane wejściowe należy podać grupę przestrzenną, stałe sieci, położenia atomów i kąty między nimi (patrz rozdział 5.6.2). Określa się również rozmiar klastra i typ krawędzi oraz zaznacza, który atom ma być atomem centralnym. Informacje te pozwalają na utworzenie pliku feff.inp. Plik ten można dowolnie modyfikować, np. zmieniając typ atomu centralnego. Na jego podstawie obliczane są ścieżki rozpraszania na kolejnych atomach, pojedyncze i wielokrotne. W przypadku gdy należy wziąć pod uwagę różne otoczenia badanego pierwiastka, można wykonywać dopasowania korzystając z kilku modeli jednocześnie. Można też dopasowywać razem kilka widm, np. dla krawędzi pierwiastków sąsiadujących ze sobą w materiale, redukując w ten sposób liczbę parametrów dopasowania. Dla materiałów anizotropowych można uwzględnić również zależności polaryzacyjne [91].

Jak już wspomniano, podstawowymi parametrami dopasowania dla danej ścieżki rozpraszania są:

S_o^2 – czynnik redukcji amplitudy;

ΔE_0 – różnica położenia krawędzi pomiędzy modelem a eksperymentem;

ΔR – różnica długości wiązań pomiędzy modelem a eksperymentem;

σ^2 – EXAFS-owski czynnik Debye'a-Wallera związany z ruchem cieplnym atomów oraz nieporządkiem strukturalnym i chemicznym.

Wszystkie te parametry można w dowolny sposób definiować. Istnieją jednak wskazówki pomocne przy rozpoczynaniu pracy. Z reguły przyjmuje się, że ΔE_0 powinno pozostać takie samo dla wszystkich ścieżek w danym modelu. Wartość tego parametru może być zarówno ujemna, jak i dodatnia, nie powinna jednak przekraczać 10 eV. Parametr ΔR również może przyjmować wartości dodatnie i ujemne. Parametr σ^2 daje informacje o nieporządku. Powinien być on osobno definiowany dla różnych typów atomów sąsiadów oraz dla kolejnych stref. Jego wartości powinny być dodatnie, od 0,002 Å² do 0,025 Å². Wyższe wartości wskazują na większy nieporządek lub niepoprawnie wybrany model.

Czynnik redukcji amplitudy S_o^2 uwzględnia wszelkie zjawiska prowadzące do osłabienia amplitudy, związane zarówno ze specyfiką badanego materiału, jak i ze specyfiką układu eksperymentalnego. Dlatego jego wartości nie mogły zostać stabelaryzowane. Ponadto jest on ściśle związany z liczbą atomów, czyli degeneracją danej ścieżki rozpraszania. Oznacza to, że znalezienie liczby atomów sąsiadów w związkach nieuporządkowanych wymaga stosowania dodatkowych założeń lub jednoczesnych pomiarów dla odpowiedniego wzorca.

Metodę analizy wybiera się w zależności od postawionego zagadnienia badawczego. Poniżej przedstawione są przykładowe problemy i propozycje ich rozwiązania.

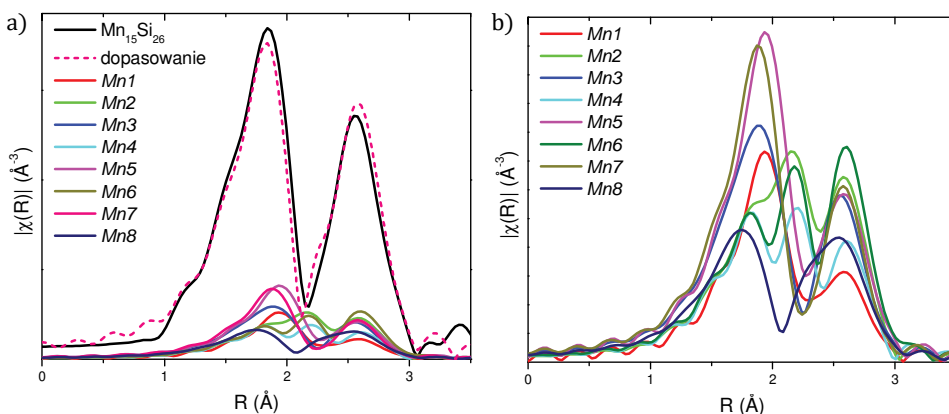
Sposób na uwzględnienie nierównoważnych pozycji atomów danego pierwiastka w sieci krystalicznej. Istnieją związki, gdzie atomy jednego pierwiastka

znajdują się w kilku nierównoważnych pozycjach krystalograficznych. Na przykład w związku $Mn_{15}Si_{26}$ atomy manganu zajmują 8 nierównoważnych pozycji [92]. W celu zbudowania prawidłowego modelu wykorzystanego przy dopasowaniu, wokół każdego z nierównoważnych manganów należy utworzyć klaster zawierający atomy sąsiadów i obliczyć ścieżki rozpraszania. Oznacza to, że przy dopasowaniu trzeba uwzględnić 8 plików *FEFF*, z których każdy zawiera po kilka, kilkanaście ścieżek rozpraszania w zależności od wybranego zakresu R. Na przykład dla R w przedziale 1–3 Å zawierającym dwie strefy koordynacyjne, dla *FEFF_Mn1* trzeba wziąć 3 ścieżki, zaś dla *FEFF_Mn2* do *FEFF_Mn8* należy wziąć po 6–7 ścieżek. W sumie przy dopasowaniu należy użyć 48 ścieżek, odpowiednio konstruując ich parametry. *Mn1* zajmuje pozycję 4a, zaś *Mn2* do *Mn8* są w pozycji 8c, czyli S_0^2 dla ścieżek należących do *Mn1* jest określone jako $1/15 \cdot \text{amp}$, a dla pozostałych jako $2/15 \cdot \text{amp}$. Uwzględnia to krotność występowania danego manganu i jego wpływ na widmo. Na rysunku 5.28a pokazane jest widmo eksperymentalne, dopasowanie przy użyciu opisanego modelu oraz wkłady od otoczenia każdego z nierównoważnych manganów. Na rysunku 5.28b wkłady te są pokazane w większej skali. Jak widać, różnią się one między sobą znacząco, nieuwzględnienie któregoś z nich prowadziłyby do zafałszowanego wyniku dopasowania. Wyniki tak przeprowadzonej analizy dla wydzieleni MnSi przedstawione są w pracy [93]. Podobnie należy postępować, gdy w badanym materiale znajdują się dwa związki chemiczne danego pierwiastka lub dany związek w dwóch strukturach krystalograficznych. Przykłady szacowania tą metodą procentowej zawartości Mn w wydzieleniach kubicznych i heksagonalnych w matrycy GaAs można znaleźć w pracach [94–96].

Program umożliwia także uproszczenie tej procedury. W przypadku danych krystalograficznych, gdzie atom absorbera znajduje się w nierównoważnych pozycjach można wykorzystać funkcję *Aggregate* [97]. Program wyszukuje ścieżki rozpraszania dla poszczególnych pozycji, a następnie grupuje je w zależności od ich długości. Ścieżki, których długość jest taka sama (w założonym zakresie), zostają uśrednione z odpowiednimi wagami. Należy zwrócić uwagę, że wynikowa degeneracja ścieżek może nie być liczbą całkowitą. Proces ten ogranicza liczbę ścieżek rozpraszania, a przez to także liczbę parametrów.

Sposób na uwzględnienie atomu domieszki. Niewątpliwie bardzo interesującą klasą związków są materiały domieszkowane. Wykonanie pomiaru absorpcji na krawędzi domieszki pozwala na zbadanie jej otoczenia, dzięki czemu można określić jej pozycję w sieci krystalograficznej danego związku.

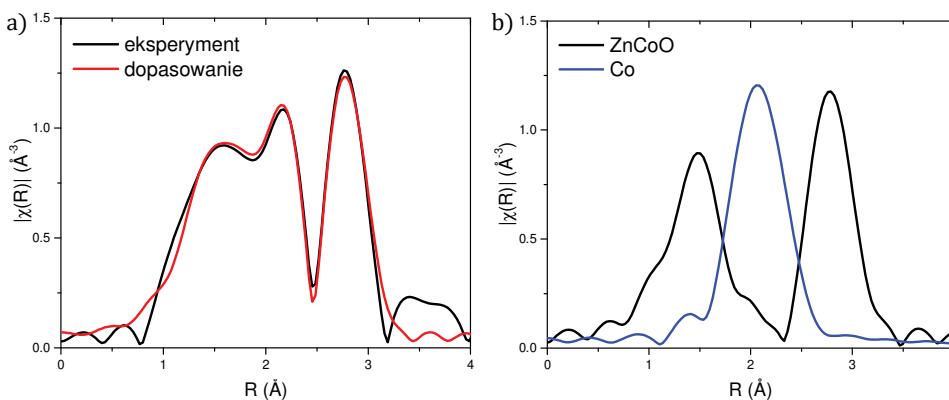
Jako model przy analizie takich widm służą dane dla czystego materiału. Plik *feff.inp* można modyfikować, wystarczy więc w miejsce atomu centralnego wpisać rodzaj atomu domieszki i obliczyć ścieżki rozpraszania. Dalszą analizę wykonuje się w sposób standardowy. Przykładem takich badań może być praca [98] w której określono część atomów Mn lokujących się w pozycjach Ga i międzywęzłowych w warstwach GaMnAs.



Rys. 5.28. a) Widmo dla $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ wraz z dopasowaniem oraz wkłady od każdego z nierównoważnych manganów Mn1-Mn8; b) wkłady od nierównoważnych manganów Mn1-Mn8 przedstawione w większej skali

Sposób postępowania, gdy badane atomy występują w różnych fazach krystalograficznych. Może zdarzyć się, że w badanym materiale współistnieją różne fazy krystalograficzne. Na przykład część atomów domieszki wbudowuje się w sieć, a część tworzy wydzielenia. W takim przypadku można określić zawartość procentową danej fazy. W niektórych próbkach ZnO domieszkowanego kobaltem w odległości ok. 2 \AA zaobserwowano dodatkowy pik. Zidentyfikowany został on jako wkład od wydzielań kobaltu metalicznego [99].

Dla modelu Co parametr S_0^2 został zdefiniowany jako $\text{amp} \cdot x$, zaś dla ZnCoO jako $\text{amp} \cdot (1-x)$. Wartość parametru amp ustalono na 0,77. Została ona wyznaczona z dopasowania dla próbki, gdzie wszystkie atomy kobaltu wbudowały się w sieć ZnO. Dopasowanie ujawniło, że $x = 0,26$, co oznacza, że ok. 26% atomów Co



Rys. 5.29. a) Wynik dopasowania widma dla próbki ZnO:Co; b) wkład fazy Co i ZnCoO do widma

znajdujących się w rozważanej próbce tworzy wydzielenia metalicznego kobaltu. Na rysunku 5.29a pokazany jest wynik dopasowania, zaś na rysunku 5.29b pokazane są wkłady od obu faz.

Sposób na uwzględnienie częściowego obsadzenia atomów w danej pozycji krystalograficznej. Często zdarza się, że w danych krystalograficznych określających strukturę związku dla kilku różnych atomów wartości x , y , z są takie same, zaś dodatkowa liczba określa obsadzenie tej pozycji przez dany atom. Dzieje się tak na przykład w przypadku stopu $\text{Ga}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}$.

Atom	x	y	z	occ.
Ga	0,00000	0,00000	0,00000	0,33
Mn	0,00000	0,00000	0,00000	0,67

Program FEFF nie pozwala na uwzględnienie częściowego obsadzenia danej pozycji. Tego typu informację potraktuje on jako dwa atomy znajdujące się w tym samym położeniu. Najprostszym rozwiązaniem tego problemu jest utworzenie pliku feff.inp i wykonanie obliczeń dla dwóch przypadków:

- plik feff.inp zawierający tylko atomy Mn;
- plik feff.inp zawierający tylko atomy Ga.

Dane atomu centralnego trzeba zmodyfikować zależnie od tego, na której krawędzi był wykonany pomiar. Przy dopasowywaniu parametr S_0^2 powinien być zdefiniowany jako $\text{amp} \cdot 0.33$ dla ścieżek galowych i $\text{amp} \cdot 0.67$ dla ścieżek manganowych [100].

Analiza materiałów niemających struktury krystalicznej. Stosowalność absorpcji rentgenowskiej nie ogranicza się tylko do materiałów uporządkowanych o strukturze krystalicznej. Jest to również doskonałe narzędzie do badania materiałów niemających dalekiego porządku. Przykładem może być badanie miejsca lokowania się atomów Fe w strukturze chitozanu [101, 102]. Chitozan jest liniowym polimerem, jednak po związaniu atomów metalu zrywane są mostki tlenowe łączące monomery, przez co układają się one pod różnymi kątami względem siebie i atomów metalu. W ten sposób daleki porządek strukturalny zostaje utracony.

Przy analizie tego typu materiałów (brak danych krystalograficznych) należy na podstawie informacji o danym systemie, zrobić wstępne założenie jakie najbliższe otoczenie może mieć rozpatrywany absorber. Następnie spośród znanych związków z podobnym otoczeniem należy wybrać model startowy i wygenerować dla niego plik feff.inp. Potem, kolejno zmieniając rodzaje sąsiadujących atomów oraz ich pozycje, należy generować z odpowiednich związków kolejne pliki feff.inp i wykorzystywać do analizy wybrane ścieżki rozpraszania, pozostawiając te, które pasują do wyników doświadczalnych. W ten sposób „ręcznie” buduje się lokalne otoczenie badanego atomu, korzystając z amplitud i faz rozproszenia na danym rodzaju atomu obliczanym przez program FEFF dla związku w strukturze krystalicznej.

Wyznaczanie lokalnej struktury atomowej wraz z jej aranżacją przestrzenną dla struktur niemających dalekiego porządku. W celu wyznaczenia lokalnej struktury atomowej dla struktur bez dalekiego porządku należy wykorzystać pełen potencjał metod XANES i EXAFS. Przykładem mogą być kompleksy metali z ligandami organicznymi. Sposób koordynacji ligandów do metalicznego jonu centralnego może mieć wpływ na zwiększenie aktywności biologicznej związków organicznych. Połączenie informacji otrzymanych z analizy pełnego zakresu XAFS dostarcza unikatowej wiedzy o badanym związku. Analiza EXAFS pozwala wyznaczyć odległości, typ oraz liczbę najbliższych sąsiadów, nie pozwala jednak określić przestrzennej aranżacji wyznaczonych wiązań atomowych (kątowności między nimi). Obszar XANES jest natomiast bardzo czuły na zależności kątowności. Dzięki temu obliczenia widm XANES dla modeli wskazanych przez EXAFS pozwalają wybrać najbardziej prawdopodobne z nich. Wnioski uzyskane dzięki korelacji informacji uzyskanych z różnych metod badawczych z pogranicza chemii i fizyki pozwalają na przedstawienie pełnego opisu wiązania metalu w badanym kompleksie. Jest to szczególnie istotne, gdyż zastosowanie metod dyfrakcyjnych możliwe jest tylko dla związków w formie krystalicznej. Większości współcześnie otrzymywanych kompleksów nie udaje się otrzymać w formie krystalicznej. Można próbować wymusić krystalizację, ale wymaga to stosowania agresywnych rozpuszczalników i może wprowadzić dodatkowe modyfikacje strukturalne.

Doskonały przykład możliwości opisywanej analizy jest przedstawiony w publikacji [103]. Pokazane zostały tam trzy kompleksy Cu(II) z pochodnymi kwasu fenoksyoctowego oraz benzooesowego. Dzięki analizie danych EXAFS i XANES udało się wykazać, że dla każdego z nich otoczenie atomów miedzi różni się tworząc geometrię płaskiego kwadratu, piramidy tetragonalnej oraz bipiramidy tetragonalnej. Dodatkowe przykłady zastosowania tej metody można znaleźć również w publikacjach [104–108].

5.6.4. Pakiet EXCURVE – przykłady zastosowania

Monika Walczak

Program EXCURVE, którego opis można znaleźć pod adresem: (<https://software.pan-data.eu/software/85/dl-excurv-formerly-excurve>), służy zarówno do obliczania teoretycznej funkcji EXAFS, jak i dopasowywania jej do unormowanej oscylacyjnej części eksperymentalnego widma. Oznacza to możliwość wyznaczenia rodzaju i liczby atomów w otoczeniu absorbera, ich odległości od atomu absorbującego oraz czynników Deby'a-Wallera. Podobnie jak w pakiecie IFEFFIT niezbędne dane do obliczenia teoretycznej funkcji EXAFS to proponowany model struktury badanego materiału oraz parametry określające sposób dopaso-

wania funkcji. Parametry te określają przestrzeń, w której funkcje będą dopasowywane (przestrzeń wektora falowego fotonu k lub odległości od absorbera R), wagi przez którą mnożona będzie funkcja oscylacji EXAFS (k , k^2 , k^3), zakres dla dopasowania funkcji oraz rodzaju i szerokości okna dla transformaty Fouriera do przestrzeni odległości (Hanning, Gaussian, Kaiser/Bessel, Blackmann/Harris), jak również przybliżenia, w którym będą obliczane amplitudy i fazy ścieżek rozpraszania.

Jako model strukturalny mogą zostać wykorzystane dane komórki elementarnej w przypadku materiałów o określonej symetrii, bądź grupa lub kilka grup atomów w przypadku materiałów o wysokim nieporządku strukturalnym (np. materiały amorficzne, ciecze, gazy czy molekuly). Zarówno komórka elementarna, jak i grupa atomów powinny zawierać absorbujący atom, którego widmo EXAFS zostało zmierzone. Program EXCURVE umożliwia rozpatrywanie modelu z więcej niż jednym rodzajem otoczenia absorbującego pierwiastka. Wiąże się to z wprowadzeniem dodatkowej komórki elementarnej lub grupy atomów. Wagę z jaką występują proponowane strukturalne modele wprowadza się do odpowiednich liczb koordynacyjnych. Struktura określająca dane otoczenie zwana jest dalej klastrem. Położenia atomów w klastrze muszą zostać jednoznacznie określone przez współrzędne radialne lub kartezjańskie. Przy czym w analizie biorącej pod uwagę jedynie rozproszenia jednokrotne na pojedynczych atomach, nie są istotne wzajemne położenia atomów. Natomiast w przypadku uwzględnienia w analizie rozprożeń wielokrotnych, wymagane jest także określenie grupy punktowej, według której ułożone są atomy w klastrze. Program EXCURVE wykonuje obliczenia amplitud i faz rozpraszania fotoelektronu na podstawie metody opisanej w pracy [37] dla pojedynczych rozprożeń oraz metod opisanych w pracach [36, 38, 39] dla rozprożeń wielokrotnych. Warto wspomnieć, że prace [37, 39] opisują *fast spherical wave method*. Metoda ta nie stosuje przybliżenia fali płaskiej dla fotoelektronu, tj. nie zakłada nieskończenie małych wymiarów atomu rozpraszającego w stosunku do zakrzywienia fali fotoelektronu. Obliczanie teoretycznej funkcji EXAFS przy użyciu *fast spherical wave method* stosuje się w końcowej, ostatecznej fazie dopasowania po wstępnym dopasowaniu przy użyciu przybliżenia fali płaskiej. Różnice w dopasowaniu modelu do widma w przybliżeniu fali płaskiej i sferycznej zostaną przedstawione na przykładzie meso heminy, molekuly bazującej na strukturze porfirynej, której model pokazano na rysunku 5.30.

Inną właściwością programu, odróżniającą go od np. programu Artemis, jest automatyczne uwzględnienie wkładu od wielokrotnego rozproszenia fotoelektronu w wybranej grupie atomów lub w całym klastrze. Daje to możliwość uwzględnienia wielokrotnych ścieżek rozpraszania bez wprowadzania dodatkowych parametrów dopasowania. Program wylicza wkład od tych ścieżek, uwzględniając założony geometryczny rozkład atomów w analizowanym mo-

delu. Ponadto program daje możliwość dopasowywania wzajemnego położenia dwóch atomów lub dwóch grup atomów. W tej ostatniej opcji dopasowywany jest kąt względem wybranych osi. Użytkownik ma też możliwość wizualizacji modelu (kulkowo-szkieletowego) aktualnie modyfikowanej struktury oraz posługiwania się współrzędnymi kartezjańskimi na równi z biegunowymi. Przy porównywaniu wyników z wynikami uzyskanymi np. przez dopasowanie programem Artemis należy zwrócić uwagę na to, że EXCURVE podaje czynnik Debye'a-Wallera jako wartość $2\sigma^2$.

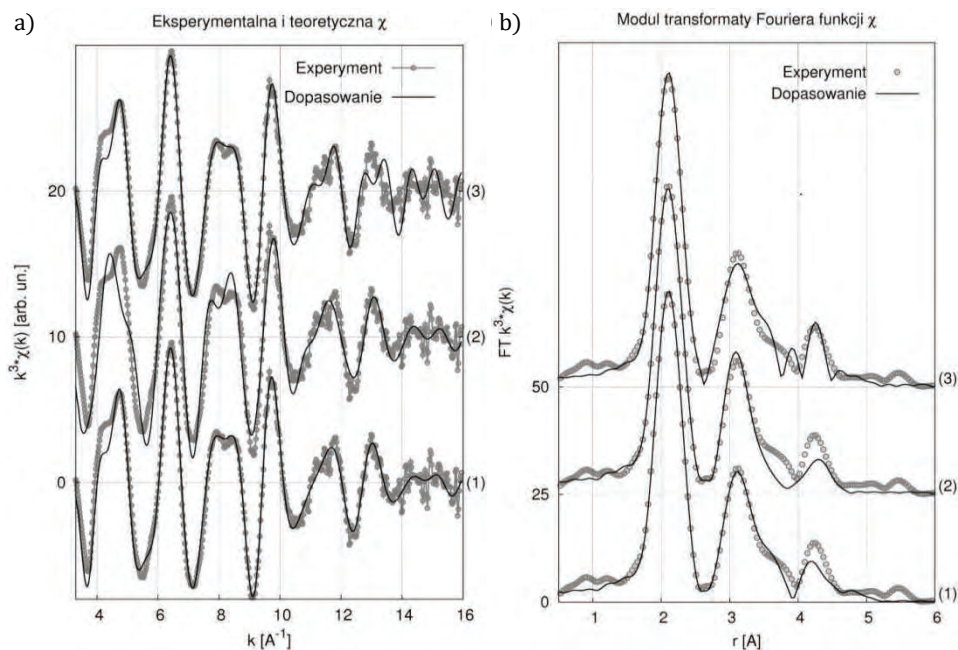


Rys. 5.30. Model kulkowo-szkieletowy meso heminy. Zaznaczono pozycje węgla C_α , C_{meso} i C_β

Przykładem dobrego dopasowania modelu przy użyciu programu EXCURVE może być analiza struktury meso heminy. W procedurze dopasowania poszczególne atomy pierścienia porfiryny żelazowej zostały podzielone na następujące sfery koordynacyjne: sfera ligandu chlorowego, cztery oddzielne sfery azotów pyrrolowych, sfera ośmiu węgla C_α najbliższych do atomów N, sfera czterech węgla typu C_{meso} , oraz sfera ośmiu węgla typu C_β położonych w pierścieniu porfirynowym najdalej w stosunku do Fe. W opisie użyta została terminologia według International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Żadna z grup pobocznych pierścienia (grupy winylowe, metylowe, czy propylowe) nie zostały uwzględnione w dopasowywanym modelu strukturalnym, ponieważ są w zbyt dużej odległości od atomu absorbującego i wnoszą nieistotny wkład do widma teoretycznego. Na rysunku 5.31 pokazano widmo oscylacji EXAFS zmierzone w ESRF w Grenoble (Francja) na stacji BM26A. Mierzona próbka była w postaci proszku. Bardzo dobre widmo krawędzi K żelaza w zakresie do 16 \AA^{-1} udało się uzyskać dzięki zmrożeniu próbki do temperatury ciekłego azotu, co znacznie redukuje ruch termiczny atomów. Całość widma EXAFS dopasowywano w przestrzeni wektora falowego k , co jest przyjęte jako standardowe w programie EXCURVE. Parametry najlepszego dopasowania zostały przedstawione w ta-

beli 5.1. Uwagę zwraca dokładność, z jaką można było wyznaczyć położenie ligandu chlorowego (pięć tysięcznych części angstroma), oraz fakt, że dystorsja pierścienia widoczna dla czterech atomów azotu w pierścieniach pyrrolowych nie przekłada się na dystorsję w grupach węglowych. Wartości nieuporządkowania strukturalnego $2\sigma^2$ wzrastają wraz z odległością od żelaza, co jest testem na poprawność dopasowania. Wartości te świadczą o jednorodności budowy molekuł (małym nieporządku chemicznym), a więc czystości otrzymanego związku. Na rysunku 5.31 dla porównania przedstawiono trzy modele dopasowania. Model (1) został obliczony przy pomocy metody „fast spherical wave” z uwzględnieniem ścieżek wielokrotnego rozpraszania. W modelu (2) nie uwzględniono wielokrotnych rozproszeń, a w modelu (3) funkcję teoretyczną policzono przy założeniu przybliżenia fali płaskiej dla fotoelektronu. Jak widać, znaczącą rolę w dopasowaniu struktury porfiryny odgrywał wkład od wielokrotnych rozproszeń.

Różnice w stosunku do funkcji teoretycznej z uwzględnieniem wielokrotnych rozproszeń są widoczne w przestrzeni wektora falowego k w zakresie $4\text{--}6\text{ \AA}^{-1}$, $\sim 8\text{ \AA}^{-1}$ oraz $11\text{--}12\text{ \AA}^{-1}$ (rys. 5.31a krzywe (1) i (2)), a także w przestrzeni odleg-



Rys. 5.31. a) Eksperymentalna funkcja EXAFS wraz z funkcją dopasowania; b) moduł transformaty Fouriera tych funkcji dla meso heminy. (1) funkcja teoretyczna obliczona przy pomocy metody „fast spherical wave”, (2) funkcja teoretyczna obliczona przy pomocy metody *fast spherical wave*, ale bez uwzględnienia wielokrotnych rozproszeń, (3) funkcja teoretyczna policzona przy założeniu przybliżenia fali płaskiej dla fotoelektronu

łości R powyżej 3 Å (rys. 5.31b krzywe (1) i (2)). Funkcja automatycznego liczenia wkładu wielokrotnych rozprożeń oferowana przez program bardzo poprawiła jakość dopasowania.

Przybliżenie fali płaskiej nie opisuje natomiast prawidłowo oscylacji w zakresach: 11–16 Å⁻¹ dla przestrzeni wektora falowego (porównaj krzywe (2) i (3)) oraz powyżej 2,5 Å w przestrzeni odległości (porównaj krzywe (2) i (3)). W przedstawionych modelach obliczenia wykonano dla parametrów struktury meso heminy z tabeli 5.1. Meso hemina może być wykorzystana jako związek referencyjny ponieważ jej struktura jest znana. W badaniach grupy materiałów o podobnej strukturze można otrzymane wyniki wykorzystać do wyznaczenia czynnika redukcji amplitudy S_o^2 , który jest skorelowany z liczbą koordynacyjną i parametrem nieporządku lub w wyznaczeniu przesunięcia energetycznego E_0 silnie zależącego od układu pomiarowego.

Program EXCURVE pozwala na wygodne manipulowanie strukturą molekuly podczas procedury dopasowania. Program ten został więc wykorzystany do wyznaczenia lokalnego otoczenia żelaza w produkcie pasożyta malarii hemozoinie [109] oraz jego syntetycznym odpowiedniku [110], który następnie posłużył do badania reakcji zachodzących podczas oddziaływania chlorochiny w różnych roztworach tego substytutu pigmentu malarii [111, 112]. Leki na bazie chlorochiny są powszechnie stosowane w terapiach antymalarycznych, pomimo tego nie znane jest ich działanie na poziomie molekularnym. Ze względu na to, że struktura produktu pasożyta opiera się na porfirynie niebagatelne znaczenie miało również automatyczne uwzględnienie przez program wkładu od wielokrotnych rozprożeń. Przeprowadzone badania pozwoliły wykluczyć część modeli funkcjonujących w literaturze przedmiotu.

Przykład zastosowania programu EXCURVE do materiałów o dużym uporządkowaniu i wysokiej symetrii można znaleźć w pracy [113].

Tabela 5.1. Wartości parametrów najlepszego dopasowania, odległości atomów $r(\text{Fe-X})$ i nieporządku strukturalnego $2\sigma^2$, modelu do danych doświadczalnych dla meso heminy

Meso hemina		
E0	-4,1(6)	
X	$r(\text{Fe-X})$ [Å]	$2\sigma^2$
Cl osiowy	2,526(5)	0,005(1)
N1	2,05(2)	0,006(2)
N2	2,06(2)	0,006(2)
N3	2,08(2)	0,006(2)
N4	2,12(2)	0,006(2)
C α	3,10(4)	0,007(2)
Cmeso	3,46(2)	0,008(2)
C β	4,31(4)	0,013(4)

Podsumowanie – do zapamiętania

- ✓ Analiza oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią pozwala uzyskać unikatowe informacje o samej materii. Ponadto przyczyniła się ona do wielu doniosłych odkryć, jak również do opracowania nowych technik analitycznych i diagnostycznych. Absorpcja rentgenowska to efekt rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na chmurze elektronów otaczających jądro, wskutek czego natężenie promieniowania maleje. Zwykły kontrast na zdjęciu rentgenowskim wynika z różnego rozpraszania promieniowania przez atomy o mniejszej i większej masie.
- ✓ Pierwsze widma rentgenowskie zostały zmierzone dla metali w 1913 r., niezależnie przez Juliusa Hedwiga w Niemczech oraz Maurice'a de Broglie'a we Francji, z wykorzystaniem kliszy fotograficznej. De Broglie jako pierwszy zaproponował interpretację zarejestrowanej struktury, analogiczną do tej znanej z interpretacji absorpcji światła, i uważany jest za twórcę spektroskopii absorpcyjnej.
- ✓ W latach 20. XX wieku badania widm absorpcyjnych znacząco przyczyniły się do rozwoju mechaniki kwantowej i poznania struktury elektronowej atomów. Rozwój techniki rejestracji widm absorpcyjnych nastąpił jednak dopiero w roku 1960, do czego znacząco przyczynił się Robert Van Nordstrand. Zmodyfikował on komercyjnie dostępny dyfraktometr i uzyskał aparaturę, która pozwalała na pomiar widma absorpcji. Jako pierwszy dokonał pomiaru widma wiązki padającej oraz wiązki przechodzącej przez próbkę i obliczył współczynnik absorpcji. Powstała w ten sposób prezentacja graficzna widma stosowana do dzisiaj. Do rejestracji widm absorpcyjnych wykorzystywane są zjawiska towarzyszące oddziaływaniu promieniowania z materią. Wyróżniamy trzy główne metody detekcji widma XAS: (i) transmisyjna; (ii) fluorescencyjna oraz (iii) pomiaru prądu.
- ✓ Proces absorpcji fotonu X jest przejściem kwantowym pomiędzy dwoma stanami atomu, początkowym z fotonem X oraz elektronem na poziomie wewnętrznym atomu, a stanem końcowym z dziurą na poziomie atomowym i fotoelektronem. Opis tego procesu jest złożony. Rozwój opisu teoretycznego, niezbędny do praktycznego wykorzystania widm absorpcyjnych, został dokonany przez Sayersa, Sterna i Lytle'a na początku lat 70. XX wieku.
- ✓ Dzięki olbrzymiemu postępowi technologicznemu w rozwoju źródeł promieniowania, optyki rentgenowskiej, metod detekcji i opisu teoretycznego wraz z oprogramowaniem, analiza subtelnej struktury w pobliżu progu krawędzi absorpcji dostarcza dzisiaj unikalnych informacji o badanym materiale. Na jej podstawie można określić skład chemiczny materiału, rodzaj wiązania chemicznego, określić liczbę, rodzaj i odległość sąsiednich atomów w zakresie do 0,5 nm od absorbującego atomu,

w związkach bezpostaciowych i krystalicznych. Używając do badań promieniowania spolaryzowanego liniowo, można badać anizotropię rozkładu gęstości stanów elektronowych lub lokalnego otoczenia atomowego. Natomiast za pomocą promieniowania spolaryzowanego kołowo można uzyskać informacje o strukturze magnetycznej materiału. Ta unikatowa technika służy do badania lokalnej, atomowej oraz elektronowej struktury wokół praktycznie wszystkich pierwiastków układu okresowego (z wyjątkiem najlżejszych czyli H, He, Li). Badania absorpcyjne dostarczają informacji o rozkładzie energetycznym gęstości wolnych stanów elektronowych.

- ✓ W przypadku, gdy materiał jest mieszaniną znanych i istniejących związków można z widma absorpcyjnego określić rodzaj i ilość związków w jakich występuje analizowany pierwiastek. Podstawą metody jest założenie, że widmo materiału wielofazowego jest ważoną sumą widm pochodzących od poszczególnych faz, gdzie wagą są udziały procentowe faz wchodzących w skład materiału.
- ✓ Głównymi zaletami tej techniki są: (i) selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka; (ii) wysoka czułość na obecność badanego pierwiastka (od 10 do 100 cząsteczek na mol); (iii) krótki czas rejestrowania eksperymentalnego widma (od milisekund do kilkudziesięciu minut); (iv) niewielka objętość materiału potrzebna do przeprowadzenia badań (około 30 mg/cm²).
- ✓ Obecnie dużo więcej uwagi poświęca się badaniom materiałowym z wykorzystaniem rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej niż badaniom zjawisk fizycznych jej towarzyszących. Zastosowania tej unikatowej techniki są coraz szersze. Jest ona wykorzystywana w wielu gałęziach nauki, kultury i techniki. Ze względu na swoją uniwersalność znalazła również zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu.

Dalsze lektury

- „X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors” eds. C.S. Schnohr and M.C. Ridgway (Springer Series in Optical Science 190, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015).
- „Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Application” eds. S. Mobilio, F. Boscherini, C. Meneghini (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015).

Bibliografia

- [1] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, WNT, Warszawa 1998, s. 23.
- [2] A. Szumera (red.), *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, WNT, Warszawa 1994).

- [3] S. Kolanowski, „Fizyka w Szkole” 6 (1956) 321.
- [4] R. de L. Kronig, „Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren” *Z. Physik* 70 (1931) 317.
- [5] D.E. Sayers, E.A. Stern and F.W. Lytle, „New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure” *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 1204.
- [6] D.E. Sayers, F.W. Lytle, E.A. Stern, „Point scattering theory of X-ray K absorption fine structure”, s. 248, w *Advances in X-ray Analysis* 13, ed. B.L. Henke, J.B. Newkirk, G.B. Mallet, (Plenum, London, 1970).
- [7] R.W. Johnston, D.H. Tombouliau, „Absorption spectrum of beryllium in the neighborhood of the K edge” *Physical Review* 94 (1954) 1585.
- [8] Y. Cauchois, C. Bonnelle, G. Missoni, „Premiers spectres X du rayonnement d’orbite du synchrotron de Frascati” *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences de Paris* 257 (1963) 409.
- [9] A. Mottana, A. Marcelli, „Fifty years since the first European synchrotron radiation-derived XAFS spectrum (Frascati, 1963), *Journal of Synchrotron Radiation* 20 (2013) 811.
- [10] D.C. Koingsberger, R. Prins (ed.), *X-ray Absorption: principles, application, techniques* (John Wiley, New York 1988).
- [11] J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein et al., „Fluorescence detection of exafs: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films” *Solid State Commun.* 23 (1977) 679.
- [12] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer Series in Surface Sciences 25, Springer, Berlin, Heidelberg 1992).
- [13] J. Stöhr, E.B. Kollin, D.A. Fischer et al., „Surface Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Low-Z Adsorbates Studied with Fluorescence Detection” *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1468.
- [14] J.B. Hastings, in *EXAFS Spectroscopy: techniques and applications* ed. by B.K. Teo, D.C. Joy (Plenum Press, New York, London, 1981) s. 171.
- [15] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke et al., „Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure” *Phys. Rev. B* 46 (6) (1992) 3283.
- [16] J. Goulon, C. Goulon-Ginnet, R. Cortes et al., „On experimental attenuation factors of the amplitude of the EXAFS oscillations in absorption, reflectivity and luminescence measurements” *J. Phys. (France)* 43 (1982) 539.
- [17] T. Guo, M.L. den Boer, „Extended x-ray-absorption fine structure: Direct comparison of absorption and electron yield” *Phys. Rev. B* 31 (1985) 6233.
- [18] P.H. Citrin, P. Eisenberger, R.C. Hewitt, „Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Surface Atoms on Single-Crystal Substrates: Iodine Adsorbed on Ag(111)” *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 309.
- [19] P.H. Citrin, P. Eisenberger, R.C. Hewitt, „Adsorption Sites and Bond Lengths of Iodine on Cu{111} and Cu{100} from Surface Extended X-Ray-Absorption Fine Structure” *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1948.
- [20] G. Martens, P. Rabe, G. Tolkiehn, A. Werner, „EXAFS in photoelectron yield spectra at K edges of Cu, Ni, and Ge” *Phys. Status Solidi A* 55 (1979) 105.
- [21] D.P. Woodruff, „Fine structure in ionisation cross sections and applications to surface science” *Rep. Prog. Phys.* 49 (1986) 638.

- [22] <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/xafsmass.html>
- [23] P. Konstantynov, *Określenie zmian lokalnej struktury w warstwach Ga_{1-x}Mn_xAs wokół atomów Mn zachodzących przy wygrzewaniu termicznym w zakresie 250–450°C*, praca doktorska, Instytut Fizyki PAN, Warszawa 2019.
- [24] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation* (Oxford University Press, New York Oxford 1988).
- [25] H. Winick, S. Doniach, *Synchrotron Radiation Research* (Plenum Press, New York 1980).
- [26] S. Pascarelli, O. Mathon, M. Muñoz et al., „Energy-dispersive absorption spectroscopy for hard-X-ray micro-XAS application”, *J. Synchrotron Rad.* 13 (2006) 351.
- [27] R. de L. Kronig, „Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. II” 75 (1932) 191; „Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III” 75 (1932) 468.
- [28] J.E. Penner-Hahn, „X-ray Absorption Spectroscopy” w *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, Ed. J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Elsevier Science, 2003).
- [29] I.B. Borovskii, R.V. Vedrinskii, V.L. Kraizman et al., „EXAFS spectroscopy: a new method for structural investigation” *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 29 (1986) 539.
- [30] C. Hennig, C. Le Naour, C. Den Auwer, „Double photoexcitation involving 2p and 4f electrons in L₃-edge x-ray absorption spectra of protactinium” *Physical Review B* 77 (2008) 235102.
- [31] C. Hennig, S. Skanthakumar, L. Soderholm, „Double photoexcitation of 2p and 4f electrons in curium” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 180 (2010) 17.
- [32] P. Lagarde, H. Dexpert, „EXAFS in catalysis” *Adv. Phys.*, 33 (1984) 567.
- [33] B. Lengeler, P. Eisenberger, „Extended x-ray absorption fine structure analysis of interatomic distances, coordination numbers, and mean relative displacements in disordered alloys” *Phys. Rev. B* 21 (1980) 4507.
- [34] M. Newville, „IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting” *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001) 322.
- [35] <http://feff.phys.washington.edu/>
- [36] J.J. Rehr and R.C. Albers, „Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure” *Phys. Rev. B* 41 (1990) 8139.
- [37] S.J. Gurman, N. Binsted and I. Ross, „A rapid, exact curved-wave theory for EXAFS calculations” *J. Phys. C* 17 (1984) 143.
- [38] P.A. Lee and J.B. Pendry, „Theory of the extended x-ray absorption fine structure” *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2795.
- [39] S.J. Gurman, „The small-atom approximation in EXAFS and surface EXAFS” *J. Phys. C* 21 (1988) 3699.
- [40] <http://www.esrf.eu/computing/scientific/EXCURVE/e933.htm>
- [41] A. Kuzmin, J. Chaboy, „EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale” *IUCr* 1 (2014) 571.
- [42] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, Z. Liliental-Weber et al., „Anisotropy of the nitrogen conduction states in the group III nitrides studied by polarized x-ray absorption” *Appl. Phys. Letter* 70 (1997) 2711.

- [43] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca et al., „Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experiment and theory” *Phys. Rev. B* 61 (2000) 16 623.
- [44] I.N. Demchenko, M. Chernyshova, E. Piskorska-Hommel et al., „An XANES and XES investigation of the electronic structure of indium rich $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films” *J. Alloy and Comp.* 509 (2011) 9528.
- [45] A. Wolska, *Badanie struktury elektronowej kryształów półprzewodnikowych z układu Cu-In-Se metodą absorpcji promieniowania rentgenowskiego*, praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2001.
- [46] M. Croft, D. Sills, M. Greenblatt et al., „Systematic Mn d-configuration change in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system: A Mn K-edge XAS study” *Phys. Rev. B* 55 (1997) 8726.
- [47] P. Chaurand, J. Rose, V. Briois et. al., „New Methodological Approach for the Vanadium K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Interpretation: Application to the Speciation of Vanadium in Oxide Phases from Steel Slag” *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 5101.
- [48] R. Bacewicz, M. Wasiucionek, A. Twarog et al., „A XANES study of the valence state of vanadium in lithium vanadate phosphate glasses” *J. Mat. Sci.* 40 (2005) 4267.
- [49] J. Purans, A. Balzarotti, N. Motta, A. Menushenkov, „EXAFS and XANES studies of local order in oxide glasses: manganese impurity defects and vanadium low symmetry complexes” *J. Non-Cryst. Sol.* 94 (1987) 336.
- [50] W. Paszkowicz, A. Wolska, M.T. Klepka et al., „Combined x-ray diffraction and absorption study of crystalline vanadium-doped lithium disilicate” *Acta Phys. Pol. A* 117 (2010) 315.
- [51] Scott Calvin, *XAFS for Everyone* (CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013).
- [52] G. Falkenberg, T. Tschentscher, E. Welter, St. Mangold, *Research at Hasylab*, Hamburg Synchrotron Radiation Laboratory, 2001, s. 72.
- [53] E. Welter, *Research at Hasylab*, Hamburg Synchrotron Radiation Laboratory 2001, s. 61.
- [54] E. Piskorska, *Identyfikacja faz wiążących w kompozytach za pomocą rentgenowskich metod spektroskopowych*, praca doktorska, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 2004.
- [55] B. Ravel and M. Newville, „ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT” *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537.
- [56] K.V. Klementiev, „XANES dactyloscope for Windows”. <https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/xanda.html>
- [57] K.V. Klementiev, „Extraction of the fine structure from x-ray absorption spectra” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 209.
- [58] M.T. Klepka, *Wyznaczanie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi*, praca doktorska, Instytut Fizyki PAN, Warszawa, 2008.
- [59] M.T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, A. Wolska, M. Jablonski, „Identification of minority compounds in natural ilmenites by X-ray Absorption Spectroscopy” *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 182 (2010) 85.
- [60] SPRKKR (<https://www.ebert.cup.uni-muenchen.de/index.php/de/software/13-sprkkrr>).
- [61] P. Blaha, K. Schwarz, P.I. Sorantin, S.B. Trickey, „Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems” *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399; WIEN2k (<http://www.wien2k.at/>).

- [62] LMTO (<https://www2.fkf.mpg.de/andersen/>).
- [63] J. Mustre de Leon, J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Alberts, „Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure” *Phys. Rev. B* 44 (1991) 4146.
- [64] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Akundinov et al., „Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra” *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2995.
- [65] A. Akundinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, „Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure” *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565.
- [66] A.C. Sakowski-Cowley, K. Lukaszewicz and H.D. Megaw, „The structure of sodium niobate at room temperature, and the problem of reliability in pseudosymmetric structures” *Acta Cryst. B* 25 (1969) 851.
- [67] A. Wolska, A. Molak, K. Lawniczak-Jablonska et al., „XANES Mn K edge in NaNbO₃ based ceramics doped with Mn and Bi ions” *Phys. Scripta* T115 (2005) 989.
- [68] I.N. Demchenko, J.D. Denlinger, M. Chernyshova et al., „Full multiple scattering analysis of XANES at the Cd L₃ and O K edges in CdO films combined with a soft-x-ray emission investigation” *Phys. Rev. B* 82 (2010) 075107.
- [69] P. Zajdel, A. Kisiel, A. Szytuła et al., „Studies of valence of selected rare earth silicides determined using Si K and Pd/Rh L_{2,3} and LAPW numerical studies” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 364 (2015) 76.
- [70] D.T. Cromer, D. Liberman, „Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factor for X-rays”, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1891.
- [71] G.I. Miletic, Z. Blazina, „Magnetic properties of NdCo₅ and HoCo₅ from the electronic structure calculation” *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 3888.
- [72] T. Ishii, *Principles of the Theory of EXAS* (Shokabo, Tokyo, 1994).
- [73] B.K. Teo, D.C. Joy (ed.), *EXAFS Spectroscopy: techniques and applications* (Plenum Press, New York, London, 1981).
- [74] B.K. Teo (ed.), *EXAFS spectroscopy: basic principles and data analysis* (Springer-Verlag, New York, 1986).
- [75] A. Pinto, A.R. Pennisi, G. Faraci et al., „Evidence for truncated octahedral structure in supported gold clusters” *Phys. Rev. B* 51 (1995) 5315.
- [76] E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, „Extended-x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters” *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4836.
- [77] <https://bruceravel.github.io/demeter/>
- [78] B. Ravel, „ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist” *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001) 314.
- [79] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1 (John Wiley & Sons, New York, London, 1963); Vol. 2 (John Wiley & Sons, New York, London, 1964).
- [80] <https://www.fiz-karlsruhe.de/en/produkte-und-dienstleistungen/inorganic-crystal-structure-database-icsd>
- [81] J.P. Desclaux, „A multiconfiguration relativistic DIRAC-FOCK program” *Comp. Phys. Comm.* 9 (1975) 31.
- [82] A.L. Ankudinov, S.I. Zabinsky and J.J. Rehr, „Single configuration Dirac-Fock atom code” *Comp. Phys. Comm.* 98 (1996) 359.
- [83] T.L. Loucks, *Augmentem Plane Wave Method* (Benjamin, New York) 1967.

- [84] L.F. Mattheiss, „Energy Bands for Solid Argon” *Phys. Rev.* 133 (1964) A1399.
- [85] L.F. Mattheiss, „Energy Bands for the Iron Transition Series” *Phys. Rev.* 134 (1964) A970.
- [86] J.J. Quinn, „Range of Excited Electrons in Metals” *Phys. Rev.* 126 (1962) 1453.
- [87] J.J. Rehr, R.C. Albers, „Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure” *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621.
- [88] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby et al., „Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment” *Phys. Rev. B* 47 (1993) 14126.
- [89] J.J. Moré, *The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory* Numerical Analysis, ed. G.A. Watson, Lecture Notes in Mathematics 630, (Springer Verlag, 1977) s. 105.
- [90] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel et al., „Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards” *Physica B*, 208–209 (1995) 154.
- [91] A. Wolska, R. Sobierajski, D. Klinger et al., „Polarized XAFS study on the ultrathin Pt/Co/Pt trilayers modified with short light pulses” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 411 (2017) 112.
- [92] H.W. Knott, M.H. Mueller, L. Heaton, „The crystal structure of $Mn_{15}Si_{26}$ ” *Acta Cryst.* 23 (1967) 549.
- [93] A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, M. Klepka et al., „Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn^{+} studied using x-ray absorption spectroscopy techniques” *Phys. Rev. B* 75 (2007) 113201.
- [94] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska et al., „The source of room temperature ferromagnetism in granular layers with cubic (Mn,Ga)As clusters” *Phys. Stat. Sol. RRL* 5 (2011) 62.
- [95] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska et al., „Structural and magnetic properties of GaAs:(Mn,Ga)As granular layers” *Phys. Stat. Sol. B* 248 (2011) 1609.
- [96] K. Lawniczak-Jablonska, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski et al., „Structural and magnetic properties of nanoclusters in GaMnAs granular layers” *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1530.
- [97] B. Ravel, „Path degeneracy and EXAFS analysis of disordered materials” *Journal of Synchrotron Radiation* 21 (2014) 1269.
- [98] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska et al., „The ratio of interstitial to substitutional site occupation by Mn atoms in GaAs estimated by EXAFS” *Rad. Phys. Chem.* 78 (2009) S80.
- [99] A. Wolska, M.T. Klepka, B.S. Witkowski et al., „X-ray absorption fine structure investigation of the low temperature grown ZnCoO films” *Acta Phys. Pol. A* 121 (2012) 883.
- [100] A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, M.T. Klepka et al., „Study of the local environment of Mn ions implanted in GaSb” *Acta Phys. Pol. A* 117 (2010) 286.
- [101] M.T. Klepka, N. Nedelko, J.M. Greneche et al., „Local atomic structure and magnetic ordering of iron in Fe–chitosan complexes” *Biomacromolecules* 9 (2008) 1586.
- [102] M.T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, A. Wolska et al., „Iron location in O-carboxymethyl chitosans determined by X-ray Absorption Spectroscopy” *Chem. Phys. Lett.* 501 (2011) 523.
- [103] M.T. Klepka, A. Drzewiecka, A. Wolska, W. Ferenc, „XAS studies on Cu(II) complexes with derivatives of phenoxyacetic and benzoic acids” *Chem. Phys. Lett.* 553 (2012) 59.

- [104] A. Wolska, M.T. Klepka, W. Ferenc, A. Drzewiecka, „XAFS studies of Cu(II) and Co(II) complexes with derivatives of cinnamic acid” *X-ray spectrometry* 44 (2015) 323.
- [105] A. Drzewiecka, W. Ferenc, A. Wolska et al., „The Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid – Synthesis and structural studies” *Chem. Phys. Lett.* 667 (2017) 192.
- [106] A. Drzewiecka–Antonik, W. Ferenc, A. Wolska et al., „Structural characterization and cytotoxic evaluation of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes with herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid” *Polyhedron* 165 (2019) 86.
- [107] M.T. Klepka, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska et al., „Synthesis, structural studies and biological activity of new Cu(II) complexes with acetyl derivatives of 7-hydroxy-4-methylcoumarin” *Journal of Inorganic Biochemistry* 145 (2015) 94.
- [108] M.T. Klepka, A. Drzewiecka-Antonik, A. Wolska et al., „Structural studies of Cu(II) complexes with coumarin acid derivatives obtained using direct and electrochemical synthesis” *Chem. Phys. Lett.* 691 (2018) 190.
- [109] M.S. Walczak, K. Lawniczak-Jablonska, A. Sienkiewicz et al., „Local environment of iron in malarial pigment and its substitute β -hematin” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 238 (2005) 32.
- [110] M.S. Walczak, K. Lawniczak-Jablonska, A. Sienkiewicz et al., „XAFS studies of the synthetic substitutes of hemozoin” *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1908.
- [111] M.S. Walczak, K. Lawniczak-Jablonska, A. Wolska et al., „Understanding chloroquine action at the molecular level in antimalarial therapy: X-Ray absorption studies in dimethyl sulfoxide solution” *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 1145.
- [112] M.S. Walczak, K. Lawniczak-Jablonska, A. Wolska et al., „Toward understanding the chloroquine action at the molecular level in antimalarial therapy – X-Ray absorption studies in acetic acid solution” *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 4419.
- [113] S.H. Baker, A.M. Asaduzzaman, M. Roy et al., „Atomic structure and magnetic moments in cluster-assembled nanocomposite Fe/Cu films” *Phys. Rev. B* 78 (2008) 014422.

Rozdział 6

Magnetometria selektywna pod względem pierwiastków składowych – XMCD i XLMD

IWONA A. KOWALIK-ARVANITI

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Słowa kluczowe: rentgenowska spektroskopia absorpcyjna XAS, rentgenowski kołowy dichroizm magnetyczny XMCD, rentgenowski liniowy dichroizm magnetyczny XLMD, fotoemisyjna mikroskopia elektronowa PEEM

Streszczenie: W niniejszym rozdziale omówione zostaną podstawy rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*) pod kątem zastosowań do charakteryzacji własności magnetycznych funkcjonalnych materiałów niskowymiarowych. Po krótkim wstępie na temat początków i historii techniki przedstawione zostaną podstawowe wiadomości z punktu widzenia teoretycznego oraz eksperymentalnego, dotyczące zarówno pomiarów, jak i analizy uzyskanych widm. Dyskusja techniki oparta została na przykładowych układach metalicznych i półprzewodnikowych z wykorzystaniem rentgenowskiego kołowego dichroizmu magnetycznego XMCD (ang. *X-ray Magnetic Circular Dichroism*), a także rentgenowskiego liniowego dichroizmu magnetycznego XLMD (ang. *X-ray Linear Magnetic Dichroism*). Dla szerszego zilustrowania zastosowań spektroskopii XMCD w obszarze nanostruktur omówiono wykorzystanie tej techniki w połączeniu z fotoemisyjną mikroskopią elektronową XMCD-PEEM (ang. *PhotoEmission Electron Microscopy*).

6.1. Wstęp

Spektroskopia XMCD, stanowiąca główny temat niniejszego rozdziału, charakteryzuje się unikalnymi cechami, istotnymi w szczególności w przypadku badań układów niskowymiarowych oraz rozcieńczonych materiałów magnetycznych. Selektywność pomiaru względem pierwiastka składowego, wysoka czułość pomiarowa oraz możliwość uzyskania informacji wektorowej w badaniach magnetycznych, pozwalają na niezależne wyznaczenie wartości i kierunku atomo-

wego momentu magnetycznego, zarówno spinowego, jak i orbitalnego, dla każdego pierwiastka składowego materiału, nawet bardzo rozcieńczonego lub w formie nanostrukturalnej. Technika opiera się na spinowo selektywnym wzbudzeniu fotonowym poziomów rdzeniowych sprzężonych spin-orbitalnie, przy użyciu kołowo spolaryzowanego promieniowania rentgenowskiego. Układ pomiarowy dla technik XMCD i XLMD, przeznaczony do badań w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego, zostanie omówiony na przykładzie linii I1011 z laboratorium synchrotronowego MAX IV (Lund, Szwecja).

Dzięki wyjątkowym właściwościom promieniowania emitowanego przez synchrotrony trzeciej generacji (wysokie natężenie i jasność, a także szeroki zakres spektralny oraz możliwość polaryzacji światła), duży postęp nastąpił również w rozwoju technik spektro-mikroskopowych, które wiążą większość najważniejszych technik spektroskopowych z rozdzielczością przestrzenną. Technika mikroskopowa, szeroko stosowaną w badaniach powierzchni, cienkich warstw oraz nanostruktur, jest fotoemisyjna mikroskopia elektronowa w zakresie rentgenowskiego promieniowania elektromagnetycznego X-PEEM (ang. *X-ray Photo-Emission Electron Microscopy*). Ogromną zaletą tej techniki jest jej selektywność pod kątem danego pierwiastka składowego materiału, która w połączeniu z rozdzielczością przestrzenną umożliwia obrazowanie rozkładu danego pierwiastka w materiale. W niniejszym rozdziale zostanie przedstawione zastosowanie mikroskopii z kontrastem magnetycznym (XMCD-PEEM). Za przykład posłużą wyniki uzyskane na linii „Nanospectroscopy” w laboratorium synchrotronowym Elettra (Triest, Włochy). Część materiału omówionego w niniejszym rozdziale opublikowana została w pracy przeglądowej [1].

6.2. Zarys historyczny rozwoju techniki XMCD

Choć technika rentgenowskiego kołowego dichroizmu magnetycznego XMCD jest stosunkowo młodą metodą, to jednak zjawiska magnetoptyczne charakterystyczne dla oddziaływań pomiędzy światłem a polem magnetycznym, zgłębiane były już w XIX wieku, kiedy to dokonano wielu kluczowych odkryć umożliwiających rozwój nowych technik pomiarowych oraz badań niepoznanych dotąd właściwości materii. Zanim ten postęp nastąpił, natura intrygującego zjawiska, jakim jest światło, krok po kroku poznawana była przez wieki empirycznego rozwoju. Już około roku 1000 wikingowie odkryli dichroiczne własności niektórych naturalnie występujących kryształów. To zjawisko wykorzystywali do nawigacji na morzu przy całkowicie zachmurzonym niebie. Jednakże zarys historyczny rozwoju techniki XMCD zaczniemy od 1811 r, kiedy to francuski fizyk François Arago ponownie odkrył zjawisko polaryzacji światła i aktywności optycznej kryształów, w tym przypadku kwarcu [2]. François Arago oraz Jean-Baptiste Biot, badając zjawisko polaryzacji światła oraz jego oddziaływanie

z materia, odkryli zjawisko skręcenia płaszczyzny polaryzacji liniowo spolaryzowanego światła po przejściu przez płytkę kryształu kwarcu prostopadle do jego osi optycznej. W 1821 r. Augustin Fresnel jako pierwszy przewidział istnienie kołowej i eliptycznej polaryzacji światła. Później, we wzorach dla fal elektromagnetycznych wyjaśnił, jak poprzez całkowite odbicie wewnętrzne ze światła spolaryzowanego liniowo można wygenerować światło w stanie polaryzacji kołowej lub eliptycznej. Wszystkie te osoby przyczyniły się do odkrycia zjawiska dichroizmu kołowego CD (ang. *Circular Dichroism*) określonego jako różnica absorpcji składowej światła spolaryzowanego kołowo prawo- i lewoskrętnie przez dany czynny optycznie (chiralny) materiał.

Według materiałów historycznych, dziedzinę magnetoptyki zapoczątkował Michael Faraday, który w 1845 r. odkrył efekt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła propagującego się w ośrodku umieszczonym w zewnętrznym polu magnetycznym [3], znany dziś jako zjawisko Faradaya. Przyłożenie takiego pola do ośrodka, przez który propagowane jest liniowo spolaryzowane światło, będące superpozycją polaryzacji kołowej prawo- i lewoskrętnej (σ^+ i σ^-), znosi degenerację kołową polaryzacji światła. W zależności od optycznej anizotropii materiału, można obserwować skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła na wyjściu z ośrodka. Inny efekt, zwany magnetoptycznym efektem Kerra (MOKE), został odkryty przez szkockiego fizyka Johna Kerra w 1877 r. i polega na zmianie stanu polaryzacji światła odbitego od ferromagnetycznej powierzchni. Ostatecznie, w roku 1896, francuski fizyk Aimé Cotton, badając oddziaływanie fal elektromagnetycznych z optycznie czynnymi cząsteczkami, zaobserwował różnicę absorpcji prawo- i lewoskrętnie spolaryzowanego światła. Jednakże substancje nieczynne optycznie (achiralne) również mogą wykazywać zjawisko dichroizmu kąтового, pod warunkiem przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego, które znosi degenerację stanów elektronowych. Zjawisko to jest nazywane magnetycznym dichroizmem kołowym – MCD (ang. *Magnetic Circular Dichroism*). Zjawisko dichroizmu w przejściach optycznych pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, którymi rządzą kwantowe reguły wyboru, dziś nazywane efektem Zeemana od nazwiska jego holenderskiego odkrywcy, znane jest od 1896 r. Wynika ono ze skwantowania momentów magnetycznych elektronów w zewnętrznym polu magnetycznym.

W tym samym czasie, w roku 1895, niemiecki fizyk Wilhelm Roentgen, badając zjawisko promieni katodowych, zaobserwował niewidzialne wysokoenergetyczne promieniowanie z zakresu od ultrafioletu do promieni gamma. Odkrycie to zainicjowało badania nad właściwościami fizycznymi promieniowania rentgenowskiego oraz jego oddziaływaniem z materia. Pomimo że odkrycie promieniowania rentgenowskiego nastąpiło już po udokumentowaniu efektów magnetoptycznych, minęło kilka dekad, zanim rozpoczęto eksperymenty magnetoptyczne z jego wykorzystaniem.

Pierwsze przewidywania teoretyczne silnego efektu magnetycznego dichroizmu kołowego zostały dokonane w roku 1975 przez E.A. Sterna oraz jego współpracowników. Dotyczyły one krawędzi $M_{2,3}$ ferromagnetycznego niklu w absorpcji rentgenowskiej, w konfiguracji typu Faradaya [4, 5]. Obliczenia wykonane zostały z wykorzystaniem przybliżenia opartego na modelu przejść optycznych ze stanu rdzeniowego o określonej symetrii do stanów pasma przewodnictwa o symetrii odpowiadającej dozwolonym przejściom optycznym dla pojedynczej cząsteczki. Jak stwierdzili autorzy, widma absorpcyjne otrzymane przy zastosowaniu kołowo spolaryzowanego światła zawierają informacje o strukturze elektronowej, rozszczepieniu spin-orbita stanów rdzeniowych $3p$, polaryzacji spinowej stanów d pasma przewodnictwa oraz informację o rozkładzie gęstości stanów pasma d powyżej poziomu Fermiego [5]. W roku 1985 B.T. Thole wraz ze współpracownikami, na podstawie obliczeń opartych na modelu multipletów atomowych i stosując elektryczno-dipolowe reguły przejść, przewidział istnienie silnego rentgenowskiego magnetycznego dichroizmu liniowego XLMD na krawędziach $M_{4,5}$ ziem rzadkich [6]. Autorzy zaobserwowali, że kształt widma absorpcyjnego na krawędzi M sprzężonych magnetycznie jonów ziem rzadkich zależy od względnej orientacji kierunku namagnesowania próbki względem wektora pola elektrycznego promieni rentgenowskich. Natężenie efektu XLMD jest proporcjonalne do kwadratu magnetyzacji i pozwala ono wyznaczyć lokalny moment magnetyczny antyferromagnetyków, ferrimagnetyków oraz ferromagnetyków. W 1986 r. przewidywania efektu XMLD zostały potwierdzone eksperymentalnie w pracy G. van der Laan i współpracowników, którzy badając TbIG w laboratorium synchrotronowym ACO w Orsay (Francja), zaobserwowali silny magnetyczny dichroizm liniowy na krawędzi $M_{4,5}$ terbu [7]. W 1987 r. eksperymentalnie potwierdzone zostało także istnienie magnetycznego dichroizmu kołowego, który po raz pierwszy zarejestrowany został na krawędzi K żelaza dla folii Fe [8, 9]. Wyniki te otrzymane zostały przez G. Schütz i współpracowników, którzy skorzystali z eliptycznie spolaryzowanego twardego promieniowania rentgenowskiego synchrotronu DORIS w DESY w Hamburgu (Niemcy). Był to pierwszy zakończony sukcesem eksperyment z użyciem kołowo spolaryzowanego światła, mimo że krawędzie K charakteryzują się znacznie słabszym sygnałem XMCD niż ten obserwowany dla krawędzi L . Istnienie magnetycznego dichroizmu kołowego w zakresie rentgenowskim wkrótce potwierdzone zostało także w pierwszych pomyślnie przeprowadzonych spinowo-zależnych badaniach struktury subtelnej w obszarze bliskim progu absorpcji promieniowania rentgenowskiego w szerszym zakresie energetycznym MEXAFS (ang. *Magnetic EXAFS*), gdzie autorzy zaobserwowali sygnał XMCD na krawędzi L gadolinu w metalicznej próbce Gd oraz ferromagnetycznym $Gd_3Fe_5O_{12}$ [10].

Ważnym momentem w historii rozwoju techniki XMCD było rozszerzenie jej zastosowań o zakres miękkiego promieniowania rentgenowskiego. W roku

1990 C.T. Chen ze współpracownikami opublikował wyniki otrzymane w laboratorium synchrotronowym NSLS w Brookhaven (USA), gdzie grupa ta zaobserwowała bardzo silny sygnał XMCD na krawędzi $L_{3,2}$ ferromagnetycznego niklu [11]. Jak podsumowali w swojej pracy autorzy, otrzymane wyniki odzwierciedlają szczegóły struktury elektronowej i magnetycznej badanych materiałów. Obserwacja silnego sygnału XMCD na krawędzi L niklu, około dwa rzędy wielkości silniejszego niż dla krawędzi K metali przejściowych, stanowiła motywację do dalszych badań z użyciem kołowo spolaryzowanego miękkiego promieniowania rentgenowskiego materiałów zawierających uporządkowane magnetycznie ferromagnetyki $3d$ i ziemie rzadkie $4f$ [11].

Układy pomiarowe przeznaczone do badań absorpcji rentgenowskiej, które zapewniają duże natężenie strumienia fotonów promieniowania spolaryzowanego kołowo, pojawiły się w latach 90. XX wieku. Na początku XXI wieku dostęp do nich stał się łatwiejszy w wyniku wzrostu liczby laboratoriów synchrotronowych na świecie, w których technika XMCD znajduje szerokie zastosowanie. Podstawowe narzędzie służące do analizy ilościowej i interpretacji danych eksperymentalnych XMCD opracowali w 1993 r. B.T. Thole i P. Carra, którzy stosując przybliżenie pojedynczego jonu, wyznaczyli magnetoptyczne reguły sum, wiążące całość po powierzchni sygnału XMCD z wartością momentu magnetycznego wzbudzonego fotonowo atomu [12, 13]. Zastosowanie tych reguł dla widm XMCD umożliwia wyznaczenie spinowego [13] i orbitalnego [12] momentu magnetycznego przypadającego na jeden atom metali przejściowych lub ziem rzadkich. Bezpośrednie odseparowanie spinowego i orbitalnego momentu magnetycznego badanych materiałów do dziś pozostaje unikalną zaletą techniki XMCD. Momenty magnetyczne można wyznaczyć bezpośrednio na podstawie parametrów otrzymanych z całkowania powierzchni sygnału XMCD. Reguła sum dotycząca orbitalnego momentu magnetycznego mówi, że całość sygnału dichroicznego spin-orbitalnie rozszczepionej krawędzi absorpcji ferromagnetyków $3d$, jest bezpośrednio proporcjonalna do orbitalnej części sygnału magnetycznego stanów podstawowych atomu. Reguły sum bardziej szczegółowo zostaną omówione w podrozdziale 6.5.3.

Akronim MCD był używany dla kilku technik, takich jak MOKE (ang. *Magneto Optical Kerr Effect*), XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*) i XPS (ang. *X-ray Photoemission Spectroscopy*). Ostatecznie, zważywszy na dużą liczbę publikacji w tej dziedzinie z wykorzystaniem XAS, został on zarezerwowany tylko dla spektroskopii absorpcyjnej.

W Polsce do niedawna nie było laboratorium promieniowania synchrotronowego umożliwiającego wykonanie pomiarów XMCD. Sytuacja ta wkrótce się zmieni, ponieważ w laboratorium SOLARIS planowany jest montaż linii pomiarowej przeznaczonej do badań magnetycznych, która została opisana w podrozdziale 6.5.2. Rozdział ten stanowi podsumowanie rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej pod kątem pomiarów dichroizmu magnetycznego. Dyskusję

technik magnetometrii selektywnej pod kątem danego pierwiastka składowego materiału oraz przykładowe wyniki ilustrujące niniejszą tematykę można znaleźć także w publikacji tej samej autorki [1].

6.3. Kluczowe zagadnienia techniki

Spektroskopia XMCD charakteryzuje się unikalnymi cechami, które mogą być wykorzystane w szczególności w przypadku układów niskowymiarowych oraz rozcieńczonych materiałów magnetycznych.

I. Selektywność pomiaru względem pierwiastka składowego. Poprzez wybór odpowiedniej energii fotonów dla przejścia z wybranego poziomu rdzeniowego, pomiar staje się czuły na moment magnetyczny danego wzbudzonego fotonowo rdzenia jonowego.

II. Wysoka czułość. Silne oddziaływanie fotonów promieniowania rentgenowskiego z powłokami elektronowymi atomu czyni tę technikę idealnym narzędziem do badań, na przykład, powierzchni ferromagnetycznych lub matryc ferromagnetycznych nanokropek. W przypadku pomiarów w zewnętrznym polu magnetycznym można badać także układy magnetyczne o słabym namagnesowaniu.

III. Możliwość uzyskania informacji wektorowej. Natężenie dichroicznej różnicy jest proporcjonalne do rzutu kierunku namagnesowania próbki na kierunek propagacji wiązki promieni rentgenowskich, lub równoważnie na kierunek jej wektora falowego.

6.4. Spektroskopia absorpcyjna z kontrastem magnetycznym – krótki opis teoretyczny

6.4.1. Głębokość próbkowania oraz teoretyczne modelowanie widm XMCD i XLMD w trybie TEY

Energia promieniowania rentgenowskiego jest na tyle duża, że nawet w zakresie miękkiego promieniowania głębokość penetracji litego materiału przez fotony zazwyczaj przekracza głębokość ucieczki elektronów wtórnych, λ_e , o co najmniej rząd wielkości w maksimum natężenia krawędzi absorpcji. W pozostałych energiach, poza krawędzią absorpcji, różnica ta zazwyczaj dochodzi do co najmniej dwóch rzędów wielkości [14, 15]. Pomiaru XMCD i XLMD najczęściej wykonywane są w trybie całkowitej wydajności elektronów próbki (TEY). Głębokość ucieczki elektronu ograniczona jest przez jego średnią drogę swobodną, która zależy od jego energii kinetycznej. Ograniczenie głębokości ucieczki

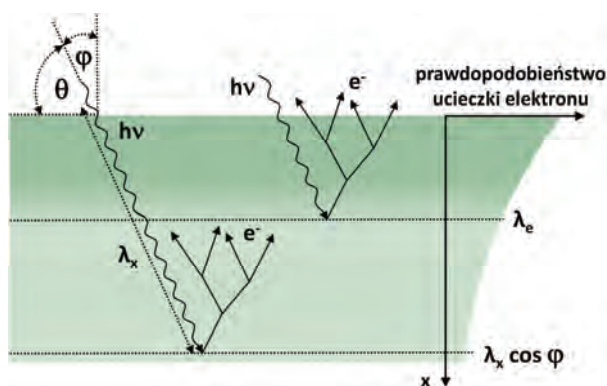
spowodowane jest nieelastycznym rozpraszaniem elektronów prowadzącym do powstawania kaskad niskoenergetycznych elektronów, między innymi w wyniku procesu Augera (rys. 6.1). W niskich energiach kinetycznych (rzędu kilku eV) średnia droga swobodna elektronów jest duża i w zasadzie elektrony powinny opuścić próbkę, jednak niska energia kinetyczna uniemożliwia pokonanie bariery pracy wyjścia. W efekcie głębokość ucieczki elektronów jest mała i, na przykład dla krawędzi L metali przejściowych (Fe, Co, Ni), wynosi ona około 17 \AA . Z powodu ograniczenia głębokości ucieczki elektronów wtórnych, w przypadku pomiarów wykonywanych w trybie całkowitej wydajności elektronów, mierzony jest sygnał pochodzący z obszaru przypowierzchniowego. Dyskusję problemu głębokości próbkowania w pomiarach XMCD wykonywanych w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego dla krawędzi $3d$ metali przejściowych w cienkich warstwach, znaleźć można w wielu publikacjach [14, 16, 17].

Energetyczną zależność fotoprądu elektronowego $Y(E)$, gdy fala elektromagnetyczna pada prostopadłe do powierzchni, wyraża się równaniem:

$$Y(E) = \int_0^\infty I(x, E) \mu(E) e^{-\frac{x}{\lambda_e}} dx \quad (6.1)$$

gdzie x oznacza głębokość na jakiej zachodzi proces absorpcji, $\mu(E) = -\frac{1}{\lambda_x}$ jest współczynnikiem absorpcji, a λ_e oznacza głębokość ucieczki elektronu. Natężenie promieniowania rentgenowskiego $I(x, E)$ dla danej energii fotonów E i na danej głębokości w próbce x wyraża się równaniem:

$$I(x, E) = I_0(E) e^{-x \mu(E)} = I_0(E) e^{-x/\lambda_x} \quad (6.2)$$



Rys. 6.1. Schemat ilustrujący głębokość ucieczki elektronu λ_e w pomiarach XAS w trybie całkowitej wydajności elektronów (TEY). Elektrony emitowane z głębokości x docierają do powierzchni próbki z prawdopodobieństwem e^{-x/λ_e} , gdzie λ_e . Fotony charakteryzuje znacznie większa głębokość penetracji materiału. Pomiar XAS w trybie TEY dostarcza informacji głównie z obszaru powierzchniowego próbki

gdzie $I_0(E)$ jest natężeniem promieniowania padającego. Pomimo że fotony padające penetrują próbkę kilkaset Å w głąb materiału (w przypadku miękkiego promieniowania rentgenowskiego), liczba elektronów, które mogą opuścić próbkę, maleje eksponencjalnie z głębokością x mierzoną względem jej powierzchni (rys. 6.1). Zależność (6.1), po przeprowadzeniu całkowania dla grubego materiału, korzystając z równania (6.2), ulega uproszczeniu do postaci równania (6.3).

6.4.2. Efekt saturacji w trybie TEY

Jak wspomniano w podrozdziale 6.4.2, w większości przypadków głębokość penetracji fotonów λ_x jest znacznie większa od głębokości ucieczki elektronów λ_e . Jednakże bywają sytuacje, kiedy warunek $\lambda_x \gg \lambda_e$ nie jest spełniony i zmierzone natężenie fotoprądu próbki Y jest przytłumione, przez co nie odzwierciedla wartości współczynnika absorpcji μ . Jest to tak zwany efekt saturacji w obszarze maksimum rezonansowego. Mamy wówczas do czynienia z dużymi różnicami μ w funkcji energii fotonów. Przykładem takiej sytuacji może być pomiar warstwy Co na krawędzi absorpcji $L_{3,2}$ pod małymi kątami padania promieniowania wzbudzającego względem powierzchni warstwy θ [14], rysunek 6.3. W celu kompensacji tego efektu dla grubej warstwy materiału należy przeprowadzić procedurę korygującą. Fotoprąd próbki można opisać zależnością:

$$Y(E) = \frac{\mu(E)}{\mu(E) + \frac{1}{\lambda_e} \sin \theta} \quad (6.3)$$

gdzie θ oznacza kąt pomiaru mierzony względem powierzchni próbki. Znormalizowany fotoprąd próbki Y_{norm} skalowany jest do fotoprądu mierzonego Y_{exp} przy użyciu stałych a i b , powiązanych następującą zależnością:

$$Y_{norm} = a + bY_{exp} \quad (6.4)$$

Procedurę korekty przeprowadzamy w kilku krokach. Najpierw, korzystając z równania (6.4), wyprowadzamy dwie zależności: jedną dla obszaru niskoenergetycznego przed krawędzią absorpcji (ang. *pre-edge*), drugą dla obszaru wysokoenergetycznego za krawędzią absorpcji (ang. *post-edge*), odpowiednio:

$$Y_{norm}^{pre} = a + bY_{exp}^{pre} \quad (6.5)$$

oraz:

$$Y_{norm}^{post} = a + bY_{exp}^{post} \quad (6.6)$$

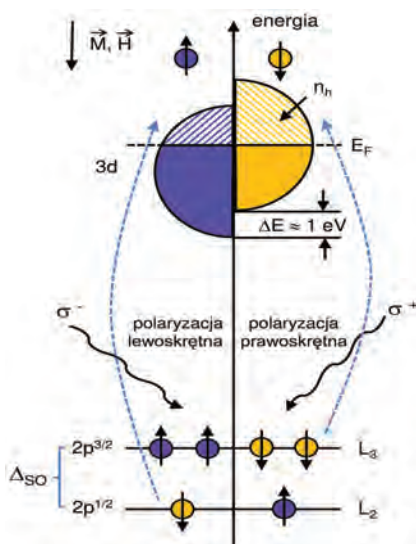
Wartości Y_{norm}^{pre} oraz Y_{norm}^{post} możemy znaleźć w bazie danych, np. na stronie CXRO [18], a wartości Y_{eksp}^{pre} i Y_{eksp}^{post} otrzymujemy na podstawie zmierzonych widm XAS. Korzystając z równania (6.4) oraz wspomnianych czterech wielkości, możemy już obliczyć stałe a i b . Znając wyznaczone dwie stałe, na podstawie równania (6.4) możemy wyznaczyć znormalizowany fotoprąd próbki dla dowolnej energii, na przykład dla krawędzi L_3 , otrzymując $Y_{norm}^{L_3}$. Następnie, stosując równanie (6.3), do którego możemy teraz podstawić $Y(E) = Y_{norm}^{L_3}$ oraz znany nam kąt padania promieni rentgenowskich θ , otrzymujemy skorygowaną wartość μ . W ostatnim kroku, podstawiając do równania (6.3) skorygowaną wartość μ oraz kąt θ równy 90° , otrzymujemy skorygowaną wartość fotoprądu $Y_{L_3}^{corr}$. Należy pamiętać, że powyższa procedura dotyczy korekty wartości całkowitej wydajności elektronów tylko dla jednej wartości energii. W celu korekty danych pomiarowych opisaną procedurę należy powtórzyć dla wszystkich punktów pomiarowych skali energii. Więcej szczegółów na temat możliwych sytuacji występowania efektu saturacji w trybie całkowitej wydajności elektronów oraz procedury korygującej można znaleźć w pracy [14].

6.4.3. Teoretyczne podstawy spektroskopii XMCD i XLMD

Technika XMCD pozwala na niezależne wyznaczenie wartości i kierunku atomowego momentu magnetycznego spinowego oraz orbitalnego dla każdego pierwiastka, z jakiego zbudowany jest badany materiał. Opiera się ona na spinowo selektywnym wzbudzeniu fotonowym poziomów rdzeniowych sprzężonych spin-orbitalnie. Aby zmierzyć silny efekt XMCD wybierane są stany początkowe o dużej energii spin-orbita. Technikę tę charakteryzuje bardzo wysoka czułość, dzięki czemu można badać nawet bardzo rozcieńczone materiały oraz nanostruktury. Korzystając z kołowo spolaryzowanego promieniowania rentgenowskiego, w procesie absorpcji wzdłuż kierunku namagnesowania przekazywany jest do próbki moment pędu fotonu $+\hbar$ lub $-\hbar$, w zależności od wybranej skrętności światła [19, 20]. Z tego względu technika XMCD ma charakter wektorowy, a natężenie sygnału dichroicznego jest proporcjonalne do $\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}$, gdzie \mathbf{k} oznacza kierunek wektora falowego, natomiast \mathbf{M} namagnesowanie próbki. Foton nie mógłby oddziaływać ze spinem elektronu, gdyby nie występowanie oddziaływania spin-orbita, przez które do próbki następuje transfer momentu pędu.

Reguły wyboru dla przejść dipolowych w przypadku metali przejściowych pozwalają na spinowo selektywne przejścia ze stanów początkowych $2p_{3/2,1/2}$ do pustych stanów $3d$ (rys. 6.2). Spowodowana rozszczepieniem wymiany nierównowaga pustych stanów końcowych $3d$ prowadzi do spinowo selektywnego procesu absorpcji, który niesie informację o polaryzacji spinowej stanów $3d$. W uproszczonym modelu pasmowym spinowy moment magnetyczny (m_s)

związany jest w sposób bezpośredni z różnicą ilości dziur $3d$ o spinie równoległym (N_+) i antyrównoległym (N_-) do kierunku pola magnetycznego, odzwierciedlonej w natężeniu „białych linii” $2p_{3/2,1/2}$ [19].



Rys. 6.2. Schematyczny diagram ilustrujący efekt XMCD dla stanów końcowych ferromagnetyków metali przejściowych w ramach prostego modelu zlokalizowanych elektronów

Do opisu procesu XMCD używany jest dwustopniowy model jednoelektronowy (rys. 6.2). W tym prostym opisie stanów początkowych i końcowych, związanych dipolowymi regułami wyboru, ponieważ w procesie absorpcji obrót spinu jest niedozwolony, transfer momentu pędu warunkuje prawdopodobieństwo przejścia do stanu końcowego o spinie równoległym lub antyrównoległym, w zależności od skrętności światła wzbudzającego. Mechanizm absorpcji opisywany jest jako proces zachodzący w dwóch etapach: fotoelektron jest wewnętrznym źródłem spinowo spolaryzowanych elektronów, a wolne stany końcowe są detektorami czułymi na stan polaryzacji elektronu.

Pierwszy etap to proces absorpcji. Do opisu wzbudzenia elektronowego służą dipolowe reguły wyboru. Rządzą one przejściami elektronowymi, symbolizując zachowanie momentu pędu całego układu w procesie, w którym w wyniku absorpcji fotonu niosącego moment pędu $\pm\hbar$ otrzymujemy zmianę liczby kwantowej momentu pędu $\Delta L = \pm 1$. W procesie absorpcji z użyciem kołowo spolaryzowanego światła musi jednak zostać spełniona dodatkowa reguła wyboru, $\Delta m_l = \pm 1$, gdzie pozytywny i negatywny znak m_l zależy od skrętności padającego światła. W związku z tym proces absorpcji z punktu widzenia wkła-

du skrętności fotonu można zapisać równaniem:

$$I^{\pm} = I_0^{\pm} \cdot e^{-\mu^{\pm}x} \quad (6.7)$$

gdzie μ^{+} i μ^{-} symbolizują współczynnik absorpcji odpowiednio dla prawej i lewoskrętnej polaryzacji promieniowania rentgenowskiego. W drugim etapie modelu procesu XMCD nierównowaga pustych stanów końcowych $3d$ w metalach przejściowych dostępnych dla dwóch przeciwnych stanów spinowych, prowadzi do procesu wzbudzenia selektywnego pod względem spinu, tym samym niosąc informację o spinowej polaryzacji stanów końcowych d .

Różnica XMCD, zdefiniowana jako $\mu^{+} - \mu^{-}$, jest różnicą natężenia widm absorpcji rentgenowskiej zmierzonych w konfiguracji namagnesowania próbek równoległej i antyrównoległej względem spinu fotonu i znormalizowanych do atomowego przekroju czynnego. Różnica XMCD jest bezpośrednio proporcjonalna do wielkości atomowego momentu magnetycznego, ale zależy również od względnej orientacji wektora namagnesowania względem kierunku wektora falowego padającego światła [19]. Kontrast dichroiczny dla metali przejściowych obserwowany jest głównie w obszarze spektralnym „białych linii”.

Z historycznego punktu widzenia, w ramach modelu pasmowego, właściwości magnetyczne materiałów rozpatrywane były w kontekście zajętych stanów elektronowych. Współcześnie, ze względu na rozwój technik bazujących na przejściach elektronowych do pustych stanów elektronowych i detekcji asymetrii natężenia, związanej z tymi stanami dziurowymi, w przypadku takich technik, jak fotoemisja odwrotna lub XMCD coraz większą uwagę przywiązuje się do pustych stanów. W najprostszym modelu paramagnetyzmu Pauliego pasma prezentowane są jako paraboliczny rozkład stanów, odzwierciedlający dyspersję swobodnych elektronów. W temperaturze $T = 0$ wszystkie stany energetycznie zlokalizowane poniżej poziomu Fermiego są całkowicie zajęte, a wszystkie powyżej są wolne.

Bez zewnętrznego pola magnetycznego podpasma dla każdego z kierunków spinu obsadzone są jednakowo. W obecności pola magnetycznego następuje przesunięcie energetyczne podpasma spinów równoległych oraz antyrównoległych względem kierunku pola, w celu minimalizacji całkowitej energii układu. W wyniku rozszczepienia spinowego pojawia się niezerowy spinowy moment magnetyczny. Wspomniany model wymaga obecności zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku metali przejściowych mamy do czynienia także z wewnętrznym polem magnetycznym, które zostało uwzględnione w pasmowej teorii magnetyzmu Stonera. Istnienie tego pola powoduje rozszczepienie spinowych stanów elektronowych na dwa stany zorientowane równolegle (do góry) i antyrównoległe (w dół). W modelu ferromagnetyzmu Stonera nierównowaga niezlokalizowanych elektronów pustych stanów $3d$ dostępnych

dla spinów równoległych i antyrównoległych, spowodowana rozszczepieniem energii ΔE , prowadzi do selektywności spinowej procesu absorpcji, który niesie informację o spinowej polaryzacji stanów końcowych $3d$. Rozszczepienie wymiany pasm można wyrazić zaproponowanym przez Stonera fenomenologicznym równaniem:

$$\Delta E = -\frac{1}{4}(N_+ - N_-)^2 \quad (6.8)$$

Dla metali przejściowych energia ta wynosi około 1 eV.

W ramach modelu tak zwanego magnetyzmu pasmowego spinowy moment magnetyczny m_s otrzymujemy jako różnicę pomiędzy liczbą stanów spinowych $1/2$ większościowych (N_+) i mniejszościowych (N_-):

$$m_s = (N_+ - N_-)\mu_B \quad (6.9)$$

Ponieważ całkowita liczba stanów $3d$ jest stała, spinowy moment magnetyczny jest proporcjonalny do różnicy dziurowych stanów $3d$ dostępnych dla elektronów o spinie równoległym i antyrównoległym.

Liczba stanów dziurowych $3d$ eksperymentalnie znajduje swoje odzwierciedlenie w natężeniu tak zwanych „białych linii” $2p_{3/2,1/2}$ widma XAS, które jest miarą gęstości stanów końcowych $3d$, przy zaniedbaniu efektów spowodowanych generacją dziury rdzeniowej. Aby policzyć spinowy moment magnetyczny, należy więc scałkować powierzchnię widmową różnicy XMCD jako funkcji energii fotonu.

Powyższy opis oddaje potrzebę zastosowania magnetoptycznej reguły sum w celu interpretacji widm XMCD, jednakże nie uwzględnia szczegółów tej procedury, począwszy od atomowych liczb kwantowych. W literaturze można odnaleźć także magnetoptyczne reguły sum otrzymane w ramach modelu atomu ubranego, w których korzysta się z liniowej kombinacji całek natężenia „białych linii” jako funkcji energii fotonów. Próbuąc opisać własności magnetyczne próbki, można zauważyć, że oba wyżej wspomniane podejścia nie uwzględniają w sposób bezpośredni zależności temperaturowej momentu magnetycznego. Jednakże technika XMCD ma inną interesującą zaletę, którą jest możliwość wyznaczenia w sposób bezpośredni, za pomocą magnetoptycznych reguł sum, także orbitalnego momentu magnetycznego wzbudzonego fotonowo atomu. Aby otrzymać niezerowy magnetyczny moment orbitalny, należy założyć złamanie symetrii ruchu elektronowego, tak że uśredniony ruch orbitalny elektronów w materiale jest anizotropowy. W materiałach magnetycznych złamanie symetrii wynika z oddziaływania spin-orbita (SO). Energia (SO) sprzęga spinowy i orbitalny moment magnetyczny oraz faworyzuje orientację momentu magnetycznego w określonych kierunkach krystalograficznych. Uwzględniając

znaczenie oddziaływania (SO), można wytłumaczyć takie zjawiska magnetyczne, jak anizotropia magnetokrystaliczna, anizotropowy magnetoopór czy magnetostrykcja. Istnienie energii (SO) stanów elektronowych sprawia, że spinowy moment magnetyczny powiązany jest z siecią krystaliczną. W związku z tą energią w materiale pojawia się kierunek łatwego namagnesowania. W modelu atomu ubranego oddziaływanie to zależy od symetrii pola elektrycznego atomów ligandów oraz od siły sprzężenia spin-orbita. Kątowo zależny magnetyczny moment orbitalny m_l stanów elektronowych d wyraża się równaniem:

$$m_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_z \rangle \quad (6.10)$$

gdzie średni moment orbitalny $\langle L_z \rangle$ wzdłuż kierunku namagnesowania może być obliczony z poprawki drugiego rzędu teorii perturbacji. Obliczenia te obejmują sumę elementów macierzowych:

$$\langle \psi(\vec{k}) | \hat{L}_z | \Phi_n \rangle \quad (6.11)$$

po wszystkich nieobsadzonych stanach elektronowych $\psi(\vec{k})$. Φ_n oznacza funkcję falową stanu podstawowego układu w teorii perturbacji. Ponieważ poziomy energetyczne $2p_{3/2}$ i $2p_{1/2}$ charakteryzują się przeciwnym znakiem sprzężenia spin-orbita, odpowiednio $l + s$ oraz $l - s$, polaryzacja spinowa otrzymana przy użyciu kołowo spolaryzowanych promieni rentgenowskich na tych dwóch krawędziach (L_3 i L_2) będzie miała przeciwny znak. Anizotropia orbitalnego momentu magnetycznego jest ściśle związana z anizotropią magnetokrystaliczną materiału. Wartość orbitalnego momentu magnetycznego często jest większa w kierunku łatwego namagnesowania próbki, a jego różnica pomiędzy łatwym i trudnym kierunkiem namagnesowania jest proporcjonalna do anizotropii magnetokrystalicznej. W przypadku anizotropii magnetycznej jednoosiowej relację tę opisuje w ramach metody perturbacyjnej model Bruno [21]:

$$\Delta E_{so} = E_{so}^\perp - E_{so}^\parallel = -\frac{\xi}{4\mu_B} (m_l^\perp - m_l^\parallel) \quad (6.12)$$

gdzie stała ξ jest energią sprzężenia spin-orbita walencyjnych stanów elektronowych i jest ona rzędu $\sim 0,05\text{eV}$. Wielkości m_l^\perp i m_l^\parallel są wartościami orbitalnego momentu magnetycznego wzdłuż kierunku trudnego i łatwego namagnesowania. Koncepcja ta została zweryfikowana eksperymentalnie za pomocą kątowo zależnych pomiarów XMCD [22].

Korzystając z techniki XMCD, można scharakteryzować także zależność temperaturową układu magnetycznego. W prostym modelu pola średniego Curie-Weissa dla układu ferromagnetycznego namagnesowanie spontaniczne pojawia się poniżej temperatury krytycznej T_C , a temperaturowa zależność podatności

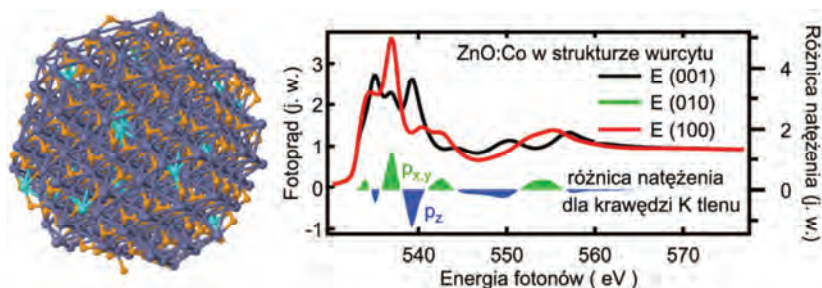
magnetycznej powyżej tej temperatury opisuje prawo Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad (6.13)$$

gdzie N jest koncentracją atomów magnetycznych, μ jest całkowitym momentem magnetycznym przypadającym na atom, a k_B jest stałą Boltzmana. Aby zaobserwować niezerowy sygnał XMCD, wartość rzutu namagnesowania wzdłuż kierunku propagacji wiązki promieniowania rentgenowskiego nie może być zerowa. Tylko przy zastosowaniu bardzo silnego zewnętrznego pola magnetycznego można uzyskać niezerową makroskopową wartość rzutu momentu magnetycznego w fazie paramagnetycznej, powyżej T_C . W kilku przypadkach stwierdzono, że za pomocą techniki XMCD może być określona także temperatura Curie materiału [23, 24]. Podatność magnetyczną można zmierzyć, stosując do pomiarów XMCD zewnętrzne oscylacyjne pole magnetyczne o niskiej częstotliwości [25]. W zakresie wysokich częstotliwości technika XMCD może być stosowana do selektywnych względem pierwiastków składowych materiału badań dynamiki namagnesowania w domenie femtosekundowej [26].

6.4.4. Obliczenia *ab initio* widm eksperymentalnych

Biorąc pod uwagę przydatność i wyjątkowość techniki XMCD jako narzędzia do badań magnetycznych, od dawna podejmowano wysiłki w celu opracowania pakietów teoretycznych do obliczeń *ab initio* widma XAS oraz odpowiadającego mu sygnału XMCD przy określonej geometrii atomowej. Dwa takie przyjazne dla użytkownika pakiety, umożliwiające obliczenia dichroizmu XMCD, stanowią programy FEFF i FDMNES [27]. Oba opierają się na teorii pełnego wielokrotniego rozpraszania (ang. *full multiple scattering theory*).



Rys. 6.3. Wizualizacja klastra użytego do obliczeń widm XAS oraz zależność kątowna dla krawędzi K tlenu O dla próbki ZnO domieszkowanej Co. W przypadku struktury wurcytu widma mierzone dla kierunku wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej $E(001)$ oraz $E(010)$ są równoważne [30]

Widma eksperymentalne XAS i XMCD, porównane z wynikami teoretycznymi, pozwalają uzyskać więcej informacji jakościowych, a przede wszystkim ilościowych. W niniejszym rozdziale dla przykładu posłużono się pakietem FEF, który jest kodem z pierwszych zasad, jak wspomniano wyżej, opierającym się na metodzie obliczeń wielokrotnego rozpraszania w sposób samouzgodniony, przeznaczonym do jednoczesnego obliczania widm absorpcyjnych oraz struktury elektronowej. Wykorzystano opcję programu FEF9 służącą do obliczeń widm absorpcyjnych dla klastrów atomowych [28, 29]. W trybie tym, w celu sprawdzenia zbieżności obliczeń potencjału samouzgodnionego, warto przeprowadzić systematyczne obliczenia dla klastra atomowego o różnych wartościach promienia wokół atomu wzbudzonego.

Na rysunku 6.3 jako przykład pokazane są wyniki obliczeń teoretycznych dla krawędzi *K* tlenu przy użyciu klastra w strukturze krystalicznej wurcytu o promieniu 12 Å (zawierającego 608 atomów) wokół fotowzbudzonego atomu O. Rysunek przedstawia zależność kątową widm XAS oraz charakter poszczególnych składowych spektralnych [30]. Atomy Co obsadzają miejsca sieciowe Zn i rozmieszczone zostały losowo. Przykładowe obliczenia sygnału XMCD przedstawione zostaną w podrozdziale 6.5.5, który poświęcono badaniom eksperymentalnym.

6.5. Spektroskopia absorpcyjna z kontrastem magnetycznym – opis eksperymentu z przykładami

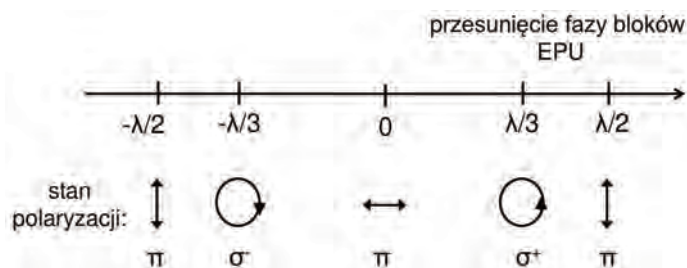
Układ eksperymentalny służący do pomiarów spektroskopii XMCD i XLMD musi spełniać kilka podstawowych warunków. Powinien:

- pozwalać na wybór stanu kołowej polaryzacji promieniowania rentgenowskiego prawo- i lewoskrętnej (do pomiarów XMCD) lub jednego z nich oraz obrót kierunku pola magnetycznego. Ewentualnie powinien umożliwiać zastosowanie stanu polaryzacji liniowej wertykalnej i horyzontalnej (do pomiarów XLMD) lub jednego z nich oraz obrót kierunku pola magnetycznego, przynajmniej wokół osi biegunowej;
- umożliwiać obrót próbki, przynajmniej wokół osi biegunowej, w celu wyboru kąta padania wiązki fotonów względem powierzchni próbki;
- umożliwiać pomiar współczynnika absorpcji. W przypadku twardego promieniowania X dla cienkich próbek można to uzyskać w konfiguracji transmisyjnej. W przypadku promieniowania miękkiego zazwyczaj wykonuje się pomiar procesów wtórnych (np. całkowitej wydajności elektronów lub całkowitej wydajności fluorescencyjnej) proporcjonalnych do współczynnika absorpcji.

6.5.1. Źródła promieniowania rentgenowskiego i polaryzacja światła

Kołowo spolaryzowane promieniowanie rentgenowskie o wysokiej jasności i szerokim zakresie energetycznym zazwyczaj generowane jest przez specjalnie zaprojektowane źródła takie jak undulatory i wiglery. W niniejszym rozdziale szczegółowo przedyskutowany zostanie przykład eliptycznie polaryzującego undulatora (EPU) funkcjonującego w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego w laboratorium promieniowania synchrotronowego MAX IV. W tym przypadku może być produkowane promieniowanie prawie całkowicie spolaryzowane kołowo. Kołowo spolaryzowane światło może być generowane także za pomocą magnesów zakrzywiających, ale uzyskuje się wówczas promieniowanie o mniejszej jasności. Promieniowanie generowane przez magnesy zakrzywiające jest liniowo spolaryzowane w płaszczyźnie orbity elektronów, a eliptycznie spolaryzowane światło uzyskuje się poprzez lokalne odchylenie o niewielki kąt toru ruchu elektronów od tej płaszczyzny. Takie odchylenie wiązki od płaszczyzny orbity elektronów nie jest najbardziej efektywnym sposobem uzyskania kołowo spolaryzowanego światła, gdyż zwiększa ono prawdopodobieństwo pojawienia się fluktuacji natężenia. Żeby pracować z wiązką silnie spolaryzowaną kołowo, trzeba pogodzić się ze znaczną stratą strumienia fotonów, szczególnie jeśli pomiary wykonywane są w zakresie wysokich energii fotonów, powyżej 1 keV. Źródło EPU zapewnia zarówno silny strumień fotonów jak i wysoką jasność promieniowania.

Aby zachować matematyczny opis stanu polaryzacji wiązki rentgenowskiej w możliwie najprostszej formie, zazwyczaj przyjmuje się pewne uproszczenia. Zakłada się, że stopień koherencji poprzecznej i podłużnej promieni X jest wystarczający, aby opisać je za pomocą superpozycji dwóch prostopadłych składowych pola elektrycznego, jak to jest robione również w zakresie optycznym. Składowe te mogą być przesunięte w fazie, co pozwala opisać światło spolaryzowane liniowo, kołowo i eliptycznie (rys. 6.4).



Rys. 6.4. Przy użyciu eliptycznie polaryzującego undulatora (EPU) można zmieniać stan polaryzacji promieniowania rentgenowskiego. W przypadku EPU wykorzystuje się periodyczne pole magnetyczne o okresie λ

Ogólne równanie dla pola elektrycznego \vec{E} wiązki rentgenowskiej propagującej się w kierunku $\mp z$ można zapisać za pomocą funkcji cosinus w następujący sposób:

$$\vec{E}(z, t) = E_x \cos\left(\omega\left(t \mp \frac{z}{c}\right) + \Delta\varphi\right) \hat{e}_x + E_y \cos\left(\omega\left(t \mp \frac{z}{c}\right)\right) \hat{e}_y \quad (6.14)$$

gdzie E_x i E_y symbolizują amplitudę pola elektrycznego w kierunkach x i y , odpowiednio \hat{e}_x i \hat{e}_y są wersorami osi O_x i O_y układu odniesienia [31]. $\Delta\varphi$ jest względnym przesunięciem faz między dwoma składowymi wektora pola elektrycznego. Stan polaryzacji wiązki światła może być opisany za pomocą parametrów Stokesa. Poszczególne elementy wektora Stokesa reprezentowane są przez cztery parametry będące funkcjami wielkości obserwowanej:

$$S_0 = (E_x^2 + E_y^2)/2N \quad (6.15)$$

$$S_1 = (E_x^2 - E_y^2)/2N \quad (6.16)$$

$$S_2 = E_x E_y \cos(\Delta\varphi)/N \quad (6.17)$$

$$S_3 = E_x E_y \sin(\Delta\varphi)/N \quad (6.18)$$

gdzie N jest współczynnikiem normalizacji. Pierwszy parametr (S_0) opisuje całkowite natężenie pola elektrycznego. Parametry S_1 oraz S_2 opisują stopień polaryzacji liniowej światła odpowiednio w płaszczyźnie horyzontalnej oraz pod kątem 45° względem tej płaszczyzny. Ostatni parametr (S_3) charakteryzuje stopień polaryzacji kołowej promieniowania. Wymienione parametry Stokesa wiążą zależność:

$$S_0^2 = \frac{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}{P_c^2} \quad (6.19)$$

gdzie $0 \leq P_c \leq 1$ jest miarą stopnia polaryzacji kołowej. $P_c = 1$ charakteryzuje światło całkowicie spolaryzowane kołowo, a $P_c \leq 1$ wskazuje na stopień polaryzacji częściowej.

W przypadku undulatora promieniowanie rentgenowskie może być spolaryzowane kołowo lub liniowo, a w celu wyboru danego stanu polaryzacji wystarczy odpowiednie względne przesunięcie złożonych z szeregu magnesów bloków undulatora, co schematycznie przedstawione zostało na rysunku 6.4. Można wygenerować oba stany skrętności światła ($\Delta\varphi = \mp\varphi/2$). Łatwo uzyskać także liniowo spolaryzowane promieniowanie rentgenowskie, zarówno równoległe, jak i prostopadłe do płaszczyzny orbity elektronów. Nie wymaga to zmiany orbity elektronów ani położenia żadnych komponentów linii pomiaro-

wej. W przypadku magnesów zakrzywiających należy odchylić orbitę elektronów od płaszczyzny pierścienia synchrotronu poprzez przyłożenie dodatkowego pola magnetycznego na pierścieniu akumulacyjnym. Alternatywnie można częściowo przysłonić dostęp optyczny wiązki, tak żeby do elementów optycznych linii pomiarowej dotarła jedynie część wiązki spoza płaszczyzny orbity elektronów. To rozwiązanie pozwala na uniwersalność linii pomiarowej pod względem możliwości eksperymentalnych, gdyż zarówno eksperymenty fotoemisyjne, jak i fotoabsorpcyjne mogą być prowadzone w krótkim czasie, w przeciwieństwie do undulatora, gdzie niezbędne jest skanowanie przerwy między jego blokami. Skanowanie przerwy undulatora może wprowadzać więcej szumów źródła. Rozwiązanie z wykorzystaniem magnesów zakrzywiających zostało wybrane między innymi dla pierwszej linii pomiarowej PEEM/XAS w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Polsce. Dla takiego rozwiązania równanie dla stopnia polaryzacji kołowej światła przedstawione jest poniżej. Konsekwencją korzystania ze źródła promieniowania rentgenowskiego poza płaszczyzną pierścienia akumulacyjnego jest słabszy strumień fotonów w miarę wzrostu stopnia polaryzacji kołowej promieniowania.

Korzystając ze składowych pola elektrycznego prostopadłej i równoległej, stopień polaryzacji kołowej można przedstawić w postaci:

$$P_c = \frac{2E_{\perp}E_{\parallel} \sin^2(\Delta\phi)}{E_{\perp}^2 + E_{\parallel}^2} \quad (6.20)$$

gdzie $\Delta\phi$ reprezentuje przesunięcie fazowe między horyzontalną (E_{\parallel}) i wertykalną (E_{\perp}) składową pola elektrycznego. Zakładając, że $\Delta\phi = \pi/2$, $I_{\parallel} = E_{\parallel}^2$ i $I_{\perp} = E_{\perp}^2$, powyższe równanie sprowadza się do znanej postaci:

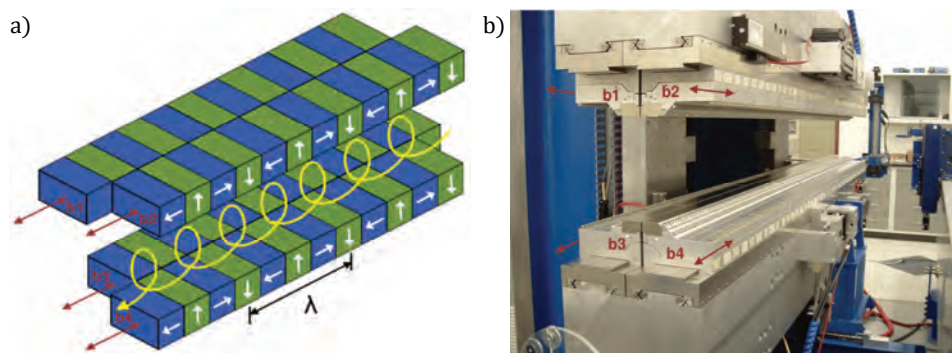
$$P_c = \frac{2\sqrt{I_{\perp}I_{\parallel}}}{I_{\perp} + I_{\parallel}} \quad (6.21)$$

Jeśli znane są dwie ortogonalne składowe pola elektrycznego, można wyznaczyć stopień kołowej polaryzacji światła.

Istnieje kilka sposobów charakteryzacji stopnia polaryzacji kołowej promieniowania wiązki rentgenowskiej P_c , który jest bardzo ważnym parametrem w badaniach XMCD metodą spektroskopii absorpcyjnej. Wygodną drogą wyznaczenia stopnia polaryzacji jest wykonanie pomiaru XMCD materiału magnetycznego, którego stan magnetyczny jest już znany. Najlepiej zastosować w tym celu próbkę monodomenową. W zależności od interesującego w danym eksperymencie zakresu spektralnego można wybrać dobrze scharakteryzowaną krawędź absorpcji w tym zakresie energetycznym. W zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego takim wzorcem magnetycznym może być war-

stwa Co, Ni lub Fe, dla której atomowy moment orbitalny i spinowy jest scharakteryzowany na podstawie konwencjonalnej magnetometrii, jak również w wielu przypadkach został także wyznaczony z użyciem techniki XMCD. Prosty sposób wyznaczenia stopnia polaryzacji kołowej jest obliczenie, na podstawie magnetoptycznych reguł sum dla XMCD, atomowego momentu spinowego oraz orbitalnego wybranego materiału standardowego. Jeśli stopień polaryzacji kołowej światła jest bliski jedności, wówczas oba momenty magnetyczne powinny sumować się do znanej wartości momentu magnetycznego wyznaczonej na podstawie konwencjonalnej magnetometrii. Bardziej skomplikowany sposób wyznaczenia stopnia polaryzacji P_c wymaga bezpośredniego wyznaczenia składowych pola elektrycznego, horyzontalnej i/lub wertykalnej, jak również wkładu ewentualnego promieniowania niespolaryzowanego.

Na rysunku 6.5 jako przykład przedstawiony został eliptycznie polaryzujący undulator (EPU), działający na linii pomiarowej I1011 pierścienia akumulacyjnego MAX II (1,5 GeV) w laboratorium MAX IV w Lund (Szwecja) w latach 2007–2015.



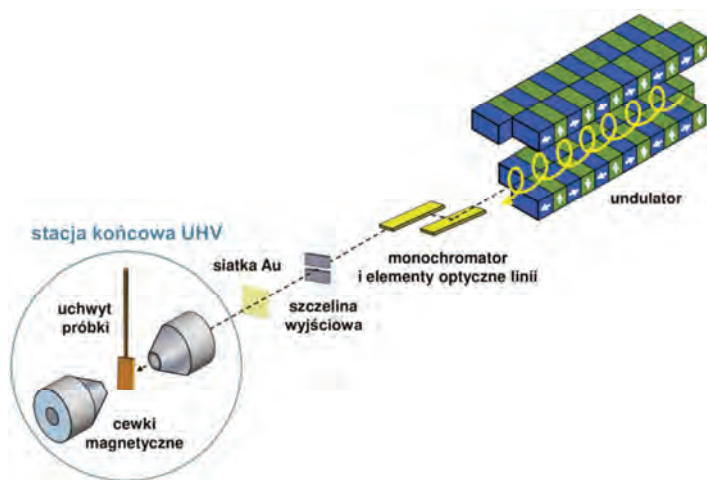
Rys. 6.5. a) Rysunek schematyczny oraz b) zdjęcie eliptycznie polaryzującego undulatora (EPU) działającego przy linii pomiarowej I1011 na pierścieniu akumulacyjnym MAX II (1,5 GeV) w laboratorium synchrotronowym MAX IV (Lund, Szwecja). Na ilustracji szczelina undulatora (czyli rozsuniecie zespołów magnesów) jest szeroka. W warunkach operacyjnych szczelina EPU jest znacznie mniejsza, dla przedstawionego undulatora minimalna szczelina podczas pracy na pierścieniu MAX II wynosi 14,5 mm

Undulator ten składa się z czterech ruchomych bloków magnesów stałych ułożonych naprzemiennie. Źródło to dostarcza miękkiego promieniowania rentgenowskiego w zakresie energii 100–2000 eV, umożliwiając pomiar ważnych pod kątem technologicznym materiałów magnetycznych zawierających atomy metali przejściowych lub ziem rzadkich. Poprzez zmianę fazy między poszczególnymi blokami magnesów można uzyskać dowolnie wybrany stan polaryzacji

promieniowania, od liniowej (horyzontalnej i wertykalnej) do kołowej, co pozwala na prowadzenie nie tylko badań XMCD, ale również XLMD. Duże natężenie strumienia fotonów umożliwia pomiary nawet bardzo rozcieńczonych materiałów magnetycznych (o koncentracji jonów magnetycznych poniżej 1%).

6.5.2. Plan linii pomiarowej

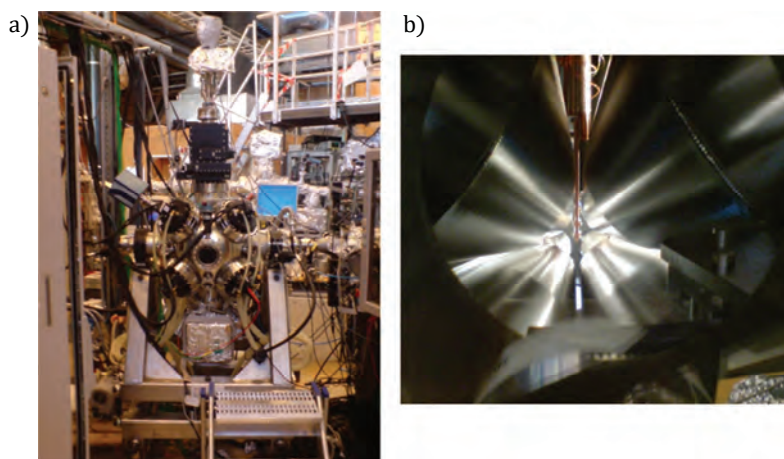
Układ pomiarowy dla technik XMCD i XLMD, przeznaczony do badań w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego, omówiony zostanie na przykładzie linii I1011 z laboratorium synchrotronowego MAX IV w Lund, w Szwecji (rys. 6.6). Ważnym czynnikiem w przypadku pomiarów magnetycznych jest pełna kontrola stopnia polaryzacji promieniowania w całym zakresie energetycznym, obejmującym ważne dla danego eksperymentu krawędzie absorpcji. Ponadto dla jakości wyników pomiarowych istotna jest dobra zdolność rozdzielcza energii fotonów oraz wysokie natężenie strumienia fotonów. Jeśli chodzi o stację końcową, bardzo pomocna jest możliwość obrotu pola magnetycznego w dowolnie wybranym kierunku przestrzeni, pozwalająca na pomiar momentu magnetycznego zarówno w „łatwym”, jak i „trudnym” kierunku namagnesowania, bez konieczności obracania lub przesuwania próbki.



Rys. 6.6. Uproszczony schemat typowej linii pomiarowej służącej do badań XAS/XMCD w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Jako przykład przedstawiona jest linia I1011 z laboratorium MAX IV w Lund, w Szwecji. Linia wyposażona jest w EPU umożliwiającą pełną kontrolę stanu polaryzacji światła. Monochromator typu cPGM (firmy BESTEC) zapewnia wiązkę o silnym strumieniu fotonów (10^{11} – 10^{12} foton/s) w zakresie energii 0,1–1,7 keV. Sygnał odniesienia I_0 mierzony jest w trybie TEY z użyciem złotej siatki, umieszczonej pomiędzy szczeliną wyjściową a stacją końcową

Jak wspomniano wcześniej, linia pomiarowa I1011 z MAX IV (rys. 6.6) wyposażona jest w eliptycznie polaryzujący undulator (EPU), który dostarcza promieni rentgenowskich o różnym, wybranym dla potrzeb danego eksperymentu stanie polaryzacji światła. W celu optymalizacji strumienia fotonów oraz energetycznej zdolności rozdzielczej zastosowany został monochromator typu cPGM (ang. *collimated Plane Grating Monochromator*). Zawiera on trzy siatki dyfrakcyjne wymienne w warunkach próżni: 336, 1221 i 1400 mm⁻¹, które umożliwiają pomiary w zakresie energetycznym 0,1–1,7 keV. Siatki dyfrakcyjne stosowane są do monochromatyzowania promieniowania rentgenowskiego, którego dany stan polaryzacji musi być utrzymany w całym zakresie energetycznym. Możliwość doboru tak zwanego parametru c_{ff} umożliwia z optymalizowanie warunków pomiarowych pod kątem energetycznej zdolności rozdzielczej, strumienia fotonów oraz eliminacji składowych dyfrakcyjnych wyższego rzędu. Monochromator zaprojektowany został w taki sposób, by zapewnić zdolność rozdzielczą 10 000 w całym zakresie energetycznym, choć w praktyce osiąga się 9000 dla N₂ i 6000 dla Ne przy strumieniu na próbce rzędu 10¹¹ fotonów/s. Energetyczna zdolność rozdzielcza, natężenie strumienia fotonów oraz wielkość plamki światła na próbce mogą być optymalizowane również poprzez zmianę położenia przesłon optycznych zlokalizowanych przed i za monochromatorem, zarówno w kierunku horyzontalnym jak i wertykalnym, jak również poprzez zmianę szerokości i wysokości przerwy szczeliny wyjściowej. W przypadku linii I1011, aby uzyskać jak najlepszą zdolność rozdzielczą energii, wiązka światła zogniskowana jest w położeniu szczeliny wyjściowej. Wielkość plamki na próbce umieszczonej w komorze eksperymentalnej wynosi około 1 mm w obu kierunkach – horyzontalnym i wertykalnym. Do pomiaru sygnału odniesienia I_0 zastosowano złotą siatkę, zamontowaną pomiędzy szczeliną wyjściową a stacją końcową.

Linia pomiarowa I1011 wyposażona jest w trzy stacje końcowe, które mogą być instalowane na przemian, w zależności od potrzeb eksperymentalnych. Jako przykład, na rysunku 6.7 zaprezentowano magnetyczną stację UHV (ang. *Ultra-High Vacuum*) zwaną „octupole”. Nazwa tej komory pochodzi od ośmiu elektromagnesów rozmieszczonych w równych odległościach na jej sferycznej powierzchni, co pozwala uzyskać pole magnetyczne w dowolnie wybranym kierunku. Takie rozwiązanie, z możliwością jednoczesnego obrotu całej komory wokół osi wiązki, pozwala na pomiar właściwości magnetycznych w różnych geometriach pola magnetycznego, promieniowania elektromagnetycznego oraz orientacji próbki. Chłodzone wodą wysokoprądowe elektromagnesy (każdy do 100 A) zapewniają pole magnetyczne o indukcji do 1 T w miejscu położenia próbek. Omówione wyżej możliwości pozwalają w pełni zoptymalizować warunki pomiarowe różnorodnych systemów magnetycznych, zarówno w technice XMCD jak i XLMD. Druga komora eksperymentalna przeznaczona jest do



Rys. 6.7. Zdjęcia stacji końcowej ultrawysokiej próżni (UHV) zwanej „octupole”, stanowiącej część linii pomiarowej I1011 z laboratorium synchrotronowego MAX IV w Lund, w Szwecji. a) Komora UHV wyposażona jest w osiem elektromagnesów generujących pole magnetyczne o indukcji do 1 T w położeniu próbki; b) próbka, umieszczona w środku pomiędzy elektromagnesami, może być obracana wokół osi biegunowej o dowolny kąt. Cała komora może być obrócona wokół osi wiązki w zakresie $\pm 90^\circ$, co pozwala na pomiary własności magnetycznych materiału w różnych konfiguracjach kierunku pola magnetycznego, kierunku padania wiązki oraz orientacji próbki, również metodą rentgenowskiego rezonansowego rozpraszania magnetycznego XRMS (ang. *X-ray Resonant Magnetic Scattering*)

badania materiałów, które muszą zostać przygotowywane *in situ*. Komora wyposażona jest w parę cewek magnetycznych, które można obracać niezależnie od próbki. Dzięki temu pole magnetyczne może zostać przyłożone w dowolnym kierunku w płaszczyźnie horyzontalnej (rys. 6.6). Zważywszy na ograniczenie rozmiarów cewek, można zastosować jedynie słabsze pole magnetyczne, o indukcji do około 65 mT w trybie DC. Układ ten może być wygrzewany, co pozwala prowadzić badania w lepszych warunkach próżniowych niż w przypadku komory „octupole”.

6.5.3. Reguły sum i interpretacja wyników

Wgląd we własności (I)–(III), zdefiniowane w rozdziale 6.3, można uzyskać również za pomocą bardziej skomplikowanych eksperymentów niż omawiane w niniejszym rozdziale, jednakże są to sposoby znacznie bardziej pośrednie niż pomiar XMCD, zwłaszcza w przypadku własności (I). Możliwość przeprowadzenia ilościowej analizy dichroicznej powierzchni spektralnej poprzez wykorzystanie magnetoptycznych reguł sum sprawia, że technika XMCD jest jeszcze bardziej atrakcyjna. W procesie analizy zachowane zostają własności (I)–(III),

a w jej wyniku otrzymuje się nie tylko wartość spinowego momentu magnetycznego dla danego rdzenia jonowego, ale także wartość momentu orbitalnego.

Zachowując odpowiednie procedury normalizacji widm dichroicznych oraz procedury całkowania powierzchni spektralnych jako funkcji energii fotonów, wyznacza się moment magnetyczny w jednostkach magnetonu Bohra, przypadający na dany wzbudzony fotonowo atom. Na ten temat można znaleźć kilka artykułów przeglądowych [32, 33]. W niniejszym rozdziale chcemy się skoncentrować na informacjach dotyczących stosowania reguł sum oraz podać parę praktycznych wskazówek dotyczących, w szczególności, dziedziny miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Skoncentrujemy się także na niektórych typowych błędach oraz wskażemy niektóre ograniczenia i wciąż nierozwiązane problemy, z jakimi można się spotykać w literaturze.

Reguły sum dla konkretnych obszarów spektralnych istnieją w różnych dziedzinach spektroskopii, nie tylko w reżimie optycznym. W przypadku poziomów rdzeniowych będących przedmiotem zainteresowania w niniejszym rozdziale, w ramach przybliżenia dipolowego otrzymuje się zestaw prostych reguł sum. W przybliżeniu tym zaniedbane są przegrupowania w strukturze elektronowej, spowodowane pojawieniem się dziury rdzeniowej w stanie końcowym wzbudzonego atomu. Podobnie jak w przypadku techniki EXAFS (ang. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), z praktycznego punktu widzenia najkorzystniej jest zastosować reguły sum w celu względnego porównania materiału „wzorcowego” z badanym materiałem „nieznanym”, którego moment spinowy i orbitalny chcemy wyznaczyć. Reguły sum stosowane w przypadku krawędzi L metali przejściowych przyjmują następującą postać:

$$m_{seff} = m_s - \frac{7}{2} \langle T_z \rangle = -C \frac{3p - 2q}{r} \quad (6.22)$$

$$m_l = -C \frac{2q}{3r} \quad (6.23)$$

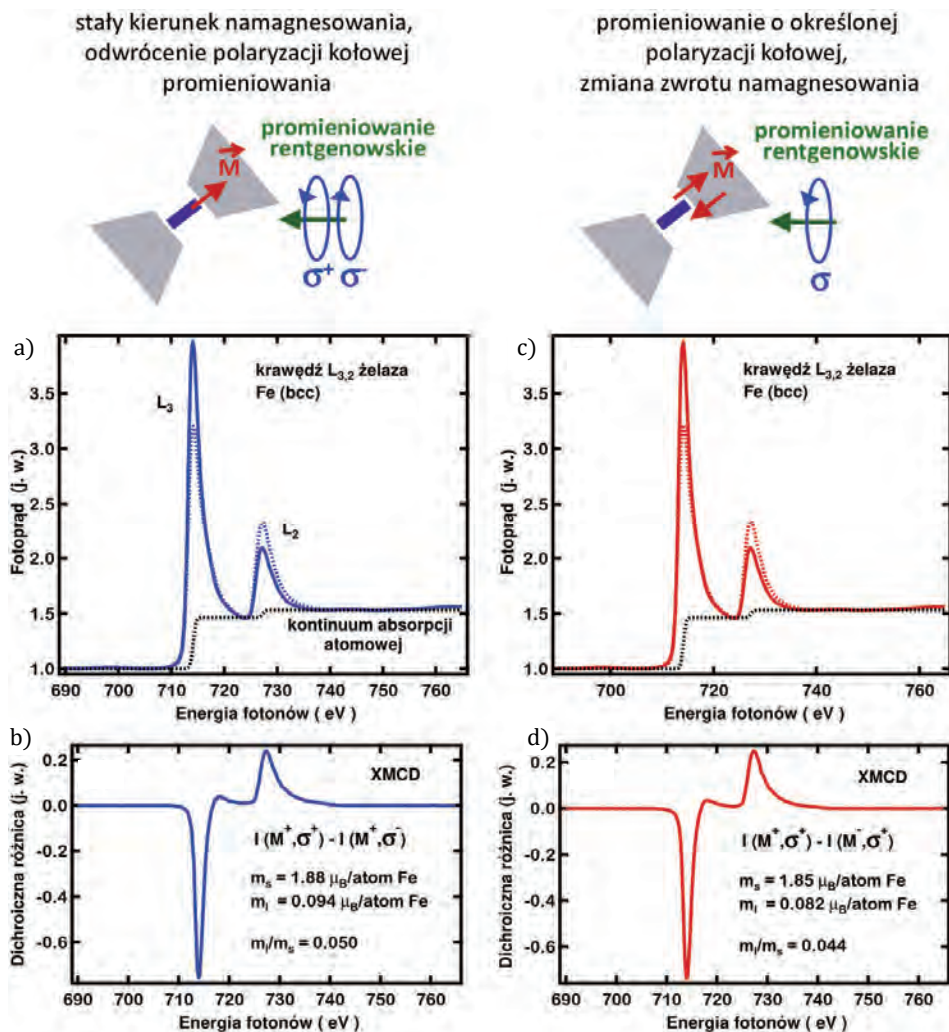
$$\frac{m_l}{m_{seff}} = \frac{2}{9 \frac{p}{q} - 6} \quad (6.24)$$

gdzie p i q są wartościami otrzymanymi z całkowania po widmowej różnicy dichroicznej, a r jest wartością całki po sumie połówkowej pary dichroicznej (rys. 6.9). Stała C zawiera informacje o stopniu polaryzacji kołowej promieniowania rentgenowskiego oraz liczbie pustych stanów $3d$ (n_d).

Liczba stanów dziurowych $3d$ może być wyznaczona z dużą dokładnością na podstawie sumy połówkowej widm otrzymanych dla spinów większościowych i mniejszościowych. Jako punkt wyjściowy można odwołać się do liczby stanów dziurowych $3d$ oszacowanych teoretycznie lub do eksperymentalnych

danych otrzymanych dla materiału wzorcowego. Na ich podstawie liczba dziur $3d$, jaką przypisuje się poszczególnym atomom w materiale objętościowym, wynosi 0,8 dla Cu i o jeden więcej w miarę zmniejszania się liczby atomowej pierwiastka o jedną jednostkę dla każdego metalu przejściowego. W ten sposób dla objętościowego Fe otrzymuje się wartość 3,8 dziur [34]. Liczba dziur $3d$ zmienia się w zależności od lokalnego otoczenia atomowego i struktury, ale korzystając z materiału standardowego w pomiarach XMCD, łatwo oszacować tę wartość dla „nieznanego materiału badanego. Stopień polaryzacji promieniowania wzbudzającego jest cechą charakterystyczną dla danego układu pomiarowego. W równaniu określającym spinowy moment magnetyczny występuje współczynnik uwzględniający lokalny dipolowy operator magnetyczny $\langle T_z \rangle$. Współczynnik ten może mieć istotne znaczenie w przypadku otoczenia o niskiej symetrii. Jeśli współczynnik $\langle T_z \rangle$ nie zostanie uwzględniony, wówczas otrzymany anizotropowy moment spinowy, wynikający z anizotropii rozkładu ładunku wokół atomu, będzie dobrym przybliżeniem rzeczywistego momentu spinowego. Jednakże w takim przypadku należy przeprowadzić kilka pomiarów, zarówno dla momentu magnetycznego wzdłuż osi łatwego jak i trudnego kierunku namagnesowania badanej próbki. W przypadku materiałów o wysokiej symetrii sieci kubicznej $\langle T_z \rangle \equiv 0$, zaś w przypadku materiałów o niższej symetrii współczynnik $\langle T_z \rangle > 0$. Dla monokrystalicznych materiałów czynnik $\langle T_z \rangle$ można wyznaczyć na podstawie pomiarów kątowozależnych, gdzie spin zorientowany jest wzdłuż przynajmniej dwóch różnych kierunków krystalograficznych. Wartość momentu orbitalnego m_l zależy jedynie od parametrów p i q i nie jest uzależniona od żadnych poprawek związanych z operatorem dipolowym. W związku z tym moment orbitalny jest najbardziej wiarygodną wartością wyznaczoną eksperymentalnie przy zastosowaniu reguł sum XMCD, obciążona najmniejszym błędem. W tym przypadku również potrzebne są pomiary kątowozależne, gdyż moment orbitalny nie jest izotropowy i prowadzi do anizotropii magnetycznokrystalicznej.

Szczegółowa forma analityczna reguł sum zależy od poszczególnych krawędzi absorpcji. W przypadku reguł sum podanych powyżej, dotyczących stanów początkowych $2p$ metali przejściowych, sumowana jest powierzchnia dichroiczna obu stanów $2p$ sprzężonych spin-orbitalnie. Stałe zawarte w równaniach (6.22)–(6.23) świadczą o tym, że analiza reguł sum jest najbardziej precyzyjna przy odniesieniu do znanych związków wzorcowych. Dla materiałów standardowych, takich jak objętościowy Ni, Fe lub Co, znana jest liczba stanów końcowych $3d$, a także spinowy oraz orbitalny moment magnetyczny. Można więc w sposób eksperymentalny wyznaczyć stałe zawarte w podanych powyżej równaniach matematycznych dla reguł sum. W kolejnym kroku, korzystając z tych samych warunków eksperymentalnych i procedur wyznaczenia powierzchni spektralnych, ustalana zostaje liczba stanów końcowych $3d$ oraz



Rys. 6.8. Widma XAS (a, c) i XMCD (b, d) otrzymane na krawędzi $L_{3,2}$ żelaza dla metalicznej warstwy Fe typu *bcc*. Wykres ilustruje dwa równoznaczne sposoby pomiaru efektu XMCD. W wyniku obu metod otrzymuje się ten sam wynik (w granicach błędów). Jak zilustrowano na schematach nad wykresami, pomiary XMCD można wykonać stosując dwie różne konfiguracje pomiaru, zachowując stały kierunek wektora namagnesowania i odwracając skrętność polaryzacji kołowej światła (a, b) lub utrzymując stałą polaryzację kołową światła i odwracając kierunek wektora namagnesowania na przeciwny (c, d)

orbitalny i spinowy moment magnetyczny związku „nieznanego”. Jeżeli widma są poprawnie znormalizowane względem liczby badanych atomów, jako wynik otrzymywany jest orbitalny i spinowy moment magnetyczny przypadający na jeden wzbudzony fotonowo atom. Normalizację do liczby atomów można wy-

kończąc poprzez znormalizowanie widm względem wysokości kontinuum absorpcji atomowej w wysokoenergetycznym zakresie widma za krawędzią absorpcji. Aby otrzymać poprawne wartości momentów magnetycznych należy uwzględnić również stopień kołowej polaryzacji promieniowania rentgenowskiego, a także kąt pomiędzy kierunkiem namagnesowania próbki a kierunkiem padania wiązki.

Empiryczna forma reguł sum podana powyżej może wydawać się ograniczona w zastosowaniu, ponieważ wyznaczenie absolutnych wartości momentów spinowego i orbitalnego jest możliwe wówczas, gdy znana jest liczba stanów końcowych. W tym kontekście należy zaznaczyć, że aby otrzymać powyższe reguły sum w przedstawionej powyżej prostej formie, przyjęte zostały pewne przybliżenia. Na przykład występowanie dziur rdzeniowych w stanie końcowym nie może być w prosty sposób uwzględnione. To wpływa na przykład na kształt funkcji skokowej dopasowywanej do widma w celu wyznaczenia powierzchni spektralnej, proporcjonalnej do liczby stanów końcowych [35]. Pojawia się zatem pewien stopień niepewności w wyznaczeniu momentu magnetycznego przy użyciu reguł sum, przynajmniej jeśli chodzi o liczbę stanów końcowych. Zastosowanie reguł sum dla względnej analizy między wzorcem magnetycznym i materiałem nieznanym minimalizuje błąd. Przykładowo efekty relaksacji dziur rdzeniowych powinny mieć podobny wpływ na widma, jeśli wzorec dobrany jest odpowiednio pod kątem właściwości materiału nieznanego.

Względna analiza pozwala także zminimalizować błędy wynikające z empirycznego i dość arbitralnego charakteru teoretycznej postaci reguł sum stosowanych do analizy danych doświadczalnych. Jako przykład można podać dość dowolny przedział całkowania. W eksperymencie zakres spektralny często jest ograniczony, zarówno jeśli chodzi o wartość początkową energii przed krawędzią absorpcji, jak i wartość końcową za nią. Względna analiza minimalizuje tego rodzaju błąd, jeśli wybrane zostaną te same zakresy energetyczne dla obu materiałów. Również konkretna funkcja spektralna zastosowanego monochromatora i źródła promieniowania rentgenowskiego może wpływać na kształt funkcji tła, dodatkowo zależnej także od wybranej metody pomiarowej. Do najbardziej praktycznych zastosowań w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego pomiar widm w trybie transmisyjnym nie jest możliwy, a zamiast tego stosuje się pomiar fotoprądu elektronowego lub fluorescencyjnego.

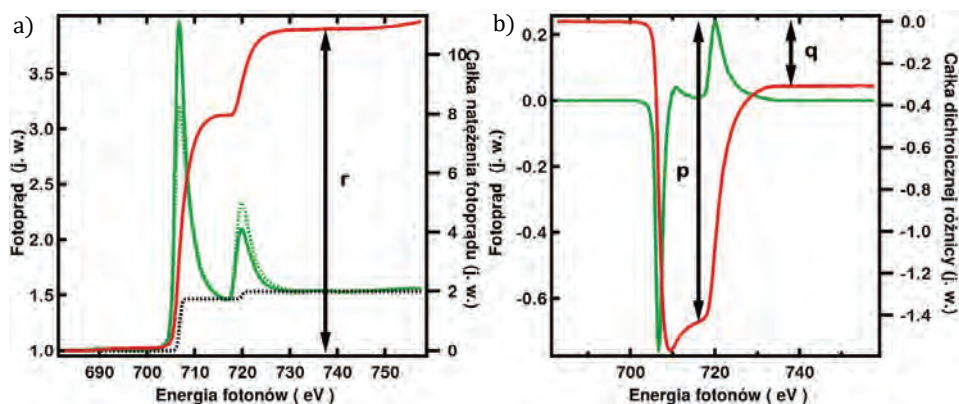
W kilku artykułach przeglądowych zostały już podkreślone zagrożenia potencjalnych błędów i praktyczne utrudnienia zastosowania reguł sum [35, 36, 37]. Reguły te powszechnie stosowane są już przez dwie ostatnie dekady, w szczególności w badaniach atomów Fe, Co i Ni. W przypadku pierwiastków metali przejściowych zlokalizowanych w środkowej części bloku *d*, jak na przykład Mn i Cr, zasadnicze ograniczenie reguł sum staje się oczywiste. Obserwacje eksperymentalne pokazują bowiem, że dla pierwiastków tych linie spektralne odpo-

wiadające krawędziom L_3 i L_2 zaczynają się przekrywać, prowadząc do systematycznych błędów wyznaczenia momentów magnetycznych. Zestaw liczb kwantowych, użytych do wyprowadzenia reguł sum, tu okazuje się nie być poprawny [38]. W tym przypadku względna analiza reguł sum ponownie minimalizuje błędy, ponieważ przekrycie linii spektralnych występuje zarówno w przypadku materiału użytego jako standard, jak i materiału nieznanego. W takich przypadkach, aby nie polegać jedynie na empirycznym współczynniku korekty, najlepiej jest przeprowadzić także obliczenia teoretyczne. Istnieje kilka kodów pozwalających eksperymentatorom na wykonanie obliczeń w obszarze krawędzi absorpcji. Nawet jeśli nie zawsze są one w pełni satysfakcjonujące, przynajmniej pozwalają oszacować stopień wiarygodności i ograniczyć potencjalne błędy [35, 39, 40, 41, 42, 43].

Niepewność wyznaczenia momentu magnetycznego można ograniczyć poprzez powtarzanie tego samego pomiaru XMCD, zmieniając różne parametry kontroli, na które pozwala dany układ eksperymentalny. Jako przykład na rysunku 6.8 pokazane zostały widma XAS i XMCD otrzymane dla objętościowego Fe *bcc* w formie cienkiej warstwy o wysokim stopniu uporządkowania krystalicznego oraz czystości, który w wyniku namagnesowania może uformować monodomenę magnetyczną. Na rysunku 6.8a pokazany jest jeden ze sposobów pomiaru dichroicznej pary XMCD. Utrzymano ten sam stan namagnesowania materiału, a odwrócono polaryzację światła (σ^+ versus σ^-). W tym przypadku odwrócenie polaryzacji uzyskane zostało w wyniku odwrócenia fazy eliptycznie polaryzującego undulatora (EPU). Następnie dla tak otrzymanej pary dichroicznej wykonuje się analizę reguł sum. Ważne jest, by sprawdzić, czy widma zbiegają się w zakresie energii przed i za krawędzią absorpcji, czyli w energii fotonów, gdzie asymetria dichroiczna powinna wynosić albo zero (przed krawędzią), albo być praktycznie zaniedbywalna (w wyższych energiach) w porównaniu z dichroicznym natężeniem „białej linii”. Dopasowuje się także empiryczną podwójną funkcję skokową. Jak zaznaczono wcześniej, natężenie stopni dla krawędzi L_3 i L_2 w stosunku 1 : 2 nie jest tu zachowane, gdyż raczej dopasowano tu w empiryczny sposób kształt widma. Dla Fe przyjęta została liczba dziur $3d$ równa 3,8. Liczba ta, przy jednoczesnym uwzględnieniu orbitalnej polaryzacji, daje dobre wyniki dla momentów magnetycznych w obliczeniach stanów podstawowych [44]. Stosując funkcję skokową oraz uwzględniając powyższą liczbę dziur $3d$ stanów podstawowych, otrzymuje się dobrą zgodność wyników z wcześniejszymi pracami eksperymentalnymi w trybie transmisyjnym [45]. Pola powierzchni całkowych pokazane są na prawych osiach wykresu na rysunku 6.9. Po wysokoenergetycznej stronie krawędzi L_2 obserwuje się wyraźne nasycenie sumy powierzchni spektralnej przedstawionej w funkcji energii fotonów. Nasycenie to świadczy o tym, że powierzchnia całkowita w tym przypadku osiągnęła wartość końcową w granicach dokładności ekspery-

talnej. Jednakże krawędź L_2 jest asymetryczna i rozciąga się w kierunku wysokich energii, a więc pewne natężenie spektralne nadal jest tam rejestrowane, co oznacza że wybór końcowej energii fotonów widma jest arbitralny. Również w tym przypadku względna analiza w odniesieniu do standardu eliminuje błędy systematyczne, wprowadzone przez ograniczenie zakresu energetycznego pomiaru.

Na rysunku 6.9b przedstawiona jest dichroiczna różnica, z której za pomocą reguł sum obliczona została wartość stosunku momentu orbitalnego do spinowego przy zaniedbaniu czynnika tensorowego. W tym przypadku jest to uzasadnione, gdyż mamy tu do czynienia z grubą warstwą o symetrii kubicznej,



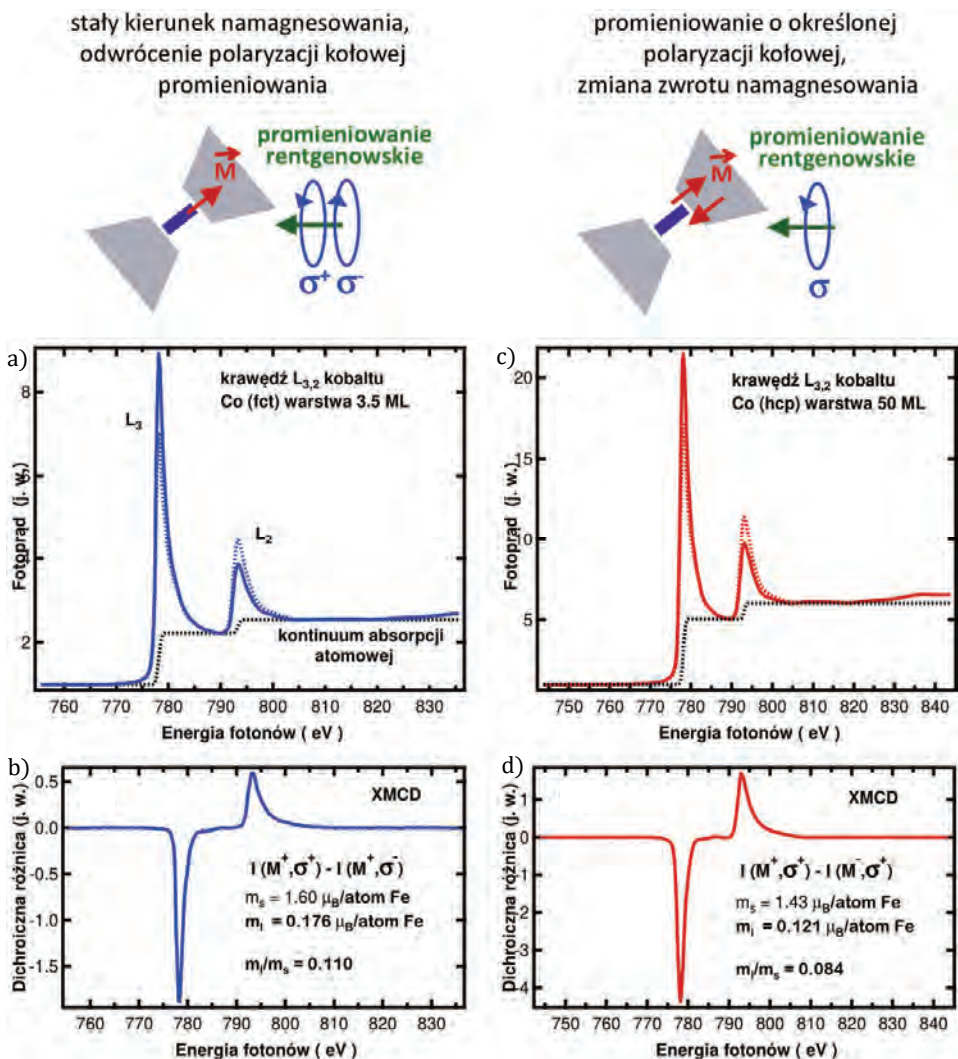
Rys. 6.9. Analiza powierzchni dichroicznych krawędzi $L_{3,2}$ żelaza metalicznej warstwy typu *bcc* w celu zastosowania magnetoptycznych reguł sum dla XMCD. Na wykresie a) pokazana jest suma połówkowa dichroicznej pary widm XAS (oś lewa) oraz całka jej powierzchni (oś prawa). Na wykresie b) zilustrowana jest różnica dichroiczna (oś lewa) oraz całka jej powierzchni (oś prawa). Zaznaczone zostały parametry p , q , r zawarte w równaniach reguł sum. Na wykresie a) zaznaczono także funkcję skokową

dla której powierzchnia i inne efekty słabego uporządkowania mogą być bezpiecznie pominięte. Scałkowana powierzchnia widma różnicy dichroicznej przedstawiona jest na osi prawej. Momenty magnetyczne orbitalny i spinowy mogą być wyznaczone zgodnie z magnetoptycznymi regułami sum, korzystając z wartości p i q pokazanych na rysunku 6.9b, przy zaniedbaniu czynnika tensorowego. Uzyskano tu bardzo dobrą zgodność z wcześniejszymi pracami dotyczącymi Fe typu *bcc*. Również w tym przypadku wszelkie błędy wyznaczenia wartości p i q z prawej osi wykresu 6.9b wyeliminowane zostają poprzez względną analizę z odniesieniem do wzorca. Ważne jest, aby powierzchnia spektralna nie zawierała nierzeczywistego wkładu, spowodowanego artefak-

tami eksperymentalnymi. Jeśli widma dichroicznej pary odbiegają od siebie w sensie spektralnej odpowiedzi linii pomiarowej, można wówczas podejrzewać нефizyczny wkład do widma. W przypadku powierzchni całkowitej pokazanej na rysunku 6.9b można by się wówczas spodziewać na przykład rosnącego tła liniowego. Na przedstawionym wykresie widma dichroicznej pary są zgodne i widmo ich różnicy poza obszarem dichroicznym jest płaskie. W konsekwencji wartość całki nasycy się w wysokich energiach fotonów. Jak pokazano na rysunku 6.9b, obszar pomiędzy krawędziami L_3 i L_2 charakteryzuje się bardzo specyficznym kształtem spektralnej odpowiedzi dichroicznej, zgodnym z wcześniejszymi wynikami badań XMCD żelaza, gdzie w zakresie tym obserwuje się niewielkie dodatnie natężenie dichroiczne przy jednocześnie negatywnym dichroizmie krawędzi L_3 . Ten mały sygnał przypisany został przejściu do stanów końcowych $4s$ [46]. Elementy macierzy dipolowej sprawiają, że stany końcowe $4s$ widoczne są o czynnik około 50 razy słabiej niż w przypadku stanów $3d$. Wkład pochodzący od stanów $4s$ wpływa na ostateczny wynik analizy momentów magnetycznych, dlatego powinien on zostać odjęty, co zwiększa stopień arbitralności analizy danych. W tym przypadku względna analiza z odniesieniem do wzorca, przy zachowaniu tej samej procedury analizy danych dla obu materiałów, ponownie może okazać się najlepszym rozwiązaniem. Obszar spektralny stanów $4s$ charakteryzuje systematyczność ewolucji widm w miarę zmiany liczby atomowej wzdłuż bloku pierwiastków metali przejściowych [46].

Na rysunku 6.10 przedstawione zostały widma XMCD zmierzone dla warstw Co otrzymanych *in situ*. Wyniki te ilustrują ciekawy efekt fizyczny, jakim jest zniesienie efektu wygaszania momentu orbitalnego w ferromagnetykach metali przejściowych. Na rysunku 6.10 pokazana jest analogiczna do omówionej dla żelaza analiza reguł sum dla dwóch różnych warstw Co. Rysunki 6.10a oraz 6.10b dotyczą ultracienkiej warstwy Co typu *fcc*, otrzymanej *in situ* na czystym monokrystalicznym Cu(100) i zmierzonej w ultrawysokiej próżni (ang. *Ultra-High Vacuum*). Na wszystkich etapach eksperymentu stan czystości powierzchni sprawdzany był *in situ* za pomocą spektroskopii absorpcyjnej na krawędzi K węgla i tlenu, a uporządkowanie krystalograficzne powierzchni badane było przy użyciu dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów LEED (ang. *Low Energy Electron Diffraction*). Aby oczyścić i uporządkować powierzchnię Cu, przeprowadzony został cykl jej bombardowania jonami Ar^+ oraz wygrzewania. Warstwa Co otrzymana została poprzez naparowanie próżniowe z użyciem wiązki elektronów (ang. *Elektron Beam Evaporation*) [47].

Zaprezentowane eksperymenty wykonane zostały na linii I1011 w laboratorium MAX-lab. Poprzez analizę z wykorzystaniem reguł sum zilustrowane tu zostaną wcześniejsze wyniki znane z literatury. Grubość warstwy Co można wyznaczyć poprzez porównanie z wcześniejszymi wynikami jakie znaleźć można w literaturze, na podstawie natężenia stopni atomowych Co w stosunku do



Rys. 6.10. Widma XAS (a, c) i odpowiadające im sygnały XMCD (b, d) otrzymane dla krawędzi $L_{3,2}$ kobaltu dla metalicznej cienkiej warstwy Co typu *fct* o grubości 3,5 ML (a, b) oraz warstwy Co typu *hcp* o grubości 50 ML (c, d). Analiza sum, której wyniki umieszczone zostały na wykresach b) oraz d), ilustrują w szczególności silny wzrost orbitalnego momentu magnetycznego atomów Co w przypadku cieńszej warstwy, gdzie wkład od warstwy powierzchniowej o dużym momencie orbitalnym jest procentowo większy względem warstw wewnętrznych materiału (zniesienie efektu „wygaszania” orbitalnego momentu magnetycznego na powierzchni warstwy)

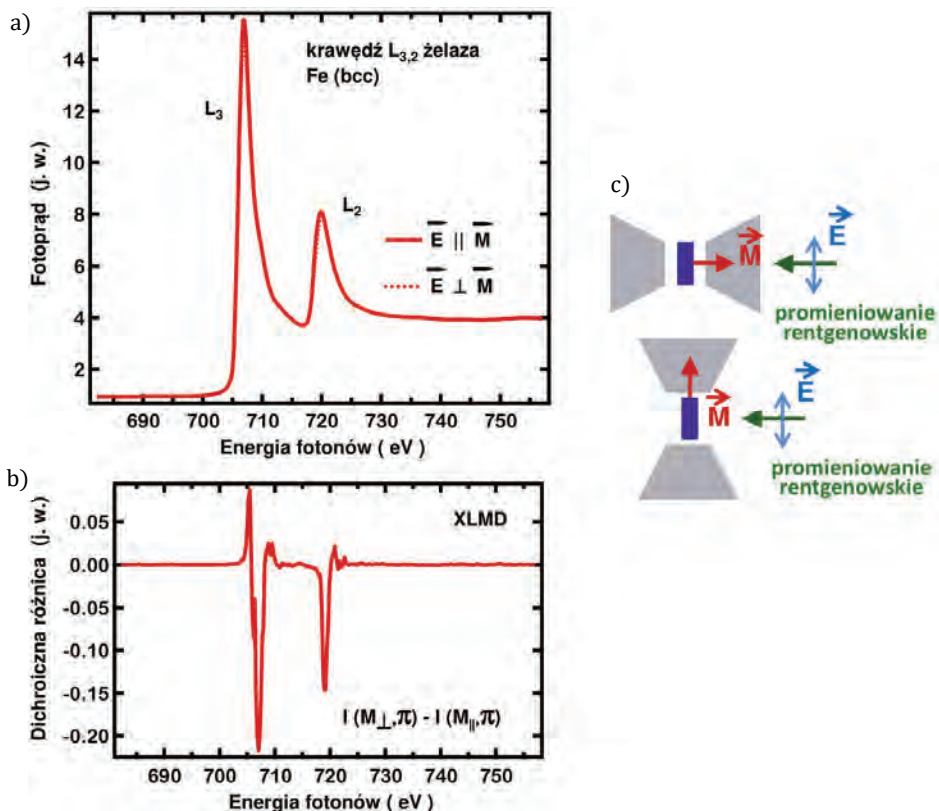
natężenia tła Cu. Dane otrzymane zostały poprzez pomiar fotoprądu próbki, w trybie całkowitej wydajności elektronów (TEY). Podwójne funkcje skokowe pokazane są na rysunkach 6.10a oraz 6.10c, razem z kalibracją przy użyciu mi-

krobalansu kwarcowego pozwalają one na precyzyjne wyznaczenie grubości warstwy [15]. Na rysunkach 6.10c oraz 6.10d przedstawione są wyniki dla znacznie grubszej warstwy Co, otrzymanej na powierzchni monokrystalicznego Cu(111) w warunkach UHV i scharakteryzowanej za pomocą XAS i LEED. Ta warstwa kobaltu przyjmuje strukturę *hcp*, jak w przypadku materiału objętościowego. Porównując wyniki analizy reguł sum, widzimy, że grubą warstwę *hcp* 50 ML typu objętościowego charakteryzują wartości momentu magnetycznego spinowego i orbitalnego zgodne z danymi literaturowymi dla objętościowego kobaltu [45]. Natomiast warstwa o grubości 3,5 ML odznacza się silniejszym o około 11% momentem spinowym oraz o blisko 50% silniejszym momentem orbitalnym. Tu korekta czynnika tensorowego w regułach sum została pominięta, gdyż niezbędne byłyby obliczenia teoretyczne lub kątowo-zależne pomiary XMCD w silnym polu magnetycznym, znacznie silniejszym od pola koercji [48]. W omówionym tu przykładzie pomiary wykonane zostały tylko wzdłuż łatwego kierunku namagnesowania w płaszczyźnie próbki. Teoria *ab initio*, uwzględniająca korekcję polaryzacji orbitalnej [49], przewiduje wzmocnienie orbitalnego momentu magnetycznego rzędu 100% dla najbardziej zewnętrznej warstwy powierzchniowej w kontakcie z próżnią, a także wzmocnienie spinowego momentu magnetycznego rzędu 10%. Obserwowane dla warstwy Co i pokazane na przykładzie (rys. 6.10) wzmocnienie orbitalnego momentu magnetycznego o około 50% pozostaje w dobrej zgodności z przewidywaniami teoretycznymi, gdyż wewnętrzne warstwy Co nie ulegają tak silnemu wzmocnieniu momentu orbitalnego ze względu na inną liczbę atomów najbliższej sąsiadujących z atomami Co w objętości [49]. Pokazane tu wyniki są zgodne z wcześniejszymi obserwacjami [47]. Wspomniane obniżenie lokalnej symetrii znosi efekt „wygaszania” orbitalnego momentu magnetycznego i ma silny wpływ na anizotropię magnetyczną ultracienkich warstw [21].

6.5.4. Dichroizm z użyciem liniowo spolaryzowanego światła

Większość najnowszej literatury dotyczącej efektów dichroicznych skoncentrowana jest wokół zastosowań XMCD, czyli spektroskopii bazującej na kołowo spolaryzowanym promieniowaniu rentgenowskim stosowanej do badań ferromagnetyków. Możliwe jest także wykorzystanie dichroizmu rentgenowskiego do badań materiałów antyferromagnetycznych. W przypadku antyferromagnetyka, poniżej temperatury Neela, gdzie pojawia się daleko zasięgowe uporządkowanie magnetyczne, sąsiadujące spiny ustawione są antyrównoległe. W skali makroskopowej wypadkowy moment magnetyczny antyferromagnetyków wynosi zero i korzystając z kołowo spolaryzowanego światła, nie obserwuje się sygnału XMCD. Jest to silna motywacja do rozważenia eksperymentów dichroiz-

mu magnetycznego opierających się na innych konfiguracjach pomiarowych, które wniosłyby niezerowy sygnał atomowych momentów magnetycznych o antyrównoległym ustawieniu najbliższych sąsiadujących atomów. Dlatego w tej części rozdziału omówione zostaną eksperymenty oparte na rentgenowskim liniowym dichroizmie magnetycznym XLMD (ang. *X-ray Linear Magnetic Dichroism*).



Rys. 6.11. Widma a) XAS oraz b) XLMD otrzymane na krawędzi $L_{3,2}$ żelaza dla metalicznej warstwy Fe typu *bcc*. Pomiary XLMD wykonuje się przy zastosowaniu liniowo spolaryzowanego światła, konfiguracja pomiaru schematycznie pokazana została na rysunku c). Kąt padania promieniowania rentgenowskiego pozostaje stały, natomiast modyfikowany jest kierunek wektora namagnesowania próbki z prostopadłego na równoległy do kierunku wiązki c) lub wektora pola elektrycznego fali padającej z horyzontalnego na wertykalny

Aby uniknąć skomplikowanych argumentów związanych z symetrią oraz matematycznego formalizmu, przedstawiona zostanie jedynie prosta jakościowa dyskusja zjawiska. W uproszczonym obrazie jakościowym, rozważając problem w kategoriach indywidualnych zlokalizowanych atomowych momentów

magnetycznych, gdy natężenie sygnału XMCD jest liniowe w funkcji wielkości atomowego momentu magnetycznego i makroskopowej magnetyzacji M , natężenie XLMD odznacza się proporcjonalnością do kwadratu momentu atomowego – i dlatego nie zeruje się w przypadku materiałów antyferromagnetycznych. Wszystkie wkłady od indywidualnych momentów atomowych do sygnału XLMD sumują się zarówno w przypadku uporządkowania antyferromagnetycznego jak i ferromagnetycznego indywidualnych momentów magnetycznych.

Na rysunku 6.11 pokazane zostały wyniki uzyskane dla ferromagnetycznej cienkiej warstwy Fe. Zmierzenie dla tej samej próbki obu sygnałów, XMCD i XLMD, pozwala oszacować rząd wielkości słabego wkładu M^2 do dichroizmu współczynnika absorpcji. Podczas gdy efekt XMCD jest rzędu 30% natężenia „białej linii” L_3 , efekt XLMD jest znacznie słabszy i wynosi jedynie około 2%. Wielkość efektu XLMD stanowi więc mniej niż 10% natężenia sygnału XMCD (rys. 6.8 i 6.11). Fakt ten może tłumaczyć, dlaczego na temat efektu XLMD powstało tak niewiele opracowań względem dostępnej literatury o tematyce XMCD. W przypadku materiałów antyferromagnetycznych XLMD jest techniką najlepiej dostosowaną do pomiarów kontrastu magnetycznego i jego obrazowania z użyciem mikroskopu fotoelektronowego [19]. W szczególności XLMD zapewnia możliwość badania oddziaływań pomiędzy ferromagnetykami i antyferromagnetykami na ich wspólnej międzypowierzchni, gdyż sygnał ten nie zeruje się w żadnym z tych przypadków [50]. Na rysunku 6.11 pokazana została także typowa konfiguracja pomiaru XLMD, w tym przypadku dla cienkiej ferromagnetycznej warstwy Fe typu *bcc*. Taka sama geometria pomiaru może być zastosowana dla materiałów antyferromagnetycznych. W tego rodzaju eksperymentach stosuje się liniowo spolaryzowane promieniowanie rentgenowskie, porównując współczynnik absorpcji dla kierunku magnetyzacji równoległego i prostopadłego do wektora pola elektrycznego promieniowania padającego. W przykładzie przedstawionym na rysunku kąt padania promieni rentgenowskich pozostaje stały (wzdłuż normalnej do powierzchni), a odwrócony zostaje wektor magnetyzacji i/lub wektor pola elektrycznego fali padającej.

Obrót wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej uzyskuje się dzięki odpowiedniemu źródłu promieniowania, jak undulator eliptycznie polaryzujący (EPU). W celu zminimalizowania możliwych artefaktów pomiarowych wskazane jest zachowanie stałego kąta padania promieniowania wzbudzającego. Porównywanie danych otrzymanych dla różnych kątów padania promieniowania często prowadzi do problemów związanych z różnicami tła, w związku z czym niełatwo jest wyłonić mały sygnał różnicy XLMD, pokazanej na rysunku 6.11. Analizę ilościową zmian natężenia sygnału XLMD dla różnych pierwiastków można wykonać względem wartości momentu magnetycznego. Eksperymentalnie można wyznaczyć zależność M^2 [51], a interpretację ilościową z większą dokładnością można wykonać poprzez porównanie wielkości efektu

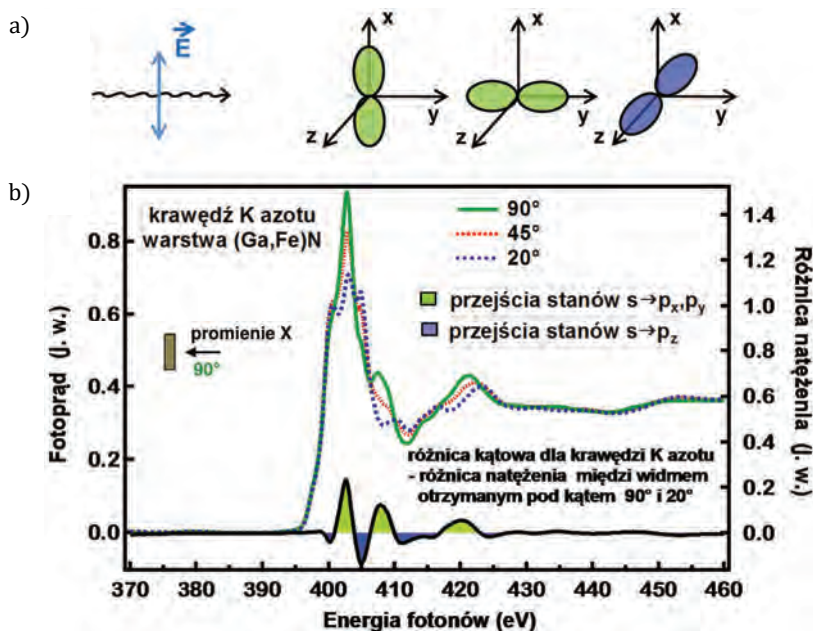
XLMD względem sygnału XMCD. Interesującym krokiem w tym kontekście było wyznaczenie reguł sum, które wiążą sygnał XLMD z momentem orbitalnym i anizotropią magnetokrystaliczną [52]. Ze względu na niewielkie natężenie sygnału XLMD w literaturze znaleźć można tylko kilka przypadków analizy ilościowej tego efektu [53].

6.5.5. Rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne

Dotychczas omawiane przykłady dotyczyły pomiarów XMCD grubych warstw metali przejściowych, a więc silnych sygnałów dichroicznych. Jak wspomniano na wstępie niniejszego rozdziału, technika XMCD jest bardzo czuła i pozwala mierzyć także słabe sygnały, nawet dla magnetycznie rozcieńczonych materiałów typu DMS (ang. *Diluted Magnetic Semiconductors*) oraz nanostruktur. Przykład, który omówiony zostanie poniżej, dotyczy cienkich warstw (Ga,Fe)N. W tym przypadku koncentracja rozcieńczonego w sieci GaN żelaza wynosi tylko 1%. Żelazo jest rozcieńczone zarówno w matrycy (podstawieniowo w miejscach sieciowych Ga), jak również w formie bogatych w żelazo nanokryształów FeN_x , gdzie $x < 1$ [54].

Aby scharakteryzować symetrię stanów elektronowych odpowiadającą poszczególnym rezonansom obserwowanym w widmie XAS, najpierw przedyskutowana zostanie zależność kątowa absorpcji dla krawędzi K azotu, przedstawiona na rysunku 6.12. Pomimo że warstwa zawiera niewielką ilość Fe, widma otrzymane dla krawędzi K azotu są bardzo zbliżone do tych obserwowanych dla czystego GaN [55]. W tym przypadku stanem początkowym jest $N(1s)$ i badamy stan końcowy $N(2p)$. Widma przedstawione na rysunku 6.12b zmierzone zostały przy użyciu liniowo spolaryzowanego światła, jak to zostało zilustrowane na rysunku 6.12b. W tym konkretnym eksperymencie wektor pola elektrycznego zorientowany był w płaszczyźnie horyzontalnej, a zmieniony został kąt biegunowy próbki w celu modyfikacji kąta padania promieni rentgenowskich względem jej powierzchni. W przypadku kąta padania promieni wynoszącego 90° , wektor pola elektrycznego zorientowany jest w płaszczyźnie powierzchni, natomiast w przypadku 20° jest on odchylony o 20° od normalnej do powierzchni. Obserwowany efekt silnej zależności kątowej można wytłumaczyć różnicą ilości dostępnych stanów końcowych $N 2p_x$, $N 2p_y$ i $N 2p_z$, pokazanych na rysunku 6.12a. Gdy promieniowanie wzbudzające pada na próbkę prostopadle do powierzchni, wówczas obserwujemy stany $N 2p_x$ i $N 2p_y$. Obserwujemy wówczas silną absorpcję przy energii padających fotonów wynoszącej około 402 eV, wskazującą na istnienie stanów końcowych o takiej symetrii oraz znacznie słabszym wkładzie stanów $2p_z$.

Na rysunku 6.12 spektrum ilustrujące różnicę kątową pozwala na ilościową analizę tego efektu w funkcji energii fotonów wzbudzających. Silną zależ-

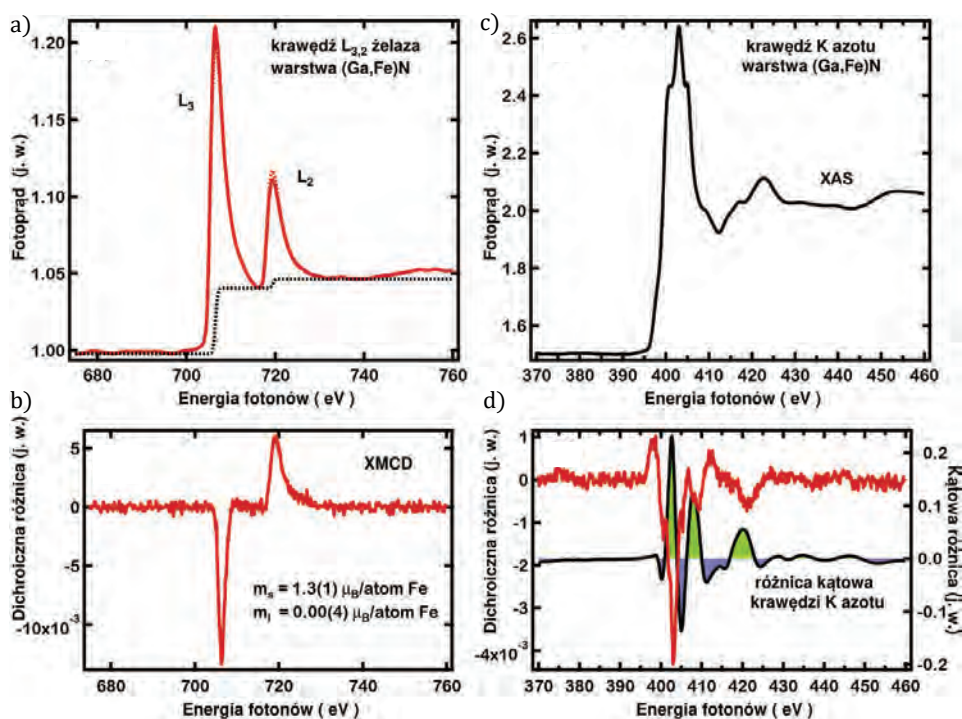


Rys. 6.12. Zależność kątowna absorpcji rentgenowskiej na krawędzi K azotu w cienkiej warstwie (Ga,Fe)N, otrzymana z zastosowaniem liniowo spolaryzowanego światła. Widma XAS zmierzone zostały dla różnych kątów padania promieniowania wzbudzającego względem powierzchni próbki: 90°, 45° oraz 20°. Obserwowana silna zależność kątowna absorpcji jest bardzo zbliżona do wyników publikowanych dla niedomieszkowanego GaN [55]

ność kątowną można obserwować w przypadku sieci GaN o dużym stopniu uporządkowania krystalicznego. Ponieważ w tym przypadku możliwa była zmiana jedynie kąta biegunowego, wystarczyło aby próbka była zorientowana wzdłuż osi c [54]. Efekt zależności kątownej XAS można ująć w prosty sposób matematyczny, w ramach opisu zlokalizowanych stanów elektronowych dla stanów $2p$ formujących orbitale molekularne w cząsteczkach [56]. Stan początkowy $1s$ nie wykazuje zależności kątownej, natomiast stany końcowe $2p$ mają charakter wektorowy [56]. Prowadzi to do zależności kątownej, którą można przedstawić w postaci elementu macierzy dipolowej $(\cos(\theta))^2$, gdzie θ jest kątem pomiędzy kierunkiem maksymalnej gęstości orbitali stanów końcowych $2p$ a wektorem pola elektrycznego. Efekt ten, obserwowany dla natężenia XAS krawędzi K , w literaturze anglojęzycznej znany jako „search light effect”, przypomina zależność kątowną natężenia EXAFS krawędzi K dla materiałów monokrystalicznych.

Pomiary XMCD dla warstwy (Ga,Fe)N przeprowadzone zostały zarówno dla krawędzi L żelaza (rys. 6.13a oraz 6.13b), jak również dla krawędzi K azotu (rys. 6.13c oraz 6.13d). W obu przypadkach pomiary wykonane były w temperaturze 300 K, w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 800 G (przyło-

żonym w płaszczyźnie próbki). Dokładne położenie energetyczne krawędzi L , poszerzenie spektralne oraz natężenie wnoszą informację na temat konfiguracji elektronowej atomów żelaza. Położenie energetyczne oraz natężenie krawędzi L żelaza wykalibrowane zostało względem zmierzonej *in situ* próbki wzorcowej Fe *bcc*. Poszerzenie spektralne „białej linii” L_3 w próbce (Ga,Fe)N, obserwowane w odniesieniu do standardowego Fe, wskazuje na występowanie żelaza w kilku różnych otoczeniach lokalnych i fazach krystalograficznych. Za pomocą reguły sum wyznaczony został spinowy i orbitalny moment magnetyczny przypadający na jeden atom żelaza (wartości podane zostały na rysunku 6.13b).



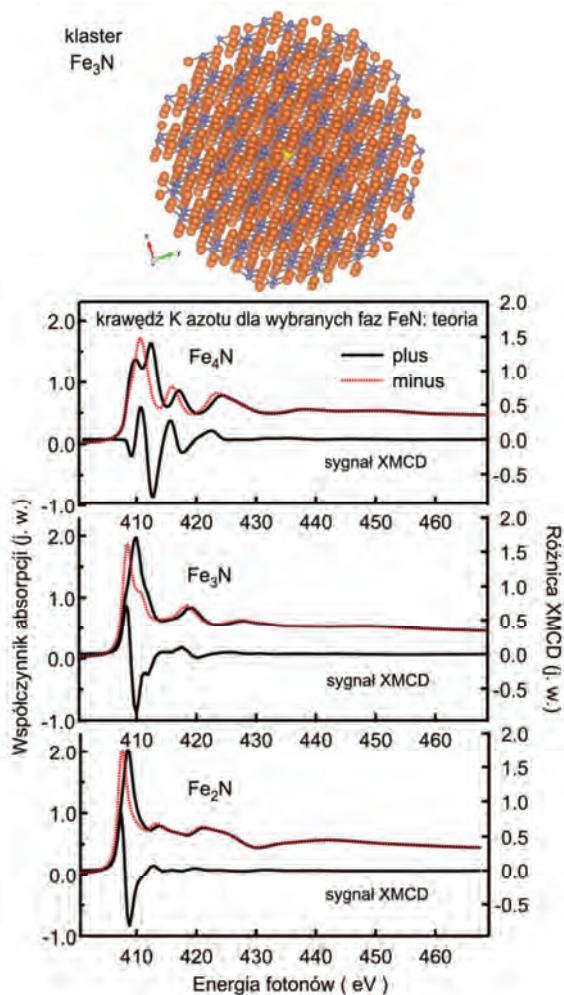
Rys. 6.13. Widma XAS i XMCD otrzymane na krawędzi $L_{3,2}$ żelaza (a, b) oraz na krawędzi K azotu (c, d) dla cienkiej warstwy (Ga,Fe)N. Pomiary wykonane zostały w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 800 G. W przypadku pomiarów krawędzi $L_{3,2}$ żelaza kąt padania promieni rentgenowskich względem powierzchni próbki wynosił 45° , pomiary krawędzi K azotu wykonane zostały w kierunku normalnej do powierzchni materiału. Dla obu krawędzi widoczny jest wyraźny efekt XMCD

Technika XMCD charakteryzuje się rozdzielczością na dany pierwiastek składowy materiału, umożliwiając badanie wkładu poszczególnych pierwiastków do całkowitego momentu magnetycznego próbki. Jak się okazuje, w przy-

padku (Ga,Fe)N, obok dominującego wkładu magnetycznego pochodzącego od jonów Fe, część polaryzacji spinowej niosą także atomy azotu. W przypadku krawędzi K azotu wzbudzone zostają stany początkowe o symetrii s i badamy stany końcowe N ($2p$), zważywszy na dipolowe reguły wyboru. Ponieważ stany początkowe o symetrii s nie mają momentu orbitalnego i związana z nim energia spin-orbitalna wynosi zero, w pomiarach dla krawędzi K tracimy czułość detekcji sygnału XMCD w porównaniu z efektem XMCD rejestrowanym dla stanów początkowych p . Badania z wykorzystaniem krawędzi K prowadzą więc do mocno zredukowanej czułości detekcji orbitalnego momentu magnetycznego wzbudzonego atomu. Ponadto stany p są znacznie słabiej spolaryzowane spinowo niż stany $3d$, więc efekt XMCD obserwowany dla krawędzi K jest o kilka rzędów wielkości słabszy od efektu, jaki otrzymuje się dla krawędzi $L_{3,2}$. Nie przekracza on 0,1% atomowego przekroju czynnego, podczas gdy w przypadku krawędzi L efekt ten może być nawet większy niż 60% przekroju czynnego. Jednakże w przypadku warstwy (Ga,Fe)N, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, obserwujemy wyraźny sygnał dichroiczny pochodzący od atomów azotu.

Silna różnica dichroiczna pokazana na rysunku 6.13d zmierzona została w kierunku normalnej do powierzchni próbki. Wcześniej efekt taki obserwowany był także dla krawędzi K azotu w GdN [57]. Zjawisko to stanowi bezpośrednie potwierdzenie transferu elektronowego i spinowej polaryzacji między jonami Fe i jonami sąsiednimi poprzez spinowozależną hybrydyzację stanów N ($2p$) ze stanami Fe ($3d$) oraz Fe ($4s$). W szczególności silny efekt XMCD widoczny jest w energii 397 eV, tuż przed krawędzią absorpcji, co odpowiada energii wzbronionej w obszarze przerwy energetycznej. Obserwowany sygnał XMCD jest porównywalny z wynikami opublikowanymi dla GdN i wynosi około 0,5% kontinuum wysokoenergetycznego widma absorpcyjnego [57, 58].

Na rysunku 6.13 przedstawiony został wyraźny sygnał XMCD zmierzony zarówno na krawędziach $L_{3,2}$ żelaza, jak i na krawędzi K azotu. Za pomocą obliczeń *ab initio* z użyciem kodu FEFF9 można uzyskać szczegółowe informacje na temat struktury i magnetyzmu poszczególnych faz azotku żelaza oczekiwanych w badanym materiale, odpowiadających zmierzonej odpowiedzi XMCD. Dla przykładu, koncentrując uwagę na pochodzeniu sygnału XMCD na krawędzi K N, na rysunku 6.14 przedstawione zostały wyniki obliczeń faz γ -Fe₄N, ϵ -Fe₃N i ζ -Fe₂N występujących w matrycy GaN badanych w tym przypadku materiałów. Na rysunku 6.14 pokazany jest również przykładowy klaster użyty w obliczeniach FEFF dla fazy ϵ -Fe₃N. Uzyskana wielkość sygnału XMCD około 120-krotnie wyższa od eksperymentalnej, odpowiada wartości oczekiwanej dla stężenia 5% atomów Fe w materiale. Zmierzymy kształt sygnału XMCD jest wynikiem superpozycji kilku faz azotków żelaza. Przy użyciu obliczeń FEFF możliwe jest także przeprowadzenie ilościowej analizy parametrów struktury krystalicznej



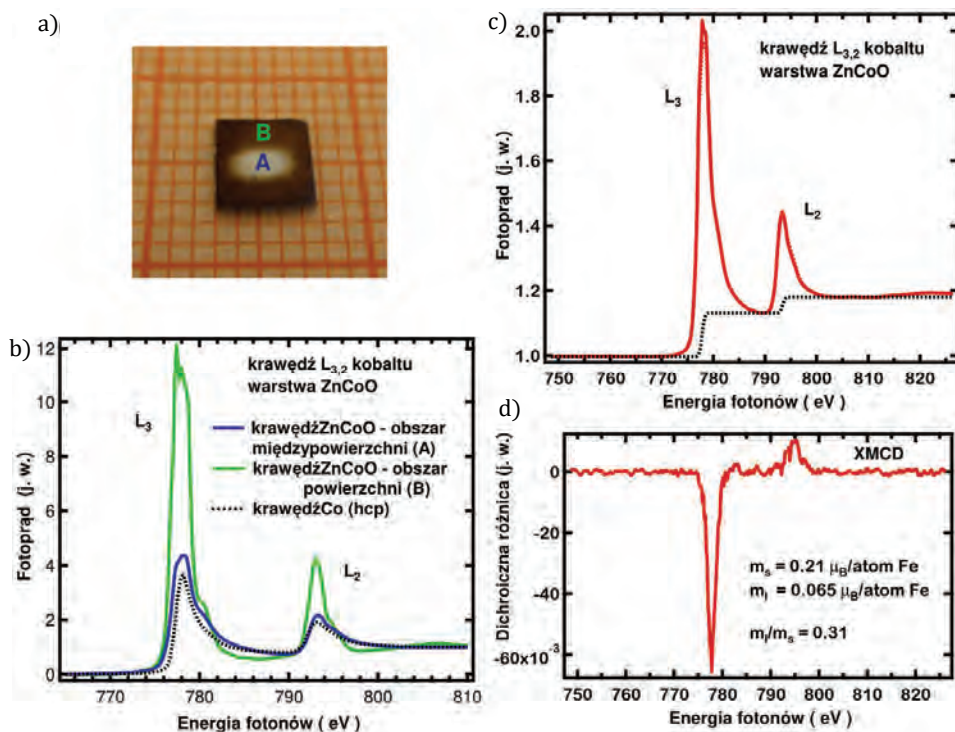
Rys. 6.14. Widma teoretyczne XAS i XMCD obliczone dla krawędzi K N przy użyciu kodu FEFF dla faz γ - Fe_4N , ϵ - Fe_3N i ζ - Fe_2N . Widma XAS (oś lewa) odpowiadają polaryzacji kołowej promieniowania wzbudzającego. Dla każdego z tych przypadków przedstawiona jest obliczona różnica XMCD (oś prawa), podana w jednostkach względnych (j. w.) [58, 59]

i własności magnetycznych poszczególnych faz nanokryształów występujących w badanym materiale. Dzięki temu możliwe było zidentyfikowanie nowych faz magnetycznych azotków żelaza w formie nanokrystalicznej występujących w sieci GaN [60].

Pomiary XAS i XMCD umożliwiają rozróżnienie stanu elektronowego danego pierwiastka składowego materiału, jak to ilustruje kolejny przykład, dotyczący warstwy (Zn,Co)O. Próbkę zbadaną została oddzielnie zarówno w obszarze

powierzchni, jak i wewnątrz krateru sięgającego międzypowierzchni z podłożem Si, oznaczonych na rysunku 6.15a odpowiednio jako *A* i *B*. Krater powstał w wyniku trawienia warstwy do głębokości międzypowierzchni, poprzez bombardowanie jonami Ar^+ . Rozmiar plamki światła na próbce został zredukowany do około $0,8 \times 1,8$ mm, tak by mieściła się ona wewnątrz krateru. Na podstawie stabilizowanych atomowych przekroi czynnich dla XAS średnią koncentrację Co w warstwie oszacowano na 6%. Jednakże rozkład domieszki jest niejednorodny, a najwyższa zanotowana wartość jej koncentracji wyniosła 14%. Na rysunku 6.15b przedstawione zostały znaczne różnice struktury multipletowej widm XAS obserwowane dla „białych linii” Co, zmierzonych przy użyciu liniowo spolaryzowanego promieniowania na powierzchni i międzypowierzchni warstwy. Krawędź *L* kobaltu, otrzymana dla obszaru powierzchniowego, charakteryzuje się strukturą multipletową raportowaną wcześniej dla warstw (Zn,Co)O, natomiast wewnątrz krateru zaobserwowany został inny skład chemiczny i struktura elektronowa. Aby porównać widma, zostały one znormalizowane do liczby wzbudzonych atomów Co, czyli do wysokości kontinuum stanów końcowych. Można zaobserwować, że kontinuum stanów końcowych o symetrii *s*, przypadające w zakresie widmowym między krawędziami *L*₃ i *L*₂, jest wyższe w przypadku krateru. Ponieważ wysokość kontinuum stanów końcowych jest bezpośrednim odzwierciedleniem stopnia metalizacji, stwierdzono, że w obszarze międzypowierzchni kobalt formuje ciągłą ultracienką warstwę bądź wytrącenia. Również kształt widma XAS wskazuje na dominujący udział metalicznego Co w tym obszarze próbki, chociaż nie jedyny, gdyż obserwowany jest także wkład charakterystyczny dla CoO. Dla porównania na rysunku 6.15b pokazane zostało także widmo XAS metalicznego Co. W wyniku analizy ilościowej można zauważyć, że powierzchnią pod krawędzią *L*₃ (rys. 6.15b) odpowiadającą powierzchniowemu i międzypowierzchniowemu obszarowi warstwy jest odpowiednio 2,5- i 1,25-krotnie większa od tej samej powierzchni w przypadku metalicznego Co. Obserwacja ta sugeruje, że choć w obszarze międzypowierzchni Co ma głównie charakter metaliczny, to około 17% atomów tego pierwiastka jest w stanie 2⁺.

Różnica stanu elektronowego atomów Co w obu zbadanych obszarach znajduje odzwierciedlenie również w ich właściwościach magnetycznych. Pomiarzy XMCD przeprowadzone zostały w temperaturze pokojowej oraz w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 350 G przyłożonym w płaszczyźnie próbki. Jak pokazano na rysunku 6.15d, dichroiczna różnica XMCD zaobserwowana została tylko w obszarze międzypowierzchni. Efekt XMCD jest znacznie silniejszy na krawędzi *L*₃ niż *L*₂, co świadczy o dużym momencie orbitalnym, znacznie silniejszym niż w przypadku próbki objętościowego kobaltu (wartości podane na rysunku 6.15d). Otrzymany w wyniku zastosowania magnetooptycznych reguł sum stosunek momentów magnetycznych m_l/m_s dla warstwy

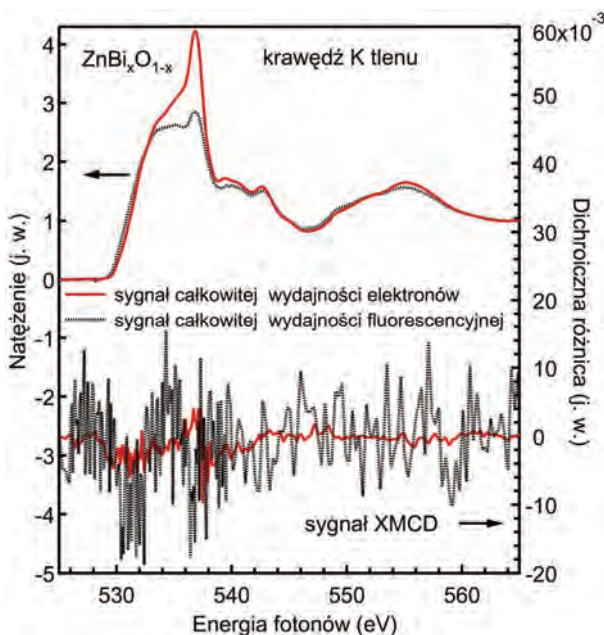


Rys. 6.15. Widma XAS i XMCD otrzymane na krawędzi $L_{3,2}$ kobaltu dla cienkiej warstwy (Zn,Co)O. Pomiar wykonano zarówno dla obszaru międzypowierzchni wewnątrz krateru, powstałego w wyniku bombardowania jonami Ar^+ (A), jak również na powierzchni warstwy (B), co zaznaczono na zdjęciu próbki a). Na wykresie b) przedstawione są widma XAS otrzymane przy użyciu liniowo spolaryzowanego światła dla obszaru powierzchni, międzypowierzchni oraz standardowej próbki metalicznego Co, wykorzystanej do charakteryzacji natężenia krawędzi $L_{3,2}$. Widma znormalizowane zostały względem liczby wzbudzonych atomów Co. Na wykresie c) pokazane są widma XAS zmierzone przy użyciu kołowo spolaryzowanego światła, w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji 350 G, pod kątem padania promieniowania rentgenowskiego 40° do powierzchni próbki. Sygnał XMCD oraz wynik jego analizy pokazane zostały na wykresie d)

(Zn,Co)O wynosi 0,31, podczas gdy typowa wartość dla metalicznego Co wynosi 0,08. Wynik taki jest możliwy w przypadku, kiedy kobalt znajduje się w formie małych wytrąceń lub nanokryształów [61].

Profilowanie głębokościowe materiału można wykonać, korzystając z dwóch metod detekcji absorpcji, tj. omawianej dotychczas całkowitej wydajności elektronów TEY oraz całkowitej wydajności fluorescencji rentgenowskiej TFY (ang. *Total Fluorescence Yield*). Dla materiałów w fazie stałej sygnał mierzony w trybie TEY pochodzi z warstwy przypowierzchniowej do głębokości około 5 nm, natomiast w przypadku pomiaru TFY otrzymana informacja dotyczy także warstw materiału do głębokości rzędu 100 nm.

Jako przykład na rysunku 6.16 przedstawione zostały widma absorpcyjnych XAS i XMCD dla krawędzi K tlenu, zmierzone dla charakteryzacji struktury elektronowej i własności magnetycznych warstw $\text{ZnBi}_x\text{O}_{1-x}$ na poziomie atomowym, przy użyciu obu metod detekcji sygnału (TEY i TFY) [62]. Różnice kształtu spektralnego TEY i TFY świadczą o różnicy w strukturze elektronowej i krystalicznej obszaru bliskiego powierzchni warstwy względem jej obszaru wewnętrznego. Sygnał XMCD otrzymany dla krawędzi K tlenu jest bezpośrednim dowodem na to, że stany $2p$ atomów O noszą moment magnetyczny, zarówno w obszarze bliskim powierzchni warstwy, jak również w głębi materiału.



Rys. 6.16. Eksperymentalne widma XAS i XMCD otrzymane przy użyciu kołowo spolaryzowanej wiązki elektromagnetycznej padającej na cienką warstwę $\text{ZnBi}_x\text{O}_{1-x}$ ($x = 4\%$) pod kątem 20° do jej powierzchni. Dichroizm magnetyczny XMCD zmierzony został jako różnica sygnału dla przeciwnego kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Większa różnica XMCD obserwowana jest w przypadku pomiaru w trybie TFY [62]

6.6. PEEM jako narzędzie do badań XMCD i XLMD z rozdzielczością przestrzenną

Dzięki wyjątkowym właściwościom promieniowania emitowanego przez synchrotrony trzeciej generacji (wysokie natężenie i jasność, a także szeroki zakres spektralny oraz możliwość polaryzacji światła), duży postęp nastąpił również

w rozwoju technik spektro-mikroskopowych, integrujących większość najważniejszych technik spektroskopowych z rozdzielczością przestrzenną. Mikroskopia szeroko stosowaną w badaniach powierzchni, międzypowierzchni, cienkich warstw oraz nanostruktur jest fotoemisyjna mikroskopia elektronowa PEEM. Odmianą zaletą tej techniki opartej na promieniu rentgenowskim (X-PEEM), jest powiązanie selektywności na dany pierwiastek składowy z rozdzielczością przestrzenną, co umożliwia obrazowanie rozkładu danego pierwiastka w materiale.

Akronim PEEM jest nieco mylący i ma znaczenie jedynie historyczne, gdyż techniki mikroskopii PEEM można podzielić na dwie kategorie: pierwsza z nich polega na detekcji elektronów emitowanych z atomowych poziomów rdzeniowych (XPS, UPS), zaś druga grupa wykorzystuje zjawisko absorpcji opartej na emisji elektronów wtórnych lub Augera (XAS, XMCD, XLMD). Technikom tym często towarzyszy również mikroskopia niskoenergetycznych elektronów LEEM (ang. *Low Energy Electron Microscopy*).

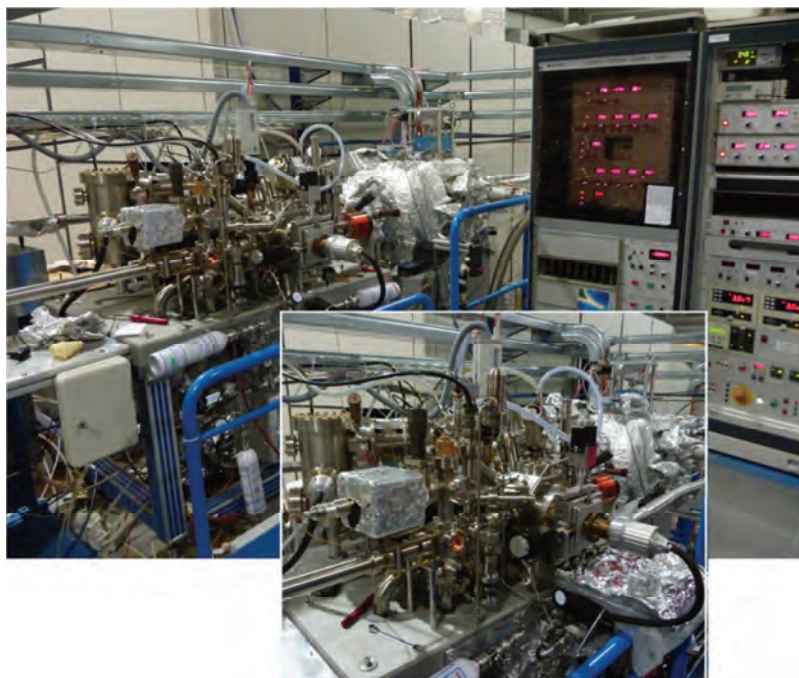
Przestrzenną zdolność rozdzielczą zapewnia elektronowy układ optyczny, ale parametr ten zależy również od rozmiaru apertury oraz napięcia roboczego, a nawet od gęstości strumienia fotonów [63]. Rozdzielczość przestrzenna jest limitowana przez aberrację sferyczną i chromatyczną oraz przez dyfrakcję. W pewnym stopniu rolę korektora aberracji chromatycznej, spowodowanej błędami ogniskowania elektronów o różnych energiach kinetycznych, spełnia apertura filtrująca wysokoenergetyczne elektrony. W tym przypadku można osiągnąć rozdzielczość przestrzenną rzędu 20 nm. W nowoczesnych mikroskopach PEEM aberracja dodatkowo minimalizowana jest poprzez zastosowanie filtrów energii oraz optycznego korektora aberracji, co pozwala osiągnąć zdolność rozdzielczą rzędu kilku nanometrów.

Obrazowanie dokonuje się poprzez pomiar fotoelektronów i (głównie) elektronów wtórnych dzięki zastosowaniu zespołu soczewek elektrostatycznych i/lub magnetycznych. Wyemitowane elektrony są przyśpieszane przez duży potencjał (około 20 kV) przyłożony między próbką a pierwszą soczewką, zwaną soczewką obiektywu. W ten sposób sama próbka jest częścią układu optycznego, pełniąc rolę katody. Soczewka obiektywu tworzy powiększony obraz elektronowego prądu próbki, który następnie powiększany jest przez jedną lub kilka kolejnych soczewek. Ostateczny obraz otrzymywany jest przy użyciu detektora wielokanałowego (np. ang. *multi-channel plate*) oraz ekranu fluorescencyjnego pokrytego luminoforem, a światło widzialne emitowane z detektora rejestrowane jest przez kamerę CCD.

Celem niniejszego podrozdziału nie jest szczegółowa dyskusja spektromikroskopii PEEM, lecz jej aspekt związany z mikroskopią magnetyczną opartą na efektach XMCD oraz XLMD, które są głównym tematem rozdziału. Więcej informacji na temat techniki PEEM znaleźć można w literaturze [19, 64]. Omawiany tu tryb działania mikroskopu opiera się na spektroskopii absorpcyjnej

z rozdzielczością przestrzenną, w której rejestrowane są elektrony wtórne jako funkcja energii fotonów. W technice tej elektrony emitowane z materiału nie są filtrowane pod kątem energetycznym, w przeciwieństwie do spektroskopii fotoemisyjnej. Rejestrowane są wszystkie wyemitowane elektrony, a zmierzony sygnał służy jako miara absorpcji materiału dla danej energii fotonów. W ten sposób powstaje mapa absorpcji rentgenowskiej materiału, która jest proporcjonalna do emisji elektronów z próbki. Fizyczne podstawy powstawania kontrastu magnetycznego są identyczne jak w przypadku efektów XMCD i XLMD omówionych w podrozdziale 6.2.

Wyniki XMCD-PEEM, zaprezentowane poniżej jako przykład zastosowania mikroskopii z kontrastem magnetycznym, otrzymane zostały na linii „Nanospectroscopy” w laboratorium synchrotronowym Elettra w Trieście, we Włoszech (rys. 6.17). Wysoka przestrzenna zdolność rozdzielcza wymaga dużej gęstości strumienia fotonów w obrazowanym obszarze próbki. Linia „Nanospectroscopy” wyposażona jest w dwa undulatory, które zapewniają strumień rzędu $2 \cdot 10^{13}$ fotonów/s. oraz liniową (horyzontalną i wertykalną) oraz eliptyczną polaryzację światła. Dostępny zakres energetyczny 50–1000 eV obejmuje między innymi krawędzie absorpcji metali przejściowych. Wielkość plamki



Rys. 6.17. Zdjęcia mikroskopu PEEM/XMCD-PEEM znajdującego się na linii „Nanospectroscopy” w laboratorium synchrotronowym Elettra w Trieście we Włoszech

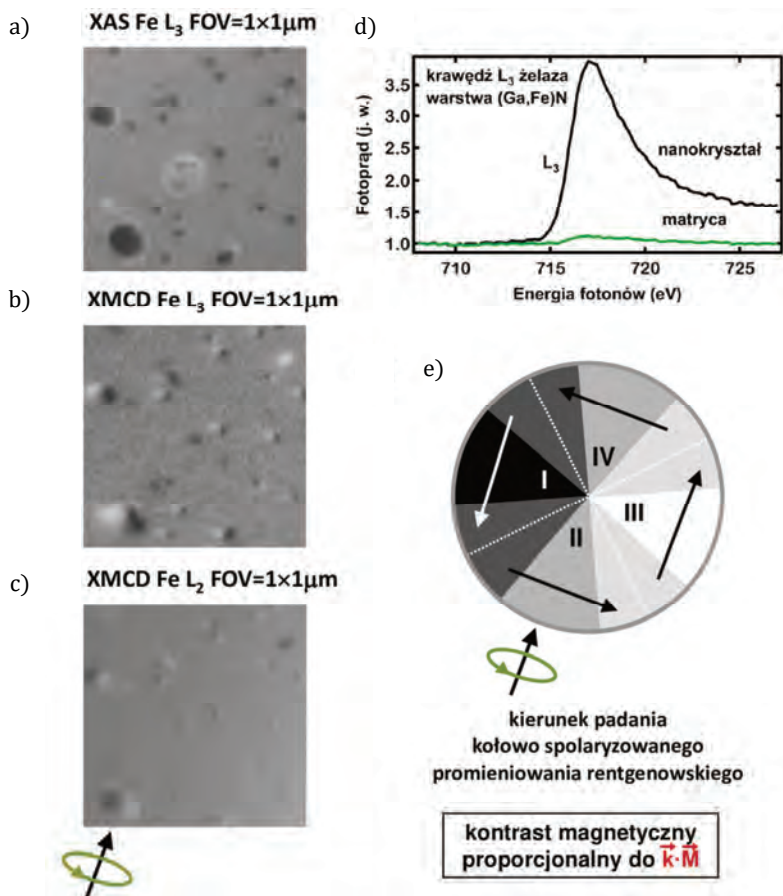
światła na próbce wynosi $20 \times 2 - 5$ mikrometry. Linia pomiarowa wyposażona jest w mikroskop firmy Elmitec, zapewniający możliwość pomiarów w trybie LEEM i PEEM (w szczególności XMCD-PEEM i XLMD-PEEM). Przestrzenna zdolność rozdzielcza mikroskopu X-PEEM wynosi 40 nm, w trybie XMCD-PEEM 50 nm, a w technice LEEM 15 nm. W trybie LEEM obrazowana jest topografia powierzchni materiału, natomiast w technice XMCD-PEEM uzyskać można kontrast magnetyczny w kierunku płaszczyzny tego samego obszaru próbki. Techniki te, w połączeniu z pomiarami XAS, XMCD i XLMD bez rozdzielczości przestrzennej, pozwalają otrzymać pełny obraz właściwości magnetycznych badanego materiału, włącznie z wartościami momentów magnetycznych oraz określeniem faz magnetycznych i ich rozkładu, z uwzględnieniem wkładu poszczególnych pierwiastków składowych.

Jako przykład na rysunku 6.18 przedstawione zostały wyniki PEEM otrzymane dla nanokryształów FeN_δ (gdzie $\delta \leq 1/3$) osadzonych na warstwie GaN. Mikrografy zmierzone zostały dla krawędzi absorpcji L_3 żelaza, a obszar powierzchni widoczny na rysunkach wynosi $1 \mu\text{m}^2$. Pierwszy z nich, mikrograf 6.18a, wykonany został dla krawędzi L_3 z użyciem liniowo spolaryzowanego promieniowania rentgenowskiego i obrazuje rozkład przestrzenny atomów żelaza w materiale. Wybrana próbka charakteryzuje się bogatymi w żelazo nanokryształami o różnych rozmiarach od 40 nm do 150 nm. Na mikrografie 6.18a, jako ciemny kontrast, widoczne są bogate w Fe nanokryształy. Bardzo niewielka ilość żelaza rozcieńczona jest także w matrycy GaN, co potwierdzają widma absorpcyjne otrzymane z obszaru pojedynczego nanokryształu oraz z fragmentu domieszkowanej sieci GaN (rys. 6.18d). Widma uzyskane przy użyciu mikroskopii PEEM nie są tak dobrej jakości jak te otrzymywane z pomiarów XAS/XMCD bez rozdzielczości przestrzennej. W tym drugim przypadku otrzymuje się znacznie lepszy stosunek sygnału do szumu, a więc tak uzyskane informacje obciążone są znacznie mniejszym błędem. Jest to jeden z powodów, dla których warto stosować obie techniki, które wzajemnie się uzupełniają.

Wykonując pomiary dla tego samego obszaru próbki, można zbadać właściwości magnetyczne oraz strukturę domenową wybranych indywidualnych nanokryształów. Przedstawione na rysunku 6.18 przykładowe wyniki kontrastu magnetycznego otrzymane zostały dla obu krawędzi żelaza, L_3 oraz L_2 (odpowiednio mikrografy 6.18b oraz 6.18c). Są one wynikiem odjęcia dwóch obrazów absorpcji rentgenowskiej, otrzymanych dla tego samego obszaru powierzchni próbki z użyciem kołowej prawo- i lewoskrętnej polaryzacji światła. Badania wykonane zostały w temperaturze pokojowej, w magnetycznie „dziewiczym” stanie próbki. Ze względu na przeciwny znak różnicy dichroicznej dla krawędzi L_3 i L_2 , także kontrast na mikrografach 6.18b oraz 6.18c powinien być odwrócony, co potwierdza jego charakter magnetyczny. Ze względu na konfigurację

pomiaru, w której promieniowanie rentgenowskie pada na powierzchnię materiału pod kątem 16° , obserwowany kontrast dotyczy składowej magnetyzacji w płaszczyźnie próbki. Wszystkie nanokryształy, niezależnie od ich wielkości, wykazują własności ferromagnetyczne, w przeciwieństwie do sieci, w której są one zatopione. Część najmniejszych nanokryształów charakteryzuje jednolity kontrast, co oznacza że mają one strukturę jednodomenową. Inne nanokryształy wykazują strukturę domenową zwaną *vortex*. Pojawia się ona wówczas, gdy w danym materiale ferromagnetycznym formowanie ścian domenowych staje się niekorzystne z punktu widzenia energii magnetostatycznej. W strukturach tego typu, jak sama nazwa wskazuje, kierunek spinów zorientowany jest wokół rdzenia, jak to schematycznie zilustrowano na rysunku 6.18e. Na mikrografach XMCD-PEEM struktura *vortex* widoczna jest jako biała i czarna ćwiartka powierzchni danego nanokryształu, przy czym kontrast ten dla krawędzi L_3 (b) jest odwrócony względem krawędzi L_2 (c). Aby zrozumieć widoczny na mikrografie PEEM obraz struktury *vortex*, należy wrócić do zasady powstawania kontrastu magnetycznego dla różnych konfiguracji pomiarowych. Sygnał XMCD jest proporcjonalny do $\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}$, gdzie \mathbf{k} jest kierunkiem wektora falowego, a \mathbf{M} jest magnetyzacją próbki. W związku z tym sygnał XMCD zarejestrowany zostanie jedynie dla tej konfiguracji, w której rzut wektora namagnesowania będzie równoległy do kierunku wektora \mathbf{k} . Jeśli promieniowanie wzbudzające pada na próbkę pod małym kątem do jej powierzchni, wówczas mierzona jest głównie składowa magnetyzacji w płaszczyźnie powierzchni materiału. W związku z tym strukturę magnetyczną *vortex* schematycznie można podzielić na cztery obszary (bez ścian domenowych), co zilustrowane zostało na rysunku 6.18e. Strzałki zaznaczone w ich środku każdej ćwiartki ilustrują wypadkowy kierunek spinu. Kierunek padania kołowo spolaryzowanego promieniowania rentgenowskiego wskazuje strzałka na rysunkach 6.18c oraz 6.18e. Na mikrografach obrazujących sygnał XMCD widoczne będą te obszary struktury, gdzie rzut kierunku namagnesowania jest równoległy do wektora falowego \mathbf{k} , a więc na rysunku 6.18e będą to części I i III, przy czym ich kolor będzie przeciwny z powodu przeciwnego kierunku namagnesowania. Części II i IV nie wykażą kontrastu magnetycznego, ponieważ wektory \mathbf{k} i \mathbf{M} w obu przypadkach są do siebie prostopadłe.

Techniki XAS/XMCD/XLMD bez rozdzielczości przestrzennej oraz w połączeniu z mikroskopią wzajemnie się uzupełniają i pozwalają na lepsze zrozumienie właściwości magnetycznych oraz źródło magnetyzmu w przypadku badanego materiału. Mikroskopia PEEM umożliwiła badanie rozkładu przestrzennego poszczególnych pierwiastków oraz rozkładu sygnału magnetycznego, ale ma także ograniczenia, których można uniknąć wykonując te same badania spektroskopowe bez rozdzielczości przestrzennej. W przypadku spektromikroskopii PEEM nie można zastosować silnego pola magnetycznego, ponieważ zaburzyłoby ono tor rejestrowanych elektronów, a także miałyby wpływ na



Rys. 6.18. Mikrografy otrzymane przy użyciu mikroskopu PEEM, znajdującego się na linii „Nano-spectroscopy” w laboratorium synchrotronowym Elettra, dla nanokryształów FeN_x osadzonych na warstwie GaN. Pole widzenia (FOV) wynosi $1 \mu\text{m}^2$. Pomiary wykonane zostały pod kątem padania wiązki rentgenowskiej wynoszącym 16° , a więc widoczna jest tylko składowa namagnesowania w płaszczyźnie powierzchni. Mikrograf a) zmierzony został w trybie XAS i obrazuje rozkład bogatych w Fe nanokryształów zlokalizowanych na powierzchni GaN, widocznych jako ciemny kontrast. Widma XAS pokazane na wykresie d) potwierdzają, że prawie wszystkie atomy Fe znajdują się w nanokryształach. Mikrografy b) oraz c) prezentują sygnał XMCD dla krawędzi absorpcji L_3 (b) i L_2 (c) żelaza. Odwrócenie kontrastu między krawędziami potwierdza jego charakter magnetyczny. W przypadku większych nanokryształów widoczny jest kontrast magnetyczny charakterystyczny dla struktury magnetycznej zwanej *vortex*, której uproszczony schemat przedstawiony został na rysunku e). Strzałki prezentują uśredniony kierunek spinu

magnetyczne i elektrostatyczne elementy układu optycznego mikroskopu. Znacznie ograniczony jest także zakres temperaturowy pomiarów, w przeciwieństwie do spektroskopii bez rozdzielczości przestrzennej, gdzie próbki można chłodzić ciekłym azotem lub helem (do temperatur rzędu 30 K). Mogą pojawić się rów-

niez pewne ograniczenia związane z efektem ładowania się próbek. W przypadku materiałów słabo przewodzących większą szansę powodzenia pomiaru oferuje spektroskopia, gdyż w przypadku spektro-mikroskopii silny strumień fotonów zogniskowany jest na bardzo małym obszarze próbki, rzędu mikrometrów. Ponadto w przypadku spektro-mikroskopii trudno jest przeprowadzić badania kątowno zależne, gdyż nie ma prostego sposobu na obrócenie próbki *in situ*. W laboratorium synchrotronowym SOLARIS planowane jest udostępnienie dla użytkowników linii pomiarowej PEEM/XAS w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego, jako źródło wykorzystującej magnes zakrzywiający.

6.7. Podsumowanie

Przygotowując eksperyment w zakresie spektroskopii XMCD i XLMD, należy rozważyć, która z dostępnych linii pomiarowych w laboratoriach synchrotronowych najlepiej spełnia wymagania techniczne dla materiału będącego przedmiotem badań.

Biorąc pod uwagę stany elektronowe niosące moment magnetyczny w badanym materiale, należy rozważyć, które krawędzie zostaną wykorzystane do pomiaru sygnału XMCD [18]. Występowanie dichroizmu XMCD w widmach absorpcji rentgenowskiej poziomów rdzeniowych można oszacować, znając stany końcowe i stosując dipolowe reguły wyboru. Stany początkowe inne niż krawędzie K zwykle prowadzą do silnych efektów XMCD. Po dokonaniu wyboru krawędzi absorpcyjnych określony zostaje zakres promieniowania rentgenowskiego potrzebnego do przeprowadzenia danego eksperymentu.

Chcąc zmierzyć odpowiedź ferromagnetyczną badanego materiału, należy zadbać o to, aby układ eksperymentalny zapewniał możliwość zastosowania promieniowania spolaryzowanego kołowo, zarówno σ^+ jak i σ^- , lub jednego z tych stanów polaryzacji oraz obrotu kierunku pola magnetycznego. Aby uniknąć błędów pomiarowych i interpretacyjnych, najkorzystniejszą sytuacją jest wykorzystanie obu tych opcji i wykonanie pomiarów w różnych konfiguracjach pola magnetycznego oraz stanu polaryzacji. Stan polaryzacji promieniowania powinien być określony i uwzględniony w obliczeniach momentu magnetycznego. Analogiczna sytuacja dotyczy pomiarów XLMD i materiałów antyferromagnetycznych, przy czym w tym przypadku stosuje się promieniowanie spolaryzowane liniowo wertykalnie i horyzontalnie.

W przypadku próbek przewodzących pomiary można wykonać w trybie całkowitej wydajności elektronów próbki TEY. Jeśli próbki nie przewodzą, należy rozważyć pomiary techniką całkowitej wydajności fluorescencyjnej (TFY). Trzeba jednak pamiętać, że sygnał mierzony w trybie TEY w zakresie miękkie-

go promieniowania rentgenowskiego (0,1–1 keV) pochodzi z powierzchni i obszaru przypowierzchniowego, dla próbek w fazie stałej jest to około 5 nm. W technice TFY głębokość próbkowania jest rzędu 100 nm. Zastosowanie obu metod pozwala wykonać profil głębokościowy badanego materiału.

Dalsze lektury

- J. Stöhr, H.C. Siegmann, *Magnetism from fundamentals to nanoscale dynamics*, Springer Series, vol. 152, Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg 2006.
- J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*, Springer Series, vol. 25, Surface Sciences, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg 1992.
- B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1943.
- P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 694.
- J.A. van Bokhoven, C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, United Kingdom 2016.

Informacje o autorce

Doktor hab. Iwona A. Kowalik-Arvaniti jest adiunktem w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk. W latach 2006–2008 pracowała w laboratorium synchrotronowym MAX IV przy Uniwersytecie w Lund (Szwecja), biorąc czynny udział w uruchamianiu linii pomiarowej I1011, przeznaczonej do badań magnetycznych w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego. Obszarem jej zainteresowań jest struktura elektronowa oraz własności magnetyczne współczesnych funkcjonalnych materiałów przy zastosowaniu spektroskopowych technik synchrotronowych. ORCID: orcid.org/0000-0002-2506-5711

Podziękowania

Pragnę podziękować J.J. de Miguel z Uniwersytetu Autonomia w Madrycie za cenną kilkuletnią współpracę. Dziękuję M.A. Niño Orti z instytutu IMDEA w Madrycie oraz A. Locatelli z laboratorium synchrotronowego Elettra za wartościowe dyskusje na temat mikroskopii PEEM. Podziękowania kieruję także do A. Bonanni z Uniwersytetu J. Keplera w Linz oraz M. Godlewskiego z Instytutu Fizyki PAN za dostarczanie interesujących próbek i pomocne dyskusje. Chciałabym również wyrazić swoją wdzięczność dyrektorowi laboratorium synchrotronowego MAX-lab, N. Mårtensson za możliwość uczestnictwa w budowie nowej linii pomiarowej I1011. Dziękuję pracownikom MAX-lab, w szczególności E. Wallén za wsparcie przy kalibrowaniu undulatora, B. Jensen za pomoc przy

dostrojeniu elementów optycznych oraz D. Arvanitis i G. Öhrwall za współpracę na linii I1011. Dziękuję Narodowemu Centrum Nauki (NCN, Polska) za sfinansowanie badań w ramach projektu nr DEC-2011/03/D/ST3/02654 oraz Carl Tryggers Foundation for Science Research (Szwecja) za wsparcie w ramach projektów CTS 14:32 i CTS 16:32.

Bibliografia

- [1] I.A. Kowalik, *Acta Phys. Pol. A* **127**, 831 (2015).
- [2] F. Arago, *Mem. Cl. Sci. Math. Phys. Inst.* **12**, 93 (1811).
- [3] B. Jones, *The life and letters of Faraday*, volume 2 of Cambridge Library Collection, pp. 194–196, Cambridge University Press 2010.
- [4] H.S. Bennet, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **137**, A448 (1965).
- [5] J.L. Erskine, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **12**, 5016 (1975).
- [6] B.T. Thole, G. van der Laan, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2086 (1985).
- [7] G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky et al., *Phys. Rev. B* **34**, 6529 (1986).
- [8] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- [9] G. Schütz, M. Knülle, R. Wienke et al., *Z. Phys. B* **73**, 67 (1988).
- [10] G. Schütz, R. Frahm, P. Mautner et al., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2620 (1989).
- [11] C.T. Chen, F. Sette, Y. Ma, S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42**, 7262 (1990).
- [12] B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [13] P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694 (1993).
- [14] J.H. Dunn, D. Arvanitis, N. Mårtensson et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1111 (1995).
- [15] D. Arvanitis, M. Tischer, J. Hunter Dunn et al., *Experimental determination of orbital and spin moments from MCXD on 3d metal overlayers in Spin-Orbit-Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, edited by H. Ebert and G. Schütz, Lecture Notes in Physics, vol. 466, pp. 145–157, Springer Berlin Heidelberg 1996.
- [16] A. Persson, *X-ray Absorption Spectroscopy on Nano-Magnet Arrays and Thin Films*, PhD thesis, Uppsala University, Uppsala 2010.
- [17] A. Hahlin, *Magnetism and Structure of Thin 3d Transition Metal Films: XMCD and EXAFS using Polarized Soft X-Rays*, PhD thesis, Uppsala University, Uppsala 2003.
- [18] The Center of X-ray Optics, Copyright 2019, dostępne na <http://www.cxro.lbl.gov/>
- [19] J. Stöhr, H.C. Siegmann, *Magnetism from Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer Series, vol. 152, Solid-State Sciences, Springer Berlin, Heidelberg 2006.
- [20] J. Stöhr, H.A. Padmore, S. Anders et al., *Surface Review and Letters* **5**, 1297 (1998).
- [21] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989).
- [22] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3752 (1995).
- [23] M. Tischer, D. Arvanitis, A. Aspelmeier et al., *J. Magn. Magn. Matter.* **135**, L1 (1994).
- [24] P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney et al., *Phys. Rev. B* **58**, 5701 (1998).
- [25] A. Aspelmeier, M. Tischer, M. Farle et al., *J. Magn. Magn. Matter.* **146**, 256 (1995).
- [26] C. Stamm, T. Kachel, N. Pontius et al., *Nat. Mater.* **6**, 740 (2007).
- [27] Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001).
- [28] J.J. Rehr, R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).

- [29] J.J. Rehr, J.J. Kas, M.C. Prange et al., *Comptes Rendus Physique* **10**, 548 (2009).
- [30] I.A. Kowalik, E. Guziewicz, M. Godlewski, D. Arvanitis, *J. Phys.: Conf. Series* **712**, 012104 (2016).
- [31] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley, 1987.
- [32] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Matter* **200**, 470 (1999).
- [33] J.-M. Mariot, C. Brouder, *Spectroscopy and Magnetism: An Introduction in Magnetism and Synchrotron Radiation*, edited by E. Beaurepaire, F. Scheurer, G. Krill and J.-P. Kappler, Lecture Notes in Physics, vol. 565, pp. 24–59, Springer, Berlin 2001.
- [34] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson et al., *Phys. Rev. B* **45**, 12911 (1992).
- [35] A.I. Nesvizhskii, A.L. Ankudinov, J.J. Rehr, *Phys. Rev. B* **63**, 094412 (2001).
- [36] M. Altarelli, *Il Nuovo Cimento* **20D**, 1067 (1998).
- [37] C. Piamonteze, P. Miedema, F.M.F. de Groot, *Phys. Rev. B* **80**, 184410 (2009).
- [38] H. Wende, A. Scherz, F. Wilhelm, K. Baberschke, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S547 (2003).
- [39] M.P. Prange, J.J. Rehr, G. Rivas et al., *Phys. Rev. B* **80**, 155110 (2009).
- [40] J. Vinson, J.J. Rehr, J.J. Kas, E.L. Shirley, *Phys. Rev. B* **83**, 115106 (2011).
- [41] C.R. Natoli, M. Benfatto, C. Brouder et al., *Phys. Rev. B* **42**, 1944 (1990).
- [42] K. Hatada, K. Hayakawa, J. Chaboy, C.R. Natoli, *J. Phys.: Conference Series* **190**, 012010 (2009).
- [43] D.D. Vvedensky, D.K. Saldin, J.B. Pendry, *Computer Phys. Communications* **40**, 421 (1986).
- [44] O. Eriksson, A.M. Boring, R.C. Albers et al., *Phys. Rev. B* **45**, 2868 (1992).
- [45] C.T. Chen, Y.U. Idzerda, H.-J. Lin et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 152 (1995).
- [46] W.L. O'Brien, B.P. Tonner, *Phys. Rev. B* **50**, 672 (1994).
- [47] M. Tischer, O. Hjortstam, D. Arvanitis et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1602 (1995).
- [48] J. Stöhr, H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [49] O. Hjortstam, J. Trygg, J.M. Wills et al., *Phys. Rev. B* **53**, 9204 (1996).
- [50] A. Scholl, H. Ohldag, F. Nolting et al., *Study of Ferromagnetantiferromagnet Interfaces Using X-Ray PEEM in Magnetic Microscopy of Nanostructures*, H. Hopster, H.P. Oepen (Eds.), *NanoScience and Technology*, pp. 29–50, Springer, Berlin Heidelberg 2005.
- [51] M.M. Schwickert, G.Y. Guo, M.A. Tomaz et al., *Phys. Rev. B* **58**, R4289 (1998).
- [52] G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 640 (1999).
- [53] S.S. Dhesi, G. van der Laan, E. Dudzik, A.B. Shick, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067201 (2001).
- [54] A. Navarro-Quezada, W. Stefanowicz, T. Li et al., *Phys. Rev. B* **81**, 205206 (2010).
- [55] M. Katsikini, E.C. Paloura, M. Fieber-Erdmann, E. Holub-Krappe, *J. Electron Spectrosc.* **101–103**, 695 (1999).
- [56] J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*, Springer Series, vol. 25, Surface Sciences, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1992.
- [57] V.N. Antonov, B.N. Harmon, A.N. Yaresko, A.P. Shpak, *Phys. Rev. B* **75**, 184422 (2007).
- [58] I.A. Kowalik, M.A. Niño, A. Locatelli et al., *Phys. Rev. B* **85**, 184411 (2012).
- [59] J.A. van Bokhoven, C. Lamberti, *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*, Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, United Kingdom 2016.
- [60] I.A. Kowalik, N.G. Szwacki, M.Á. Niño et al., *J. Mater. Chem.* **C7**, 9474 (2019).
- [61] M. Sawicki, E. Guziewicz, M.I. Lukasiewicz et al., *Phys. Rev. B* **88**, 085204 (2013).
- [62] J.W. Lee, N.G. Subramaniam, I.A. Kowalik et al., *Sci. Rep.* **5**, 17053 (2015).
- [63] A. Locatelli, T.O. Menten, M.Á. Niño, E. Bauer, *Ultramicroscopy* **111**, 1447 (2011).
- [64] A. Locatelli, E. Bauer, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 093002 (2008).

Rozdział 7

Zastosowanie promieniowania synchrotronowego z zakresu UV i widzialnego do badania właściwości biomateriałów

KRZYSZTOF POLEWSKI

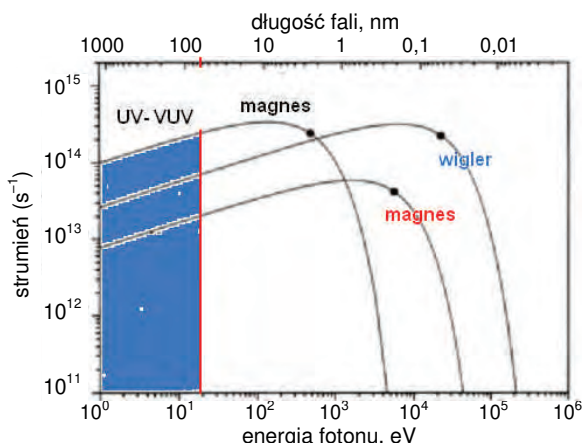
Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Słowa kluczowe: UV, ultrafiolet próżniowy, promieniowanie widzialne, absorpcja, fluorescencja, polaryzacja, czasy życia fluorescencji, dichroizm kołowy

Streszczenie: W niniejszym rozdziale omówiono budowę linii pomiarowej oraz opisano zestaw urządzeń użytych do wyodrębnienia zakresu UV oraz widzialnego z promieniowania synchrotronowego (SR). Zostały wyjaśnione podstawy teoretyczne procesów związanych z polaryzacją SR, absorpcją, fluorescencją oraz dichroizmem kołowym. Przedstawiono wyniki pomiarów absorpcji, fluorescencji oraz dichroizmu kołowego biomateriałów. Ponadto omówiono metody badawcze z użyciem technik stacjonarnych oraz rozdzielonych w czasie, wykorzystujące promieniowanie synchrotronowe z zakresu UV oraz widzialnego.

7.1. Wstęp

Promieniowanie widzialne i ultrafioletowe z przedziału energii od 1 eV do 10 eV, stanowi niewielką część całego zakresu promieniowania synchrotronowego (PS). Również natężenie promieniowania w omawianym zakresie jest zdecydowanie mniejsze w stosunku do maksimum pasma promieniowania synchrotronowego leżącego w zakresie promieniowania X, omawiane relacje przedstawia rysunek 7.1. Pomimo tego wartość natężenia w omawianym zakresie jest nieporównywalnie większa w stosunku do konwencjonalnych źródeł promieniowania, uwzględniając nawet niektóre rodzaje laserów.



Rys. 7.1. Zależność strumienia fotonów od długości fali dla różnych źródeł PS. Wartości na obydwu osiach są podane w skali logarytmicznej. Obszar zaciemniony na rysunku to omawiany zakres promieniowania od 1 eV do 20 eV

W spektroskopii optycznej zamiast energii promieniowania wyrażonej w eV używa się pojęcia długości fali λ wyrażonej w nm, tak więc zakres spektralny od 1 eV do 12 eV odpowiada długościom fal od 1200 nm do 100 nm. Ponadto, ze względu na specyfikę oddziaływań promieniowania z materią, możemy wyróżnić kilka podzakresów. Są to: ultrafiolet próżniowy (VUV) od 100 nm do 180 nm, ultrafiolet (UV) od 180 nm do 400 nm, zakres widzialny (VIS) od 400 nm do 700 nm oraz zakres bliskiej podczerwieni (NIR) od 700 nm do 1300 nm. Podział ten ma charakter umowny, stąd też poszczególne granice w różnych opracowaniach mogą się nieznacznie różnić. Tabela 7.1 przedstawia podział omawianego zakresu na poszczególne podzakresy wraz ze skrótami powszechnie używanymi do ich oznaczenia.

Tabela 7.1. Podzakresy promieniowania elektromagnetycznego w zależności od mechanizmu oddziaływania z materią

Nazwa	Skrót	Długość fali [nm]	Energia fotonu [eV]
Bliska podczerwień	NIR	1300–700	1,05–1,8
Widzialny	VIS	700–400	1,8–3,10
Ultrafiolet A	UVA	400–315	3,10–3,94
Ultrafiolet B	UVB	315–280	3,94–4,43
Ultrafiolet C	UVC	280–200	4,43–6,20
Próżniowy	VUV	200–100	6,20–12,4
Superpróżniowy	SUV	100–10	12,4–124

Należy zaznaczyć, że przedstawiony w tabeli 7.1 podział ma charakter formalny. W praktyce laboratoryjnej krótkofalowa granica spektroskopii VUV jest określona przez właściwości transmisyjne elementów, przez które musi przejść PS, aby dotrzeć do próbki. W pierwszym rzędzie będą to okienka oddzielające wysoką próżnię samego synchrotronu od ciśnienia atmosferycznego komory pomiarowej. Następnie pozostałe elementy układu optycznego, jak soczewki, filtry, polaryzatory, zwierciadła, okienka kuwety i okienko fotopowielacza, czy też w końcu sama próbka.

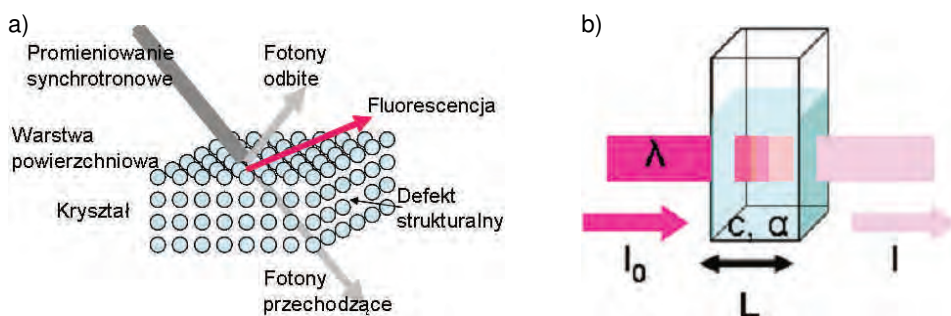
W miarę stosowania coraz krótszych fal zmniejsza się ilość dostępnych materiałów wykazujących zadowalającą transmisję w danym zakresie. Obecnie wykorzystuje się materiał, którego transmisja sięga najdalej w obszar VUV. Jest nim fluorek litu LiF, którego 10% granica transmisji występuje około 105 nm. Dla MgF_2 wynosi ona 116 nm, natomiast 122 nm dla CaF_2 . Ponadto wiadomo, że transmisja warstwy materiału zależy w sposób wykładniczy od jej grubości. Ten fakt wykorzystuje się podczas pomiarów wodnych próbek w zakresie VUV. Stosuje się wtedy kuwety, których grubość jest rzędu kilku mikrometrów, co pozwala rejestrować widma do 160 nm. Z tego wynika również fakt, że pomiary w zakresie poniżej 100 nm wymagają utrzymania wysokiej próżni w komorze pomiarowej.

Szeroki zakres spektralny, od ultrafioletu próżniowego do bliskiej podczerwieni, duże natężenie, duża jasność związana z wysoką kolimacją wiązki, polaryzacja promieniowania oraz struktura czasowa impulsów PS o regulowanej długości oraz odstępie, powodują, że źródła PS stały się unikalnymi narzędziami badawczymi, znacznie przewyższającymi inne konwencjonalne źródła promieniowania, takie jak lasery lub lampy. Należy podkreślić, że szczególnie PS z omawianego zakresu jest przydatne do prowadzenia badań strukturalnych i spektroskopowych, które dostarczają informacji dotyczących właściwości molekuli o znaczeniu biologicznym.

7.2. Oddziaływanie promieniowania synchrotronowego z zakresu UV i widzialnego z materią

Światło padające na materiał może z nim oddziaływać na kilka różnych sposobów. Rodzaj tego oddziaływania zależy zarówno od długości padającej fali, jak i od właściwości materiału, a dokładniej od struktury jego pasm elektronowych. Promieniowanie padające na badaną próbkę może ulec odbiciu, może przejść przez materiał (transmisja) lub też może ulec załamaniu. Najczęściej w każdym oddziaływaniu światła z materią mamy do czynienia z kombinacją tych trzech zjawisk w odpowiednich proporcjach, w zależności od materiału. W efekcie jedne materiały całkowicie absorbują padające promieniowanie UV,

a inne całkowicie je przepuszczają. W przypadku ciał stałych (w szczególności kryształów) możliwych jest kilka sposobów oddziaływania, co przedstawia rysunek 7.2a. W przypadku roztworów w badaniach wykorzystuje się przede wszystkim zjawisko pochłaniania (absorpcji) padającego promieniowania (rys. 7.2b). Zgodnie z klasyczną teorią elektromagnetyzmu, gdy oscylacje elektronów materiału mają tę samą częstotliwość co padająca fala, wtedy zachodzi zjawisko rezonansowej absorpcji promieniowania. Jeżeli częstotliwości się różnią wtedy obserwujemy inne zjawiska jak: odbicia, załamania, transmisji lub rozproszenia padającego promieniowania.



Rys. 7.2. Możliwe efekty obserwowane podczas oddziaływania promieniowania synchrotronowego: a) z ciałem stałym lub b) z roztworem o stężeniu c i współczynnikiem absorpcji α

W wyniku absorpcji promieniowania atom ze stanu podstawowego przechodzi do stanu wzbudzonego. Z tego stanu atom wraca do stanu podstawowego, pozbywając się nadmiaru energii. Nadwyżka energii wzbudzenia, w zależności od struktury elektronicznej atomu lub cząsteczki, może ulec bezpromienistej transformacji na ciepło lub może być wyemitowana radiacyjnie jako luminescencja. Tak więc oddziaływanie fotonów PS z elektronami walencyjnymi materiału próbki może prowadzić do następujących procesów.

1. Elektron próbki absorbuje energię fotonu, a następnie emituje ją w postaci promieniowania (luminescencja) lub oddaje do otoczenia w postaci ciepła.

2. Elektrony próbki nie absorbują energii fotonu, który przechodzi przez materię. Mamy w tym wypadku do czynienia z transmisją I i/lub ze zjawiskiem załamania światła.

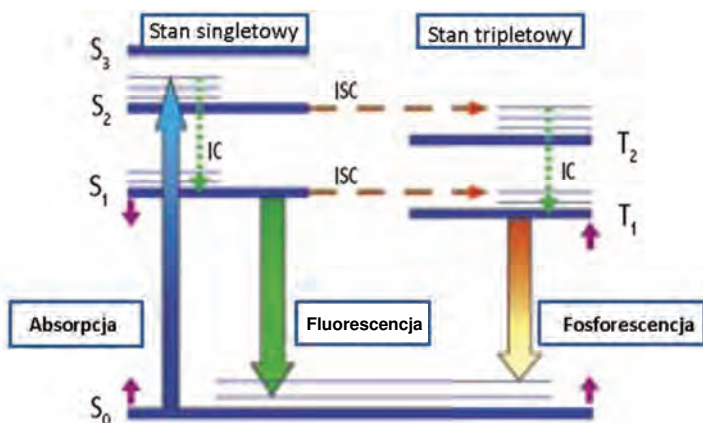
3. Elektron selektywnie absorbuje tylko wybrane długości fal z zakresu padającego PS, a pozostała część jest transmitowana przez materię bez oddziaływań. Przykładem może być mechanizm fizjologicznego powstawania wrażeń barwy i koloru. Ponieważ nasze otoczenie widzimy w świetle odbitym, w związku z tym, do naszych oczu dociera światło, które nie zostało zaabsorbowane przez materiał, lecz odbite (np. liście roślin widzimy jako zielone, gdyż obecny

w nich chlorofil ma pasma absorpcji w zakresie niebieskim oraz czerwonym, odbija więc promieniowanie z zakresu zieleni, które dociera do naszych oczu).

4. Może nastąpić zjawisko rozpraszania padających fotonów PS na elektronach materiału. W zależności od wzajemnych relacji parametrów PS oraz struktury elektronowej próbki wyróżniamy kilka rodzajów oddziaływań związanych z rozpraszaniem. Ponieważ zagadnienia te są poza głównym tematem naszych rozważań, w związku z tym nie będą dalej szczegółowo omawiane.

7.2.1. Mechanizm zjawiska absorpcji i emisji światła. Schemat Jabłońskiego

Przejścia elektronów walencyjnych pomiędzy poziomami energetycznymi w atomie są odpowiedzialne za widma absorpcji i emisji w zakresie UV i widzialnym. Natomiast absorpcja promieniowania w zakresie podczerwieni jest związana z przejściami pomiędzy poziomami energetycznymi drgań oscylacyjno-rotacyjnych lub wibracyjnych atomów, wiązań atomowych lub części molekuł.



Rys. 7.3. Schemat Jabłońskiego przedstawiający procesy absorpcji i emisji podczas oddziaływań atomów z promieniowaniem elektromagnetycznym. S_0 to stan podstawowy; S_1 – S_n – wzbudzone stany singletowe; T_1 i T_2 – wzbudzone stany tripletowe; IC – oznacza przejście bezpromieniste; ISC – przejście międzysystemowe (singlet-triplet). Fioletowe strzałki pokazują orientacje spinów

Mechanizm zjawiska absorpcji i emisji światła w wyniku przejść elektronowych w atomie jest zwykle przedstawiany na schemacie Jabłońskiego, w postaci podanej na rysunku 7.3. Grubymi, poziomymi kreskami oznaczono poziomy elektronowo wzbudzone – singletowe (**S**) lub tripletowe (**T**). Cienkie poziome linie symbolizują poziomy oscylacyjno-rotacyjne. Pionowe linie, skierowane w górę,

symbolizują przejścia elektronowe związane z absorpcją. Pionowe strzałki skierowane w dół przedstawiają emisję. Pochłonięcie (absorpcja) fotonu przez elektron w atomie powoduje przejście elektronu walencyjnego na wyższy poziom energetyczny, co sprawia, że atom przechodzi do stanu wzbudzonego, a jego energia wzrasta. Fizycznie oznacza to, że nastąpiło przesunięcie elektronu na kolejną orbitę o większym promieniu w stosunku do jądra atomu. Prowadzi to do zmiany wartości oddziaływań elektrostatycznych, a co za tym idzie, do zmian rozkładu gęstości elektronowej w atomie. Powstawanie cząsteczek jest związane z oddziaływaniem pomiędzy elektronami walencyjnymi atomów, w związku z tym można przypuszczać, że zmiany rozkładu elektronów mogą zmieniać właściwości molekuł, które uległy wzbudzeniu. Podczas absorpcji kolejnych fotonów przez elektrony walencyjne atom przechodzi do wyższych stanów energetycznych. Energia fotonu przechodzi w formę elektrycznej energii potencjalnej. Po wzbudzeniu atom pozostaje w tym stanie przez pewien czas, od piko- do milisekund, a następnie w wyniku redystrybucji energii wzbudzenia (dezaktywacji) przechodzi do stanu podstawowego. Energia wzbudzenia może być wyemitowana w postaci radiacyjnej, jako fluorescencja lub fosforescencja, lub zamieniona na ciepło (dezaktywacja termiczna), bądź też elektrony mogą być wybite z atomu, tak jak ma to miejsce w efekcie fotoelektrycznym.

Poza energią elektronową, wynikającą z rozkładu elektronów w cząsteczce i ich oddziaływaniami, w atomie istnieją również inne rodzaje energii związane z oscylacjami poszczególnych atomów lub grup atomów wokół położenia równowagi lub energie związane z rotacją cząsteczki bądź jej grup wokół określonych osi obrotu. Przejścia oscylacyjno-rotacyjne dla danego poziomu elektronowego są jednym z podstawowych źródeł poszerzenia linii widmowych i powstawania pasm w widmach absorpcyjnych i emisyjnych.

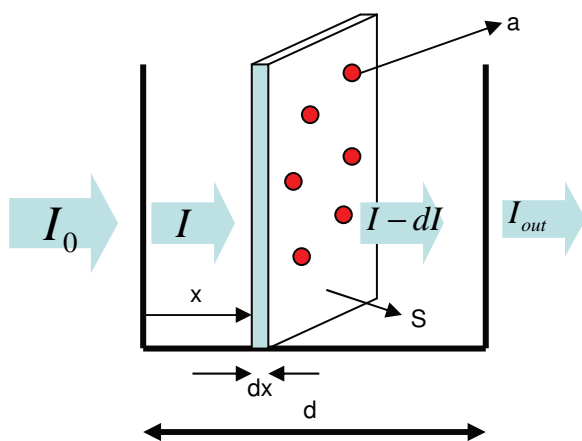
Energie poszczególnych rodzajów przejść maleją w sekwencji: pojedyncze eV dla przejść elektronowych, dziesiąte części eV dla przejść oscylacyjnych i setne części eV dla przejść rotacyjnych. W widmie energii fal elektromagnetycznych obszar poniżej 1 eV obejmuje zakres podczerwieni, który rozciąga się od czerwonego końca widma widzialnego aż do zakresu mikrofalowego. Obejmuje on energie przejść oscylacyjno-rotacyjnych, których wartości (zazwyczaj podawane nie w elektronowoltach, lecz w kilokaloriach na mol lub kilodżulach na mol) mieszczą się w zakresie od 150 kJ/mol do 0,42 kJ/mol, co odpowiada długościom fali od 0,78 μm do 300 μm .

W ostatnich latach z zakresu dalekiej podczerwieni wyróżniono obszar, który nazwano zakresem terahertzowym, obejmujący częstości fali od 0,3 do 10 THz. Ten nowy zakres wprowadzono ze względu na właściwości, które wykorzystuje się w nowych metodach badawczych, zarówno w badaniach tkanek jak i w inżynierii materiałowej. W przeciwieństwie do promieniowania X promieniowanie terahertzowe jest bezpieczne, niedestrukcyjne i nieinwazyjne. Dzięki temu,

że nie jest ono całkowicie absorbowane, a posiada pasma absorpcji charakterystyczne dla określonych materiałów, może być używane do badań spektroskopowych oraz do wizualizacji struktur molekularnych materiałów i żywych tkanek. Również w tym zakresie częstotliwości, dzięki swoim właściwościom, PS zaczyna znajdować coraz większe zastosowanie i pojawiają się kolejne linie używające zakresu terahertzowego do badań materiałowych oraz wizualizacji procesów biologicznych.

7.2.2. Opis ilościowy zjawiska absorpcji

Pomiary spektroskopowe dają nam wiedzę jakościową o badanej próbce. W pracy eksperymentalnej zwykle są potrzebne są również dane ilościowe. W związku z tym na bazie empirycznej stworzono prawa, które pozwalają na ilościową ocenę zjawiska absorpcji. Pierwsze z nich, znane jako prawo Lamberta, podawało, że absorpcja jest proporcjonalna do grubości próbki. Drugie z nich, znane jako prawo Beera, stanowiło, że absorpcja jest proporcjonalna do stężenia substancji absorbującej. Połączenie tych dwóch praw w jedno prowadzi do wzoru Lamberta-Beera podającego zależność pomiędzy natężeniem światła przechodzącego przez próbkę a stężeniem substancji w próbce i jej grubością. To podstawowe i uniwersalne prawo dotyczące zjawiska absorpcji. Jego zmodyfikowaną postać przedstawiono na rysunku 7.4.



Rys. 7.4. Parametry determinujące absorpcję światła przez cienką warstwę roztworu: **d** – całkowita grubość próbki; **x** – współrzędna losowo wybranego fragmentu próbki; **dx** – grubość wybranego fragmentu próbki; **S** – całkowita powierzchnia analizowanego fragmentu; **a** – powierzchnia przekroju pojedynczej molekuly próbki; **I₀** – natężenie promieniowania padającego na próbkę; **I** – natężenie promieniowania padającego na analizowany fragment próbki; **I - dI** – natężenie promieniowania po przejściu przez fragment próbki; **I_{out}** – natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę

Zakładamy, że na kuwetę o grubości d , zawierającą badaną próbkę, pada monochromatyczne promieniowanie o natężeniu I_0 . Zakładamy ponadto, że badana próbka absorbuje padające promieniowanie. Przyjmijmy, że na fragment próbki o całkowitej powierzchni S , ustawionej prostopadle do padającego promieniowania i grubości dx , pada strumień fotonów o jednakowej energii i natężeniu I [foton/(cm² sec)]. Ponadto założmy, że absorbująca próbka zawiera molekuly o gęstości n [molekuł/cm³] rozłożone i zorientowane w sposób przypadkowy, a każda z molekuł ma przekrój poprzeczny a [cm²]. W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że jest to rozmiar chmury elektronowej tworzącej daną cząsteczkę. Przyjmijmy, że stosunek powierzchni absorbujących molekuł zawartych w rozważanym fragmencie próbki ($a n S dx$) do całej powierzchni próbki S jest wielkością proporcjonalną do stopnia absorpcji β i wynosi $n a dx$. Jednocześnie, na podstawie rysunku 7.4 można stwierdzić, że natężenie światła po przejściu przez warstwę o grubości dx w wyniku absorpcji części fotonów będzie miało mniejsze natężenie o wielkość dI , i że jest to wielkość stanowiąca część β natężenia I padającego na warstwę. Tak więc możemy zapisać, że $dI \sim \beta I$. W wyniku oddziaływań lub częściowego przekrywania się cząsteczek obserwujemy zmniejszone prawdopodobieństwo p absorpcji fotonu, co modyfikuje nasze poprzednie wyrażenie do postaci $n p a dx$. Wyrażenie $p a = \sigma$ nazywamy przekrojem czynnym na zjawisko absorpcji.

Biorąc pod uwagę wcześniej podane zależności związane z absorpcją fotonów, możemy zapisać równanie wiążące wprowadzone parametry w postaci:

$$-dI/I = n \sigma dx \quad (7.1)$$

To proste równanie różniczkowe ma rozwiązanie w postaci:

$$\ln I = -n \sigma d + C \quad (7.2)$$

gdzie d to grubość próbki. Przyjmując dla $x = 0$, $I = I_0$; dla $x = d$ otrzymujemy równanie na I w postaci logarytmicznej:

$$\ln (I_0/I) = n \sigma \quad (7.3)$$

lub w postaci wykładniczej:

$$(I/I_0) = \exp (-n \sigma d) \quad (7.4)$$

Ta ostatnia postać równania jest nazywana prawem Lamberta-Beera i pokazuje, że natężenie światła przechodzącego przez próbkę zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości oraz stężeniem próbki. Wzoru w tej formie używa się podczas pomiarów w ciałach stałych lub gazach, gdzie σ – przekrój czynny na absorpcję; n – gęstość absorbujących molekuł. Dla roztworów, ze względów praktycznych, wyrażenie $n\sigma$ zastąpiono wyrażeniem α nazywanym współczyn-

nikiem absorpcji. Współczynnik absorpcji α zapisuje się jako iloczyn molowego współczynnika absorpcji ϵ (ekstynkcja) i stężenia c wyrażonego w M, wzór (7.7).

W zależności od potrzeb eksperymentu istnieje kilka sposobów zapisu prawa Lamberta-Beera. Dla uproszczenia pomiarów, korzystając z następujących zależności pomiędzy gęstością molekuł a ich stężeniem molowym: N (molekuł/cm²) * (1 mol/6,023 10²³ molekuł) * 1000 cm³/L = c (mol/L) oraz z zależności $\ln(x) = 2,303 \log(x)$.

Po podstawieniach otrzymujemy wyrażenie dające relacje pomiędzy przekrojem czynnym próbki a jej stężeniem molowym:

$$-\log(I/I_0) = \sigma (6,023 \cdot 10^{20} / 2,303) c d \quad (7.5)$$

Dużą niedogodnością stosowania prawa Lamberta-Beera jest logarytmiczna zależność od natężenia. W związku z tym zapis prawa został zmodyfikowany poprzez wprowadzenie pojęcia absorbanca A zdefiniowanego jako:

$$A = \log(I_0/I) \quad (7.6)$$

Podstawienie to pozwala zapisać prawo Lamberta-Beera w następującej postaci:

$$A = \epsilon c l \quad (7.7)$$

Zgodnie z tą definicją absorbanca próbki jest wprost proporcjonalna do jej stężenia c . Na podstawie zmierzonej absorpcji (A) światła monochromatycznego przechodzącego przez próbkę o grubości l [cm] wzór (7.7) jest używany do obliczenia stężenia roztworu c [M]. Współczynnik ϵ [mol/Lcm], nazywany molowym współczynnikiem ekstynkcji, jest miarą pochłaniania promieniowania o danej długości przez roztwór o stężeniu 1 M. Dla danego roztworu jest to wielkość charakterystyczna, więc zgodnie ze wzorem (7.7) znajomość ϵ oraz zmierzona absorbanca A pozwalają na obliczenie stężenia związku w próbce.

Proste przeliczenia pozwalają na otrzymanie zależności pomiędzy współczynnikiem ekstynkcji a wielkością przekroju czynnego na absorpcję w postaci:

$$\sigma = 3,8 \cdot 10^{-21} \epsilon \text{ [cm}^2\text{]} \quad (7.8)$$

Powyższa zależność pokazuje, że zarówno ekstynkcja, jak i przekrój czynny są wielkościami stałymi i charakterystycznymi dla danego materiału.

Ze wzoru (7.7) wynika, że absorbanca próbki jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu oraz grubości próbki. Warto zauważyć, że absorbanca jest wielkością addytywną, tzn. wartość absorbanca A_C roztworu składającego się z dwóch składników absorbujących przy tej samej długości fali jest sumą ich absorbanca (A_1, A_2):

$$A_C = A_1 + A_2$$

Pojęcie współczynnika absorpcji α koreluje z wielkością współczynnika absorpcji używaną podczas opisu oddziaływania fal elektromagnetycznych z materią, gdzie α odpowiada urojonej części zespolonego współczynnika załamania \mathbf{n} w postaci:

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda_0 \quad (7.9)$$

gdzie: κ to wektor falowy, λ_0 – długość fali odpowiadająca rezonansowej częstotliwości elektronów materiału absorbującego promieniowanie.

Przepuszczalność (transmisja) \mathbf{T} próbki jest inną wielkością związaną ze zjawiskiem pochłaniania światła, którą definiuje się jako:

$$T = (I/I_0) \quad (7.10)$$

Jak łatwo zauważyć, jest ona związana z absorbancją próbki następującymi zależnościami:

$$A = -\log(T) \text{ lub } T = 10^{-A} \quad (7.11)$$

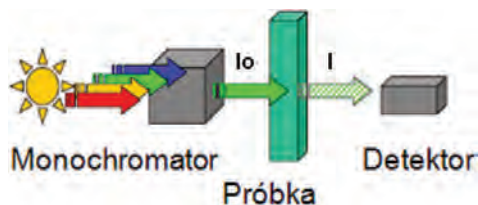
W spektroskopii podczerwieni widma często zapisuje się w postaci widm transmisyjnych, a nie absorpcyjnych, jak ma to miejsce w widmach z zakresu promieniowania widzialnego czy ultrafioletu.

Pomiary absorpcyjne mają kilka istotnych ograniczeń, a najważniejszym jest wymóg, aby wartości absorbancji mieściły się w zakresie 0,1 do 1, gdyż wartości powyżej i poniżej tego zakresu, z uwagi na nieliniowe zależności pomiędzy absorbancją próbki a jej stężeniem, wprowadzają duże błędy w ocenie stężeń. Dla powyższych granic absorbancji wartość transmisji wynosi pomiędzy 80% a 10% światła padającego na próbkę.

7.2.3. Zasada pomiaru absorpcji próbki

W celu obliczenia absorbancji \mathbf{A} , zgodnie ze wzorem (7.6), należy zmierzyć natężenie wiązki padającej na próbkę \mathbf{I}_0 oraz natężenie wiązki przepuszczonej \mathbf{I} , a więc tej, która przeszła przez próbkę. Po podstawieniu zmierzonych sygnałów do wzoru (7.6), obecnie jest to obróbka komputerowa, otrzymujemy wartość zmierzonej absorbancji \mathbf{A} .

Schemat układu do pomiaru absorpcji przedstawia rysunek 7.5. Światło ze źródła przechodzi przez monochromator, w którym najczęściej elementem dyspersyjnym jest siatka dyfrakcyjna, dzięki czemu wybierana jest monochromatyczna wiązka promieniowania. Następnie odpowiednio ukształtowana przez elementy optyczne wiązka o natężeniu \mathbf{I}_0 pada na próbkę. Natężenie promieniowania \mathbf{I} przechodzącego przez próbkę jest rejestrowane przez detektor.



Rys. 7.5. Schemat blokowy układu do pomiarów widm absorpcji

Zmiana długości fali przepuszczanej przez monochromator pozwala na pomiar wartości absorpcji dla określonego zakresu spektralnego. Graficzną prezentacją tego procesu jest **widmo absorpcji**, czyli wykres zależności absorpcji od długości fali padającej na próbkę. Na jego podstawie możemy obliczyć energie przejść elektronowych lub położenie elektronowych poziomów energetycznych.

W spektroskopii optycznej jako detektory najczęściej wykorzystuje się fotopowielacze, ze względu na ich zdolności do wykrywania słabych natężeń światła w szerokim zakresie widmowym. Fotopowielacze to przyrządy wykazujące wysoką czułość, mały szum. Ich wzmacnienie jest liniowe w zakresie 4–5 rzędów wielkości. W zależności od fotokatody mogą być używane dla różnych zakresów promieniowania, od VUV do bliskiej podczerwieni. W zakresie długości fal krótszych niż przepuszczane przez LiF stosowano ekrany pokryte fluoroformami nałożonymi na okienka standardowych fotopowielaczy. Ta metoda jest jednak mniej czuła niż bezpośredni pomiar promieniowania poprzez przepuszczalne okienko fotopowielacza. Od niedawna używane są detektory półprzewodnikowe, płytki mikrokanalikowe (ang. *microchannel plate*), fotodiody lawinowe (ang. *avalanche photodiode*), a ostatnio coraz częściej detektory oparte na CCD (ang. *charge-coupled device*).

Należy pamiętać, że fotopowielacz nie mierzy bezpośrednio absorpcji próbki, lecz generuje napięcie, które jest liniowo proporcjonalne do natężenia światła padającego na detektor. Aby otrzymać absorpcję, należy otrzymane sygnały poddać odpowiednim obliczeniom. Warto również pamiętać, że detektor rejestruje wszystkie fotony, które do niego docierają. W związku z tym, jeżeli próbka wykazuje duże rozpraszanie, to pomiar absorpcji będzie zafałszowany. Oznacza to konieczność zwrócenia uwagi na dodatkowe efekty mogące zakłócić pomiar absorpcji, dichroizmu kołowego czy fluorescencji.

7.3. Pomiary spektroskopowe

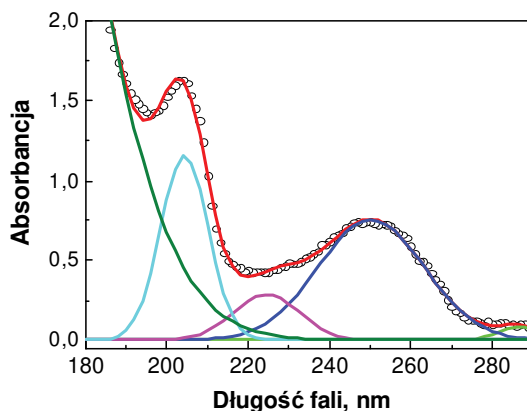
Spektroskopia zajmuje się opisem oddziaływań zachodzących pomiędzy światłem a materią, a dokładniej pomiędzy falą elektromagnetyczną a atomami lub cząsteczkami materiału, na które pada promieniowanie. Interesujący nas za-

kres energii PS od 12 eV do 1 eV (odpowiadający długościom fal od 100 nm do 1200 nm) ma specjalne znaczenie, ponieważ badanie oddziaływania promieniowania z tego zakresu z materią dostarcza informacji o procesach fizycznych, chemicznych, biochemicznych lub fizjologicznych. Tak więc zastosowanie PS z tego zakresu pozwala na prowadzenie badań w dziedzinie fizyki ciała stałego, fizyki molekularnej, biologii molekularnej, biochemii, inżynierii materiałowej itp. W kolejnych rozdziałach będą głównie przedstawione zastosowania PS w naukach przyrodniczych. Omówione będą pomiary widm absorpcji, dichroizmu kołowego, fluorescencji i czasów życia fluorescencji dla układów biomolekuł.

7.3.1. Pomiary absorpcji w zakresie UV i próżniowego UV

Energia wiązań kowalencyjnych dla najważniejszych atomów o znaczeniu biologicznym, a więc węgla, azotu lub tlenu, zmienia się od 2 eV dla wiązania C–N do 6,3 eV dla wiązania w grupie karboksylowej C=O. Oznacza to, że ze względu na budowę chemiczną białek oraz prostych węglowodanów widma absorpcji tych związków znajdują się w zakresie ultrafioletu próżniowego. Używane w tym zakresie w badaniach lampy wodorowe mają szereg wad, przede wszystkim słabe natężenie oraz małą stabilność. W omawianym zakresie spektralnym PS jest idealnym źródłem charakteryzującym się dużym i stabilnym natężeniem odpowiadającym energiom przejść elektronowych.

Rysunek 7.6. przedstawia widmo absorpcji adeniny zmierzone w matrycy argonowej w 15 K. Ze względu na złożony charakter widma zostało ono rozłożone na pięć gaussowskich składowych. Dzięki temu możliwe było oznaczenie

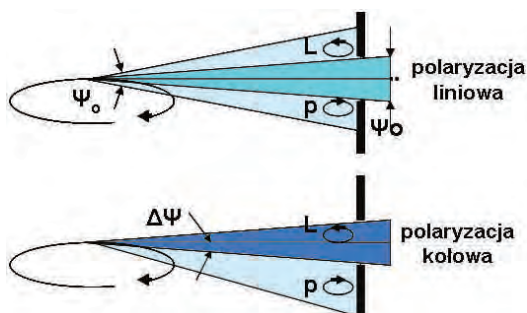


Rys. 7.6. Widmo absorpcji adeniny w matrycy argonowej w 15 K [1]. Kolorem czarnym oznaczono oryginalne widmo, kolor czerwony to dopasowanie otrzymane w wyniku rozkładu zmierzonego widma na pięć składowych gaussowskich

położenia poziomów energetycznych adeniny. Dzięki zastosowaniu niskotemperaturowej matrycy argonowej otrzymano widma zbliżone do widm cząsteczek swobodnych, a więc niezakłóconych poprzez oddziaływania z otoczeniem lub sąsiednimi cząsteczkami. W tym wypadku zastosowanie PS pozwoliło na dostarczenie dowodów istnienia przejść elektronowych, które w roztworach były ukryte pod dominującymi przejściami pomiędzy najniższymi poziomami energetycznymi [1, 2].

7.4. Światło spolaryzowane

Polaryzacja światła oznacza przestrzenne uporządkowanie wektorów elektrycznych fali elektromagnetycznej. W wyniku takiego uporządkowania możemy uzyskać polaryzację liniową, kołową lub eliptyczną. Ze względu na swoją strukturę PS charakteryzuje się ciągłym rozkładem tej właściwości, dzięki czemu wybierając odpowiedni fragment wiązki, otrzymujemy światło spolaryzowane liniowo, kołowo lub eliptyczne (rys. 7.7).



Rys. 7.7. Schematyczne przedstawienie rozkładu stopnia polaryzacji wiązki PS w zależności od odległości od centrum wiązki oraz sposobu jej otrzymania. W tym wypadku pochylenie orbity ringu w stosunku do osi optycznej linii pozwala na wybór rodzaju polaryzacji PS. Zmiany kąta nachylenia $\Delta\Psi < \pm 300 \mu\text{rad}$

Naturalna polaryzacja PS daje możliwości wykorzystania tej właściwości, jednak wiąże się to z pewną manipulacją wiązką. Wiązka PS wychodząca z magnesu jest liniowo spolaryzowana w płaszczyźnie orbity. W miarę jak zwiększamy kąt obserwacji, wiązka staje się coraz bardziej spolaryzowana eliptycznie. Ponadto kierunki polaryzacji powyżej i poniżej płaszczyzny orbity mają przeciwne znaki. Oznacza to również, że w miarę oddalania się od płaszczyzny orbity stopień polaryzacji kołowej się zwiększa. Okupione jest to jednak coraz mniejszym natężeniem wiązki. Należy również pamiętać, że omawiane zmiany zachodzą w obrębie kilku miliradianów. Ponadto metoda ta jest możliwa tylko

dla magnesów zakrzywiających, gdyż znak polaryzacji eliptycznej zmienia się z każdą zmianą kierunku pola magnetycznego. W obecności wigglerów czy undulatorów stosuje się inne metody polaryzacji. Najczęściej uzyskuje się światło spolaryzowane kołowo przy pomocy fotoelastycznego modulatora. Możliwe jest również zastosowanie specjalnie przygotowanych wigglerów, które mogą pracować w trybie detekcji fazowej [3]. Ze względu na rzadkie wykorzystanie tego sposobu polaryzacji metoda ta jednak nie będzie dalej omawiana.

Światło spolaryzowane zastosowane w badaniach spektroskopowych ujawnia nowe właściwości niektórych materiałów, które są niedostępne przy zastosowaniu światła niespolaryzowanego. Stwierdzono, że układ atomów obecny w niektórych kryształach generuje różne częstotliwości rezonansowe w zależności od orientacji wektora elektrycznego względem osi kryształu. Konsekwencją tego zjawiska są różne wartości współczynnika załamania (zjawisko dwójłomności) dla kierunków polaryzacji równoległej i prostopadłej do osi kryształu. Gdy zjawisko to występuje poza pasmem absorpcji, mamy do czynienia ze zjawiskiem dyspersji rotacji optycznej (ORD), natomiast gdy zachodzi ono w zakresie pasma absorpcji badanego materiału – ze zjawiskiem dichroizmu kołowego (CD). Zjawisko dichroizmu kołowego jest związane z obecnością związków mających asymetryczny atom w swojej strukturze (najczęściej jest nim atom węgla). Wielkość tego zjawiska (sygnał dichroizmu kołowego) mierzy się jako różnicę pomiędzy absorpcją światła spolaryzowanego lewo (A_L) i prawoskrętnie (A_P), a jego wartość można zapisać wzorem:

$$A_L - A_P = k \Delta A \quad (7.12)$$

gdzie k to stała normalizacyjna, związana z przyjętymi jednostkami.

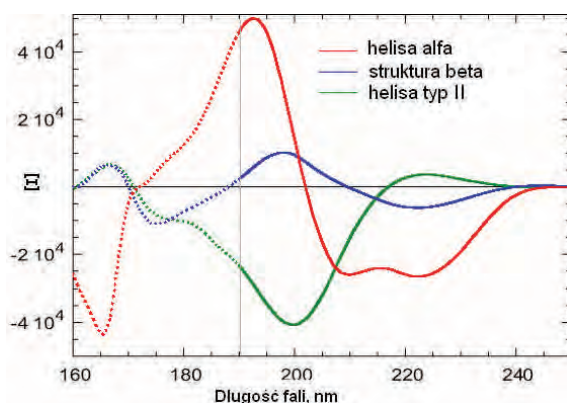
Mechanizm powstawania widma jest związany z oddziaływaniami zachodzącymi pomiędzy sąsiadującymi grupami w cząsteczce, co sprawia, że widmo CD jest czułe na konfigurację atomów w cząsteczce. **Konfiguracja** to trwały rozkład atomów i wiązań w przestrzeni, w przeciwieństwie do **konformacji**, która oznacza rozmieszczenie atomów w przestrzeni, wynikające z rotacji wewnętrznej wokół wiązań pojedynczych. Pomiar CD nie potrafią określić konfiguracji absolutnej (pozwala na to tylko metoda rentgenowska), rozróżniają natomiast związki lewo- i prawoskrętne, czyli związki optycznie czynne.

Metoda CD wykorzystująca PS jest stosowana do oceny struktury i zmian zachodzących w drugorzędowej strukturze białka lub DNA pod wpływem rozpuszczalnika oraz do badania zmian strukturalnych węglowodanów zachodzących w wyniku oddziaływań z rozpuszczalnikami. Dzięki dużej jasności oraz małym rozmiarom wiązki PS metoda ta może być stosowana do roztworów wodnych nawet przy długości fali wynoszącej 120 nm, a pomiary mogą być skrócone do minut [4]. Obydwa te parametry są szczególnie ważne w przypadku biomolekuł, które pod wpływem promieniowania mogą ulegać fotodegradacji.

Ponadto należy wziąć pod uwagę że komercyjne przyrządy mierzą widmo CD do $\lambda = 190$ nm, jednak ze względu na małe natężenia stosowanych w tym zakresie źródeł (szczególnie poniżej 200 nm), np. lamp wodorowych, pomiary są długotrwałe i obarczone dużym błędem. Przewaga PS w porównaniu z tradycyjnym pomiarem, ze względu na odpowiedni zakres spektralny oraz duże natężenie, jest oczywista i niepodważalna. Ponadto poszerzenie pomiarów w stronę VUV dostarcza dokładniejszych oraz nowych informacji dotyczących struktury molekuł, dzięki pomiarowi przejść wysokoenergetycznych chromoforów, jak grupy hydroksylowe czy acetalowe aktywne w tym zakresie energii.

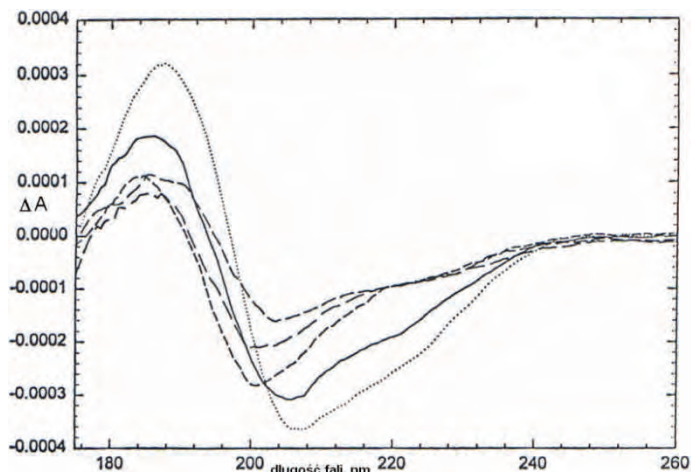
7.4.1. Widma dichroizmu kołowego (CD)

Przykład zastosowania PS do poszerzenia zakresu pomiarowego widma CD przedstawia rysunek 7.8. Poszczególne widma są związane z określonymi strukturami białka. Kolor niebieski odpowiada białkom typu transmembranowego (ang. *barrel*), kolor żółty to struktura pofałdowanej kartki (ang. β -*sheet*), a czerwony to struktura helikalna (ang. *helix*). Znajomość struktury i związanego z nią widma CD pozwala na stworzenie algorytmów, które umożliwią, w przypadku nieznanymi próbek, określenie udziału w badanym białku poszczególnych struktur drugorzędowych bądź śledzenie zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem czynników zewnętrznych. Z analizy rysunku 7.8 widać wyraźnie, że poszerzenie zakresu pomiarowego w stronę VUV w sposób znaczący zwiększa ilość informacji, co niewątpliwie wpływa na dokładność oceny udziału poszczególnych struktur.



Rys. 7.8. Widma CD białek charakterystyczne dla różnych struktur drugorzędowych. Część przerywana widma odpowiada długościom fali niedostępnych dla klasycznych przyrządów pomiarowych. Na osi rzędnych występuje wielkość nazywana eliptycznością θ , związana z różnicą absorpcji światła lewo- i prawoskrętnego zależnością $\theta = 3300 \Delta\epsilon$

Zastosowanie PS do pomiaru dichroizmu kołowego peptydu, będącego składnikiem jadu pszczoły i wykazującego dużą zdolność do uwalniania histaminy oraz jego analogów, przedstawia rysunek 7.9 [5]. Aby ocenić rolę struktury peptydu na aktywność uwalniania histaminy, przygotowano analogi ze zmienionymi aminokwasami przy terminalach N- oraz C- wyjściowego peptydu.

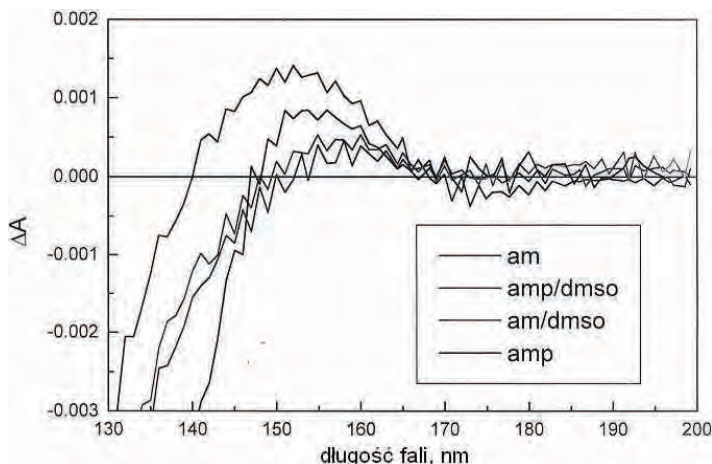


Rys. 7.9. Widma CD białek w 20% wodnym roztworze TFE (trójfluoroetanol) w zależności od ich struktury drugorzędowej [5]

Stwierdzono, że dla dwóch analogów ze zmienionym terminalem C, mimo niewielkich zmian strukturalnych obserwowanych pod wpływem tych podstawień, aktywność tych analogów maleje pięcio- lub dziesięciokrotnie. Wyniki te sugerują, że C- terminal jest ważniejszą częścią struktury niż terminal N-, jeżeli chodzi o aktywność uwalniania histaminy z komórek.

Przykład zastosowania PS do pomiaru widma CD amylozy i amylopektyny przedstawia rysunek 7.10. Należy zauważyć, że próbki są roztworami wodnymi. Dzięki dużej jasności wiązki możliwe było zastosowanie kuwety o grubości rzędu 5 μm i uniknięciu dzięki temu absorpcji przez wodę. Badania w zakresie ultrafioletu próżniowego, aż do 120 nm, pokazały, że wszystkie próbki przygotowane w postaci filmu wykazują szeroki, dodatni pik w zakresie 150–160 nm. Podobne pasmo obserwuje się dla innych α -glukanów, co świadczy, że jest ono niezależne od konformacji molekuly oraz jej wiązań. Tylko dla 1–3 i 1–4 glukanów stwierdzono wpływ anomerycznej konfiguracji na znak tego pasma.

Fakt, że to dodatnie pasmo obserwuje się zarówno dla wodnych roztworów, jak i filmów, świadczy o tym, że konformacja anomeryczna dla tej struktury amylozy pozostaje niezakłócona. Nasze wcześniejsze prace oraz inne bada-



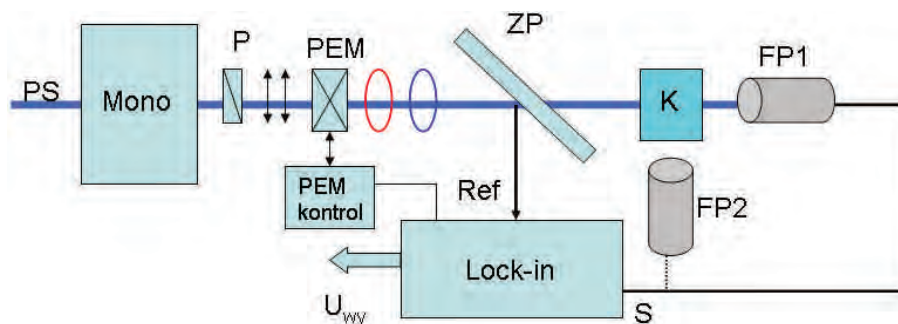
Rys. 7.10. Widma CD amylozy i amylopektyny w wodzie i 20% wodnym roztworze DMSO

nia pokazały, że amyloza w roztworze istnieje jako helisa mająca sześć glikozydowych jednostek. Pomiar krystalograficzny dla próbek V-amylozy przygotowanych analogicznie jak podczas naszych eksperymentów pokazały, że amyloza istnieje w tej sześcioczłonowej konformacji jako podwójna helisa. Otrzymane wyniki pozwoliły więc na zastosowanie pomiarów widm CD do oceny zawartości helikalnej formy amylozy w roztworach bez potrzeby przeprowadzania pomiarów rentgenograficznych.

7.4.2. Układ pomiarowy do obserwacji widm CD

Pomiar CD metodycznie jest związany ze zjawiskiem absorpcji, w związku z czym podlega wszystkim ograniczeniom tej metody. Ponieważ sygnał CD jest to różnica pomiędzy absorpcją światła spolaryzowanego lewo- i prawoskrętnie, należy oczekiwać, że mierzone wartości sygnału CD będą małe w porównaniu z absorpcją. Dla wodnych roztworów biomolekuł wartości ΔA są rzędu 10^{-3} . Zbyt małe stężenie będzie zwiększało szum ograniczający dokładność pomiaru. Z kolei zwiększanie stężenia oznacza większą absorpcję promieniowania przez próbkę, co oznacza mniej światła docierającego do detektora i prowadzi do obniżenia sygnału.

W synchrotronach układ do pomiaru widm CD jest najczęściej budowany na bazie spektrometru do pomiaru absorpcji. W tym celu dodaje się układ optyczny zdolny do naprzemiennego wytwarzania światła spolaryzowanego kołowo, lewo- i prawoskrętnego, zwykle jest to fotoelastyczny modulator. Schemat spektrometru do pomiaru widm CD przedstawiono na rysunku 7.11. Do



Rys. 7.11. Schemat blokowy spektrometru do pomiaru widm dichroizmu kołowego: **PS** – promieniowanie synchrotronowe; **Mono** – monochromator; **P** – polaryzator liniowy; **PEM** – fotoelastyczny modulator; **ZP** – zwierciadło półprzepuszczalne; **K** – próbka; **FP1** – fotopowielacz do pomiaru CD i absorpcji; **FP2** – fotopowielacz do pomiaru fluorescencji; **Lock-in** – wzmacniacz typu „lock-in”; **PEM kontrol** – kontroler PEM; **S** – wejście sygnału z FP; **U_{wy}** – wartość sygnału CD

ekstrakcji PS z synchrotronu zwykle stosuje się kilka zwierciadeł, które prowadzą wiązkę światła do monochromatora **Mono** z wymiennymi siatkami dyfrakcyjnymi o różnej rozdzielczości. Pozwala to stosować fotony w zakresie energii od VUV przez UV aż do zakresu widzialnego, z rozdzielczością dochodzącą do 0,2 nm. Po wyjściu z monochromatora światło przechodzi przez polaryzator **P**, za nim otrzymujemy światło liniowo spolaryzowane. Następnie przechodzi ono przez fotoelastyczny modulator, **PEM**, w którym obydwie wiązki są modulowane z częstotliwością 50 kHz, w wyniku czego otrzymujemy dwie kołowo spolaryzowane (lewo- i prawoskrętnie) wiązki światła. Część wiązki światła wzbudzającego, skierowana poprzez zwierciadło półprzepuszczalne **ZP**, jest używana do synchronizacji przyrządu **lock-in** jako sygnał odniesienia **Ref**, do synchronizacji modulacji polaryzacji poprzez moduł kontrolera PEM. Tak przygotowane światło pada na próbkę **K**. Przechodzące przez próbkę światło generuje sygnał w fotopowielaczu (**FP1**). Sygnał jest dostarczany na wejście **S** przyrządu **lock-in**. W ten sposób, w wyniku synchronicznej detekcji promieniowania przechodzącego przez próbkę, otrzymujemy na wyjściu różnicowym przyrządu wartość CD.

Opisany układ poprzez małe modyfikacje może być wykorzystany do pomiaru innych widm. Poprzez usunięcie elementów polaryzujących wiązkę można mierzyć widmo pseudoabsorpcji. Natomiast dodanie drugiego fotopowielacza (**FP2**), ustawionego prostopadle do wiązki światła wzbudzającego, pozwala na pomiar fluorescencji, anizotropii fluorescencji oraz znormalizowanego widma wzbudzenia fluorescencji.

Do pomiarów CD wodnych roztworów w zakresie VUV i UV używa się kuwet z okienkami z MgF_2 lub LiF, których długość może być regulowana od 1,3 μm do 50 μm , poprzez odpowiednie podkładki dystansowe. Objętość próbki jest uszczelniana przez O-ringi skręcone odpowiednimi śrubami. W zależności od

istniejących przystawek temperatura kuwety może być zmieniana w zakresie od -250 do 150°C . Dla większości obecnie działających linii pomiarowych w laboratoriach synchrotronowych ilość fotonów odbieranych na wejściu układu jest rzędu 10^{11} fotonów/sek. Podejmuje się prace zmierzające do zwiększenia natężenia wiązek, gdyż skraca to czas pomiaru, zwiększa możliwości pomiarów kinetycznych oraz dynamiki procesów oraz polepsza stosunek sygnał/szum.

7.5. Zjawisko fluorescencji

7.5.1. Opis zjawiska

Zgodnie ze schematem Jabłońskiego (rys. 7.3) jednym ze sposobów utraty energii uzyskanej przez atom w wyniku wzbudzenia jest jej wypromieniowanie w postaci fluorescencji lub fosforescencji. Fluorescencja to promieniowanie emitowane przez atom lub molekułę zachodzące po absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Emisja powstaje w wyniku przejścia pomiędzy stanami singletowymi i zachodzi z najniższego stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. W przypadku fosforescencji przejście zachodzi pomiędzy wzbudzonym stanem tripletowym a singletowym stanem podstawowym i jest przejściem zabronionym.

Fluorescencja dostarcza informacji na temat otoczenia fluoryzującej molekuly, ponieważ widmo i natężenie fluorescencji zależy od wielu parametrów fizykochemicznych, między innymi od temperatury, lepkości, pH, polarności. Ponadto dostarcza informacji na temat dynamiki w skali nanosekundowej. Do opisu fluorescencji w porównaniu z absorpcją używa się kilku parametrów – są to: widmo emisji, widmo wzbudzenia fluorescencji, wydajność kwantowa fluorescencji, polaryzacja emisji fluorescencji oraz czas życia fluorescencji. Taka liczba parametrów daje większe możliwości opisu procesów molekularnych zachodzących z udziałem zjawiska fluorescencji.

Na podstawie analizy schematu Jabłońskiego można stwierdzić, że widmo emisji jest niezależne od długości fali wzbudzenia, widmo emisji występuje przy niższych energiach niż widmo absorpcji, w wielu wypadkach widmo emisji jest zwierciadlanym odbiciem widma absorpcji względem najniższej energii przejścia. Długość fali maksimum fluorescencji występuje praktycznie zawsze przy krótszej długości niż położenie maksimum fosforescencji. Względna wydajność fluorescencji obserwowana dla różnych długości fali promieniowania wzbudzającego jest nazywana widmem wzbudzenia. W przypadku większości związków widmo wzbudzenia jest praktycznie takie samo jak widmo absorpcji, co świadczy o braku innych, konkurencyjnych procesów.

Kolejny parametr – wydajność kwantowa fluorescencji Q – jest definiowany jako stosunek liczby fotonów wyemitowanych do liczby fotonów zaabsor-

bowanych. W celu ilościowego opisu procesów przedstawionych na schemacie Jabłońskiego wprowadzono stałą szybkości procesów radiacyjnych k_r oraz stałą szybkości procesów nieradiacyjnych k_{nr} . Korzystając z wprowadzonych oznaczeń, można zapisać wydajność kwantową wzorem:

$$Q = k_r / (k_{nr} + k_r) \quad (7.13)$$

który definiuje Q jako część fluoroforów wracających do stanu podstawowego poprzez emisję w stosunku do całej populacji wzbudzonych fluoroforów.

Zjawisko polaryzacji emisji wynika z faktu, że podczas wzbudzenia światłem liniowo spolaryzowanym następuje oddziaływanie wzbudzonej molekule z sąsiednimi, będącymi w ruchu innymi molekułami, co prowadzi do częściowej depolaryzacji emisji. Jej stopień określa parametr r nazywany anizotropią polaryzacji emisji. Metoda jest używana do badań mobilności samej molekule lub jej otoczenia, dostarcza informacji na temat rozmiaru i kształtu biomolekuł, sztywności środowiska, płynności membran oraz innych biofizycznych parametrów opisu biomolekuł. Anizotropia emisji jest zdefiniowana wzorem:

$$r = (I_r - I_p) / (I_r + 2 I_p) \quad (7.14)$$

gdzie I_r , I_p są to natężenia równoległe i prostopadle spolaryzowanej fluorescencji gdy próbka jest wzbudzana światłem spolaryzowanym równoległe.

Kolejnym parametrem używanym do oceny zjawiska fluorescencji jest czas życia fluorescencji, który dla większości fluoroforów mieści się w zakresie 10^{-10} s do 10^{-6} s, natomiast czasy życia fosforescencji są pomiędzy 10^{-3} s a 10^2 s. Czas życia fluorescencji τ jest to średni czas, który molekule spędza w stanie wzbudzonym zanim powróci do stanu podstawowego i jest zdefiniowany wzorem:

$$\tau = 1 / (k_{nr} + k_r) \quad (7.15)$$

a przy braku procesów nieradiacyjnych wynosi:

$$\tau_n = 1 / k_r \quad (7.16)$$

τ_n jest nazywany naturalnym czasem życia. Korzystając z powyższych wzorów, można otrzymać zależność pomiędzy wydajnością kwantową Q a czasami życia fluorescencji τ :

$$\tau_n = \tau / Q \quad (7.17)$$

Rozważania dotyczących ilościowych zależności natężenia fluorescencji prowadzą do prostego wzoru podającego zależność pomiędzy natężeniem fluorescencji F a ilością zaabsorbowanych fotonów:

$$F = \Phi I_0 \epsilon c l \quad (7.18)$$

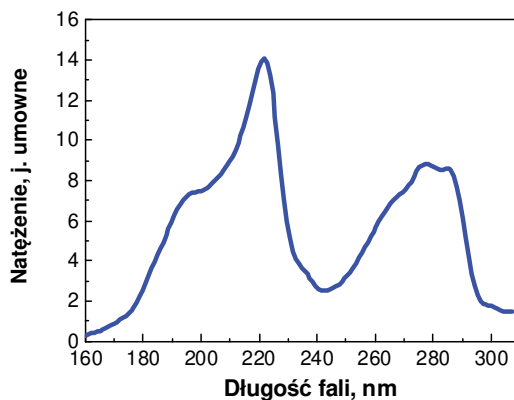
Φ – wydajność kwantowa fluorescencji; I_0 – natężenie światła wzbudzającego przy danej długości fali; ε – współczynnik ekstynkcji; c – stężenie; l – długość próbki.

Ze wzoru (7.18) widać, że natężenie fluorescencji jest proporcjonalne do wydajności kwantowej fluorescencji, natężenia promieniowania wzbudzającego oraz do absorpcji próbki.

7.5.2. Pomiary fluorescencji

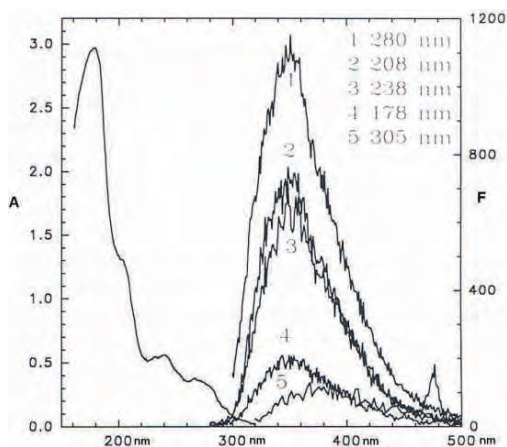
Zakres widzialny PS nie jest konkurencyjny w porównaniu ze źródłami konwencjonalnymi, gdyż w tym obszarze występuje szereg linii promieniowania laserowego, jak również wiele rodzajów lamp. Przewaga PS pojawia się, gdy pomiary prowadzimy w zakresie VUV i UV, w którym występuje emisja pochodząca z biomolekuł, białek lub DNA, jak i zjawisko fluorescencji pochodzącej z próbek ciał stałych oraz emisja pochodząca z fazy gazowej. Ponadto ten zakres energii jest związany z procesami jonizacji elektronów, co daje sposobności badania widm fotoelektronowych atomów i cząsteczek.

Znajomość właściwości przejść elektronowych w kwasach nukleinowych jest ważna z kilku powodów. Po pierwsze ma znaczenie dla możliwie kompletnego wyznaczenia informacji strukturalnej dotyczącej DNA i RNA na podstawie pomiarów optycznych; szczególnie z pomiarów CD należy znać energie, natężenia i kierunki przejść obserwowanego promieniowania. Po drugie elektronowo wzbudzone stany zasad są odpowiedzialne za fotofizyczne sposoby dezaktywacji tych stanów, czy energia wzbudzenia jest rozpraszana, nie powodując zniszczeń, czy też prowadzi do powstawania niebezpiecznych fotoadduktów. Rysunek 7.12 przedstawia widmo wzbudzenia fluorescencji adeniny w matrycy argonowej



Rys. 7.12. Widmo wzbudzenia emisji adeniny w matrycy argonowej przy 15 K [1]

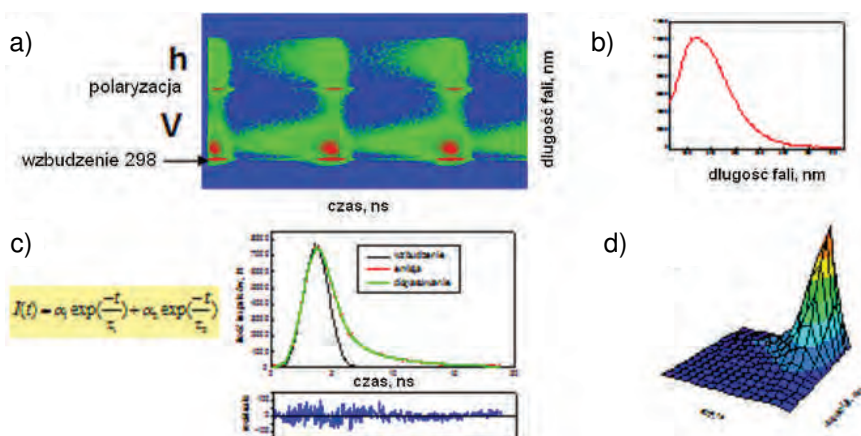
przy 15 K rejestrowane przy $\lambda = 350$ nm. Złożone widmo składające się z kilku maksimum sugeruje istnienie kilku blisko położonych poziomów energetycznych, które mogą ze sobą oddziaływać. Ponadto widmo to odpowiada czterem maksimum obserwowanym w widmie absorpcji, jednak ze znacznie lepszą rozdzielczością pomiędzy pikami. W tym wypadku jest to zaleta metody matrycy niskotemperaturowej. Rysunek 7.13. przedstawia widmo absorpcji oraz widma emisji dla różnych długości fali wzbudzenia. Pomimo różnych długości fali promieniowania zastosowanego do wzbudzenia emisji położenie maksimum oraz kształt widma świadczą, że fluorescencja zachodzi z tego samego najniższego stanu wzbudzonego. Dla wzbudzenia 305 nm maksimum emisji jest przesunięte w stronę fal dłuższych, co sugeruje pojawienie się przejścia elektronowego będącego prawdopodobnie wynikiem oddziaływania pomiędzy guaniną a matrycą. Otrzymane wyniki pozwoliły na jednoznaczne zinterpretowanie obserwowanych przejść i okazały się w dużej mierze zgodne z wynikami otrzymanymi metodami semiempirycznych obliczeń kwantowo-mechanicznych.



Rys. 7.13. Widmo absorpcji oraz widma emisji guaniny otrzymane dla różnych wzbudzeń, podanych na rysunku. Lewa strona wykresu dotyczy absorpcji A; prawa strona opisuje natężenia fluorescencji F

Zjawisko fluorescencji charakteryzują takie parametry jak czas życia, widmo emisji, polaryzacja emisji, co oznacza konieczność wykonania kilku, czasami długotrwałych, pomiarów. Ponadto, w celu zrozumienia procesów zachodzących w układach biologicznych, należy starać się łączyć dane strukturalne i kinetyczne. W związku z tym dąży się do zmierzenia wszystkich parametrów w jak najkrótszym czasie. Jedną z takich prób była konstrukcja urządzenia zwanego omnilyzer, które wykorzystując zalety promieniowania synchro-

nowego, jednocześnie mierzyło widmo emisji, krzywe zaniku fluorescencji oraz polaryzację emisji. Wyniki uzyskane za pomocą tego przyrządu dla adrenaliny w buforze fosforanowym przedstawia rysunek 7.14. Otrzymanie dwuwymiarowego rozkładu mierzonych wielkości było możliwe dzięki zastosowaniu specjalnego detektora – fotonowielacza z rezystywną fotokatodą. Przekrój zebraanej struktury danych poprowadzony wzdłuż osi długości fali przedstawia widmo emisji, przekrój wzdłuż osi czasu przedstawia kinetykę zaniku fluorescencji wraz z impulsem wzbudzającym oraz obliczonym dopasowaniem do dwóch składowych czasów zaniku. Dodatkowo na podstawie otrzymanego rozkładu określono trójwymiarowy kształt emisji [6].



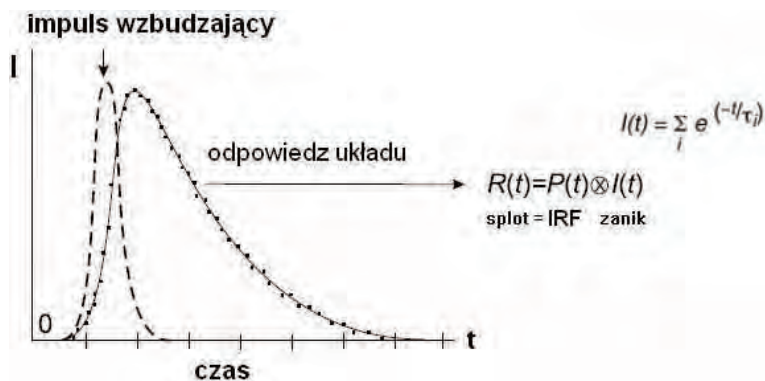
Rys. 7.14. Kompleksowa analiza fluorescencji uzyskanej przy pomocy Omnilayzera: a) obraz uzyskany na detektorze, zaznaczono wzbudzenie 298 nm oraz rozkład natężeń uzyskany dla polaryzatorów w torze emisji; b) widmo uzyskane jako przekrój zmierzonego rozkładu; c) kinetyka zaniku fluorescencji wraz z dopasowaniem do dwóch składowych obecnych w badanej fluorescencji; d) trójwymiarowa prezentacja uzyskana na podstawie zmierzonego rozkładu

7.5.3. Czasy życia fluorescencji

Pomiary fluorescencji rozdzielonej w czasie są obecnie szeroko używane do badania biologicznych makromolekuł. Pomiary czasowo-rozdzielcze dostarczają więcej informacji niż pomiary fluorescencji stacjonarnej. Na przykład obecność tego samego fluoroforu, ale znajdującego się w dwóch różnych otoczeniach, nie zostanie zauważona w widmie emisji, podczas gdy metoda czasowa wykryje dwie populacje różniące się czasami życia fluorescencji. Innym przykładem jest wykorzystanie metody czasowej do oceny rodzaju oddziaływania pomiędzy fluoroforem a wygaszczaczem w celu określenia mechanizmu oddziaływania i odpowiedzi na pytanie, czy ma ono charakter statyczny czy dynamiczny. Na

podstawie pomiarów zaniku fluorescencji możemy obliczyć parametry kinetyczne, takie jak czasy życia fluorescencji, stałe szybkości procesów fotofizycznych bądź określić dynamikę tych procesów [7, 8].

Zasadę pomiarów metodą czasowo-rozdzielczą przedstawia rysunek 7.15. Dąży się do tego, aby impuls wzbudający był możliwie krótki w stosunku do czasu zaniku fluorescencji. Następnie za pomocą złożonego układu pomiarowego



Rys. 7.15. Zasada pomiaru czasów życia fluorescencji metodą impulsową

(opis – patrz rozdział 7.5.4), mierzy się histogram zaniku emisji i na jego podstawie oblicza się czas życia fluorescencji. Ponieważ w rzeczywistości impuls wzbudający $P(t)$ (ang. *instrumental response function*) ma określoną szerokość, obserwowana odpowiedź $R(t)$ jest splotem (konwolucją) impulsu wzbudającego $P(t)$ i krzywej zaniku fluorescencji $I(t)$:

$$R(t) = P(t) \otimes I(t) \quad (7.19)$$

Matematycznie splot (konwolucja) funkcji może być zapisana wzorem:

$$R_k(t) = P(t_k) I(t-t_k) \Delta t (t > t_k) \quad (7.20)$$

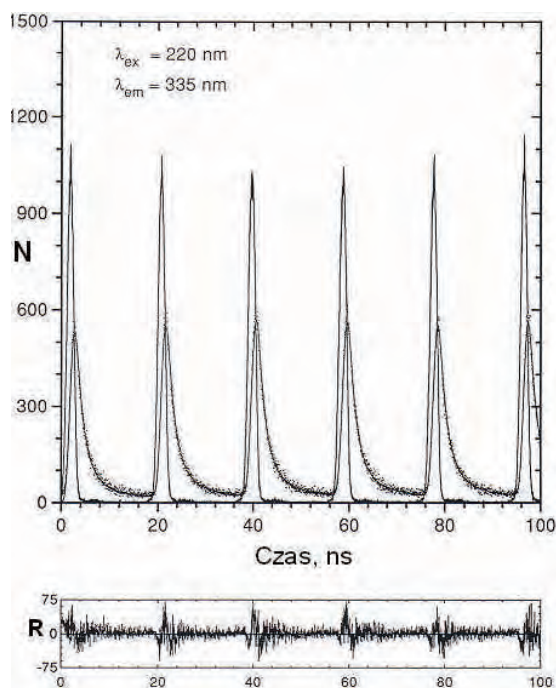
Oznacza on, że amplituda impulsu odpowiedzi na wzbudzenie w czasie t_k jest proporcjonalna do natężenia impulsu wzbudającego $P(t_k)$ zachodzącego w tym samym czasie. Wyrażenie $(t > t_k)$ oznacza, że impuls odpowiedzi układu zaczyna się dla $t = t_k$, czyli nie pojawi się emisja $I(t_k)$ przed wzbudzeniem, tzn. gdy $(t < t_k)$.

W związku z tym mierzony zanik $R(t_k)$ jest sumą wszystkich impulsowych odpowiedzi powstających podczas wzbudzania zachodzącego w czasie t_k :

$$R(t_k) = \sum P(t_k) I(t-t_k) \Delta t \quad (7.21)$$

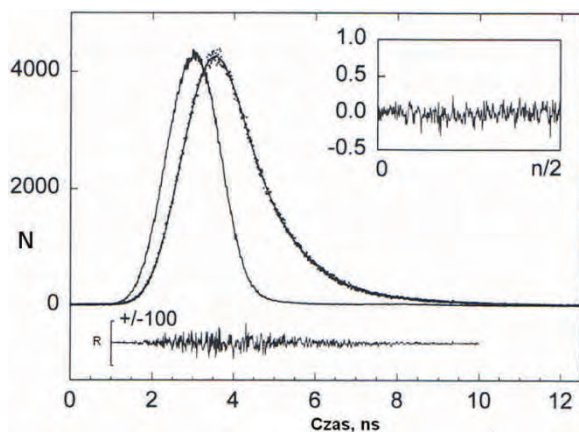
W celu odzyskania rzeczywistego zaniku $I(t)$ należy przeprowadzić dekonwolucję otrzymanego zaniku $R(t)$ z impulsem wzbudającym $P(t)$, a następnie przeprowadzić dopasowanie do funkcji (najczęściej wykładniczej) opisującej zanik fluorescencji i na jej podstawie obliczyć czas życia fluorescencji.

Jak wspomniano wcześniej, jedną z istotnych właściwości PS jest jego struktura czasowa. Rysunek 7.16. przedstawia strukturę czasową promieniowania synchrotronowego w synchrotronie NSLS w Brookhaven w USA. W tym wypadku obserwujemy impulsy o szerokości połówkowej około 1 ns i czasem repetycji 19 ns. W przypadku fluoroforów mających czasy życia poniżej 3 ns możliwy był pomiar w trybie wielowzbudzeniowym, co jest przedstawione na rysunku 7.16.



Rys. 7.16. Struktura czasowa impulsów promieniowania synchrotronowego pochodzącego z ringu UV w NSLS w Brookhaven. Przedstawiono również zaniki emisji standardu czasu życia, związku POPOP, oraz dopasowania zmierzone w trybie wielowzbudzeniowym (ang. *multibunch mode*)

W przypadku gdy fluorofor charakteryzuje się dłuższym czasem życia lub profil zaniku opisywany jest kilkoma składnikami, zbieranie danych odbywa się w trybie pojedynczego impulsu (ang. *single bunch mode*). W przypadku ringu UV w NSLS czas repetycji był około 180 ns. Przykład pomiaru w trybie pojedynczego impulsu przedstawia rysunek 7.17, na którym mamy zapis pomiarów

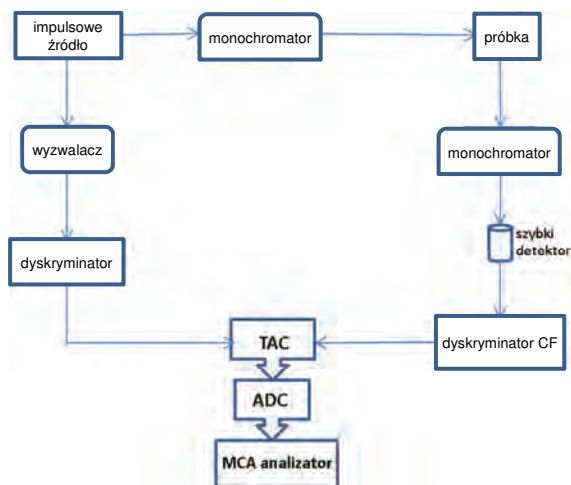


Rys. 7.17. Histogram uzyskany podczas pomiarów czasów życia fluorescencji guaniny w matrycy argonowej. Czarna, ciągła linia oznacza obliczone dopasowanie uzyskane podczas procedury dekonwolucji. W dolnej części widzimy wykres różnicowy (*residua*) pomiędzy wartością dopasowaną oraz eksperymentalną. W prawym górnym rogu pokazano wykres funkcji autokorelacji residuów

czasów życia fluorescencji guaniny w matrycy argonowej w 15 K. Punkty przedstawiają wartości pomiarowe, krzywa ciągła to dopasowanie uzyskane w wyniku procedury dekonwolucji. Na wykresie pokazano również wielkości charakteryzujące jakość dopasowania. Jest to wykres residuów oraz ich funkcja autokorelacji. Obydwa wykresy wskazują na dobre dopasowanie do zmierzonych wyników. Na podstawie tych wykresów możemy stwierdzić, że mimo dużej szerokości impulsu wzbudzającego, około 2 ns, uzyskane wyniki dopasowania są dobre. Wynika to z dużej stabilności PS, zarówno czasowej, jak i pod względem natężenia, gdyż wszelkie fluktuacje tych dwóch parametrów prowadzą do zmniejszania dokładności uzyskiwanych wyników.

7.5.4. Metoda pomiaru

Obecnie najczęściej używaną metodą pomiaru czasów życia fluorescencji jest metoda skorelowanego pomiaru pojedynczych fotonów (ang. *time-correlated single photon counting*, TCSPC). Schemat układu używanego w tej metodzie jest opisany poniżej. Metoda TCSPC polega na założeniu, że rozkład prawdopodobieństwa emisji pojedynczego fotonu po wzbudzeniu daje rozkład natężenia w czasie dla wszystkich fotonów emitowanych w wyniku wzbudzenia układu. Poprzez statystyczne próbkowanie, w wyniku przeprowadzonego eksperymentu, otrzymujemy rozkład prawdopodobieństwa. Rysunek 7.18. prezentuje uproszczony schemat układu pomiarowego.



Rys. 7.18. Schemat blokowy układu do pomiaru sygnałów zaniku fluorescencji metodą TCSPC. TAC – konwerter czas-amplituda; ADC – analog-cyfra konwerter; MCA – wielokanałowy analizator wysokości impulsów

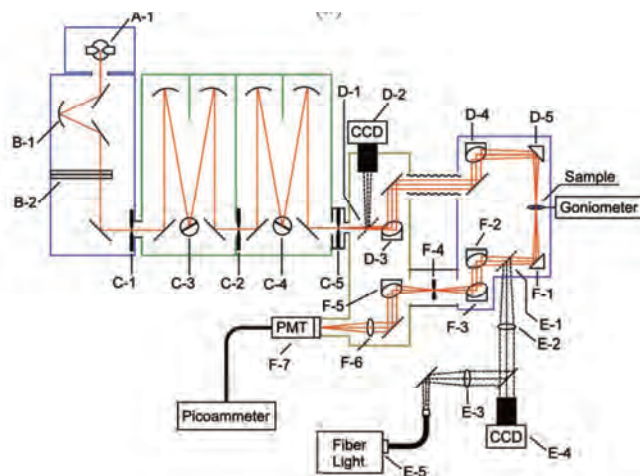
Najważniejszą częścią układu jest konwerter czas-amplituda (TAC). Mierzy on czas, który upłynął pomiędzy wzbudzeniem a emisją fotonu. Amplituda impulsu wychodzącego z TAC jest proporcjonalna do czasu pomiędzy impulsami *Start* i *Stop*. Następnie sygnał jest przetwarzany na sygnał cyfrowy przez konwerter analogowo-cyfrowy (ADC) i rejestrowany w wielokanałowym analizatorze amplitudy pod adresem odpowiadającym tej liczbie. Procedura ta jest powtarzana aż do uzyskania odpowiedniej liczby zliczeń lub określonej precyzji pomiaru. W jej wyniku otrzymujemy krzywą zaniku sygnału (rys. 7.15).

7.6. Mikrospektrofotometria

Mikrospektrofotometry (MSF) są przeznaczone do pomiarów widm z zakresu ultrafioletu (UV) do bliskiej podczerwieni (NIR) próbek o rozmiarach mikroskopowych lub mikroskopowych powierzchni większych obiektów. Korzystając z właściwości PS, można skonfigurować MSF do pomiarów transmitancji, absorpcji, reflektancji, polaryzacji oraz widm luminescencji z powierzchni próbek o rozmiarach mniejszych niż mikrometr. Mikrospektrofotometr może być także użyty jako mikrofluorymetr lub mikrospektrometr ramanowski. Używane są także do niedestrukcyjnych i bezkontaktowych pomiarów kolorymetrycznych oraz pomiarów grubości cienkich warstw [Pearson et al., 2004; Bourgeois et al., 2002; Kelly et al., 2016; Cinque et al., 2011; Dazzi et al., 2005; Vaccari et al., 2012].

Mikrospektrofotometr, który mierzy jednocześnie absorpcje oraz fluorescencję lub Ramana służący do badania białek zostały zbudowane w ESRF Grenoble. W oparciu o układ składający się z trzech wzajemnie regulowanych lustrach Cryobench, zbudowano MSF kolejnej generacji nazwany CAL[AI]²DOSCOPE [Byrdin and Bourgeois, 2016]. Nowy MSP pozwala na jednoczesny pomiar zmian absorpcji i fluorescencji co jest szczególnie istotne dla próbek biologicznych w których obserwuje się kinetykę procesów [Pearson et al., 2004]. Podobne, choć mniej specjalizowane, urządzenie i możliwości pomiarowe istnieją także w SwissLightSSource [Owen et al., 2009].

Zastosowanie znalazło połączenie krystalografii rentgenowskiej wraz ze spektroskopią optyczną w celu obserwacji na żywo w czasie rzeczywistym zmian strukturalnych i chemicznych zachodzących w próbce kryształu podczas katalizy lub obserwacji zmian zachodzących pod wpływem promieniowania rentgenowskiego. Takie badania przeprowadzono w synchrotronie SPring-8, na linii BL38B1 [Shimizu et al., 2013]. badano kryształy białek izomerazy glukozy oraz taumatyny. Zaobserwowano zmiany w widmach absorpcji białek w zakresie 280 nm zależne od dawki promieniowania X, co sugerowało zmiany strukturalne związane z tryptofanem lub tyrosyną. Jednym z problemów jest fakt, że w kryształach absorpcja w paśmie absorpcji aminokwasów jest zbyt wysoka, aby ją zmierzyć metodami konwencyjnymi, dlatego też należy przygotować specjalne układy optyczne pozwalające na pomiar przy tak dużych absorbcjach. Na tej linii zbudowano taki mikrospektrometr, który potrafi mierzyć absorpcję do gęstości optycznej równej 4 (rys. 5.1).



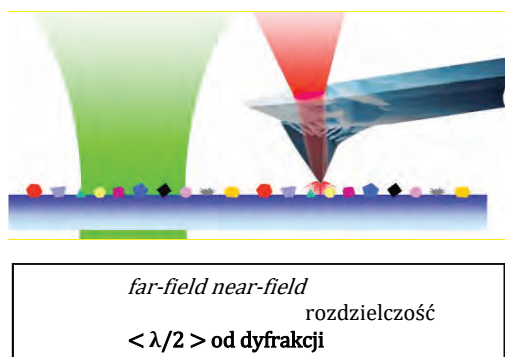
Rys. 7.19. Schemat UV-vis mikrospektrometru. Średnica wiązki pomiarowej jest określana przez szczelinę C-5, i może być zmniejszony do minimum $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Pełen opis elementów jest podany w pracy [Shimizu et al., 2013]

Ze względu na złożony układ optyczny zawierający wiele lusterek, filtrów, soczewek oraz przesłon z małymi aperturami wykorzystanie PS do budowy MSF jest konieczne. Poza nadmiarem mocy promieniowania, takie cechy jak szeroki zakres spektralny oraz struktura czasowa pozwalają na zastosowanie tych przyrządów do rozwiązywania problemów naukowych z różnych dziedzin nauki.

Jedną z największych zalet promieniowania synchrotronowego jest jego wysoka jasność, która w zależności od zakresu promieniowania może być kilka rzędów wielkości większa w porównaniu ze źródłami tradycyjnymi. Szczególnie dotyczy to zakresu podczerwieni. Około dwóch rzędów większa jest jasność promieniowania podczerwonego w stosunku do źródeł termicznych. Ponadto granica dyfrakcyjna dla tego zakresu jest rzędu pojedynczych mikrometrów, co pozwala na zbieranie informacji na poziomie subkomórkowym z dobrym stosunkiem sygnału do szumu. Duża jasność PS daje również możliwości obrazowania ze rozdzielczością subkomórkową, czego nie da się osiągnąć, stosując inne laboratoryjne źródła podczerwieni. Jego mniejsze natężenie wymaga większej apertury, co oznacza utratę szczegółów, które możemy obserwować, stosując synchrotronowe promieniowanie podczerwone.

Zwiększanie rozdzielczości metodą *near-field*

Zgodnie z teorią Abbego powstawania obrazu zdolność rozdzielcza urządzenia optycznego jest ograniczona poprzez dyfrakcje każdego punktu obrazu. Chyba że apertura urządzenia optycznego jest na tyle duża, że potrafi zebrać wszystkie promienie ugięte. W przeciwnym razie obraz będzie pozbawiony części szczegółów. Minimalna rozdzielczość d urządzenia optycznego jest ograniczona poprzez jego aperturę i opisana poprzez kryterium Rayleigha, co dla współczesnych obiektywów w konwencjonalnej mikroskopii optycznej daje wartość $\lambda/2$. Jedną z metod ominięcia tego ograniczenia jest zastosowanie metody *near-field*. Należy ona do rodziny technik skanujących używających detektora, który



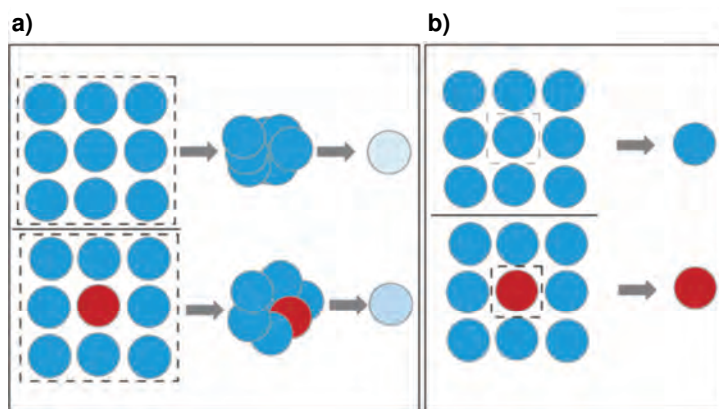
Rys. 7.20. Schemat wyjaśniający metodę *near-field*

lokalnie oddziałuje z próbką, zbierając cały obraz poprzez skanowanie nad całą powierzchnią próbki.

Detektor będący w pobliżu obiektu wykrywa niepropagowane pole (*evanescent field*) istniejące w pobliżu obiektu, niosące wysokoczęstotliwościową informację o rozkładzie przestrzennym obiektu. To pozwala odtworzyć obiekt z większą rozdzielczością niż oglądany za pomocą tradycyjnej (*far-field*) mikroskopii optycznej.

Rolę, jaką spełnia natężenie promieniowania padającego na próbkę w uzyskaniu dobrej rozdzielczości na poziomie subkomórkowym, wyjaśnia rysunek 7.21. Metodyka jest oparta na podobnej zasadzie, którą wykorzystuje się w optycznym mikroskopie konfokalnym.

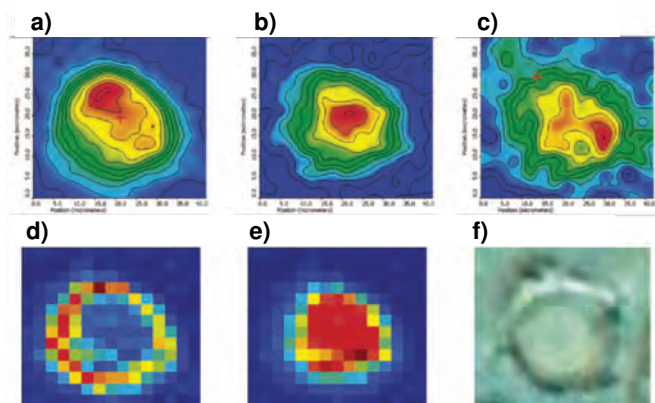
Rysunek 7.21 w sposób jednoznaczny wskazuje, że użycie PS jest konieczne, aby badać zachowanie układów biologicznych na poziomie subkomórkowym. Rysunek 7.21 obrazuje rozwój pojedynczej komórki HL60 podczas różnicowania na poziomie subkomórkowym. Widma były zbierane z powierzchni $3 \times 3 \text{ mm}^2$, co odpowiada ilości próbki o masie rzędu 10^{-9} g [Dumas et al., 2006].



Rys. 7.21. Rola rozdzielczości układu optycznego: a) mała wartość apertury układu związana z małą ilością fotonów pochodzących ze źródła powoduje, że w stosunku do tła różnica jest niewielka w wyniku uśrednienia; b) duża wartość apertury związana z dużym natężeniem fotonów źródła pozwala na większą rozdzielczość przestrzenną i jednoznaczna identyfikację struktury.

Kwadrat zaznaczony linią przerywana charakteryzuje aperturę układu

Dzięki dobrej jakości uzyskanych zdjęć możliwe było zastosowanie złożonych programów statystycznych oraz analiz pozwoliło na jednoznaczne rozróżnienie dwóch drugorzędowych struktur DNA, jedna ulokowana wewnątrz jądra, a druga w cytoplazmie. Zastosowanie kolejnego programu pozwoliło na stwierdzenie, że struktura drugorzędowa wewnątrz jądra ma charakter bardziej heliakalny niż ta ulokowana w cytoplazmie.



Rys. 7.22. Rysunki a, b i c pokazują rozkład dla charakterystycznych pasm mierzonych przez całą próbkę a) lipidy mierzono poprzez pasmo 2920 cm^{-1} ; b) białka pasmo 1540 cm^{-1} ; c) DNA mierzono przy 1000 cm^{-1} ; d) oraz e) pokazują rozkład DNA na poziomie struktury drugorzędowej; f) obraz uzyskany z mikroskopu optycznego

7.7. Podsumowanie

Promieniowanie synchrotronowe oferuje jednocześnie:

- ✓ bardzo duże natężenie promieniowania w zakresie od ultrafioletu próżniowego do bliskiej podczerwieni;
- ✓ rozdzielczość w czasie subnanosekundowym;
- ✓ polaryzacja liniowa lub kołowa promieniowania;
- ✓ możliwości wzbudzenia wielokolorowego (*multiwavelength*).

Rozwój nowych źródeł wzbudzenia jak lasery, diody emisyjne lub generatory kontinuum światła białego powodują, że popyt na linie dedykowane temu zakresowi widma jest coraz mniejszy i obecnie takie samodzielnie już nie działają. Zakresy te, często o obniżonych parametrach, są dostępne na liniach spektroskopii fotoelektronowej lub liniach poświęconych podczerwieni.

Na podstawie obserwowanych trendów można przypuszczać, że w najbliższej przyszłości będziemy obserwować dalszy rozwój komplementarnych technik, które zastosowane jednocześnie dają o wiele więcej informacji niż te same technik stosowane osobno. Przykładem jest omawiane połączenie spektroskopii rentgenowskiej i optycznej czy też zastosowanie spektroskopii hiperpektralnej do identyfikacji i obrazowania obiektów i procesów na poziomie subkomórkowym. Należy tutaj podkreślić, że chociaż przedstawione metody omówiono w kontekście badań molekuł o znaczeniu biologicznym, to ich możliwości są o wiele większe i metody te mogą być również stosowane do badania ciał stałych, obserwacji cienkich warstw magnetycznych itp. Przykłady zastosowania tych metod w fizyce ciała stałego lub badaniach fizykochemicznych podane są w literaturze.

Dodatkowe informacje

Lista obecnie działających synchrotronów jest dostępna w internecie, np. na stronie www.lightsources.org. Również na stronach internetowych każdego z działających synchrotronów znajdują się zakładki poświęcone popularyzowaniu wiedzy dotyczącej promieniowania synchrotronowego. Ze względu na zwiększającą się rolę internetu w przekazywaniu informacji, również tej popularnonaukowej, celowe wydaje się korzystanie z adresów stron internetowych, do czego wszystkich zainteresowanych gorąco zachęcam.

Podziękowania

Opisane w rozdziale siódmym pomiary zostały wykonane w NSLS w Brookhaven na czterech liniach U4B, U9B, U11A, U12B znajdujących się Zakładzie Biofizyki kierowanym przez dr. J.C. Sutherlanda i działających pod troskliwą opieką Johna Trunka oraz Denise Monteleone.

Dalsze lektury i artykuły przeglądowe

- Nobutaka Shimizu, Tetsuya Shimizu, Seiki Baba, Kazuya Hasegawa, Masaki Yamamoto and Takashi Kumasaka, Development of an online UV-visible microspectrophotometer for a macromolecular crystallography beamline, *Journal of Synchrotron Radiation*, 20 (2013) 948.
- B.A. Wallace, Kunihiko Gekko, Søren Vrønning Hoffmann et al., Synchrotron Radiation Circular Dichroism (SRCD) Spectroscopy – An Emerging Method in Structural Biology for Examining Protein Conformations and Protein Interactions. *Nuclear Instrumentation & Methods*, 649 (2010) 177.
- J.C. Sutherland, Instrumentation for Circular Dichroism and Related Spectroscopies with Conventional and Synchrotron Light Sources: Theory and Instrumentation. *Modern Techniques for Circular Dichroism and Synchrotron Radiation Circular Dichroism Spectroscopy*. B.A. Wallace and R.W. Janes. Amsterdam, IOS Press: (2009) 19.
- J.C. Sutherland, Simultaneous measurement of circular dichroism and fluorescence polarization anisotropy, in *Clinical Diagnostic Systems: Technologies and Instrumentation*, G.E. Cohn, Editor. (2002) 126.
- E. Gratton, R.L. Delgado, Use of synchrotron radiation for the measurement of fluorescence lifetimes with subpicosecond resolution, *The Review of scientific instruments*, 50 (1979) 789.
- J.C. Sutherland, Magnetic Circular Dichroism of Biological Molecules *Ann. Rev. Biop. Bioeng.* 9 (1980) 293.

Bibliografia

- [1] K. Polewski, D. Zinger, J. Trunk, J.C. Sutherland. Ultraviolet absorption and luminescence of matrix-isolated adenine. *Rad. Phys. Chem.* 80 (2011) 1092.
- [2] K. Polewski, D. Zinger, J. Trunk et al., Fluorescence of matrix isolated guanine and 7-methylguanine. *J. Photochem Photobiol B*, 24 (1994) 169.
- [3] J.C. Sutherland, K. Polewski, D.C. Monteleone et al., Soft X-Ray Circular Dichroism and Scattering Using a Modulated Elliptically Polarizing Wiggler and Double Synchronous Detection. *Advances in Optical Biophysics*. J.R. Lakowicz, J.B.A. Ross, *SPIE*. 3256 (1998) 2.
- [4] J.M. Olson, M. Miller, J.G. Trunk et al., Circular dichroism of the 1160 nm band of P840 in the reaction center of *CHLOROBBIUM TEPIDUM*. IX International Congress on Photosynthesis, Nagoya, Japan, 8/30-9/4, 1992.
- [5] A. Buku, U. Mirza, K. Polewski, Circular dichroism (CD) studies on biological activity of mast cell degranulating (MCD) peptide analogs. *Int. J. Peptide Protein Res.* 44 (1994) 410.
- [6] A.L. Kelly, J.G. Trunk, K. Polewski, J.C. Sutherland, *Simultaneous resolution of spectral and temporal properties of UV and visible fluorescence using single-photon counting with a position-sensitive detector* *Rev. Sci. Instrum.* 66 (1995) 1496.
- [7] K. Polewski, S.L. Kramer, Z.S. Kolber et al., Time-resolved fluorescence using synchrotron radiation excitation: A powered fourth-harmonic cavity improves pulse stability. *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 2562.
- [8] F. Merola,, M.P. Fontaine, E. Renault et al., *Time-resolved spectroscopy of biological molecules with an ultraviolet free-electron laser*, 12th International Conference on Photobiology, Vienna, Austria 1996.
- [9] A. Buku, U. Mirza and K. Polewski (1994). Circular dichroism (CD) studies on biological activity of mast cell degranulating (MCD) peptide analogs. *Int. J. Peptide Protein Res.* **44**: 410–413.
- [10] L.A. Kelly, J.G. Trunk, K. Polewski and J.C. Sutherland (1995). Simultaneous resolution of spectral and temporal properties of UV and visible fluorescence using single-photon counting with a position-sensitive detector. *Rev. Sci. Instrum.* **66**(2): 1496–1498.
- [11] F. Merola, M.P. Fontaine, E. Renault et al., (1996). Time-resolved spectroscopy of biological molecules with an ultraviolet free-electron laser. 12th International Conference on Photobiology, Vienna, Austria.
- [12] J.M. Olson, M. Miller, J.G. Trunk et al., (1992). Circular dichroism of the 1160 nm band of P840 in the reaction center of *CHLOROBBIUM TEPIDUM*. IX International Congress on Photosynthesis, Nagoya, Japan, 8/30-9/4, 1992.
- [13] K. Polewski, S.L. Kramer, Z.S. Kolber et al., (1994). Time-resolved fluorescence using synchrotron radiation excitation: A powered fourth-harmonic cavity improves pulse stability. *Rev. Sci. Instrum.* **65**(8): 2562–2567.
- [14] K. Polewski, D. Zinger, J. Trunk et al., (1994). Fluorescence of matrix isolated guanine and 7-methylguanine. *J. Photochem Photobiol B* **24**(3): 169–177.
- [15] K. Polewski, D. Zinger, J. Trunk and J.C. Sutherland (2011). Ultraviolet absorption and luminescence of matrix-isolated adenine. *Rad. Phys. Chem.* **80**: 1092–1098.
- [16] J.C. Sutherland, K. Polewski, D.C. Monteleone et al., (1998). Soft X-Ray Circular Dichroism and Scattering Using a Modulated Elliptically Polarizing Wiggler and Double Syn-

- chronous Detection. *Advances in Optical Biophysics*. J.R. Lakowicz and J.B.A. Ross, SPIE. **3256**: 2–14.
- [17] N. Shimizu, T. Shimizu, S. Baba et al., (2013). Development of an online UV–visible microspectrophotometer for a macromolecular crystallography beamline, *J. Synchrotron Rad.* **20**, 948–952.
- [18] M. Byrdin and D. Bourgeois, (2016). The CAL(AI)²DOSCOPE: a microspectrophotometer for accurate recording of correlated absorbance and fluorescence emission spectra, *Spectroscopy Europe*, 28, 6, 14–17.
- [19] A.R. Pearson, A. Mozzarelli and G.L. Rossi, (2004). “Microspectrophotometry for structural enzymology”, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14**, 656–662. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbi.2004.10.007>
- [20] D. Bourgeois, X. Vernede, V. Adam et al., (2002). “A microspectrophotometer for UV-visible absorption and fluorescence studies of protein crystals”, *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 319–326. doi: <http://dx.doi.org/10.1107/s0021889802003837>
- [21] R.L. Owen, A.R. Pearson, A. Meents et al. (2009). “A new on-axis multimode spectrometer for the macromolecular crystallography beamlines of the Swiss light source”, *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 173–182. doi: <http://dx.doi.org/10.1107/s0909049508040120>
- [22] Ch.S. Kelley, Mark D. Frogley, Ann Fitzpatrick et al., (2016). Synchrotron infrared near-field spectroscopy in photothermal mode, *Spectroscopy Europe* 28, 6, 18–22.
- [23] G. Cinque, M. Frogley, K. Wehbe et al., (2011). “Multimode InfraRed Imaging and Microspectroscopy (MIRIAM) beamline at Diamond”, *Synchrotron Radiat. News* **24**, 24. doi: <https://doi.org/10.1080/08940886.2011.618093>
- [24] A. Dazzi, R. Prazeres, F. Glotin and J.M. Ortega, (2005). “Local infrared microspectroscopy with an atomic force microscope tip used as a thermal sensor”, *Opt. Lett.* **30**, 2388. doi: <https://doi.org/10.1364/OL.30.002388>
- [25] L. Vaccari, G. Birarda, G. Greci et al., (2012). Synchrotron radiation infrared microspectroscopy of single living cells in microfluidic devices: advantages, disadvantages and future perspectives, 6th Workshop on Infrared Spectroscopy and Microscopy with Accelerator-Based Sources, IOP Publishing, *Journal of Physics: Conference Series* **359**, (2012), 012007 doi:10.1088/1742-6596/359/1/012007
- [26] Paul Dumas, Ganesh D. Sockalingum and Josep Sule´-Suso, (2006). Adding synchrotron radiation to infrared microspectroscopy: what’s new in biomedical applications?, *TRENDS in Biotechnology* Vol. 25, No. 1, 40–45.

CZEŚĆ III

DYFRAKCJA

Rozdział 8

Synchrotronowa rentgenografia polikrystaliczna

PAWEŁ PISZORA, JOLANTA DARUL

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Słowa kluczowe: dyfrakcja w warunkach ekstremalnych, obrazowanie strukturalne 3D, mikrokrytalografia, krystalografia seryjna, krystalografia czasowo-rozdzielcza, wysokorozdzielcza dyfrakcja proszkowa, dyfrakcja *operando*, techniki sprzęgane

Streszczenie: Proszkowa dyfraktometria rentgenowska jest techniką analityczną odgrywającą kluczową rolę w rozwoju nauki i technologii. Jest ona doskonale dopasowana do badań akademickich i zastosowań komercyjnych w przemyśle. Użycie promieniowania synchrotronowego pozwala na poznanie, zrozumienie i modyfikacje własności materiałów w skali często nieosiągalnej dla eksperymentów laboratoryjnych w zaawansowanych badaniach inżynierskich, katalizie, fizyce fazy skondensowanej i wielu innych dziedzinach. Przewaga synchrotronowych pomiarów dyfrakcyjnych nad badaniami w warunkach laboratoryjnych wynika głównie z właściwości wiązki synchrotronowej. Bogate wyposażenie linii synchrotronowych umożliwia modyfikowanie warunków eksperymentu i jednoczesny pomiar wielu parametrów fizycznych oraz sprzęganie proszkowych pomiarów dyfrakcyjnych z innymi technikami. W tym rozdziale podjęto próbę zilustrowania wszechstronności techniki, nie jest to jednak pełna lista jej możliwości. Opisane konkretne przykłady eksperymentów stanowią zestaw problemów o różnym stopniu trudności, do rozwiązania których może służyć synchrotronowy eksperyment dyfrakcyjny.

8.1. Wstęp

Rentgenografia proszkowa (ang. *powder X-ray diffraction*, PXRD) służy do określania struktury atomowej materiałów krystalicznych bez potrzeby stosowania dużych monokryształów ($\sim 100 \mu\text{m}$). Samo określenie „proszkowa” może być mylące, ponieważ technika ta ma zastosowanie do analizy różnych faz poli-

krystalicznych, w tym również metali, ich stopów lub cienkich warstw, dlatego *Słownik terminów krystalograficznych* zaleca raczej stosowanie nazwy rentgenografia polikrystaliczna [1]. Technika ta może być użyteczna w wielu różnych sytuacjach, a jej znaczenie wzrasta szczególnie w przypadku badań strukturalnych materiałów, dla których nie można uzyskać monokryształów. Dawniej sądzono, że rentgenografia proszkowa ma swoją dobrze zdefiniowaną niszę, która ogranicza się do identyfikacji faz krystalicznych i precyzyjnego określania wymiarów komórki elementarnej. Pod koniec XX w. i na początku XXI w. nastąpił imponujący rozwój aparatury badawczej, technologii komputerowej oraz metodologii, które zmieniły rentgenografię proszkową z techniki pomocniczej na podstawową. Ponadto niedawny rozwój techniki całkowitego rozpraszania, interpretującej zarówno rozproszenie Bragga, jak i rozproszenie elastyczne, rozszerzył zastosowanie rentgenografii proszkowej na materiały nano- lub niekrystaliczne.

Rentgenowska dyfraktometria proszkowa jest w warunkach laboratoryjnych najczęściej stosowana do identyfikacji nieznanymi materiałami krystalicznymi (np. minerałów i związków nieorganicznych). Oczywiście to samo zastosowanie często pojawia się również wśród eksperymentów z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, jednak dzięki wysokiej jakości uzyskanych danych, możliwa jest o wiele bardziej wnikliwa analiza danych strukturalnych i mikrostrukturalnych. Na synchrotrony trafiają trudne przypadki, np. substancje otrzymane w ilościach mniejszych niż 1 mg, pomiary w warunkach *in situ, operando*, a także przeprowadza się tam wiele zaawansowanych badań mających kluczowe znaczenie w geologii, naukach o środowisku, materiałoznawstwie, inżynierii, biologii, paleontologii czy naukach o dziedzictwie kulturowym [2, 3, 4].

Dzięki specjalistycznym technikom, pomiary wykonane na liniach synchrotronowych można wykorzystać do określenia struktury krystalicznej za pomocą udokładnienia metodą Rietvelda oraz do ilościowej analizy składu fazowego próbki, opisu cienkich polikrystalicznych warstw, wnioskowania o naprężeniach i odkształceniach lub do pomiaru tekstury, czyli orientacji ziaren w próbce polikrystalicznej. Dodatkowo źródła promieniowania synchrotronowego, dzięki skróceniu czasu pomiaru, pozwalają na śledzenie kinetyki krystalizacji lub przemian fazowych.

Synchrotrony ponadto pozwoliły na zatarcie różnicy pomiędzy rentgenografią proszkową i monokrystaliczną. Dzięki możliwości uzyskania wiązki promieniowania rentgenowskiego o dużej jasności i o mikronowych, bądź nawet submikronowych rozmiarach możliwym jest badanie pojedynczych ziaren proszku jako monokryształu. Tego typu pomiary można by swobodnie omawiać w aspekcie krystalografii monokrystalicznej. Gdy jednak przyjmiemy za Cullity [5], że *dyfraktometria proszkowa to technika wykorzystująca dyfrakcję rentgenowską, neutronową lub elektronową na próbkach proszkowych lub mikrokrysta-*

licznych do strukturalnej charakterystyki materiałów, to badanie obiektów o rozmiarach mikronowych i nanometrycznych może wciąż pozostawać w zakresie dyfraktometrii proszkowej.

8.2. Rys historyczny

Narodziny rentgenografii polikrystalicznej miały miejsce w 1916 r., kiedy to zostały opisane pierwsze badania dyfrakcyjne struktury polikrystalicznego fluorku litu [6]. Dalsze lata to rozwój tej metody w kierunku identyfikacji faz krystalicznych oraz dokładnego wyznaczenia wartości parametrów sieciowych. Stworzenie wyspecjalizowanej bazy danych w celu identyfikacji substancji na podstawie dyfraktogramów proszkowych ma miejsce w 1936 r. [7, 8]. Wtedy zaproponowano stosowaną do dziś metodę identyfikacji materiałów oraz sposób organizacji bazy danych do pracy z tą metodą. W 1969 r. został zarejestrowany Wspólny Komitet ds. Standardów Dyfraktometrii Proszkowej (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS) jako organizacja *non profit*, której misją było utrzymanie standardu pliku z danymi proszkowymi PDF. W 1978 r. nazwę tej organizacji zmieniono na Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych (*International Centre for Diffraction Data*, ICDD), aby podkreślić globalny charakter tego przedsięwzięcia naukowego. Zarządzana przez ICDD baza danych plików w formacie PDF jest nadal wykorzystywana do identyfikacji fazowej materiałów polikrystalicznych (w lutym 2022 r. zawierała 1 076 439 unikalnych zestawów danych).

Pierwszy eksperyment z promieniowaniem synchrotronowym w zakresie rentgenowskim przeprowadzony został w 1966 r. [9]. Choć wydaje się oczywistym, że w kolejnym kroku powinny pojawić się pierwsze synchrotronowe eksperymenty dyfrakcyjne, to jeszcze wiele lat zajęło synchrotronom rozwinięcie tego typu technik. Znamienny jest fakt, że w wydanym w 1969 r. opracowaniu dotyczącym wykorzystania promieniowania synchrotronowego brak jeszcze dyfraktometrii rentgenowskiej [10]. Już jednak w 1971 r. synchrotron DESY może poszczycić się swoimi pierwszymi dyfrakcyjnymi eksperymentami z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego [11]. Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że krótko po pierwszych laboratoryjnych eksperymentach dyfrakcyjnych w wielu ośrodkach powstały własne konstrukcje, a zaraz potem komercyjne przyrządy. (Linus Pauling wykorzystał generator stosowany przez dentystę, wyrzeźbił kamerę z kawałków drewna i natychmiast mógł rozpocząć proszkowe eksperymenty dyfrakcyjne [12]). Zupełnie inaczej przebiegał rozwój źródeł synchrotronowych i technik opartych na promieniowaniu synchrotronowym – było to mozolne tworzenie zwykle niepowtarzalnych, prototypowych rozwiązań.

W tym samym okresie ma miejsce jeszcze jedno ważne wydarzenie – powstaje metoda pozwalająca udokładniać strukturę na podstawie dyfraktogramów proszkowych, znana dziś jako metoda Rietvelda [13]. Po wstępnych etapach rozwoju, w 1969 r. ukazała się pierwsza publikacja zawierająca opis metody i wyniki udokładnienia struktury [14]. Choć początkowo dedykowana była ona do udokładniania proszkowych danych neutronograficznych, to osiem lat później, w 1977 r. [15, 16], została zaimplementowana do danych rentgenowskich. To wydarzenie stało się kołem zamachowym w rozwoju dyfraktometrii proszkowej, w szczególności zwiększając wartość i atrakcyjność pomiarów synchrotronowych [17, 18, 19]. Od końca lat sześćdziesiątych XX w. nastąpił wykładniczy wzrost liczby struktur zdeponowanych w bazie ICSD¹, uzyskanych na podstawie pomiarów proszkowych [20]. Znamienny jest szybki wzrost ilości danych strukturalnych umieszczanych w bazie ICSD w kolejnych latach, a uzyskanych na podstawie pomiarów synchrotronowych. Można się spodziewać, że wkrótce liczba rekordów zawierających dane strukturalne uzyskane dzięki promieniowaniu synchrotronowemu będzie większa od tych, które uzyskano dzięki pomiarom laboratoryjnym. Ogromnemu wzrostowi liczby prac strukturalnych w ostatnich dwóch dekadach XX stulecia towarzyszy szybki rozwój metod badawczych. Wiele z powstałych w tym okresie prac miało charakter przyczynkowy, niektóre wpłynęły na rozwój dyfraktometrii proszkowej, inne nie znalazły i prawdopodobnie nie znajdą szerszego zastosowania, choć mogą stać się inspiracją dla rozwoju nowych technik badawczych [21, 22].

Na przełomie wieków zastosowanie promieniowania synchrotronowego w krystalografii białek jest już ogromne (więcej w rozdziale 13). Udana udokładnienie znanej struktury białkowej na podstawie synchrotronowych proszkowych danych dyfrakcyjnych w 1999 r. dało wielkie nadzieje na pełne określenie nowych struktur białkowych przy pomocy tej metody (metmioglobina zawierająca 1261 atomów, krystality wielkości 1 μm) [23]. Pierwsze lata XXI w. to gwałtowny rozwój rentgenografii proszkowej w kierunku rozwiązywania struktur białkowych, ulepszenia oprzyrządowania i metodyki analizy danych dający nadzieję na rozszerzenie granic metodologii w kierunku większych cząsteczek i trudniejszych problemów [24, 25]. Badania tego typu prowadzi się niemal wyłącznie na synchrotronach. W latach 2000–2013 w bazie struktur białkowych PDB (*Protein Data Bank*) zamieszczono 19 struktur białkowych pochodzących z pomiarów synchrotronowych metodą proszkową. Brak nowych danych w PDB w kolejnych sześciu latach może wskazywać na pewien regres w rozwoju tej techniki.

¹ Baza ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) powstała w 1978 r. i zbiera informacje o wszystkich nieorganicznych strukturach krystalicznych opublikowanych od 1913 r. Jest to obecnie największa na świecie baza struktur związków nieorganicznych.

Należy również wspomnieć kilka ważnych wydarzeń związanych z rozwojem technologii detektorów i elementów optyki synchrotronowej. W 1996 r. opublikowano pierwszy artykuł prezentujący działanie refrakcyjnych soczewek rentgenowskich, które pozwalają na bardzo efektywne ogniskowanie promieniowania rentgenowskiego [26]. Pierwsza konstrukcja to 30 otworów wykonanych w metalu. Obecnie stanowią one element optyki wielu linii synchrotronowych, m.in. przeznaczonych do wysokorozdzielczych proszkowych pomiarów dyfrakcyjnych. Urządzeniem, w którego skład wchodzi refrakcyjne soczewki rentgenowskie, jest transfokator, zainstalowany w ESRF i po raz pierwszy opisany w 2009 r. [27]. Dzięki temu urządzeniu zwiększyła się łatwość dostępu do konfiguracji pomiarowych umożliwiających mikrodyfrakcyjne pomiary proszkowe o wysokiej rozdzielczości (więcej w rozdziale 8.4.6). Rozwojowi źródeł promieniowania synchrotronowego towarzyszy udoskonalanie w dziedzinie detektorów promieniowania. Wśród wielu udanych konstrukcji, takich jak mikropaskowy MYTHEN czy matrycowy JUNGFRAU, należy wyróżnić dwuwymiarowy detektor pojedynczego fotonu PILATUS [28], który zaczęto używać w 2001 r. Obecnie często wchodzi on w skład wyposażenia wielu linii dedykowanych inżynierii materiałowej i krystalografii białek np. BM01, BM26 ID29 (ESRF), I23 (Diamond), MS – X04SA (SLS).

8.3. Kluczowe zalety promieniowania synchrotronowego w badaniach materiałów proszkowych

Przewaga synchrotronowych pomiarów dyfrakcyjnych materiałów polikrystalicznych nad dyfrakcyjnymi pomiarami laboratoryjnymi wynika głównie z właściwości wiązki synchrotronowej. Dzięki doskonałym właściwościom promieniowania synchrotronowego przewyżczono wiele eksperymentalnych ograniczeń konwencjonalnej rentgenografii polikrystalicznej. Zalety pomiarów synchrotronowych w porównaniu z laboratoryjnymi to m.in.:

- duża intensywność wiązki synchrotronowej, która pozwala na użycie monochromatora. Mimo odrzucenia większości energii wiązki pierwotnej uzyskujemy nadal wystarczająco intensywną wiązkę monochromatyczną;
- równoległość wiązki synchrotronowej, która eliminuje potrzebę ogniskowania w przypadku badania preparatów w postaci płaskiej próbki. W konsekwencji zastosowania wiązki równoległej wykluczamy również znaczące źródło poszerzenia pików pod małymi kątami, które ma miejsce w konwencjonalnych laboratoryjnych pomiarach dyfrakcyjnych;
- intensywność wiązki synchrotronowej pozwala uzyskać lepszą statystykę zliczania, co prowadzi do lepszego stosunku sygnału do szumu;

- regulowana długość fali pozwala użytkownikowi uniknąć wysokiego tła pochodzącego od fluorescencji, czyli uzyskać lepszy stosunek intensywności piku do tła dla próbek, które wykazują fluorescencję, gdy zastosujemy konwencjonalne źródło laboratoryjne. Przykładem tego problemu w pomiarach laboratoryjnych jest fluorescencja próbek bogatych w żelazo dla lampy Cu K α ;
- możliwość doboru długości fali pozwala również na zmniejszenie absorpcji promieniowania przez próbkę, której korekta dla niektórych próbek bywa problematyczna;
- duża intensywność wiązki synchrotronowej pozwala na użycie analizatora na wiązce ugiętej, co pozwala na uzyskanie danych wysokiej rozdzielczości. Utrata intensywności, która jest ceną za wprowadzenie w wiązkę kryształów analizatora, jest w przypadku promieniowania synchrotronowego akceptowalna;
- promieniowanie obejmujące pełne spektrum energetyczne fotonów w zakresie rentgenowskim pozwala na zastosowanie metody dyfrakcyjnej z dyspersją energii, użytecznej w przypadku bardzo szybkich pomiarów, również dla stosunkowo dużych próbek i reaktorów w zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury;
- możliwość doboru długości fali zbliżonej do krawędzi absorpcji określonego pierwiastka w próbce pozwala wykorzystać w pomiarach efekt anomalnego rozpraszania;
- pozioma polaryzacja wiązki zmniejsza spadek intensywności w funkcji 2θ ;
- dla wysokoenergetycznego promieniowania synchrotronowego uszkodzenia próbki spowodowane promieniowaniem są mniejsze na skutek zmniejszenia liczby elektronów jonizujących powstałych w wyniku efektu fotoelektrycznego.

8.4. Przykłady dyfrakcyjnych badań materiałów polikrystalicznych z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego

Rutynowe pomiary dyfrakcyjne dla materiałów polikrystalicznych można wykonać przy użyciu źródeł laboratoryjnych, jednak gdy zależy nam na pomiarach o najwyższej rozdzielczości bądź w czasie rzeczywistym, lub gdy dążymy do najmniejszych niepewności statystycznych, preferowane są eksperymenty synchrotronowe. Oczywiście wydaje się również, że zastosowanie monochromatycznej, równoległej wiązki promieniowania synchrotronowego stanowi ogromną zaletę w uzyskiwaniu danych strukturalnych z dużą dokładnością, co w konsekwencji pozwala na interpretację wiązań i mechanizmów reakcji chemicz-

nych. W niektórych przypadkach, na podstawie synchrotronowych proszkowych danych dyfrakcyjnych, można uzyskać nawet subtelne szczegóły dotyczące rozkładu gęstości elektronowej.

8.4.1. Badania strukturalne w warunkach ekstremalnych

Kompresja dynamiczna na XFEL

Promieniowanie synchrotronowe uzyskane za pomocą źródła czwartej generacji posłużyło do uzyskania informacji na temat metastabilnej fazy bizmutu utworzonej przez kompresję uderzeniową w nanosekundowej skali czasowej [29]. Klasyczne powolne eksperymenty umożliwiają relaksację sieci krystalicznej bizmutu po przyłożeniu ciśnienia, a konwencjonalna dyfrakcja rentgenowska pozwala zaobserwować jedynie końcowy efekt przemiany strukturalnej. Przy użyciu rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach wykazano jednak, że materiały mogą podlegać różnej dynamice strukturalnej pod wpływem ściskania udarowego, co można wykorzystać do identyfikacji, izolacji i badania nowych stanów materii.

Bizmut został poddany dynamicznej kompresji za pomocą szybko poruszającej się fali uderzeniowej, która przeszła przez cienką próbkę materiału. Ciśnienie wewnątrz próbki bizmutu, która miała zaledwie 8 μm grubości, gwałtownie wzrosło do 5 GPa i spadło z powrotem do ciśnienia atmosferycznego w ciągu dziesiątek nanosekund. Powstałe strukturalne przegrupowanie sieci krystalicznej bizmutu sondowano za pomocą metody dyfrakcyjnej, przy użyciu impulsu trwającego 80 femtosekund i o energii promieniowania 10 keV z rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach (XFEL) Linac Coherent Light Source (LCLS), w Stanford National Accelerator Laboratory. Wiązka promieniowania rentgenowskiego została zogniskowana na powierzchni $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, a następnie wycelowana w ognisku wiązki laserowej o średnicy $\sim 500 \mu\text{m}$. Obrazy dyfrakcyjne rejestrowano za pomocą 5 detektorów powierzchniowych CSPAD umieszczonych w geometrii Debye-Scherrera za próbką. Obrazy 2D z 5 detektorów były następnie integrowane, aby uzyskać jednowymiarowe dyfraktogramy proszkowe obejmujące zakres $\sim 20\text{--}110^\circ 2\theta$.

XFEL generuje impulsy rentgenowskie o wysokiej intensywności emitowane przez elektrony, które są przyspieszane za pomocą dedykowanych urządzeń wytwarzających pole magnetyczne. Eksperymenty przeprowadzone przy użyciu XFEL były w stanie uchwycić wcześniej nieobserwowane fazy na ścieżce relaksacji bizmutu. Powtarzając eksperyment z różnymi opóźnieniami czasowymi między laserem optycznym a impulsem rentgenowskim LCLS, badacze mogli obserwować kinetykę relaksacji bizmutu. Natychmiast po tym, jak fala

uderzeniowa opuściła próbkę, bizmut pozostał jako mieszanina wysokociśnieniowego stanu Bi-V oraz metastabilnych faz Bi-M i Bi-II. Po 10 ns można było zaobserwować tylko fazy Bi-M i Bi-II. Bliżej 20 ns pojawiła się nowa faza Bi-II. Wcześniej nigdy nie zaobserwowano metastabilnego stanu Bi-II podczas kompresji dynamicznej.

Wcześniejsze eksperymenty z kompresją dynamiczną przeprowadzone były na synchrotronach, które mają mniejszą jasność, rozdzielczość czasową i monochromatyczność niż rentgenowskie lasery na swobodnych elektronach. Z tego też powodu część dynamiki relaksacji bizmutu nie została w pełni wyjaśniona. Dopiero XFEL umożliwia obserwację wcześniej niewidocznej dynamiki strukturalnej materiałów. Wyniki te wskazują, że badania kompresji dynamicznej mogą być sposobem na wytworzenie nowych stanów materii w materiałach innych niż bizmut. Procesy dynamicznej relaksacji i temperatury kriogeniczne można wykorzystać do wychwytywania materii w uprzednio nieobserwowanych stanach, które mogą mieć wyjątkowe właściwości optyczne lub nadprzewodzące.

8.4.2. Mapowanie struktury i mikrostruktury w skali submikronowej

Biokompozyty

Szkliwo, najbardziej zewnętrzna warstwa ludzkich zębów, jest złożonym, hierarchicznie zbudowanym biokompozytem. Szczegóły jego struktury są ważne w wielu kontekstach zdrowia ludzkiego, od zrozumienia rozwoju próchnicy po zrozumienie procesu amelogenezy i powiązanych wad rozwojowych. Emalia składa się głównie z długich nanometrycznych krystalitów hydroksyapatytu, które łączą się w tysiące, tworząc pręty w skali mikronowej. Układ krystalitów w obrębie każdego pręta jest bardzo złożony. W przeważającej części kryształy szkliwa są zorientowane równoległe do długiej osi pręta, im jednak kryształy znajdują się dalej od osi środkowej, tym bardziej ich własna orientacja jest rozbieżna. Badania z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej wskazują na związki między małymi grupami krystalitów i średnim obrazem dyfrakcyjnym uzyskanym za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej dla wielu prętów. Dopiero jednak wykorzystanie promieniowania synchrotronowego pozwala na bezpośredni pomiar zmian w lokalnej strukturze krystalicznej w poprzek i między prętami szkliwa [30]. Mikrodyfrakcyjne mapowanie próbki szkliwa dla obszarów o wielkości $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ przeprowadzono na linii eksperymentalnej 34 ID-E synchrotronu Advanced Photon Source (APS) w Argonne National Laboratory (Argonne, IL, USA). Monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie (17 keV) skupiono na próbce, a dwuwymiarowe obrazy dyfrakcyjne zostały

zebrane dzięki stosowaniu metody transmisyjnej przy pomocy półprzewodnikowego detektora obrazującego o sprzężeniu ładunkowym CCD MAR165².

Skanowanie próbki, o grubości zaledwie 1 μm , wiązką monochromatyczną o szerokości około 500 nm umożliwiło zarejestrowanie dwuwymiarowych obrazów dyfrakcyjnych z małych dobrze oddzielonych objętości w mikrostrukturze szkliwa. Ilość skanowanych jednorazowo krystalitów (~ 300) okazała się wystarczająca, aby uzyskać średnią informację dotyczącą parametru sieciowego, rozmiaru krystalitów i rozkładu orientacji krystalitów. Ponadto skorelowano pomiary krystalograficzne z położeniem badanych obszarów w mikrostrukturze szkliwa. Zastosowanie techniki synchrotronowej pozwoliło na kolejny krok w charakterystyce ludzkiego szkliwa i po raz pierwszy umożliwiło wyjaśnienie zmian parametrów strukturalnych w poprzek i między prętami szkliwa.

Zabytki archeologiczne

Mapowanie dyfrakcji rentgenowskiej okazuje się bardzo efektywne w badaniach materiałów wykorzystywanych w tworzeniu obiektów artystycznych. Technika polega na uzyskiwaniu dyfraktogramów XRD dla każdego pikselu dwuwymiarowego obszaru zdefiniowanego w makro- lub mikroskali. Różnego rodzaju informacje można następnie wyodrębnić z indywidualnie zebranych dyfraktogramów XRD i wykorzystać do opracowania map rozkładu tych właściwości, np. składu fazowego, pomiaru głębokości występowania danej fazy krystalicznej, wielkości krystalitów i preferowanej orientacji. Tak zebrane informacje strukturalne i mikrostrukturalne są następnie interpretowane przez specjalistów zajmujących się dziedzictwem kulturowym.

Zabytki archeologiczne są często materiałami niejednorodnymi, w których kilka faz krystalicznych współistnieje w szerokim zakresie rozkładu wielkości ziaren. Bardzo często informacja o strukturze mikrometrycznych ziaren ma ogromne znaczenie dla zrozumienia historycznego kontekstu tych materiałów. Również uporządkowanie kryształów różnych faz w skali mikrometrycznej jest ściśle związane z właściwościami mechanicznymi, procesem wytwarzania oraz funkcjami, jakie te materiały pełniły w czasach starożytnych. Wykorzystując synchrotronową wiązkę rentgenowską mikronowych rozmiarów, można zastosować hybrydowe podejście łączące mikrodyfrakcję proszkową, z wykorzystaniem promieniowania monochromatycznego, i mikrodyfrakcję monokrystalicz-

² W 2009 roku za wynalezienie CCD Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki uhonorowano dwóch naukowców, którzy wynaleźli detektor obrazujący o sprzężeniu ładunkowym – Willarda S. Boyle’a i George’a E. Smitha. Detektory CCD zrewolucjonizowały sposób rejestracji obrazów i są one powszechnie stosowane w aparatach cyfrowych i zaawansowanych przyrządach naukowych, medycznych i przemysłowych. Mimo iż cyfrowe detektory obrazujące stały się istotną częścią technologii informacyjnej, większość nowobudowanych i ulepszanych linii synchrotronowych zaopatruje się obecnie w jeszcze doskonalsze detektory pojedynczego fotonu (np. PILATUS).

ną Lauego. Metoda Lauego w pełni wykorzystuje widmo energetyczne promieniowania synchrotronowego i nie wymaga obrotu kryształu, a w połączeniu z zastosowaniem mikrowiązki promieniowania rentgenowskiego doskonale nadaje się do badań obiektów archeologicznych. Takie podejście pozwala uzyskać informację strukturalną i mikrostrukturalną dla faz krystalicznych o ziarnach zarówno wielkości nanometra, jak i mikrometra. Zaledwie kilka linii pomiarowych może zaoferować przełączenie bez rozjustowania pomiędzy trybem pomiaru z wiązką monochromatyczną i białą (w metodzie Lauego). Są to np. linie: 34-ID-E (APS, USA), 12.3.2 (ALS, USA), 4B (Pohang, Korea), Vesper (CLS, Kanada).

Tego typu podejście można prześledzić na przykładzie pochodzącego z rzymskiego *terra sigillata*³ nanokrystalicznego hematytu, którego specyficzne rozmieszczenie krystalitów jest odpowiedzialne za głęboki czerwony odcień zabytku, podczas gdy rozkład w tej ceramice kryształów kwarcu, o wielkości około mikrometra, odzwierciedla zmianę procesu produkcyjnego między *presigillata* i okresem ceramiki wysokiej jakości *sigillata* [31].

Eksperymenty z dyfrakcją monochromatyczną i Lauego przeprowadzono na linii eksperymentalnej 12.3.2 w ALS (Lawrence Berkeley National Laboratory). Wiązka promieniowania rentgenowskiego została zogniskowana za pomocą pary zwierciadeł Kirkpatricka-Baeza do rozmiarów $1 \times 1 \mu\text{m}$ w trybie polichromatycznym (w zakresie energii 5–24 keV) i $10 \times 4 \mu\text{m}$ w trybie monochromatycznym. Obrazy dyfrakcyjne rejestrowano w geometrii odbiciowej za pomocą dwuwymiarowego detektora CCD Mar133.

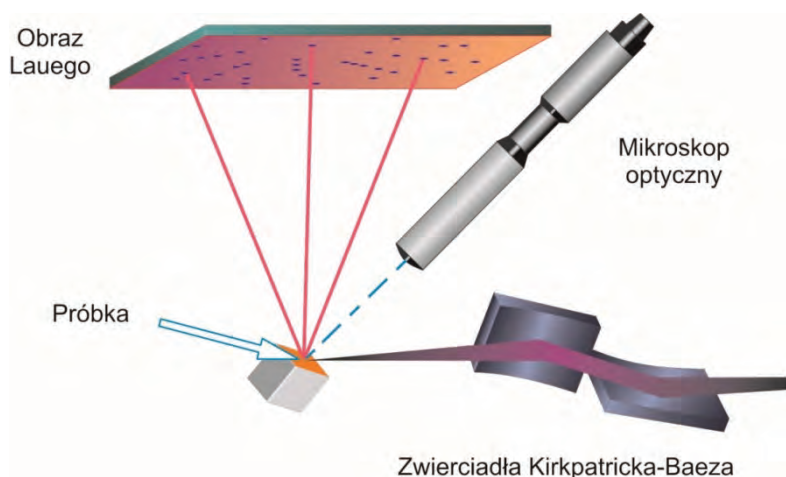
Parametry sieciowe hematytu wyznaczono, stosując metodę Lauego dla większych pojedynczych ziaren oraz uśredniony, przy wykorzystaniu pomiarów proszkowych. Na podstawie różnicy w wynikach tych pomiarów stwierdzono, że hematyt wielkości submikronowej powstał w wyniku transformacji podczas wypalania tlenków żelaza, które były obecne w surowej glinie, bardziej z natury niejednorodnych, ale mniej wrażliwych na jakiegokolwiek dalsze podstawienie Al. Porównując wyniki uzyskane dla warstwy powierzchniowej (zdekantowana glina) i wewnątrz (grubsza glina), można było zaobserwować niejednorodności w składzie hematytu (podanej przez rozrzut parametrów sieciowych) w funkcji wielkości ziarna – im większe kryształy hematytu, tym wyższa niejednorodność. Na podstawie tych pomiarów stwierdzono, że ciemnoczerwony odcień powierzchni *terra sigillata* jest bezpośrednim wynikiem obecności homogenicznie zdyspergowanych nanokrystalitów aluminohematytu w amorficznej matrycy.

³ *Terra sigillata* jest najsłynniejszą ceramiką użytkową z okresu rzymskiego, często zdobioną różną dekoracją reliefową. Dekory tworzą między innymi za pomocą charakterystycznych stempli (*sigilla*). Ceramika ta wyróżnia się charakterystyczną czerwoną barwą i połyskliwą powierzchnią.

8.4.3. Defekty i odkształcenia sieciowe

Wzbogacony tlenek uranu(IV) stosowany jest jako paliwo jądrowe. Podczas pracy reaktora UO_2 doznaje wysokich temperatur, przy jednoczesnym dużym poprzecznym gradiencie temperatur w pręcie paliwowym. Ponieważ UO_2 nie wykazuje makroskopowej plastyczności, znaczne naprężenia termiczne wywołane warunkami pracy powodują pęknięcia pręta paliwowego. W celu zbadania rozwoju odkształceń sieciowych w rejonach pęknięcia i indentacji w UO_2 zastosowano mikrodyfrakcyjne pomiary synchrotronowe (μ XRD) [32]. Wykorzystano rentgenowski mikroskop 3D do badań dyfrakcyjnych metodą Lauego, rutynowo działający na stacji eksperymentalnej 34-ID-E w APS. Jest on dedykowany dla fizyki materiałów i badań fazy skondensowanej [33].

Próbka UO_2 została wgnieciona mikroskopowym twardościomierzem Vickersa, a następnie umieszczono ją w szczelnym pojemniku z okienkiem z folii Kapton. Przed rozpoczęciem pomiarów rentgenowskich, za pomocą mikroskopu optycznego o wysokiej rozdzielczości wyszukano w próbce interesujący obszar (okolice indentacji). Synchrotronowa wiązka rentgenowska o wielkości $0,5 \times 0,5 \mu m^2$, zogniskowana została za pomocą zwierciadeł Kirkpatricka-Baeza, które mogą skupiać wiązkę na małej powierzchni, przy minimalnej utracie intensywności (rys. 8.1). Próbka UO_2 została zorientowana pod kątem 45° w stosunku do kierunku wiązki. Przeprowadzono dwie serie mapowania – najpierw dwuwymiarowe mapowanie za pomocą białej wiązki promieniowania rentgenowskiego, w celu określenia położenia i orientacji każdego ziarna, a następnie mapowanie za pomocą monochromatycznej wiązki rentgenowskiej wybranego



Rys. 8.1. Schemat rentgenowskiego mikroskopu 3D do badań dyfrakcyjnych metodą Lauego na linii eksperymentalnej 34-ID-E w APS

ziarna w celu określenia rozkładu odkształceń sieciowych w obrębie pojedynczego ziarna proszku. Pęknięcia i inne defekty na powierzchni próbki, obserwowane w skaningowym mikroskopie elektronowym, zostały skorelowane z pomiarami mikrodyfrakcyjnymi metodą Lauego. Badania te umożliwiły stworzenie mapy odkształceń sieciowych powstałych w sieci krystalicznej UO_2 .

8.4.4. Mikro- i nanokrystalografia

Konwencjonalne pomiary krystalograficzne polegają na zastosowaniu metody monokrystalicznej lub proszkowej. Są one związane z badaniem homogenicznego, pojedynczego obszaru domenowego lub monodispersyjnego i homogenicznego proszku, zawierającego dużą liczbę przypadkowo zorientowanych kryształitów. W rzeczywistości często spotyka się próbki składające się ze skończonej liczby niedoskonałych, słabo wykształconych kryształów, dodatkowo będące układem wielofazowym. W ostatniej dekadzie opracowano metody traktowania próbek polikrystalicznych jako zespołów pojedynczych kryształów, co stwarza możliwość rygorystycznego scharakteryzowania takich próbek pod względem nie tylko średnich właściwości, ale także rozkładu tych właściwości [34, 35].

Szeregowa krystalografia femtosekundowa (*serial femtosecond crystallography*, SFX) jest z powodzeniem stosowana na rentgenowskich laserach na swobodnych elektronach [36, 37]. Podobne podejście i metodykę zastosowano na synchrotronach, stosując bardzo szybkie detektory do rejestracji dwuwymiarowych obrazów dyfrakcyjnych z pojedynczych ekspozycji małych kryształów. Synchrotronowa krystalografia szeregowo (*synchrotron serial crystallography*, SSX) umożliwia zebranie zestawu danych z setek lub tysięcy kryształów wprowadzonych do wiązki synchrotronowej. Przetestowano wiele sposobów wprowadzania materiału polikrystalicznego w wiązkę synchrotronową, np. wprowadzanie w postaci zawiesiny za pomocą specjalnych dysz, przepuszczając zawiesinę przez szklane kapilary, za pomocą strumienia o dużej lepkości, w postaci „kanapek” lub pomiędzy dwoma kryształami Si_3N_4 [38–41]. Inne podejście proponuje się w metodzie *Mesh & Collect*, w której pozycje wielu losowo zorientowanych mikrokryształów (wielkości nawet $5\ \mu\text{m}$) umieszczonych w pojedynczym uchwycie próbki określa się za pomocą siatkowego skanu [42, 43]. Rozwijane są również metody polegające na unieruchomieniu mikrokryształów na podłożu, które następnie jest skanowane wiązką rentgenowską. Do nowszych wariantów można zaliczyć skany mikrokryształów w membranie zawierającej tysiące regularnie rozmieszczonych zagłębień o średnicy kilkudziesięciu mikronów, którą można wykorzystać jako płytke krystalizacyjną [44]. Synchrotronowa krystalografia szeregowo jest najintensywniej rozwijana do badań

makromolekuł. Więcej na ten temat znajdzie czytelnik w rozdziale 13. Rozmiar badanych kryształów odpowiada wielkości ziaren proszku, jednak metodyka zbierania i przetwarzania danych jest już typowa dla monokryształów.

8.4.5. Czasowo-rozdzielcze badania strukturalne

Do badania bardzo szybkich, odwracalnych procesów można wykorzystać strukturę czasową pakietów cząstek elementarnych w pierścieniu akumulacyjnym synchrotronu i zastosować metodę pomiaru stroboskopowego. Czas potrzebny na okrążenie synchrotronu przez cząstkę (zwykle jest to elektron) wynosi (obwód/c) s. Przykładowo dla synchrotronu takiego jak ESRF, który ma obwód wynoszący 844,4 m, czas ten wynosi 2,82 μ s (co odpowiada częstotliwości 355 036 Hz). Wynika z tego, że podczas pracy z 16 paczkami elektronów rozmieszczonymi równomiernie wokół pierścienia, promieniowanie rentgenowskie dociera do linii eksperymentalnej co 176 ns, przy czym ze względu na wymiar podłużny wiązki elektronów (~ 20 mm) każdy impuls trwa ~ 70 ps [45]. Tak więc synchrotron, jako źródło pulsacyjne, można wykorzystać w proszkowych eksperymentach dyfrakcyjnych typu pompa-sonda, w których próbka jest wzbudzana krótkim impulsem laserowym, a następnie sondowana synchrotronową wiązką rentgenowską z wybranym czasem opóźnienia. Tego typu eksperymenty wymagają wystarczająco szybkiego detektora 2D, aby cały proces powtarzać z wymaganą szybkością. Można w ten sposób badać zmiany strukturalne próbki w funkcji czasu opóźnienia względem początkowego jej wzbudzenia. Tego typu eksperymenty wymagają również bardzo szybkiej i dokładnej elektroniki, aby skorelować czas wyzwalania lasera, nadejście impulsu rentgenowskiego i fazowanie przerywacza.

Jako przykład posłużyć może tutaj badanie 4-(dimetyloamino) benzonitrylu i 4-(diizopropylamino) benzonitrylu, których właściwości fluorescencyjne wskazują, że fotowzbudzenie prowadzi do powstania stanu z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku [46, 47]. Proszkowe obrazy dyfrakcyjne zbierano przez 10 minut z częstotliwością 897 Hz i z czasami opóźnienia w zakresie od 150 ps przed wzbudzeniem laserowym do 2500 ps po wzbudzeniu. Tylko około 5% cząsteczek uległo wzbudzeniu, więc dyfraktogram proszkowy pochodził od próbki zawierającej zarówno cząsteczki wzbudzone, jak i w stanie podstawowym. Na podstawie uzyskanych dyfraktogramów wykonano udokładnienie struktury metodą Rietvela i wyznaczono zarówno zmianę zawartości cząsteczek wzbudzonych w funkcji czasu opóźnienia, jak i charakter zmian strukturalnych wywołanych przez fotowzbudzenie. W przypadku analogu izopropylowego zaobserwowano wykładniczy czas relaksacji wzbudzonych cząsteczek wynoszący 6,3 ($\pm 2,8$) ns.

Czasowo-rozdzielcza rentgenografia polikrystaliczna rozwija się w kierunku coraz to krótszych czasów potrzebnych do zarejestrowania obrazu dyfrakcyjnego. Zastosowanie wiązki różowej (ang. *pink beam*) umożliwia uzyskanie w ciągu 100 ps danych użytecznych w analizie Rietvelda, co jest doskonałą alternatywą dla klasycznych badań dynamicznych z wykorzystaniem wiązki monochromatycznej [48]. Termin „wiązka różowa” odnosi się do faktu, że nie jest stosowany w tej metodzie monochromator, lecz wiązka promieniowania rentgenowskiego jest odbijana od zwierciadła pod bardzo małym kątem. Zwierciadło to odbija promieniowanie tylko poniżej pewnego progu energii, który zależy od właściwości materiału na jego powierzchni i kąta poślizgu. Ponadto w wiązce umieszcza się folie pochłaniające promieniowanie rentgenowskie, aby usunąć promieniowanie rentgenowskie o niskiej energii. Rezultatem jest dostrojalne szerokie pasmo energetyczne, o natężeniu promieniowania rentgenowskiego ponad 1000 razy większym niż wiązka monochromatyczna. Zwiększona w ten sposób ilość fotonów promieniowania rentgenowskiego, która pada na próbkę, w krótszym czasie pozwala uzyskać użyteczny dyfraktogram, podobnie jak w przypadku robienia zdjęć w bardzo słoneczny dzień, gdy można je wykonywać przy krótkich czasach naświetlania. Rozwój w kierunku tak krótkich czasów ekspozycji nie byłby możliwy bez najnowszych detektorów, rejestrujących duże liczby obrazów na sekundę, o dużej czułości i dynamice. Wykroczenie poza jedynie jakościowy poziom analizy danych zebranych z wykorzystaniem wiązki różowej wymaga specjalistycznego oprogramowania, zdolnego analizować tak złożony obraz dyfrakcyjny [49]. Skoro jest możliwe zarejestrowanie dyfraktogramu dla substancji, która istnieje w stanie przejściowym przez 100 ps, wykonalne staje się badanie z pomocą promieniowania synchrotronowego struktury krystalicznej wielu egzotycznych przejściowych stanów chemicznych i fizycznych.

Poprawa konstrukcji pierścienia akumulacyjnego ma znaczący wpływ na dyfrakcję stroboskopową, np. w ESRF możliwe będzie wkrótce wykorzystanie pierścienia akumulacyjnego jako zegara ułatwiającego przeskok do pikosekundowej rozdzielczości czasowej. Jednocześnie w najbliższej przyszłości można oczekiwać również migracji wielu eksperymentów stroboskopowych do XFEL [50].

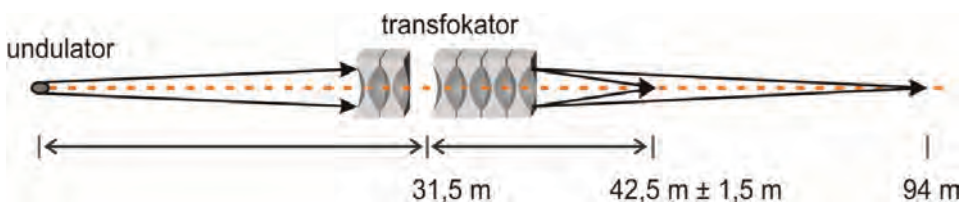
8.4.6. Wysokorozdzielcze pomiary materiałów proszkowych

Dzięki źródłom promieniowania synchrotronowego metody dyfraktometrii proszkowej weszły w nową erę rozwoju. Kolimacja i monochromatyczność wiązki promieniowania rentgenowskiego pozwalają na poprawę rozdzielczości kątowej rejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych w porównaniu z konwencjonalnymi źródłami laboratoryjnymi. Wysoka jasność źródeł synchrotronowych

skraca ponadto czas pomiarów wysokorozdzielczych o kilka rzędów wielkości, umożliwiając również badanie dynamiki przemian strukturalnych.

Zarówno w przypadku wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej, jak i dla dyfrakcyjnego mapowania obiektów szczególnie istotne są elementy optyki rentgenowskiej, które pozwalają na uzyskanie jak najmniejszego przekroju wiązki padającej na próbkę. W przeciwieństwie do światła widzialnego, część rzeczywista współczynnika załamania promieniowania rentgenowskiego jest bliska i nieco mniejsza niż jeden, co oznacza, że do uzyskania wyraźnego efektu ogniskowania potrzebna jest duża liczba wklęsłych soczewek [51]. Tak właśnie zbudowane są refrakcyjne soczewki rentgenowskie (nazywane obiektywem refrakcyjnym [1]) (ang. *Compound Refractive Lenses, CRL*), które są obecnie powszechnie stosowane na liniach synchrotronowych. Jako elementy optyki linii eksperymentalnej można je łatwo wprowadzać i wyjmować z wiązki, co umożliwi szybkie dostosowywanie wielkości wiązki do potrzeb eksperymentu, są łatwe w justowaniu i w porównaniu z optyką odbiciową stabilniejsze wobec drgań kątowych. Ze względu na to, że współczynnik załamania światła jest niewielki i zależny od energii, konieczna jest znaczna, dobrze określona liczba soczewek, aby skupić promieniowanie rentgenowskie o danej energii w odległości odpowiadającej położeniu badanej próbki [52]. Właśnie dlatego niezmiernie użytecznym byłoby urządzenie działające podobnie jak w aparacie fotograficznym obiektyw ze zmienną ogniskową. Taką funkcję pełni transfokator – urządzenie z dostrajalną liczbą soczewek, które zapewnia stałą możliwość dostosowywania do wykorzystywanej energii promieniowania (rys. 8.2). Po raz pierwszy uruchomiony został na linii ID11 synchrotronu ESRF i opisany przez Snigireva i współpracowników w 2009 r. [53]. Jest on obecnie montowany na wielu liniach synchrotronowych [54]. Transfokator zamontowany na linii P10 synchrotronu Petra III umożliwia $2^{12} = 4096$ kombinacji połączeń soczewek. Spośród wszystkich możliwych kombinacji wybiera się najlepszą dla danej energii fotonu i odległości pomiędzy próbką a detektorem.

Od lat z powodzeniem stosowane są na synchrotronach również innego typu soczewki rentgenowskie. Na linii pomiarowej 1-ID synchrotronu APS, dla



Rys. 8.2. Zasada działania transfokatora rentgenowskiego na linii ID11 ESRF. [Rysunek na podstawie: "A transfocator for X-ray focusing" w <https://www.esrf.eu/news/spotlight/spotlight85>, dostęp 30.06.2009]

fotonów o energii w zakresie 40–140 keV, stosuje się dostrajalne piłokształtne soczewki refrakcyjne. Są one wykonane z krzemu oraz aluminium i pozwalają uzyskać ognisko o rozmiarach $\sim 1 \mu\text{m}$ [55].

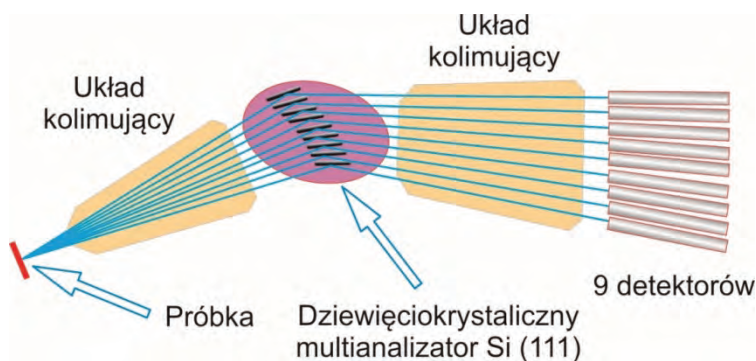
Inna nowatorska optyka rentgenowska odgrywająca ważną rolę w rozwoju dyfrakcyjnych technik synchrotronowych to rentgenowskie soczewki wielowarstwowe, które potrafią skupić promieniowanie rentgenowskie do ogniska o średnicy mniejszej niż 10 nm. Przykładowo: promieniowanie rentgenowskie o energii fotonów 16,3 keV można skupić do ogniska o rozmiarach $8,4 \times 6,8 \text{ nm}$. Soczewki te wykonuje się z elementów składających się z dziesiątków tysięcy bardzo cienkich ($\sim 2 \text{ nm}$) warstw zbudowanych na przemian z węglika krzemu (SiC) i z węglika wolframu (WC). Warstwy są produkowane techniką napyłania i są wykonane z niezwykle dużą precyzją [56, 57].

Elementem optycznym klasycznym dla promieniowania synchrotronowego w zakresie rentgenowskim są dwa zwierciadła Kirkpatricka-Baeza (KB) ustawione wzajemnie pod kątem 90° . Służą one do skupienia wiązki w kierunku horyzontalnym i pionowym, ale jednocześnie działają jak filtr, eliminując z odbitej wiązki wyższe harmoniczne. Wiązka promieniowania pada na ich płaszczyzny pod kątem mniejszym niż kąt krytyczny zwierciadła – zwykle są to kąty rzędu miliradianów. Jakość zogniskowanej wiązki silnie zależy od jakości wykonania zwierciadeł oraz ich justowania. Optymalizacja zwierciadeł Kirkpatricka-Baeza pozwoliła osiągnąć zogniskowanie w kierunku pionowym równe $5,8 \text{ nm}$ ($\pm 1,2 \text{ nm}$) [58]. Zastosowanie tak zoptymalizowanych zwierciadeł dla wiązki XFEL umożliwia jednocześnie generowanie impulsów rentgenowskich o intensywności rzędu $10^{22} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Możliwość zarejestrowania wysokiej rozdzielczości danych dyfrakcyjnych metodą dyfraktometrii proszkowej jest jednym z ważniejszych elementów wskazujących na znaczenie synchrotronu, rozszerzając tradycyjne zastosowania dyfraktometrii proszkowej. Wysokorozdzielcza dyfraktometria proszkowa na synchrotronowej linii pomiarowej wykorzystuje, naturalną dla promieniowania synchrotronowego, wysoką kolimację oraz możliwość uzyskania wysoce monochromatycznej wiązki. Najwyższą rozdzielczość uzyskuje się, umieszczając na drodze wiązki ugiętej, przed detektorem, kryształ analizatora (np. kryształ Si (111)). Wiązka ugięta musi trafić w kryształ analizatora pod właściwym, ściśle określonym kątem Bragga, aby mogła ulec na tym kryształcie dyfrakcji i trafić do detektora. Analizator zbudowany z kryształu Si (111) ściśle określa kąt dyfrakcji w zakresie kilku sekund kątowych, co w efekcie pozwala uzyskać bardzo wąskie piki dyfrakcyjne. Dyfraktogram proszkowy o wysokiej rozdzielczości jest uzyskiwany po zeskanowaniu odpowiedniego zakresu kątowego za pomocą goniometru, na którym zamontowany jest kryształ analizatora i detektor. Aby przyspieszyć pomiar i efektywniej wykorzystać wiązkę synchrotronową, montuje się obok siebie wiele analizatorów i detektorów [59]. Takie wyso-

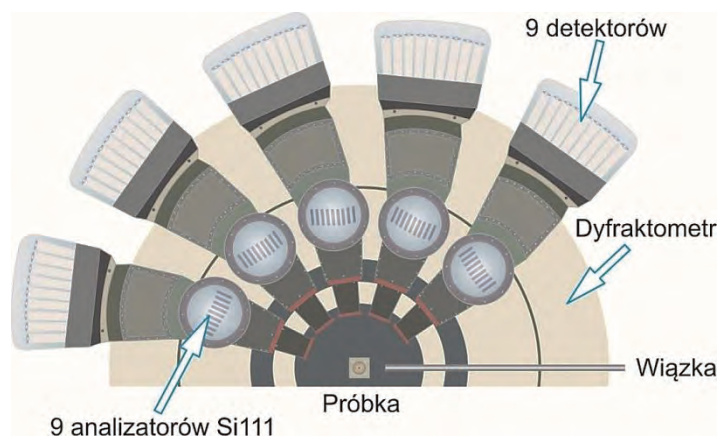
korozdzielcze konfiguracje z wieloma analizatorami są rutynowo stosowane w kilku ośrodkach synchrotronowych, w tym na linii pomiarowej 11-BM w Advanced Photon Source (USA), linii I11 w Diamond Light Source (UK), na linii pomiarowej CRISTAL synchrotronu SOLEIL (Francja) i w ESRF (Francja) na liniach szwajcarsko-norweskiej (BM31, dawniej BM01B), SPLINE (BM25A) oraz ID22 (poprzednio ID31 i BM16).

Prześledźmy działanie i kolejne etapy rozwoju tego typu konstrukcji na przykładzie dyfraktometru z wielokanałowym multianalizatorem w ESRF. Rysunek 8.3 przedstawia schemat dziewięciokanałowego multianalizatora z kryształami Ge (111), który był zainstalowany pierwotnie na linii pomiarowej BM16 synchrotronu ESRF, a promieniowanie pochodziło z magnesu odchylającego. Zastosowanie undulatora jako źródła promieniowania dla tego samego układu (linia ID31 i później ID22) znacznie zwiększyło jasność i umożliwiło użycie kryształów Si (111), co poprawiło jeszcze bardziej rozdzielczość, przy akceptowalnym spadku natężenia. Aby lepiej porównać możliwości wysokorozdzielczych konfiguracji z analizatorem, w zestawieniu z podobnymi klasycznymi wysokorozdzielczymi konstrukcjami, można wspomnieć, że szerokość połówkowa refleksu 111 krzemu na linii ID22 (z analizatorem) wynosi ok. $0,003^\circ 2\theta$, podczas gdy najmniejsza wielkość kroku pomiarowego dla pomiarów wysokorozdzielczych na synchrotronie Spring-8 (bez analizatora) to również $0,003^\circ 2\theta$. Nieco węższe piki Si (111) o FWHM wynoszącej $0,002^\circ 2\theta$ uzyskano na linii ID22 po zastąpieniu 9 niezależnych detektorów jednym detektorem dwuwymiarowym Pilatus3 X 300 K-W. Jest to kolejny etap rozwoju techniki. Nawet na obecnym etapie testowania konfiguracja ta ma wyraźne zalety pod względem kształtu piku, lepszą statystykę oraz korzystniejszy stosunek sygnału do tła, co sugeruje, że wyposażenie proszkowych wysokorozdzielczych linii pomiarowych w detektor dwuwymiarowy może prowadzić do dalszego polepszenia jakości danych dyfrakcyjnych dla materiałów polikrystalicznych [60].



Rys. 8.3. Schemat dziewięciokanałowego multianalizatora, z kryształami Si (111)

Inny kierunek rozwoju wysokorozdzielczych dyfrakcyjnych układów pomiarowych zaproponowano na linii I11 synchrotronu Diamond. Pomiary o wysokiej rozdzielczości wykonuje się tam za pomocą umieszczonych na goniometrze o dużym promieniu 5 układów składających się każdy z zestawu 9 analizatorów Si (111) (ang. *multi-analysing crystal*, MAC), po których następuje 9 detektorów opartych na fotopowielaczach (rys. 8.4). Pełny skan 3–150° 2 θ uzyskuje się po obrocie o zaledwie 40° 2 θ . Integrując dane z 45 detektorów, otrzymujemy kompletny dyfraktogram [61].



Rys. 8.4. Macierz detektorów i analizatorów na linii I11 synchrotronu Diamond

Badanie gęstości elektronowej materiałów metodą dyfraktometrii proszkowej jest cenną alternatywą dla pomiaru dokładnych amplitud czynnika struktury w eksperymentach monokrystalicznych. W dyfraktometrii proszkowej dyfrakcja zachodzi na małych kryształach, możemy więc całkowicie uniknąć ekstynkcji, absorpcja jest stosunkowo łatwa do skorygowania ze względu na prostą geometrię kapilar i wszystkie dane są gromadzone na jednym obrazie dyfrakcyjnym, co skutkuje bardzo szybkimi pomiarami i eliminuje potrzebę skalowania pomiędzy kolejnymi skanami. Oznaczanie gęstości elektronowej na podstawie synchrotronowych danych proszkowych jest jednak z natury trudniejsze niż dla danych monokrystalicznych, ponieważ trójwymiarowa informacja zawarta w obrazie dyfrakcyjnym jest rzutowana na jeden wymiar. W przypadku układów nieorganicznych o wysokiej symetrii metoda synchrotronowej dyfraktometrii proszkowej przekształciła się w realną opcję wykonywania dokładnych badań gęstości elektronowej. Szczególnie interesująca jest możliwość zbadania przy użyciu wysokoenergetycznego promieniowania synchrotronowego zjawiska polaryzacji rdzenia. Konwencjonalne źródła promieniowania są

nieodpowiednie do tego rodzaju badań, jednak synchrotronowe proszkowe dane dyfrakcyjne o wyjątkowej rozdzielczości można zebrać w ciągu zaledwie kilku minut na dedykowanych liniach synchrotronowych, takich jak P02.1 (PETRA III, Niemcy) i ID22 (ESRF, Francja). Dedykowany układ pomiarowy pozwala wyeliminować rozpraszanie w powietrzu poprzez umieszczenie w próżni całego toru wiązki od źródła do detektora, ponadto zastosowanie kryształów analizatora prowadzi do eliminacji rozpraszania nieelastycznego [62].

Dane o ultrawysokiej rozdzielczości do $\sin \theta/\lambda = 1,70 \text{ \AA}^{-1}$, zebrane dla diamentu na linii P02.1 (PETRA III) pozwoliły zweryfikować teoretycznie obliczony rozkład gęstości elektronowej [63]. Przeprowadzono zarówno dekonwolucję ruchu termicznego, jak i dostosowanie parametrów rdzenia. Nieznaczne odchylenie od modelu w ekstrakcji czynników struktury osiągnięto przez jednoczesne udokładnienie wielobiegunowe i metodą Rietvela, uzyskując średnie kwadratowe przemieszczenie atomu $U_{\text{iso}} = 0,00181 (1) \text{ \AA}^2$.

Ostatnie osiągnięcia techniczne i metodologiczne wskazują na ekscytującą przyszłość analizy gęstości elektronowej na podstawie proszkowych danych synchrotronowych. Określanie gęstości elektronowej na podstawie czynników struktury uzyskanych metodą rentgenografii polikrystalicznej było do niedawna ograniczone do nieorganicznych ciał stałych o wysokiej symetrii. Po raz pierwszy granica ta została przekroczona przez określenie wysokiej jakości czynników struktury dla krystalicznego mocznika za pomocą specjalnie dostosowanego dyfraktometru próżniowego na linii P02.1 (PETRA III) [64]. Konfiguracja tej linii pomiarowej umożliwia gromadzenie danych o jakości wystarczającej do modelowania gęstości elektronowej [65]. Można się spodziewać, że w przyszłości dalszy rozwój technik eksperymentalnych i teoretycznych poprawi możliwości uzyskania gęstości elektronowej dla coraz bardziej złożonych materiałów i ze zwiększoną dokładnością.

8.4.7. Dyfrakcja *in situ* i *operando* na materiałach polikrystalicznych

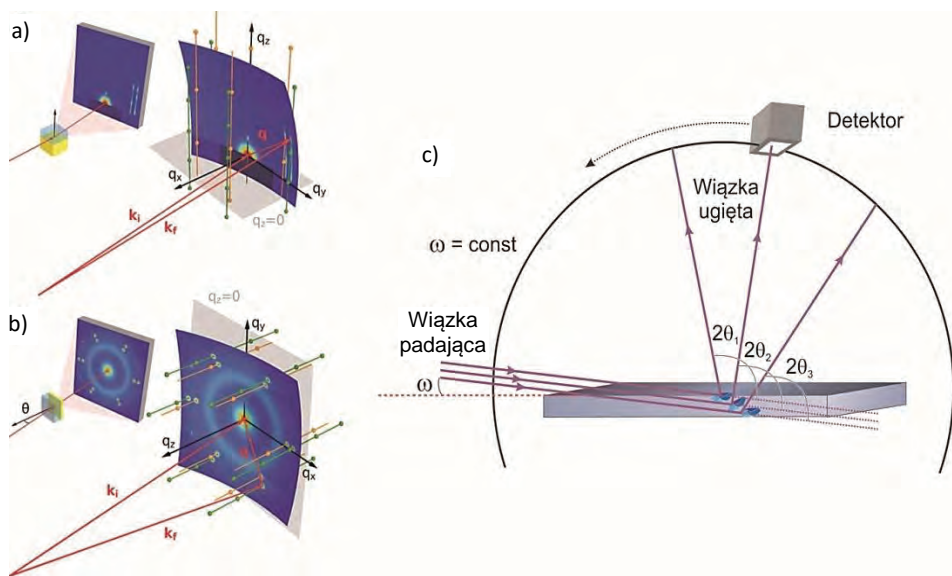
Kataliza – wprowadzenie do metod powierzchniowych

Metody synchrotronowe wykorzystujące promieniowanie rentgenowskie stanowią nieocenione narzędzie do śledzenia właściwości materiałów *in situ* oraz w warunkach trwającego procesu – *operando* [66–68]. Dyfrakcja rentgenowska z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego daje możliwości badania właściwości materiałów, które są niedostępne w klasycznych warunkach laboratoryjnych. Szczególny wymiar aplikacyjny zyskuje ona w przypadku katalizy heterogenicznej, gdzie metody synchrotronowe mają kluczowe znaczenie w rozumieniu właściwości strukturalnych układów katalitycznych i przemian strukturalnych zachodzących podczas procesów katalitycznych.

Coraz więcej synchrotronów udostępnia linie pozwalające na wieloanalityczne podejście, czyli wykorzystujące jednocześnie więcej niż jedną technikę np. czasowo-rozdzielcze i szybkie XAFS/XRD, HR-XANES/2D XAFS obrazowanie/XRD [69]. W zestawieniu z innymi technikami proszkowa dyfraktometria rentgenowska wykorzystująca promieniowanie synchrotronowe odgrywa kluczową rolę w uzyskiwaniu informacji strukturalnych na temat materiałów katalitycznych w warunkach *in situ* i *operando*. Umożliwia ona określenie struktury krystalicznej złożonych materiałów aktywnych katalitycznie, takich jak np. katalizatory mikroporowate, które dostępne są wyłącznie jako proszki. Promieniowanie synchrotronowe umożliwia niekiedy określenie struktury pojedynczego mikronowego ziarna proszku jako monokryształu (o czym więcej w rozdziale 8.4.4). Ponadto techniki tomograficzne, bazujące jednocześnie na danych spektroskopowych i dyfrakcyjnych umożliwiają szczegółowe zbadanie budowy 3D poszczególnych cząstek katalizatorów heterogenicznych [70].

Wysokoenergetyczne promieniowanie rentgenowskie, uzyskiwane ze źródeł synchrotronowych, pozwala ponadto na uzyskanie mikronowej średnicy wiązki i rozdzielczość czasową, wystarczającą, aby śledzić szybkie zmiany strukturalne w reżimie sekundowym. Klasyczne techniki oparte na promieniowaniu rentgenowskim nakierowane są na pomiar właściwości w całej masie próbki. Tak więc subtelne zmiany strukturalne, które mogą być związane z reakcjami biegnącymi na powierzchni, są przysłaniane przez sygnał pochodzący od wnętrza kryształu. Ponieważ proces katalityczny ma charakter powierzchniowy, szczególnym wyzwaniem w badaniach katalitycznych jest wykorzystanie słabego sygnału dyfrakcyjnego pochodzącego od katalitycznie aktywnej powierzchni i odróżnienie go od tego, który pochodzi od struktury nieaktywnego katalitycznie wnętrza materiału krystalicznego. Zmiana wielkości obiektów od skali mikro do nano zwiększa stosunek powierzchni do objętości cząstek, maksymalizując sygnał pochodzący od powierzchni w stosunku do pochodzącego od masy kryształu, jednak łączny sygnał dyfrakcyjny staje się bardzo słaby [71]. Ponadto najczęściej eksperymenty przeprowadzane są w stanie ustalonym, w warunkach statycznych, co osłabia ich przydatność w interpretacji przemian zachodzących w realnych procesach technologicznych. Oferowane przez źródła promieniowania synchrotronowego eksperymenty pulsowe dają możliwość zaobserwowania zmian strukturalnych dokładnie w tym momencie, gdy katalizator jest stymulowany poprzez zjawiska i reakcje zachodzące na jego powierzchni [72].

Dyfraktometria rentgenowska powierzchni (*surface X-ray diffraction*, SXRD) w warunkach *in situ* umożliwia zebranie danych dotyczących struktury atomowej powierzchni próbek krystalicznych, nawet z pikometryczną dokładnością. Jedną z metod badania powierzchni jest dyfrakcja w geometrii poślizgowej (*grazing-incidence diffraction*, GID), w której wiązka pierwotna promie-



Rys. 8.5. Określenie struktury powierzchni na podstawie pasm powierzchniowych (TSD). Schemat dla: a) dyfrakcji w geometrii poślizgowej; b) dyfrakcji w geometrii transmisyjnej, gdzie wiązka padająca przechodzi przez próbkę i sąsiadującą ciecz (na podstawie [73]); c) schemat geometrii poślizgowej. Przedruk rysunków a) i b) za zgodą z J. Phys. Chem. Lett. 2017, 8, 5, 1067–1071. Copyright 2017 American Chemical Society

niowania rentgenowskiego pada pod bardzo małym kątem (rzędu kilku stopni) na powierzchnię nieruchomej próbki i jest następnie rozpraszana przez sieć atomów na powierzchni ciała stałego (rys. 8.5a). Skan poprzez ruch detektora w płaszczyźnie próbki stosuje się w badaniu warstw epitaksjalnych, natomiast w badaniu materiałów polikrystalicznych detektor porusza się w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni próbki (rys. 8.5c). Przy wielu zaletach i możliwościach tej metody, wadą jej jest ograniczona rozdzielczość przestrzenna w płaszczyźnie (śląd wiązki). Problem ten można wyeliminować, stosując powierzchniową geometrię transmisyjną (ang. *transmission surface diffraction*, TSD) (rys. 8.5b). Z powodu zmiany symetrii na granicy faz, między refleksami Bragga w przestrzeni odwrotnej pojawia się rozmycie sygnału wzdłuż kierunku normalnego do powierzchni. Rozkłady natężenia wzdłuż tych pasm powierzchniowych (ang. *crystal truncation rod*, CTR), a także odpowiednich pasm wywołanych przez dwuwymiarowe struktury interfejsowe (2D) zawierają szczegółowe informacje o pozycjach atomów powierzchniowych. Aby stosując tę technikę, uzyskać dane wysokiej jakości, intensywność rejestrowanego promieniowania rentgenowskiego powinna wynosić przynajmniej 10^9 fotonów/mm² · s. Praktycznie jedynym odpowiednim źródłem promieniowania dla tej techniki jest synchrotron. Zastosowanie promieniowania synchro-

tronowego umożliwia określenie struktury powierzchni, cienkich warstw powstałych na styku dwóch faz lub warstw zaadsorbowanych. Ponieważ synchrotronowe twarde promieniowanie rentgenowskie może głęboko wnikać w materię, metody te można łatwo zastosować do interfejsów między cieczami i materiałami stałymi. Przy zastosowaniu źródeł synchrotronowych można zmierzyć intensywności pasm powierzchniowych i sygnału pochodzącego od dwuwymiarowej struktury powierzchniowej, mimo że są one bardzo słabe (zwykle 10^{-7} intensywności piku Bragga od trójwymiarowego kryształu). Duża jasność promieniowania synchrotronowego pozwala na wykonanie tego typu pomiarów z rozdzielczością czasową sięgającą nawet milisekund.

Powierzchniowa dyfrakcja transmisyjna (TSD) została zastosowana na linii ID31 synchrotronu ESRF [73]. Wiązka wysokoenergetyczna została skierowana prostopadle do powierzchni próbki i przechodzi przez próbkę i sąsiadującą ciecz. Za pomocą dużego dwuwymiarowego detektora umieszczonego za próbką rejestruje się intensywność promieniowania, które uległo rozproszeniu na próbce. Takie ustawienie sprawia, że zorientowanie próbki jest szybkie i łatwe. W tej geometrii sfera Ewalda jest niemal równoległa do powierzchni w obszarze odwzorowanym przez detektor, co pozwala na wizualizację pełnej struktury płaszczyzny próbki na pojedynczym obrazie zarejestrowanym za pomocą detektora (rys. 8.5b). Przechylając próbkę względem wiązki padającej o kąt θ , mierzymy intensywności poza płaszczyzną, wzdłuż pasm powierzchniowych (CTR), które opisują dyfrakcję zachodzącą na powierzchni.

Główną zaletą TSD, w porównaniu z dyfrakcją w geometrii poślizgowej, jest zwiększona rozdzielczość w przestrzeni rzeczywistej. TSD z mikrokogniskowaną wiązką promieniowania rentgenowskiego zastosowano do mapowania *in situ* lokalnych właściwości strukturalnych kobaltu osadzonego na ultracienkiej warstwie epitaksjalnej Au (111) naniesionej na powierzchni Si (111). W tym eksperymencie mikrodyfrakcji powierzchniowej rozmiar wiązki odpowiadał obszarowi, z którego uzyskiwano uśredniony obraz dyfrakcyjny oraz informacje strukturalne dla naświetlonego obszaru. Ogniskowanie na linii ID31 synchrotronu ESRF, i jednocześnie rozdzielczość przestrzenna tego typu badań powierzchni, może sięgać $1 \times 0,3 \mu\text{m}^2$. Dzięki mapowaniu powierzchni metodą TSD można zebrać informacje o niejednorodności struktury powierzchniowej, których nie można uzyskać żadną inną metodą.

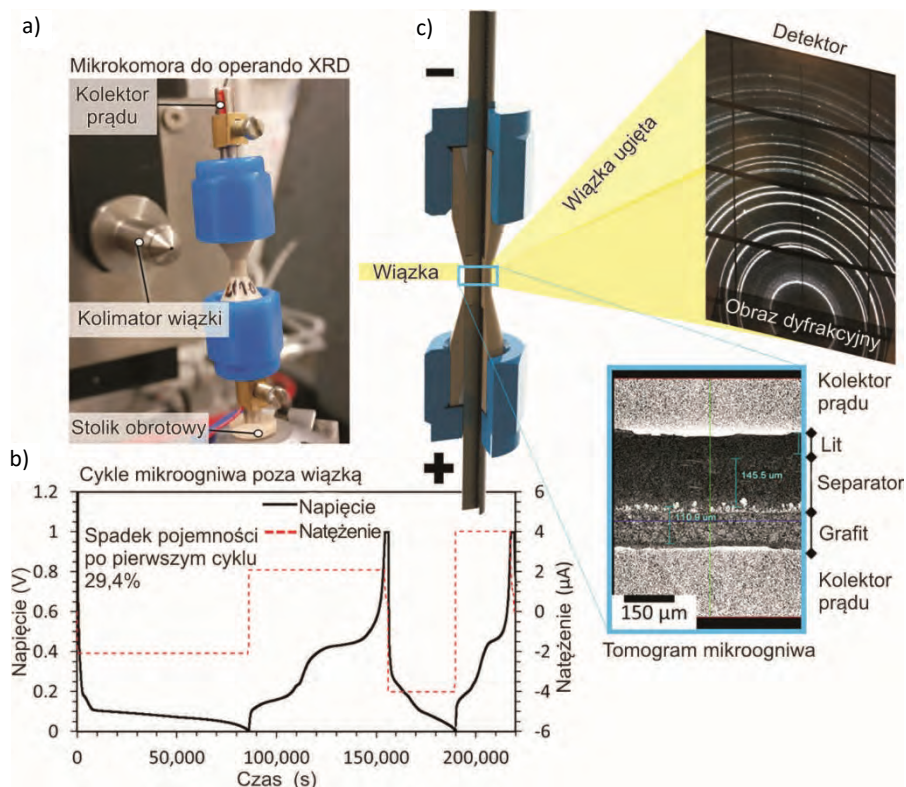
Wiele synchrotronowych linii pomiarowych ma jako dodatkowe wyposażenie komory do pracy w ultra wysokiej próżni, które pozwalają na wytwarzanie cienkich warstw materiału i badanie ich *in situ*. Przykładem może być linia pomiarowa I07 synchrotronu Diamond, gdzie przy użyciu zainstalowanego systemu ultrawysokiej próżni przeprowadza się pomiary stosując powierzchniową dyfrakcję rentgenowską (SXRD). Na linii I07 zbadano strukturę ultracienkiej fazy tlenku żelaza hodowanej na Ag(100) [74]. Układ ten najpierw posłużył do wytworzenia cienkiej warstwy Fe_3O_4 , który utworzono przez osa-

dzanie żelaza, po wcześniejszym odparowaniu za pomocą wiązki elektronów pod ciśnieniem O_2 10^{-5} mbar, i następnie wyżarzanie próżniowe w temperaturze $400^\circ C$ ⁴. Skany XRD, w płaszczyźnie i poza płaszczyzną, zostały wykonane przy użyciu detektora pojedynczego fotonu Pilatus 100 K dla stałego kąta padania $0,2^\circ$, a także przy detektorze ustawionym na szereg kątów poza płaszczyzną, aby uzyskać obraz prętów dyfrakcyjnych.

Czasowo-rozdzielcza tomografia dyfrakcyjna materiałów kompozytowych

Łącząc technikę szybkich rentgenowskich pomiarów dyfrakcyjnych (XRD) i rentgenowską tomografię komputerową (XRD-CT), zyskujemy idealne narzędzie do sondowania, niejednorodności krystalograficznych w elektrodach ogniwo litowo-jonowych. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego pozwala na uzyskanie w 3D rozdzielczości przestrzennej rzędu $1 \mu m$. Dzięki takim parametrom można śledzić lokalny mechanizm przenoszenia ładunku w obrębie poszczególnych krystalitów i między nimi. Takie badania przeprowadzono na kompozytowej elektrodzie krzemowo-grafitowej [75]. Szybkie pomiary dyfrakcyjne umożliwiły m.in. prześledzenie kinetyki równoważenia ładunku między grafitem i Si w ciągu kilku minut po przejściu od pracy ogniwa do obwodu otwartego. W badanym materiale elektrodowym typu rdzeń-powłoka, za pomocą XRD-CT, zaobserwowano niejednorodność insercji litu zarówno w Si, jak i w graficie, rejestrując dyfraktogramy dla poszczególnych obszarów kompozytowej elektrody. Czasowo-rozdzielcze możliwości tomografii rentgenowskiej XRD-CT o wysokiej rozdzielczości dostępne na linii ID15A w ESRF wykorzystano do zbadania dynamicznych procesów w 3D z mikronową rozdzielczością przestrzenną. We wszystkich pomiarach dyfrakcyjnych zastosowano wiązkę monochromatyczną o energii 50 keV ($0,2480 \text{ \AA}$). Specjalnej konstrukcji mikroogniwo zamocowano w króćcu dostarczającym gaz, który następnie zamontowano na goniometrze (rys. 8.6). Wiazkę promieniowania synchrotronowego skupiono na $1 \mu m$, stosując ogniskowanie za pomocą zwierciadeł Kirkpatricka-Baeza, a kolimator umieszczono bezpośrednio przed próbką w celu zminimalizowania tła. Do rejestracji obrazów dyfrakcyjnych zastosowano wysokoenerge-

⁴ Rozwiązaniem, które pozwala racjonalnie wykorzystać czas pomiarowy podczas długotrwałego przygotowywania próbki, jest możliwość przełączania wiązki synchrotronowej do sąsiedniego pomieszczenia eksperymentalnego. Każde pomieszczenie eksperymentalne (*hutch*) musi zagwarantować bezpieczeństwo podczas przeprowadzania eksperymentu. Ze względu na silną wiązkę promieni rentgenowskich dostęp jest automatycznie blokowany podczas pracy. Zanim wiązka promieniowania synchrotronowego będzie dostępna, pomieszczenie eksperymentalne wcześniej musi zostać przeszukane i zamknięte. Ta procedura jest głównym tematem kursu szkoleniowego dotyczącego bezpieczeństwa, który muszą przejść wszyscy użytkownicy promieniowania synchrotronowego przed rozpoczęciem eksperymentu.

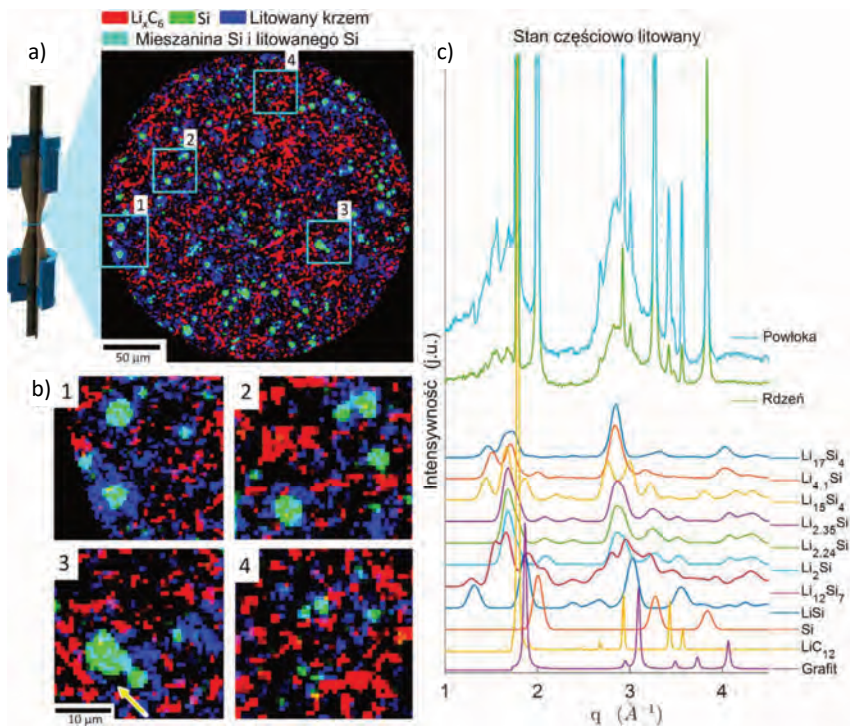


Rys. 8.6. Mikrokomora do dyfrakcyjnych pomiarów *operando* na linii ID15A w ESRF [75]. Adaptacja za zgodą z Nano Lett. 19 (2019) 3811–3820. Copyright 2019 American Chemical Society

tyczny detektor pojedynczego fotonu Pilatus3 X CdTe 2M. Podczas pracy ogniwa rejestrowano dwuwymiarowe obrazy XRD z częstotliwością 0,1 Hz. Każdy obraz dyfrakcyjny 2D został przekonwertowany na dyfraktogram proszkowy 1D i po zastosowaniu odpowiedniej obróbki danych wszystkie zostały użyte do trójwymiarowej tomograficznej rekonstrukcji XRD-CT (rys. 8.7).

Po przeprowadzeniu udokładnienia struktury metodą Rietvelda wyodrębniony został rozkład przestrzenny parametru sieciowego wyznaczonego dla faz krystalicznych zawartych w poszczególnych woksela⁵. Między innymi wykazano, że w stanie rozładowania litowanie fazy LiC_{12} jest jednorodny, a parametr sieciowy dla większości ziaren materiału przyjmuje wartość od 7,04 do 7,05 Å. Na podstawie profili refleksów XRD-CT określono resztkowe odkształcenie między fazami litowanymi i nielitowanymi oraz odkształcenia sieciowe na granicy rdzeń/powłoka kompozytu.

⁵ Woksel – trójwymiarowy odpowiednik piksela występującego w grafice dwuwymiarowej.



Rys. 8.7. Przykładowe obrazy XRD-CT elektrody krzemowo-grafitowej oraz przykładowe dyfraktogramy zarejestrowane podczas pomiarów *operando* na linii ID15A w ESRF [75]. Adaptacja za zgodą z Nano Lett. 19 (2019) 3811–3820. Copyright 2019 American Chemical Society

8.4.8. Dyfraktometria prozkowa sprzężona z innymi technikami

Komplementarne pomiary z wykorzystaniem wielu technik pomiarowych stają się dobrym standardem współczesnej nauki. Często jednak dopiero wykonanie jednocześnie pomiarów różnych parametrów pozwala w pełni zrozumieć badane zjawisko lub materiał. Synchrotronowe linie eksperymentalne pozwalają na wykorzystanie unikatowych parametrów wiązki pomiarowej, modyfikowanie warunków, takich jak ciśnienie i temperatura oraz jednoczesny pomiar wielu parametrów fizycznych.

Dyfraktometria prozkowa / pomiar właściwości elektrycznych

Ilustracją tego typu eksperymentów mogą być pomiary dyfraktometryczne przeprowadzone na linii eksperymentalnej 13-IDD w GSECARS, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, przy rozmiarze plamki rentgenowskiej około $3 \times 4 \mu\text{m}$, długości fali $0,3434 \text{ \AA}$ i $0,2952 \text{ \AA}$ oraz z zastosowaniem

detektora Pilatus 1M CdTe [76]. Stanowisko pomiarowe umożliwiło syntezę wielu różnych wodorków itru i lantanu w zależności od zastosowanego ciśnienia, temperatury oraz wprowadzonej ilości wodoru. Jako reaktor wykorzystano komorę z kowadłami diamentowymi, której konstrukcja i zastosowanie zostaną omówione w rozdziale 10, a ogrzewanie laserowe pozwoliło na syntezę w temperaturach sięgających nawet 2150 K. Dodatkowo wewnątrz komory diamentowej umieszczano czterosondowy układ do pomiaru rezystancji metodą van der Pauwa, którego tantalowe elektrody napyłano na powierzchnię jednego z kowadeł diamentowych. Każdorazowo po syntezie mierzono zależność rezystancji elektrycznej od temperatury podczas chłodzenia i ogrzewania próbek. Pomiaru dyfraktometryczne pozwoliły na identyfikację wielu faz krystalicznych, które wykazywały nadprzewodnictwo. Badania, w których istotną część stanowiły synchrotronowe pomiary dyfraktometryczne, pozwoliły na osiągnięcie rekordowo wysokiej temperatury krytycznej ok. 250 K pod ciśnieniem 170 GPa dla wodorku lantanu LaH_{10} o strukturze $Fm\bar{3}m$, co jest zachęcającym krokiem w kierunku osiągnięcia nadprzewodnictwa w temperaturze pokojowej [77].

Dyfraktometria rentgenowska / rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF) / pomiar właściwości elektrycznych

Jednoczesny pomiar wielu parametrów, przy zastosowaniu kilku różnych technik pomiarowych, można wykonać dla pojedynczych ziaren materiału proszkowego. Przykładem może być eksperyment wykonany w Brookhaven National Laboratory (BNL), USA. Ogniwo fotowoltaiczne zawierające aktywną warstwę polikrystalicznego $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ zostało oświetlone zogniskowaną wiązką promieniowania rentgenowskiego. Zastosowanie synchrotronowej nanowiazki rentgenowskiej pozwoliło na jednoczesne wykonanie lokalnych pomiarów dyfrakcyjnych, napięcia i natężenia prądu podczas pracy fotoogniwa oraz określenie rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków w obrębie ziaren z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej [78]. Pomiary te wykonano dla pojedynczych ziaren w warstwie polikrystalicznego $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ na linii eksperymentalnej 3-ID HXN synchrotronu NSLS-II. Wiązka promieniowania rentgenowskiego skupiona została za pomocą soczewki Fresnela do średnicy ~ 100 nm (FWHM). Była ona tak nakierowana, aby umożliwić zaobserwowanie refleksu od płaszczyzny 112 z wybranych ziaren, które odpowiednio zorientowano przez obrót całego ogniwa. Skany rastrowe próbki wykonano poprzez przemieszczenie próbki w płaszczyźnie warstwy $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ co 100 nm. Stwierdzono, że w pobliżu granic ziaren zwiększa się wydajność fotoogniwa, przy jednoczesnym zwiększaniu się w tych rejonach parametru sieciowego. Obserwacje te pozwalają na zaproponowanie modeli fizycznych dla badanego ogniwa fotowoltaicznego.

Dyfraktometria proszkowa / skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Analiza wyników pomiarów termicznych pozwala na określenie zakresów temperatur charakterystycznych dla takich procesów, jak np. dehydratacja i dehydroksylacja minerałów, rozkład węglanów czy też spalanie substancji organicznej. Interpretacja wyników termooanalitycznych nie nastręcza z reguły trudności w przypadku pojedynczych faz i badania te z powodzeniem są wykonywane w warunkach laboratoryjnych. Kiedy jednak mamy do czynienia z układami wieloskładnikowymi, to temperaturowe zakresy poszczególnych etapów badanych procesów nakładają się na siebie, utrudniając lub niekiedy wręcz uniemożliwiając interpretację wyników. Sekwencyjne wykonywanie analiz DSC lub TG/DTA oraz XRD nastręcza wiele trudności i często prowadzi do niejednoznacznych wniosków. Dlatego też najlepszym rozwiązaniem jest połączenie analizy termicznej z synchrotronową dyfraktometrią proszkową, co umożliwi analizę przemian fazowych zachodzących w badanej próbce podczas jej ogrzewania. Analiza właściwości termicznych próbki w DSC (lub TG/DTA) i jednoczesna szybka rejestracja obrazu dyfrakcyjnego zapewnia, że temperatura próbki jest znana i kontrolowana podczas pomiaru, a jeżeli tylko rejestracja obrazów dyfrakcyjnych jest wystarczająco szybka, informacje o składzie fazowym próbki mogą być gromadzone w czasie rzeczywistym dla wszystkich faz, które mogą wystąpić w badanym materiale. Niestety standardowe wyposażenie aparatury laboratoryjnej nie jest w stanie zapewnić wysokich prędkości nagrzewania i krótkich czasów zbierania danych DSC i XRD, a zatem jego zastosowanie do tego typu analizy *in situ* jest ograniczone bądź wręcz niemożliwe. Czas gromadzenia danych można jednak znacznie skrócić, jeśli użyjemy źródła promieniowania synchrotronowego.

Jednoczesne synchrotronowe pomiary rentgenowskie i kalorymetryczne zostały po raz pierwszy wykonane w połowie lat osiemdziesiątych XX w. w Stanford Synchrotron Radiation Laboratory [79]. W tym pionierskim eksperymencie dostępny w handlu skaningowy kalorymetr różnicowy został zmodyfikowany i zamontowany na linii wiązki synchrotronowej. W późniejszych latach wiele grup badawczych wykorzystywało różne konstrukcje układów kalorymetrycznych i geometrii dyfrakcyjnych do badania przemian fazowych w różnych materiałach [80–82].

Jednoczesne pomiary metodą dyfraktometrii proszkowej i metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC-XRD) przeprowadzono na linii I12 (*Joint Engineering Environmental and Processing*, JEEP) synchrotronu Diamond [80]. W eksperymencie wykorzystano monochromatyczne promieniowanie o energii 53,16 keV i średnicy wiązki 0,5 mm. Dwuwymiarowy detektor Thales Pixium RF4343 umieszczono 1,9 m za próbką. Dyfraktogramy rejestrowano co kilka sekund, tak że dane zbierano przez 2 s, z przerwą między kolejnymi pomiarami.

Pomiary DSC przeprowadzono za pomocą seryjnie produkowanego przyrządu TA 2010 (TA Instruments LLC), jednak piec DSC zmodyfikowano przez wywiercenie otworu po obu stronach uchwytu próbki, aby umożliwić swobodny przepływ wiązki promieniowania rentgenowskiego przez próbkę.

W przypadku łączenia pomiarów termicznych i dyfraktometrycznych z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego należy się liczyć z możliwością niewielkiego lokalnego ogrzewania próbki przez wiązkę. Przyrząd DSC, zastosowany w omawianym tutaj przykładowym eksperymencie, pozwalał skutecznie ten efekt skompensować, tak że na profil ogrzewania nie ma wpływu ekspozycja na promieniowanie rentgenowskie. Zaniedbywalność tego efektu potwierdziły symulacje uwzględniające przekrój absorpcji promieniowania rentgenowskiego w próbkach, wykazując, że ogrzewanie próbki przez wiązkę promieniowania rentgenowskiego było wolniejsze niż $0,1^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Ponadto stwierdzono zgodność uzyskanych danych DSC z profilami wzorcowych substancji, a wszystkie zaobserwowane przejścia zachodzą w temperaturach oczekiwanych na podstawie literatury.

Kolejny przykład to połączenie eksperymentów synchrotronowych dyfrakcyjnych i kalorymetrycznych w niskich temperaturach, z polem magnetycznym, jako dodatkowym czynnikiem oddziałującym na próbkę o mikronowym rozmiarze kryształu. Zintegrowanie nanokalorymetru z magnesem o pionowym polu magnetycznym (o indukcji rzędu 4,5 T) umożliwiło jednoczesny pomiar ciepła właściwego i rejestrowanie dyfraktogramów rentgenowskich w polu magnetycznym i w temperaturze sięgającej 4 K [82]. Takie podejście multimodalne umożliwia bezpośrednie skorelowanie eksperymentów dyfrakcyjnych z właściwościami termodynamicznymi oraz obserwowanie strukturalnych, elektronowych, orbitalnych i magnetycznych przejść fazowych.

Eksperyment przeprowadzono na stacji pomiarowej 6-ID-C w Advanced Photon Source (APS). Chip kalorymetru został zainstalowany we wnętrzu przepływowego kriostatu He-4 (*Variable Temperature Insert*, VTI), który z kolei był umieszczony w polu nadprzewodzącego magnesu o maksymalnym polu 4,5 T. Taki układ został zamontowany na dwukołowym dyfraktometrze. W pomiarach dyfrakcyjnych wykorzystano promieniowanie rentgenowskie o energii 11,22 keV. Zastosowany układ pomiarowy zapewnił rozdzielczość temperaturową lepszą niż 10^{-5} , ale w wielu przypadkach była ona ograniczona fluktuacjami mocy wiązki promieniowania synchrotronowego.

Sprężone synchrotronowe pomiary dyfraktometryczne i kalorymetryczne wykazały możliwość rejestracji ciepła właściwego i stałych sieciowych kryształu Fe_2P w magnetostrukturalnej przemianie pierwszego rodzaju w temperaturze Curie, $T_c \approx 218$ K. W temperaturze Curie następuje uporządkowanie ferromagnetyczne atomów żelaza, w którym ich momenty magnetyczne są zorientowa-

ne wzdłuż osi sześciokrotnej. Silne sprzężenie magnetoelastyczne powoduje, że zamiast obserwowanego zazwyczaj ferromagnetycznego przejścia drugiego rodzaju obserwuje się przemianę pierwszego rodzaju, co czyni ten materiał interesującym w zastosowaniach magnetokalorycznych. Uzyskane wyniki ilustrują bezprecedensową kontrolę, którą można osiągnąć nad stanem termicznym próbki za pomocą nanokalorymetru, umożliwiając precyzyjną zgodność między danymi kalorymetrycznymi i strukturalnymi oraz nowy wgląd w sprzężone przejścia fazowe i metastabilne stany nierównowagowe.

8.5. Podsumowanie

Obszary badań, w których jeszcze przez wiele lat dyfraktometria proszkowa z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego będzie odgrywać kluczową rolę, to łączenie rentgenografii polikrystalicznej z innymi technikami pomiarowymi, scharakteryzowanie zmian strukturalnych zachodzących w materiałach funkcjonalnych w coraz bardziej złożonych warunkach, w których może znaleźć się próbka, oraz badanie zależności pomiędzy lokalną strukturą a właściwościami w materiałach nieuporządkowanych.

Do zapamiętania

- ✓ Dzięki wysokiej jakości danych synchrotronowych możliwa jest o wiele bardziej wnikliwa analiza danych strukturalnych i mikrostrukturalnych, jeśli porównać je z danymi laboratoryjnymi.
- ✓ Indywidualizacja konstrukcji synchrotronowych linii eksperymentalnych daje w efekcie możliwości wykonywania zaawansowanych eksperymentów w unikatowych konfiguracjach pomiarowych.
- ✓ Możliwość wykonywania pomiarów czasowo-rozdzielczych w zmiennych warunkach środowiska próbki jest wykorzystywana w skali czasowej nieosiągalnej dla eksperymentów laboratoryjnych.
- ✓ Eksperymenty z wykorzystaniem wiązki polichromatycznej w badaniach materiałów proszkowych są bardzo szybkie i łatwe do przeprowadzenia.
- ✓ Promieniowanie synchrotronowe jest wykorzystywane z powodzeniem w zaawansowanych badaniach inżynierskich, katalizie, fizyce fazy skondensowanej i wielu innych.
- ✓ Mapowanie 2D i 3D właściwości strukturalnych i mikrostrukturalnych materiałów polikrystalicznych daje wgląd w ich budowę na poziomie szczegółowości daleko wykraczającym poza badania laboratoryjne.

- ✓ Oprzyrządowanie synchrotronowych linii eksperymentalnych umożliwia modyfikowanie warunków, takich jak ciśnienie i temperatura, jednoczesny pomiar wielu parametrów fizycznych oraz sprzężanie prózkowych pomiarów dyfraktometrycznych z innymi technikami.

Dalsze lektury

- R.E. Dinnebier, M. Etter and T. Runcevski, *Laboratory and Synchrotron Powder Diffraction*, w: *Handbook of Solid State Chemistry*, Wiley-VCH, Wainheim 2017, s. 29–75.
- V. Pecharsky, P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer New York 2005.
- R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (red.), *Powder Diffraction: Theory and Practice*, RSC Publishing, Cambridge 2008.
- L.W. Finger, *Synchrotron powder diffraction*, w: *Modern Powder Diffraction*, D.L. Bish, J.E. Post (red.), "Reviews in Mineralogy and Geochemistry vol. 20", Miner. Soc. of America, Washington D.C. 1989, s. 309–331.
- P.W. Stephens, D.E. Cox, A.N. Fitch, *Synchrotron Radiation Powder Diffraction w: Structure Determination by Powder Diffraction*, W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker, C. Baerlocher (red.), Oxford University Press, Oxford 2002, s. 49–87.
- C. Giacovazzo (red.), *Fundamentals of crystallography*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, Oxford 2011.
- C. Fan, Z. Zhao, *Synchrotron Radiation in Materials Science: Light Sources, Techniques, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2018.
- H. Cheng, C. Lu, J. Liu et al., *Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials – A review*, „Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.” 27(1), 2007, s. 66–73.
- P.S. Rahimabadi, M. Khodaei, K.R. Koswattage, *Review on applications of synchrotron-based X-ray techniques in materials characterization*, „X-Ray Spectrom.” 49(3), 2020, s. 348–373.
- S. Techert, *Current developments in time-resolved X-ray diffraction*, „Crystallogr. Rev.” 12(1), 2006, s. 25–45.
- C. Blome, Th. Tschentscher, J. Davaasambuu et al., *Femtosecond time-resolved powder diffraction experiments using hard X-ray free-electron lasers*, „J. Synchrotron Rad.” 12, 2005, s. 812–819.
- A. Fitch, C. Curfs, *Ultrafast powder diffraction*, w: *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction*, U. Kolb, K. Shankland, L. Meshi et al. (red.), Springer, Dordrecht 2012, s. 83–93.
- K. Tolborg, B.B. Iversen, *Electron Density Studies in Materials Research*, „Chem. Eur. J.” 25(66), 2019, s. 15010–15029.
- B.T.W. Lo, L. Ye, S.C.E. Tsang, *The Contribution of Synchrotron X-ray Powder Diffraction to Modern Zeolite Applications: A Mini-review and Prospects*, „Chem” 4(8), 2018, s. 1778–1808.
- L. Mino, E. Borfecchia, J. Segura-Ruiz et al., *Materials Characterization by Synchrotron X-ray Microprobes and Nanoprobes*, „Rev. Mod. Phys.” 90(2), 2018 025007.

Bibliografia

- [1] Z. Bojarski, M. Główna, Z. Jaskólski et al., *Słownik Terminów Krystalograficznych*, Wydawnictwo Politechnika Łódzka, Łódź 2003.
- [2] P. Bjorn, *Shedding light on ore deposits: A Review of Synchrotron X-ray Radiation Use in Ore Geology Research*, „Ore Geol. Rev.: 117, 2020, 103328.
- [3] P.S. Rahimabadi, M. Khodaei, K.R. Koswattage, “Review on Applications of Synchrotron-based X-ray Techniques in Materials Characterization”, *X-Ray Spectrom.* 49(3) (2020) 348–373.
- [4] C. Dejoie, N. Tamura, M. Kunz et al., “Complementary Use of Monochromatic and White-beam X-ray Micro-diffraction for the Investigation of Ancient Materials”, *J. Appl. Crystallogr.* 48(5) (2015), 1522–1533.
- [5] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley, London 1978.
- [6] P. Debye, P. Scherrer, “Interference on Inordinate Orientated Particles in Roentgen Light”, *Phys. Z.* 17 (1916) 277.
- [7] J.D. Hanawalt, H. W. Rinn, “Identification of Crystalline Materials”, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 8 (1936) 244–247.
- [8] J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel, “Chemical Analysis by X-ray Diffraction”, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 10 (1938) 457–512.
- [9] G. Bathow, E. Freytag, R. Haensel, “Measurement of Synchrotron Radiation in the X-Ray Region”, *J. Appl. Phys.* 37(9) (1966) 3449–3454.
- [10] R.P. Godwin, “Synchrotron Radiation as a Light Source” w *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer, Berlin, Heidelberg 1969, s. 1–73.
- [11] G. Rosenbaum, K.C. Holmes, J. Witz, “Synchrotron Radiation as a Source for X-ray Diffraction”, *Nature* 230(5294) (1971) 434–437.
- [12] H.P. Klug, L.E. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials”, John Wiley & Sons, New York-Sydney-Toronto 1974.
- [13] B. van Laar, H. Schenk, “The Development of Powder Profile Refinement at the Reactor Centre Netherlands at Petten”, *Acta Crystallogr. A*, 74(2) (2018) 88–92.
- [14] B.O. Loopstra, H.M. Rietveld, “The Structure of Some Alkaline-earth Metal Urinates”, *Acta Cryst. B* 25, (1969), 787–791.
- [15] G. Malmros, J.O. Thomas, “Least-squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer”, *J. Appl. Crystallogr.* 10(1) (1977) 7–11.
- [16] R.A. Young, P.T. Mackie, R.B. Von Dreele, “Application of the Pattern-fitting Structure-refinement Method of X-ray Powder Diffractometer Patterns”, *J. Appl. Crystallogr.* 10(4) (1977) 262–269.
- [17] R.A. Young, *The Rietveld method*, Oxford University Press, New York 1993.
- [18] F. Izumi “The Rietveld Method and its Applications to Synchrotron X-ray Powder Data” w *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, H. Saisho, Y. Gohshi (red.), Amsterdam-Lausanne-Oxford-New York-Shannon-Tokyo, Elsevier 1996.
- [19] B.H. Toby, “Rietveld refinement”, *International Tables for Crystallography* (2019). Vol. H, Chapter 4.7, s. 465–472.
- [20] W. Paszkowicz, “Ninety Years of Powder Diffraction: from Birth to Maturity”, *Synchrotron Radiation in Natural Science* 5(1–2) (2006) 115–126.

- [21] W. Łasocha, K. Lubierda-Durnaś, „Nowe metody w badaniach struktur polikryształów”, *Wiadomości Chemiczne* 68(5–6) (2014) 507–543.
- [22] T. Wessels, C. Baerlocher, L.B. McCusker, “Single-crystal-like Diffraction Data from Polycrystalline Materials”, *Science* 284(5413) (1999) 477–479.
- [23] R.B. Von Dreele, “Combined Rietveld and Stereochemical Restraint Refinement of a Protein Crystal Structure”, *J. Appl. Crystallogr.* 32(6) (1999) 1084–1089.
- [24] R.B. Von Dreele, P.W. Stephens, G.D. Smith, R.H. Blessing, “The First Protein Crystal Structure Determined from X-ray Powder Diffraction Data: a Variant of T3R3 Human Insulin Zinc Complex Produced by Grinding”, *Acta Crystallogr. D* 56 (2000) 1549–1553.
- [25] I. Margiolaki, A.E. Giannopoulou, J.P. Wright et al., “High-resolution Powder X-ray Data Reveal the T6 Hexameric form of Bovine Insulin”, *Acta Crystallogr. D*, 69(6) (2013) 978–990.
- [26] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, “A compound Refractive Lens for Focusing High-energy X-rays”, *Nature* 384(6604) (1996) 49–51.
- [27] A. Snigirev, I. Snigireva, G. Vaughan et al., “High energy X-ray Transfocator Based on Al Parabolic Refractive Lenses for Focusing and Collimation”, *J. Phys. Conf. Ser.* 186 (2009) 012073.
- [28] C.M. Schlepuetz, R. Herger, P.R. Willmott et al., “Improved Data Acquisition in Grazing-incidence X-ray Scattering Experiments Using a Pixel Detector”, *Acta Crystallogr. A* 61(4) (2005) 418–425.
- [29] M.G. Gorman, A.L. Coleman, R. Briggs et al., “Recovery of Metastable Dense Bi Synthesized by Shock Compression”, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019) 120601.
- [30] R. Free, K. DeRocher, R. Xu et al., “A Method for Mapping Submicron-scale Crystallographic Order/disorder applied to Human Tooth Enamel”, *Powder Diffr.* 35(2) (2020) 117–123.
- [31] C. Dejoie, N. Tamura, M. Kunz et al., “Complementary Use of Monochromatic and White-beam X-ray Micro-diffraction for the Investigation of Ancient Materials”, *J. Appl. Crystallogr.* 48 (2015) 1522–1533.
- [32] K. Mo, Y. Miao, R. Xu et al., “Lattice Strain Mapping of Cracks and Indentations in UO₂ Using Synchrotron Microdiffraction”, *J. Nucl. Mater.* 529 (2020) 151943.
- [33] W. Liu, G.E. Ice, “X-ray Laue Diffraction Microscopy in 3D at the Advanced Photon Source” w: R. Barabash, G. Ice (red.), *Strain and Dislocation Gradients from diffraction: Spatially-resolved Kocal Structure and Defects*, World Scientific Publishing Company, Singapore 2014, s. 53–81.
- [34] H.F. Poulsen, G.B.M. Vaughan, “Multigrain Crystallography and Three-dimensional Grain Mapping” w *International Tables for Crystallography* (2019). Vol. H, Chapter 5.5, s. 601–616.
- [35] S. Schmidt, H.F. Poulsen, G.B.M. Vaughan, “Structural Refinements of the Individual Grains within Polycrystals and Powders”, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 326–332.
- [36] M.L. Grünbein, G. Nass Kovacs, “Sample Delivery for Serial Crystallography at Free-electron Lasers and Synchrotrons”, *Acta Cryst. D* 75 (2019) 178–191.
- [37] R.K. Cheng, “Towards an Optimal Sample Delivery Method for Serial Crystallography at XFEL”, *Crystals*, 10(3) (2020) 215.
- [38] P. Nogly, D. James, D. Wang et al., “Lipidic Cubic Phase Serial Millisecond Crystallography Using Synchrotron Radiation”, *IUCr* 2(2) (2015) 168–176.

- [39] F. Stellato, D. Oberthür, M. Liang et al., “Room-temperature Macromolecular Serial Crystallography Using sSnsynchrotron Radiation”, *IUCr* 1 (2014) 204–212.
- [40] S. Botha, K. Nass, T.R.M. Barends et al., “Room-temperature Serial Crystallography at Synchrotron X-ray Sources Using Slowly Flowing Free-standing High-Viscosity Microstreams”, *Acta Crystallogr. D* 71 (2015) 387–397.
- [41] N. Coquelle, A.S. Brewster, U. Kapp et al., “Raster-scanning Serial Protein Crystallography Using Micro- and Nano-focused Synchrotron Beams”, *Acta Crystallogr. D* 71 (2015) 1184–1196.
- [42] U. Zander, G. Bourenkov, A.N. Popov et al., “MeshAndCollect: an Automated Multi-Crystal Data-collection Workflow for Synchrotron Macromolecular Crystallography Beamlines”, *Acta Crystallogr. D* 71 (2015) 2328–2343.
- [43] M. Cianci, M. Nanao, T.R. Schneider, “Long-wavelength Mesh&Collect Native SAD Phasing from Microcrystals”, *Acta Crystallogr. D* 75(2) 2019, s. 192–199.
- [44] C.Y. Huang, N. Meier, M. Caffrey et al., “3D-printed Holders for *in Meso in Situ* Fixed-target Serial X-ray Crystallography”, *J. Appl. Crystallogr.* 53(3) (2020), 854–859.
- [45] A. Fitch, “Section 2.2.5.7.2. Using the Pulse Structure” w International Tables for Crystallography (2019). Vol. H, ch. 2.2, s. 63.
- [46] J. Davaasambu, P. Durand, S. Techert, “Experimental Requirements for Light-induced Reactions in Powders Investigated by Time-resolved X-ray Diffraction”, *J. Synchrotron Rad.* 11(6) (2004) 483–489.
- [47] S. Techert, K.A. Zachariasse, “Structure Determination of the Intramolecular Charge Transfer State in Crystalline 4-(diisopropylamino)benzonitrile from Picosecond X-ray Diffraction”, *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004) 5593–5600.
- [48] R.B. von Dreele, S.M. Clarke, J.P. Walsh, “Pink¹-beam X-ray Powder Diffraction Profile and its Use in Rietveld Refinement”, *J. Appl. Crystallogr.* 54(1) (2021) 3–6.
- [49] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, “GSAS-II: the Genesis of a Modern Open-source all Purpose Crystallography Software Package”, *J. Appl. Crystallogr.* 46(2) (2013) 544–549.
- [50] S. Techert, S.T. Veedu, S. Bari, “Development of Ultrafast X-ray Free Electron Laser Tools in (Bio) Chemical Research” w: T. Salditt A. Egner D. Luke (red.), *Nanoscale Photonic Imaging Topics in Applied Physics*, vol 134. (Springer, Cham 2020) s. 457–499.
- [51] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, “A Compound Refractive Lens for Focusing High-energy X-rays”, *Nature* 384(6604) (1996) 49–51.
- [52] P. Willmott, *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken 2019.
- [53] A. Snigirev, I. Snigireva, G. Vaughan et al., “High Energy X-ray Transfocator Based on Al Parabolic Refractive Lenses for Focusing and Collimation”, *J. Phys. Conf. Ser.* 186 (2009) 012073.
- [54] A. Narikovich, M. Polikarpov, A. Barannikov et al., “CRL-based Ultra-compact Uransfocator for X-ray Focusing and Microscopy” *J. Synchrotron Rad.* 26 (2019) 1208–1212.
- [55] S.D. Shastri, P. Kenesei, A. Mashayekhi, P.A. Shade, “Focusing with Saw-tooth Refractive Lenses at a High-energy X-ray Beamline”, *J. Synchrotron Rad.* 27 (2020) 590–598.
- [56] A.J. Morgan, M. Prasciolu, A. Andrejczuk et al., A. Aquila, H.N. Chapman, S. Bajt, „High Numerical Aperture Multilayer Laue Lenses”, *Sci. Rep.* 5 (2015) 09892.
- [57] S. Bajt, M. Prasciolu, H. Fleckenstein et al., “X-ray Focusing with Efficient High-NA Multilayer Laue lenses”, *Light Sci. Appl.* 7 (2018) 17162.

- [58] T. Inoue, S. Matsuyama, J. Yamada et al., "Generation of an X-ray Nanobeam of a Free-Electron Laser Using Reflective Optics with Speckle Interferometry", *J. Synchrotron Rad.* 27 (2020) 883–889.
- [59] J.L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne et al., "Nine-crystal Multianalyzer Stage for High-resolution Powder Diffraction Between 6 keV and 40 keV", *P. Soc. Photo-Opt. Ins.* 3448 (1998) 353–361.
- [60] C. Dejoie, M. Coduri, S. Petitdemange et al., "Combining a Nine-crystal Multi-analyser Stage with a Two-dimensional Detector for High-resolution Powder X-ray Diffraction", *J. Appl. Crystallogr.* 51(6) (2018) 1721–1733.
- [61] S.P. Thompson, J.E. Parker, J. Potter, "A New Instrument for High Resolution Powder Diffraction", *Rev. Sci. Instrum.* 80 (2009) 075107.
- [62] M.R.V. Jørgensen, V.R. Hathwar, N. Bindzus et al., "Contemporary X-ray Electron-Density Studies Using Synchrotron Radiation", *IUCr* 1(5) (2014) 267–280.
- [63] N. Bindzus, T. Straasø, N. Wahlberg et al., "Experimental Determination of Core Electron Deformation in Diamond", *Acta Crystallogr.* A70 (2014) 39–48.
- [64] B. Svane, K. Tolborg, L.R. Jørgensen et al., "Multipole Electron Densities and Atomic Displacement Parameters in Urea from Accurate Powder X-ray Diffraction", *Acta Crystallogr.* A75 (2019) 600–609.
- [65] K. Tolborg, M.R.V. Jørgensen, S. Christensen et al., "Accurate Charge Densities from Powder X-ray Diffraction – a New Version of the Aarhus Vacuum Imaging-plate Diffractometer", *Acta Crystallogr.* B73 (2017) 521–530.
- [66] A. Urakawa, "Trends and advances in *Operando* methodology", *Current Opinion in Chemical Engineering* 12 (2016) 31–36.
- [67] A. Vamvakeros, S.D. Jacques, M. di Michiel et al., "Interlaced X-ray Diffraction Computed Tomography", *J. Appl. Crystallogr.* 49(2) (2016) 485–496.
- [68] R. Portela, S. Perez-Ferreras, A. Serrano-Lotina, M.A. Bañares, "Engineering *Operando* methodology: Understanding Catalysis in Time and Space", *Front. Chem. Sci. Eng.* 12(3) (2018) 509–536.
- [69] T. Uruga, M. Tada, O. Sekizawa et al., "Status of Synchrotron Radiation X-ray-based Multi-analytical Beamline BL36XU for Fuel Cell Electrocatalysis Research at SPring-8", *Synchrotron Radiat. News* 33(1) (2020) 26–28.
- [70] C. Hardacre, A.M. Beale, E.K. Gibson et al., "Synchrotron Radiation and Catalytic Science", *Synchrotron Radiat. News* 33(1) (2020) 10–14.
- [71] B.M. Weckhuysen, "Determining the active site in a catalytic process: *Operando* spectroscopy is More than a Buzzword", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5(20) (2003), 4351–4360.
- [72] M.A. Bañares, "*Operando* Spectroscopy: the Knowledge Bridge to Assessing Structure-performance Relationships in Catalyst Nanoparticles", *Adv. Mater.*, 23(44) (2011) 5293–5301.
- [73] F. Reikowski, T. Wiegmann, J. Stettner et al., "Transmission Surface Diffraction for *Operando* Studies of Heterogeneous Interfaces", *J. Phys. Chem. Lett.* 8(5) (2017) 1067–1071.
- [74] L.R. Merte, P.A. Olsson, M. Shipilin et al., "Structure of two-dimensional Fe₃O₄", *J. Chem. Phys.* 152(11) (2020) 114705.
- [75] D.P. Finegan, A. Vamvakeros, L. Cao et al., "Spatially Resolving Lithiation in Silicon-graphite Composite Electrodes Via *in Situ* High-energy X-ray Diffraction Computed Tomography", *Nano Lett.* 19 (2019) 3811–3820.

- [76] Y. Wang, M. Rivers, S. Sutton et al., & Sanehira, T. "The Large-volume High-pressure Facility at GSECARS: A "Swiss-army-knife" Approach to Synchrotron-based Experimental Studies", *Phys. Earth Planet. Inter.* 174(1–4) (2009) 270–281.
- [77] A.P. Drozdov, P.P. Kong, V.S. Minkov et al., "Superconductivity at 250 K in Lanthanum Hydride Under High Pressures", *Nature* 569(7757) (2019) 528–531.
- [78] A. Ulvestad, S.O. Hruszkewycz, M.V. Holt et al., "Multimodal X-ray Imaging of Grain-level Properties and Performance in a Polycrystalline Solar Cell", *J. Synchrotron Rad.*, 26(4) (2019) s. 1316–1321.
- [79] T.P. Russell, J. T. Koberstein, "Simultaneous Differential Scanning Calorimetry and Small-angle X-ray Scattering", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 23 (1985) 1109–1115.
- [80] A. Clout, A.B. Buanz, T.J. Prior et al., "Simultaneous Differential Scanning Calorimetry-synchrotron X-ray Powder Diffraction: A Powerful Technique for Physical form Characterization in Pharmaceutical Materials", *Anal. Chem.* 88(20) (2016) 10111–10117.
- [81] D. Baeten, V.B.F. Mathot, T.F.J. Pijpers et al., "Simultaneous Synchrotron WAXD and Fast Scanning (Chip) Calorimetry: On the (Isothermal) Crystallization of HDPE and PA11 at High Supercoolings and Cooling Rates up to 200°C·s⁻¹", *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 1184.
- [82] K. Willa, Z. Diao, D. Campanini et al., "Nanocalorimeter Platform for *in Situ* Specific Heat Measurements and X-ray Diffraction at Low Temperature", *Rev. Sci. Instrum.*, 88(12) (2017) 125108.

Rozdział 9

Wysokorozdzielcza dyfraktometria i reflektometria rentgenowska na przykładzie azotku galu

EWA GRZANKA, MIKOŁAJ GRABOWSKI, MICHAŁ LESZCZYŃSKI

Instytut Wysokich Ciśnień, Polska Akademia Nauk, Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa, Polska
TopGaN, Solec 24/90, 00-403 Warszawa, Polska

MARCIN KRYŚKO

Instytut Wysokich Ciśnień, Polska Akademia Nauk, Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa, Polska

JAROSŁAW DOMAGAŁA

Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska

L. KIRSTE

Fraunhofer Institute for Applied Solid State Physics IAF, Tullastraße 72, 79108 Freiburg, Niemcy

Słowa kluczowe: teoria dynamiczna, dyfrakcja wysokorozdzielcza, reflektometria, GaN, dyfraktometr wysokorozdzielczy, krzywa odbić, parametry sieci, mapy sieci odwrotnej

Streszczenie: Niniejszy rozdział poświęcony zostanie wysokorozdzielczej dyfrakcji i reflektometrii rentgenowskiej. W pierwszej części opisane zostaną zalety, ale też i problemy związane z jednym z najintensywniej badanych półprzewodników ostatnich dziesięcioleci, czyli azotkiem galu (GaN). To właśnie na jego przykładzie zostaną przedstawione badania dyfrakcyjne. W drugiej części tego rozdziału przedstawione zostaną podstawy dyfrakcji rentgenowskiej w oparciu o teorię dynamiczną, a w trzeciej – podstawy reflektometrii. W czwartej części opisana zostanie budowa dyfraktometru wysokorozdzielczego wraz z jego zasadniczymi częściami. Sposoby pomiarów z wykorzystaniem dyfrakcji wysokorozdzielczej oraz interpretacja wyników zostaną opisane w kolejnych częściach, odpowiednio piątej i szóstej. Na koniec zaprezentowane zostaną przykładowe badania z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego.

9.1. Wstęp – dlaczego azotek galu?

Wysokorozdzielczą dyfrakcję i reflektometrię rentgenowską (ang. *High Resolution X-ray Diffraction and Reflectometry*, HR XRD, HR XRR) zdecydowaliśmy się zilustrować na przykładzie półprzewodników azotkowych (AlGaIn)N ze względu na trzy fakty dotyczące tych materiałów:

- 1) są niezwykle popularne i używa się ich w wielu ultranowoczesnych technologiach;
- 2) ich jakość krystalograficzna rozciąga się od niemal idealnych monokryształów o bardzo małej gęstości defektów do warstw zdefektowanych z pogranicza silnie stekstrowanego materiału polikrystalicznego;
- 3) podstawową ich fazą krystalograficzną jest heksagonalna struktura wurcytu, wymagająca szerszego podejścia badawczego w porównaniu ze strukturami kubicznymi.

(W niniejszym rozdziale indeksy Millera-Bravis (hkil) dla sieci heksagonalnej zapisujemy przeważnie w wersji skróconej (hk.l), tym samym jedynie podkreślając, że zajmujemy się strukturą heksagonalną).

Drugą połowę XX w. nazywano erą krzemu. Wiek XXI zaczyna być nazywany erą azotku galu (GaN) ze względu na szereg nowych rynków kreowanych przez ten półprzewodnik. Największym rynkiem związanym z GaNem są białe LED-y (Light Emitting Diodes), które z powodzeniem zajmują dominującą pozycję na rynku oświetleniowym. W roku 2014 twórcy podstaw tej technologii, Japończycy Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura dostali Nagrodę Nobla z fizyki za: „the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources” (wynalazek wydajnych niebieskich diod elektroluminescencyjnych, które umożliwiły jasne i energooszczędne źródła światła). Obecnie rynek białych LED-ów przekracza 20 mld euro i każdego roku rośnie o kilkanaście procent. Wydajności zamiany energii elektrycznej na optyczną najlepszych LED-ów sięgają 80%, przyczyniając się do dużych oszczędności energii.

Niemal wszystkie LED-y produkowane są przy użyciu warstw azotkowych na podłożach obcych: Al_2O_3 i krzemu. Jest to sytuacja diametralnie różna od innych półprzewodników: Si-Ge, GaAs, InP czy SiC, dla których wielocalowe kryształy podłożowe są wytwarzane metodą Czochralskiego, Bridgmana (Si, Ge, GaAs, InP), czy metodą sublimacji (SiC).

Materiały azotkowe hodowane są w dużej mierze na podłożach obcych, bo są one kilkadziesiąt razy tańsze od monokryształów GaN, a stosunkowo duża ilość dyslokacji niedopasowania ($2-3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$) nie powoduje zasadniczego obniżenia efektywności świecenia LED-ów. Związane jest to ze specjalnymi własnościami atomów indu w aktywnych warstwach InGaN: najprawdopodobniej wiążą one dziury (nośnik elektryczności) i dzięki temu rekombinacja promienista nie jest zaburzana przez obecność dyslokacji.

Podobnie ze względu na taniość i dostępność podłoży obcych, do produkcji tranzystorów typu HEMT (ang. *High Electron Mobility Transistors*) używane są jako podłoża krysztaly SiC lub Si. Tranzystory te, dzięki dużej przerwie energetycznej GaNu i AlGaNu oraz wysokim prądom nasycenia będą w niedalekiej przyszłości stosowane wszędzie tam, gdzie potrzebne są wysokie moce i wysokie szybkości przełączania, głównie przy produkcji radarów.

Problemem LED-ów jest jednak zjawisko zwane „droop”, polegające na zmniejszeniu efektywności świecenia przy zwiększonym prądzie zasilania. Najprawdopodobniej jest ono związane z rozpraszaniem elektronów poprzez zjawisko Augera. Droop uniemożliwia konstrukcję LED-ów o dużej mocy na bazie pojedynczego małego przyrządu. Dlatego trwają prace nad zastąpieniem LED-ów do oświetlenia diodami laserowymi, dla których zjawiska droopu się nie obserwuje. Pierwsze drogowe światła samochodowe w oparciu o diody laserowe są już montowane w nowych luksusowych samochodach marek BMW i Audi.

W obu przypadkach (LED-ów i diod laserowych) białe światło otrzymuje się poprzez fluorescencję fosforu pobudzanego emiterami niebieskimi (ok. 450 nm). Konstrukcja białych emiterów poprzez mieszanie światła niebieskiego, zielonego i czerwonego nie jest na razie stosowana komercyjnie ze względu na zbyt małą efektywność świecenia LED-ów i laserów zielonych (ok. 520 nm). Problem ten często nazywany jest „green gap”.

Następnym (po białym oświetleniu) rynkiem przyrządów azotkowych są odtwarzacze i nagrywarki Blu-ray, w których stosowane są fioletowe diody laserowe 405 nm. Rynek ten jednak będzie najprawdopodobniej ulegać zmniejszeniu ze względu na nowe nośniki informacji elektronicznej.

W zamian powstanie olbrzymi rynek dla laserów do projektorów laserowych o wielkościach mini (z telefonów komórkowych), midi (telewizory) i maxi (kinowe i billboardy). Projektory te opierające się na kreacji barw z trzech podstawowych kolorów RGB (*red, green, blue*) będą miały wspaniałą rozdzielczość barwną i przestrzenną, a także stworzą możliwość wyświetlania obrazów 3D bez użycia kłopotliwych okularów.

Oprócz tego azotkowe diody laserowe znajdują zastosowania w technologiach kwantowych (do chłodzenia i pobudzania atomów), w optycznej komunikacji podwodnej, do stymulacji reakcji chemicznych, w litografii, medycynie, i w wielu innych niszowych segmentach rynku.

Olbrzymim potencjalnym rynkiem są LED-y ultrafioletowe 270–290 nm do sterylizacji powietrza, wody i materiałów stałych, co jest szczególnie istotne w czasach pandemii. Obecnie jednak LED-y te mają jeszcze stosunkowo małe wydajności zamiany prądu elektrycznego na światło (poniżej 10%).

Mimo olbrzymiego sukcesu rynkowego białych LED-ów i laserów Blu-ray, a także olbrzymiego nakładu pracy B + R (ponad 20 tys. naukowców zajmujących się azotkami na całym świecie), półprzewodniki azotkowe w dalszym ciągu kryją wiele tajemnic, które opóźniają rozwój technologii komercyjnych.

Wśród najważniejszych problemów wytwarzania struktur epitaksjalnych AlGaInN, które są kluczowe dla funkcjonowania diod, laserów i tranzystorów opartych o ten materiał, można wymienić:

- 1) otrzymywanie bezdefektowych podłoży GaN;
- 2) niskie temperatury wzrostu, które skutkują dużą koncentracją defektów punktowych i morfologicznych;
- 3) duże niedopasowanie sieciowe między AlN-GaN (2,5%) i InN-GaN (10%);
- 4) segregację In w warstwach InGaIn;
- 5) dekompozycję warstw InGaIn przy zastosowaniu zbyt wysokich temperatur przy wzroście kolejnych warstw;
- 6) wpływ dezorientacji podłoża na własności warstw i struktur epitaksjalnych InGaIn i AlGaIn;
- 7) wpływ wodoru na wzrost i stabilność struktur azotkowych.

W kolejnych częściach niniejszego rozdziału przedstawimy przykłady badań na temat wysokorozdzielczej dyfrakcji i reflektometrii rentgenowskiej, jakie zostały przez nas wykonane na kryształach GaN oraz na strukturach epitaksjalnych AlGaInN na różnych podłożach.

9.2. Dyfrakcja rentgenowska – podstawy

Pojęcie dyfrakcji fali elektromagnetycznej oznacza zmianę kierunku poruszania się tej fali na krawędzi przeszkody. W przypadku dyfrakcji rentgenowskiej mamy na myśli przede wszystkim zmianę kierunku rozchodzenia się fali rentgenowskiej na skutek oddziaływania z kryształem, czyli układem, w którym pewne fragmenty (zwane komórkami elementarnymi) są ułożone periodycznie w przestrzeni. Fala rentgenowska to fala elektromagnetyczna o długości od 0,01 do 10 nm. Gdy fala rentgenowska pada na kryształ, rozpraszana jest jednocześnie przez wszystkie jego elektrony, a periodyczność struktury kryształu powoduje, że fale odbite w ściśle określonych kierunkach interferują ze sobą konstruktywnie, zaś w pozostałych kierunkach destruktywnie. W kierunkach, dla których zachodzi interferencja konstruktywna, możemy zarejestrować falę ugiętą.

Mierząc intensywność fali po dyfrakcji w funkcji kąta fali padającej oraz ugiętej, można wyciągnąć wnioski na temat budowy kryształu, na którym zachodzi dyfrakcja. Jest to właśnie cel, któremu najczęściej służą badania z wykorzystaniem zjawiska dyfrakcji rentgenowskiej.

Wyciągnięcie ścisłych wniosków o budowie badanych kryształów wymaga zrozumienia, jak fala rentgenowska oddziałuje z kryształem, czyli stworzenie teorii dyfrakcji. Dla dowolnego kryształu nie potrafimy wyliczyć z absolutną dokładnością intensywności fali odbitej i jesteśmy zmuszeni używać różnych przybliżeń. Istnieją zasadniczo dwa rodzaje teorii dyfrakcji będące wynikiem różnych przybliżeń: teoria kinematyczna i teoria dynamiczna.

W **teorii kinematycznej** zakładamy, że fala jest rozpraszana przez poszczególne elektrony tylko raz, a potem fale rozproszone interferują ze sobą. Nie bierzemy pod uwagę tego, że fala rozproszona przez elektron wewnątrz kryształu może być rozproszona jeszcze raz przez inny elektron. Pojedynczy elektron rozprasza tylko bardzo niewielką część energii padającej na niego fali, więc fala rozproszona ma bardzo małą intensywność. Dlatego jej powtórne rozproszenie na innym elektronie można zaniedbać. Jest to jednak usprawiedliwione tylko wtedy, gdy kryształ jest stosunkowo mały. Maksymalna wielkość kryształu, dla której jest uprawnione stosowanie teorii kinematycznej, zależy od tego, jak dużą część energii fali padającej rozprasza każda komórka elementarna dla danego kąta rozpraszania. Najczęściej maksymalna wielkość kryształu zmienia się od kilkuset nanometrów do kilkunastu mikrometrów. W przypadku większych kryształów fale rozproszone w niektórych kierunkach mogą mieć intensywność na tyle dużą, że nie można zaniedbać ich ponownych rozproszeń.

W **teorii dynamicznej** przyjmujemy, że fala raz rozproszona przez jakiś elektron wewnątrz kryształu jest rozpraszana ponownie przez inny, i jeszcze raz, i tak dalej. Uwzględniamy jednocześnie wszystkie rozproszenia, które razem tworzą jedno pole falowe. Teoria dynamiczna jest znacznie bardziej skomplikowana od kinematycznej i potrafimy ją stosować tylko w niektórych przypadkach, używając różnych przybliżeń.

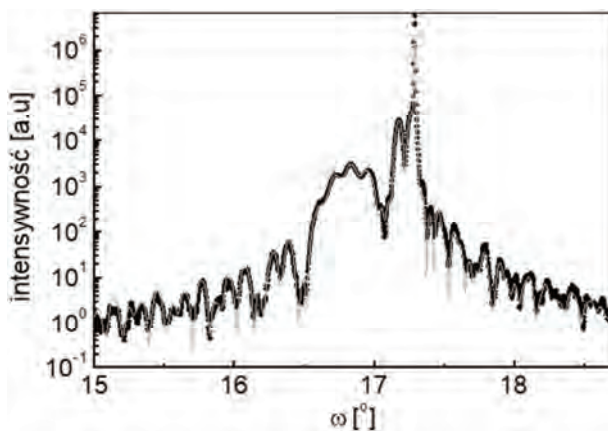
W wyniku rozpraszania fali elektromagnetycznej na pojedynczym elektronie powstaje zarówno fala o tej samej częstotliwości co fala padająca (rozpraszanie elastyczne), jak i fala o mniejszej częstotliwości (rozpraszanie nieelastyczne). Rozpraszanie elastyczne jest wystarczająco dokładnie opisywane w ramach fizyki klasycznej jako zjawisko Thomsona, polegające na wprawianiu elektronu w ruch drgający przez pole elektryczne fali padającej. Drgający elektron wytwarza wtórne promieniowanie o tej samej częstotliwości². Rozpraszanie nieelastyczne jest opisywane przez zjawisko Comptona. W doświadczeniach z dyfrakcją rentgenowską najczęściej interesuje nas tylko rozpraszanie elastyczne, czyli zachowujące częstotliwość fali.

Ze względu na fakt, że na temat teorii kinematycznej jest wiele prac, w Dodatku do niniejszego rozdziału przedstawiamy bardziej zaawansowaną teorię dynamiczną.

9.2.1. Rozwój teorii dynamicznej

Z powodu swojej złożoności teoria dynamiczna ma zastosowanie do ograniczonej liczby przypadków. Często spotykaną eksperymentalnie sytuacją jest konieczność policzenia intensywności fali rentgenowskiej po dyfrakcji na próbce krystalicznej składającej się z płaskiego krystalicznego podłoża o grubości rzę-

du kilkuset mikronów, na którym nałożone są metodą epitaksji cienkie warstwy krystaliczne o składzie chemicznym najczęściej trochę różniącym się od składu podłoża. Różnica składu chemicznego powoduje różnicę parametrów sieci między warstwami. W ramach teorii dynamicznej jest możliwe policzenie intensywności dyfrakcji na takiej próbce. Jest to sytuacja, gdy w kierunku poziomym warstwy są jednorodne, zmiana następuje tylko w kierunku prostopadłym do powierzchni. Rysunek 9.1 przedstawia skan dyfrakcyjny tego typu próbki oraz dopasowaną do skanu symulację numeryczną. Próbka składała się z podłoża GaN (azotku galu), na który nałożono metodą epitaksji 3 warstwy $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ o zawartościach indu x kolejno: 0,029, 0,175 i 0,028 oraz o grubościach: 40 nm, 15,3 nm i 28,9 nm. Pomiar został wykonany w pobliżu refleksu 0 0 2 azotku galu dla długości fali 1,54056 Å.



Rys. 9.1. Skan dyfrakcyjny (czarne punkty) oraz dopasowana do niego symulacja numeryczna (szara linia) próbki składającej się z podłoża GaN oraz trzech warstw InGaN. Na osi poziomej jest kąt wiązki padającej, na osi pionowej – intensywność wiązki ugiętej

Teorię dynamiczną dla kryształów, dla których niejednorodność występuje we wszystkich trzech kierunkach przestrzennych, opracowali niezależnie od siebie Takagi i Taupin w latach 60. XX wieku. Teoria ta dla większości rodzajów deformacji wymaga numerycznego rozwiązywania równań zawierających dwie współrzędne przestrzenne. Również w latach 60. tego stulecia Japończyk Norio Kato stworzył teorię dyfrakcji dla fali padającej sferycznej. W latach 80. Kato stworzył statystyczną teorię dyfrakcji w celu badania kryształów z defektami, później rozwijaną przez niego samego i innych badaczy.

Obecnie teoria dynamiczna obejmuje m.in. takie tematy, jak: dyfrakcja trzech fal (ang. *three-beam diffraction*) pozwalająca na pomiar czynnika struk-

tury cienkich warstw; teoria dynamiczna dla wielu wiązek (ang. *many-beam diffraction*), jako sposób rozwiązania problemu fazowego; rentgenowskie fale stojące i towarzyszące im efekty wtórne (fotoelektrony, fluorescencja).

Literatura polecana do przeczytania

- Z. Opal, *Algebra wyższa*, wydanie VIII, PWN, Warszawa 1975.
A. Authier, *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*, Oxford Univ. Press, Oxford 2001.
U. Pietsch, V. Holý, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering, Second Edition*, Springer, New York 2004.
Z.G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals*, Springer, Berlin 1978.

9.3. Reflektometria – podstawy

Reflektometria rentgenowska jest techniką pomiarową wykorzystywaną do pomiaru parametrów cienkich warstw osadzonych na grubym podłożu. Jest ona często uzupełnieniem pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. W technice tej nie jest konieczne, aby badane warstwy miały strukturę krystaliczną – mogą być też amorficzne. Istotnymi parametrami, mającymi wpływ na kształt wynikowej krzywej, są współczynniki załamania warstw oraz ich chropowatość.

W pomiarze reflektometrii wiązka pada na powierzchnię próbki pod bardzo małym kątem, najczęściej w przedziale od ok. 0,3 do kilku stopni. Ponieważ dla promieni rentgenowskich współczynnik załamania materiałów jest trochę mniejszy od 1, dla kątów padania mniejszych od kąta krytycznego (o wartości przeważnie mniejszej od 1°) następuje całkowite *zewnętrzne* odbicie – cała energia fali ulega odbiciu od powierzchni. Wewnątrz próbki pole fali zanika eksponentalnie, fala tam nie propaguje. Dla kątów większych od kąta krytycznego fala wnika do ośrodka, ale na niezbyt dużą głębokość.

Ze względu na małe kąty padania i rozpraszania wiązki w pomiarze reflektometrycznym jesteśmy przeważnie daleko od warunku Bragga dla wszystkich rodzin płaszczyzn atomowych. Dlatego nawet jeśli dana warstwa ma strukturę krystaliczną, zjawisko dyfrakcji nie odgrywa znaczącej roli w zachodzącym procesie.

Są możliwe różne podejścia do liczenia intensywności odbitej fali. Teoria kinematyczna reflektometrii zakłada, że fala odbija się tylko raz od każdej międzypowierzchni. My pokażemy sposób liczenia według teorii dynamicznej, w której uwzględnia się to, że fala odbita od jednej międzypowierzchni może się odbić powtórnie od innej, itd. Uwzględnia się wszystkie kolejne odbicia fali na międzypowierzchniach próbki.

W rozdziale tym przyjmujemy definicję fali płaskiej jako $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$, gdzie pominięto zależność od czasu. W wykładniku znajduje się znak *minus*, co wpływa na odpowiedni znak w niektórych dalszych wzorach.

9.3.1. Współczynnik załamania materiałów dla promieni rentgenowskich

Współczynniki załamania dla promieni rentgenowskich są niewiele mniejsze od 1. Dlatego opisuje się je zwykle w następujący sposób:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (9.1)$$

Czynnik δ jest odpowiedzialny za kąt załamania fali, a czynnik β za absorpcję fali w ośrodku. Czynniki te są małe, rzędu 10^{-4} – 10^{-8} . Aby znaleźć ich wartość, podajmy związek między współczynnikiem załamania a podatnością elektryczną χ :

$$\chi = n^2 - 1 \cong -2\delta - 2i\beta \quad (9.2)$$

Podatność elektryczną $\chi(\lambda)$ można przedstawić jako:

$$\chi(\lambda) = -\frac{r_{el}\lambda^2}{\pi V_{el}} \sum_{m=1}^M f_m(\lambda) \quad (9.3)$$

gdzie $r_{el} = 2,818 \cdot 10^{-15}$ m jest klasycznym promieniem elektronu, λ – długością fali w próżni, V_{el} – objętością komórki elementarnej materiału, $f_m(\lambda)$ – atomowym czynnikiem rozpraszania dla atomu m w komórce elementarnej, liczonym dla kąta rozpraszania równego 0. Sumowanie odbywa się po wszystkich atomach w komórce elementarnej. Dla zerowego kąta rozpraszania $f_m(\lambda)$ wyraża się przez:

$$f_m(\lambda) = Z_m + f_{m1}(\lambda) + if_{m2}(\lambda) \quad (9.4)$$

gdzie Z_m jest liczbą atomową atomu m , a $f_{m1}(\lambda)$ i $f_{m2}(\lambda)$ – poprawkami związanymi z absorpcją fali spowodowaną przejściami między stanami w atomie. Poprawki te należy odczytać z tablic krystalograficznych.

Dla materiałów amorficznych nie istnieje pojęcie komórki elementarnej, dlatego należy użyć innego wzoru. W tym przypadku sumę po wszystkich atomach w komórce elementarnej we wzorze (9.3) należy zastąpić sumą po wszystkich atomach, które *średnio* znajdują się w tej samej objętości w materiale amorficznym. Oznaczmy przez D całkowitą liczbę wszystkich atomów materiału amorficznego, jakie średnio przypadają na objętość V_{el} . Przez x_i oznaczmy ułamek będący molowym udziałem atomów rodzaju i w materiale (na przykład dla SiO_2 $x_{\text{Si}} = 1/3$, $x_{\text{O}} = 2/3$). Wtedy $x_i \cdot D$ będzie średnią ilością atomów rodzaju i w objętości V_{el} . Sumę ze wzoru (9.3) możemy wtedy zapisać:

$$\sum_{m=1}^M f_m(\lambda) = \sum_i x_i D f_i(\lambda) = D \sum_i x_i f_i(\lambda) \quad (9.5)$$

gdzie $f_i(\lambda)$ jest atomowym czynnikiem rozpraszania atomów rodzaju i .

Gęstość dowolnego materiału można wyrazić wzorem:

$$\rho = \frac{\sum_m M_m / N_0}{V} \quad (9.6)$$

gdzie N_0 jest liczbą Avogadro, M_m liczbą masową atomu m , iloraz M_m/N_0 jest masą atomu m wyrażoną w gramach, a sumowanie zachodzi po masach wszystkich atomów znajdujących się w danej objętości V . Jeśli dla materiału amorficznego objętość ta będzie równa V_{el} , to sumowanie we wzorze (9.6) będzie się odbywać po masach wszystkich atomów, które *średnio* przypadają na tę objętość:

$$\rho = \frac{\sum_i x_i D(M_i/N_0)}{V_{el}} \quad (9.7)$$

czyli:

$$\frac{1}{V_{el}} = \frac{\rho N_0}{D \sum_i x_i M_i} \quad (9.8)$$

Podstawiając wzory (9.5) i (9.8) do wzoru (9.3), otrzymujemy:

$$\chi(\lambda) = -\frac{r_{el}\lambda^2}{\pi} \rho N_0 \frac{\sum_i x_i f_i(\lambda)}{\sum_i x_i M_i} \quad (9.9)$$

Biorąc pod uwagę zależność (9.2), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \delta(\lambda) &= \frac{Re[\chi(\lambda)]}{-2} = \frac{r_{el}\lambda^2}{2\pi} \rho N_0 \frac{\sum_i x_i [Z_i + f_{i1}(\lambda)]}{\sum_i x_i M_i} \\ \beta(\lambda) &= \frac{Im[\chi(\lambda)]}{-2} = \frac{r_{el}\lambda^2}{2\pi} \rho N_0 \frac{\sum_i x_i f_{i2}(\lambda)}{\sum_i x_i M_i} \end{aligned} \quad (9.10)$$

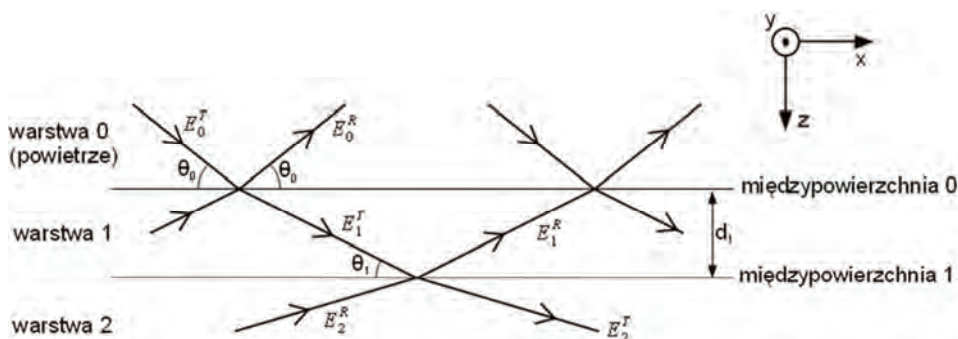
Wartość kąta krytycznego θ_c padania wiązki na powierzchnię, poniżej którego następuje całkowite zewnętrzne odbicie wynosi $\theta_c = \sqrt{2\delta}$.

9.3.2. Teoria dynamiczna reflektometrii dla warstw gładkich

Najpierw podamy sposób liczenia intensywności reflektometrii w sytuacji, gdy międzypowierzchnie występujące w próbce są gładkie, czyli pozbawione szorstkości. Fala odbija się w sposób zwierciadlany, czyli kąt odbicia jest równy kątowi padania (ang. *specular reflectometry*). Szorstkość warstw wprowadzimy dopiero w następnym kroku.

Zakładamy, że struktura składa się z płaskich warstw i podłoża (rys. 9.1). Liczba warstw wraz z podłożem wynosi N . Przestrzeni nad próbką przypisuje-

my indeks 0, pierwszej warstwie indeks 1 itd., podłożu indeks N . Granicy między przestrzenią nad próbką a pierwszą warstwą przypisujemy indeks 0. Międzypowierzchnia między ostatnią warstwą a podłożem ma indeks $N - 1$. Każda warstwa jest jednorodna. Zmiana współczynnika załamania w strukturze następuje tylko na granicy dwóch warstw, w kierunku prostopadłym do powierzchni. Grubość warstwy j oznaczamy jako d_j , zaś jej współczynnik załamania jako n_j . Zakładamy, że grubość podłoża jest nieskończona. Oś z jest skierowana w dół, od powierzchni w głąb próbki; oś x w prawo, a oś y w stronę obserwatora.



Rys. 9.1. Schemat oznaczeń oraz schemat przebiegu fali rentgenowskiej podczas pomiaru reflektometrii na strukturze złożonej z cienkich warstw

Fala płaska o wektorze falowym $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ pada na powierzchnię pod kątem θ_0 , część fali ulega odbiciu pod tym samym kątem, a część załamaniu (ugięciu). Po załamaniu jej kąt względem powierzchni wynosi θ_1 . To samo dzieje się na każdej kolejnej międzypowierzchni. Fale załamane, czyli biegnące w kierunku bliskim kierunkowi fali padającej, oznaczamy górnym indeksem T (od ang. *transmitted*), a fale odbite indeksem R (ang. *reflected*). Indeks dolny oznacza numer warstwy.

Fala elektromagnetyczna może zmienić kierunek tylko na granicy ośrodków o różnym współczynniku załamania. W jednorodnym ośrodku o stałym współczynniku załamania zmienia się jedynie amplituda fali na skutek absorpcji. Dlatego interesuje nas głównie to, co dzieje się na granicach między warstwami. Z klasycznej elektrodynamiki wynika, że na granicy dwóch ośrodków o różnych współczynnikach załamania obowiązują następujące warunki brzegowe: składowe wektorów \mathbf{E} i \mathbf{H} równoległe do granicy ośrodków muszą być ciągłe, lub składowe wektorów \mathbf{D} i \mathbf{B} prostopadłe do granicy ośrodków muszą być ciągłe. Spełnienie warunków brzegowych przez wektory \mathbf{E} i \mathbf{H} automatycznie pociąga za sobą spełnienie tych warunków przez wektory \mathbf{D} i \mathbf{B} .

W celu wyznaczenia warunków brzegowych będziemy potrzebowali jeszcze zdefiniować dwa rodzaje polaryzacji oraz zależność między wektorami \mathbf{H} i \mathbf{E} fali elektromagnetycznej. *Płaszczyzną odbicia* (płaszczyzną załamania) nazywamy płaszczyznę, w której leżą wektory falowe fali padającej, odbitej i załamanej. W przypadku reflektometrii jest ona prostopadła do powierzchni próbki. Istnieją dwa wyróżnione kierunki polaryzacji fali: dla *polaryzacji σ* wektor \mathbf{E} fali jest prostopadły do płaszczyzny odbicia, zaś dla *polaryzacji π* jest do niej równoległy.

Dla fali elektromagnetycznej propagującej w ośrodku materialnym wektor \mathbf{H} zależy od wektora \mathbf{E} w następujący sposób:

$$\mathbf{H} = \frac{c\epsilon_0}{k_0} \mathbf{k} \times \mathbf{E} \quad (9.11)$$

gdzie k_0 jest długością wektora falowego fali w próżni, c – prędkością światła w próżni, ϵ_0 – przenikalnością elektryczną próżni, \mathbf{k} – wektorem falowym fali w ośrodku. Wynika stąd, że wektor \mathbf{H} jest zawsze prostopadły do wektora falowego.

9.3.3. Warunki brzegowe dla polaryzacji σ

Warunek na składową równoległą wektora \mathbf{E}

Dla polaryzacji σ wektor \mathbf{E} jest równoległy do osi y układu współrzędnych i warunek brzegowy na międzypowierzchni j przyjmuje prostą postać:

$$E_j^T(z_j) + E_j^R(z_j) = E_{j+1}^T(z_j) + E_{j+1}^R(z_j) \quad (9.12)$$

gdzie z_j jest współrzędną z międzypowierzchni j . Wartości pola elektrycznego na granicy ośrodków chcemy wyrazić w funkcji wartości pola w połowie danej warstwy. Wprowadźmy oznaczenie:

$$a_j = \exp\left(-ik_{j,z}^T \frac{d_j}{2}\right) \quad (9.13)$$

gdzie $k_{j,z}^T$ jest składową z -ową wektora falowego fali załamanej w warstwie j , natomiast d_j grubością tej warstwy. Pole elektryczne na granicy ośrodków $E_j^T(z_j)$ zależy od pola w połowie tej warstwy w następujący sposób:

$$E_j^T(z_j) = a_j E_j^T\left(z_j - \frac{d_j}{2}\right) \quad (9.14)$$

Pole fali odbitej $E_j^R(z_j)$ na granicy ośrodków wyraża się przez pole w połowie warstwy jako:

$$E_j^R(z_j) = a_j^{-1} E_j^R \left(z_j - \frac{d_j}{2} \right) \quad (9.15)$$

gdyż fala odbita biegnie w przeciwnym kierunku do fali załamanej. Z kolei pole E w warstwie $j + 1$ na granicy j jest następującą funkcją pola w połowie warstwy $j + 1$:

$$E_{j+1}^T(z_j) = a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T \left(z_j + \frac{d_{j+1}}{2} \right) \quad (9.16)$$

$$E_{j+1}^R(z_j) = a_{j+1} E_{j+1}^R \left(z_j + \frac{d_{j+1}}{2} \right)$$

Nasz warunek brzegowy przybiera teraz postać:

$$a_j E_j^T + a_j^{-1} E_j^R = a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T + a_j E_{j+1}^R \quad (9.17)$$

gdzie wszystkie wartości pola elektrycznego E_j , E_{j+1} są wyrażone w połowie warstwy o numerze j lub $j + 1$.

Warunek na składową równoległą wektora \mathbf{H}

W celu wyprowadzenia warunku brzegowego na składową równoległą wektora \mathbf{H} należy skorzystać z zależności (9.11). Dla polaryzacji σ wektor \mathbf{H} leży w płaszczyźnie odbicia. Jego składowa równoległa do granicy ośrodków ma kierunek wzdłuż osi x . Dla fali załamanej w warstwie j na międzypowierzchni j wynosi:

$$H_{j,x}^T = \frac{c\varepsilon_0}{k_0} (\mathbf{k}_j \times \mathbf{E}_j^T) \sin(\theta_j) = \frac{c\varepsilon_0}{k_0} k_j E_j^T \sin(\theta_j) = \frac{c\varepsilon_0}{k_0} k_{j,z} E_j^T \quad (9.18)$$

gdzie $k_{j,z}$ jest składową z -ową wektora falowego k_j w warstwie j . Dla fali odbitej w warstwie j jej składowa x -owa ma znak przeciwny, niż dla fali załamanej. W podobny sposób liczymy składowe x -owe wektorów \mathbf{H} w warstwie $j + 1$ na międzypowierzchni j . Wszystkie składowe wyrażamy w funkcji ich wartości w połowie odpowiednich warstw i otrzymujemy:

$$(a_j E_j^T - a_j^{-1} E_j^R) k_{j,z} = (a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T - a_j E_{j+1}^R) k_{j+1,z} \quad (9.19)$$

9.3.4. Warunki brzegowe dla polaryzacji π

Warunek na składową równoległą wektora E

W przypadku polaryzacji π wektor E leży w płaszczyźnie odbicia. Jego składowa pozioma jest równoległa do osi x i wynosi dla fali załamanej w warstwie j na międzypowierzchni j :

$$E_{j,x}^T = E_j^T \sin(\theta_j) = E_j^T \frac{k_{j,z}}{k_j} \quad (9.20)$$

gdzie $\sin(\theta_j)$ wyraziliśmy jako iloraz składowej z -owej wektora falowego podzielonej przez długość tego wektora. Wyrażając wartości pola na międzypowierzchni w funkcji ich wartości w połowie warstw, otrzymujemy:

$$(a_j E_j^T - a_j^{-1} E_j^R) \frac{k_{j,z}}{k_j} = (a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T - a_j E_{j+1}^R) \frac{k_{j+1,z}}{k_{j+1}} \quad (9.21)$$

Warunek na składową równoległą wektora H

Dla polaryzacji π wektor H jest prostopadły do płaszczyzny odbicia i równoległy do powierzchni. Korzystając z zależności 1 oraz wyrażając wartości pola na międzypowierzchni j , w funkcji ich wartości w połowie sąsiednich warstw otrzymujemy:

$$(a_j E_j^T + a_j^{-1} E_j^R) k_j = (a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T + a_j E_{j+1}^R) k_{j+1} \quad (9.22)$$

Podsumowując:

dla polaryzacji σ otrzymaliśmy warunki brzegowe:

$$\begin{aligned} a_j E_j^T + a_j^{-1} E_j^R &= a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T + a_j E_{j+1}^R \\ (a_j E_j^T - a_j^{-1} E_j^R) k_{j,z} &= (a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T - a_j E_{j+1}^R) k_{j+1,z} \end{aligned}$$

a dla polaryzacji π otrzymaliśmy:

$$\begin{aligned} (a_j E_j^T - a_j^{-1} E_j^R) \frac{k_{j,z}}{k_j} &= (a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T - a_j E_{j+1}^R) \frac{k_{j+1,z}}{k_{j+1}} \\ (a_j E_j^T + a_j^{-1} E_j^R) k_j &= (a_{j+1}^{-1} E_{j+1}^T + a_j E_{j+1}^R) k_{j+1} \end{aligned}$$

Wprowadźmy oznaczenie:

$$R_j = a_j^2 \left(\frac{E_j^R}{E_j^T} \right) \quad (9.23)$$

Dla polaryzacji σ dzielimy różnicę warunków brzegowych przez ich sumę i po przekształceniach otrzymujemy wzór rekurencyjny:

$$R_j = a_j^4 \left(\frac{R_{j+1} + F_j}{R_{j+1}F_j + 1} \right) \quad (9.24)$$

$$F_j = \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{k_{j,z} + k_{j+1,z}}$$

gdzie $k_{j,z} = k_0 n_j \sin(\theta_j) = k_0 \sqrt{n_j^2 - \cos^2(\theta_0)} \cong k_0 \sqrt{\sin^2(\theta_0) - 2\delta_j - 2i\beta_j}$. Wykorzystaliśmy tu prawo Snelliusa $\cos(\theta_0)/\cos(\theta_j) = n_j$. Należy pamiętać, że we wzorach tych kąty θ są mierzone od powierzchni próbki, a nie od normalnej do powierzchni, jak to jest zazwyczaj przyjmowane w optyce. Ponieważ n_j jest liczbą zespoloną, $\cos(\theta_j)$ oraz θ_j są również zespolone.

F_j jest współczynnikiem odbicia Fresnela. Dla polaryzacji π wyrażenie na F_j jest nieco inne:

$$F_j^\pi = \frac{w_j k_{j,z} - w_j^{-1} k_{j+1,z}}{w_j k_{j,z} + w_j^{-1} k_{j+1,z}} \quad (9.25)$$

gdzie $w_j = k_{j+1}/k_j = n_{j+1}/n_j$. Ponieważ jednak współczynniki załamania warstw $j+1$ i j niewiele się różnią, możemy przyjąć, że $w_j \cong 1$ i wzór na F_j są jednako-
we dla obu polaryzacji.

W celu policzenia intensywności fali odbitej na zewnątrz próbki należy przyjąć, że dla podłoża $R_N = 0$ (brak fali odbitej, gdyż podłoże jest nieskończenie grube). Następnie należy policzyć po kolei wszystkie R_j aż do R_0 , przyjmując $a_0 = 1$. Intensywność fali odbitej nad powierzchnią wynosi:

$$I = |R_0|^2 I_0 \quad (9.26)$$

gdzie I_0 jest intensywnością fali padającej.

9.3.5. Uwzględnienie szorstkości międzypowierzchni

W przypadku, gdy powierzchnie są szorstkie, fala może się również częściowo odbić pod kątem innym niż kąt padania. My ograniczymy się do policzenia tylko intensywności tej części fali, która odbija się zwierciadlanie.

Niech kształt międzypowierzchni j będzie opisywany przez wysokość z punktów międzypowierzchni w funkcji ich poziomej współrzędnej \mathbf{r}_\parallel :

$$z_j(\mathbf{r}_\parallel) = \langle z_j \rangle + U_j(\mathbf{r}_\parallel) \quad (9.27)$$

gdzie $\langle z_j \rangle$ oznacza wysokość średnią, a U_j jest odchyleniem wysokości danego punktu od wartości średniej. Wtedy szorstkość międzypowierzchni σ_j jest liczona według wzoru:

$$\sigma_j = \langle U_j^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{s} \int U_j^2(r_{\parallel}) dr_{\parallel} \quad (9.28)$$

gdzie s jest wartością powierzchni, po której wykonujemy całkowanie. Jest to średnie odchylenie standardowe parametru z_j od jego wartości średniej $\langle z_j \rangle$ (ang. *root mean squared roughness*). Wpływ szorstkości międzypowierzchni na intensywność fali odbitej zwierciadlanie opisuje się przez pomnożenie współczynnika odbicia Fresnela F_j przez czynnik Q_j związany z szorstkością:

$$F_j = Q_j \frac{k_{j,z} - k_{j+1,z}}{k_{j,z} + k_{j+1,z}} \quad (9.29)$$

Używane są następujące czynniki Q_j :

$$Q_j = e^{-2\sigma_j^2 k_{j,z}^2} - \text{czynnik Debye-Wallera} \quad (9.30a)$$

$$Q_j = e^{-2\sigma_j^2 k_{j,z} k_{j+1,z}} - \text{czynnik Nevota-Crocego} \quad (9.30b)$$

Użycie czynnika Nevota-Crocego daje najlepszą dokładność wynikowej krzywej dla σ mniejszego od 10 nm.

Innym sposobem uwzględnienia szorstkości jest metoda *warstw przejściowych* polegająca na podzieleniu materiału w pobliżu międzypowierzchni j na cienkie i gładkie (pozbawione szorstkości) warstwy przejściowe, których współczynnik załamania zmienia się monotonicznie od współczynnika n_j warstwy j do współczynnika n_{j+1} warstwy $j + 1$. Sposób przejścia od wartości n_1 do n_2 może być różny. Najczęściej stosowane jest przejście z użyciem *funkcji błędu*:

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma_j} \right) \quad (9.31)$$

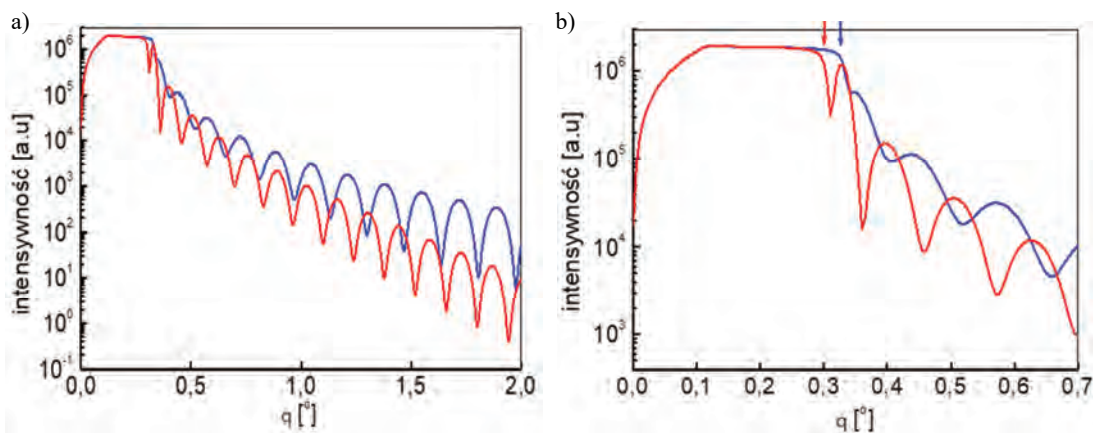
gdzie funkcja błędu (ang. *error function*) $\operatorname{erf}(x)$ jest równa:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (9.32)$$

Ten sposób przejścia zakłada, że rozkład wartości U_j odchylenia wysokości międzypowierzchni od wartości średniej jest gaussowski. Ważne jest, aby znaleźć minimalną liczbę warstw przejściowych, powyżej której liczona krzywa już

przestaje się zmieniać. Zbyt mała liczba warstw przejściowych będzie dawała błędny wynik, a zbyt duża spowoduje wzrost czasu obliczeń. Metoda warstw przejściowych jest najdokładniejsza z wymienionych.

Rysunek 9.2 pokazuje policzoną przykładową zależność intensywności reflektometrii w funkcji kąta padania dla struktury składającej się z podłoża GaN, warstwy AlN o grubości 1 nm i warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie x jest zawartością aluminium. Pokazano dwa przypadki różniące się grubością warstwy AlGa_xN, zawartością aluminium (czyli też gęstością) i szorstkością międzypowierzchni. Dla kąta padania poniżej kąta krytycznego występuje całkowite zewnętrzne odbicie. Oscylacje są wynikiem interferencji fal odbitych od poszczególnych granic między warstwami, dlatego ich okres jest wskaźnikiem grubości warstwy. Prędkość opadania krzywej ze wzrostem kąta jest funkcją szorstkości powierzchni i międzypowierzchni próbki.



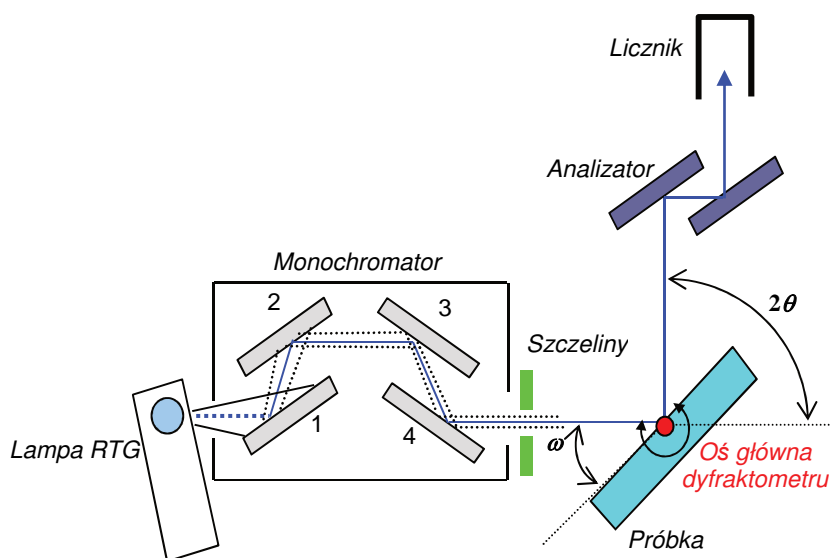
Rys. 9.2. Intensywność reflektometrii w funkcji kąta padania wiązki dla struktury składającej się z podłoża GaN, warstwy AlN o grubości 1 nm i warstwy $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Krzywa niebieska: grubość warstwy AlGa_xN wynosi 25 nm, zawartość aluminium 0,1 (gęstość 5,9 g/cm³) i szorstkość wszystkich międzypowierzchni 0,1 nm. Krzywa czerwona: grubość warstwy 30 nm, zawartość aluminium 0,6 (gęstość 4,4 g/cm³), szorstkość 0,6 nm. Długość fali 1,54 Å. Na wykresie b) pokazano początkową część krzywych z zaznaczeniem wartości kątów krytycznych

Często w symulacjach numerycznych krzywych reflektometrycznych uwzględnia się długość poziomej korelacji szorstkości, czyli parametru opisującego szybkość zmian wysokości międzypowierzchni w kierunku poziomym. Bierze się też pod uwagę rodzaj kształtu powierzchni – czy zmiany wysokości są gwałtowne, czy łagodne (współczynnik Hursta), a ponadto korelację między kształtem sąsiednich międzypowierzchni.

9.4. Dyfraktometr wysokorozdzielczy

9.4.1. Budowa dyfraktometru

Dyfraktometr wysokorozdzielczy (ang. *High Resolution Diffractometer*, HRD) składa się z części formującej wiązkę rentgenowską czyli monochromatora albo zwierciadła rentgenowskiego, uchwytu próbki oraz analizatora i licznika (rys. 9.3). Dyfraktometry mogą być ustawione w konfiguracji poziomej albo pionowej, tzn. płaszczyzna wyznaczona przez monochromator, uchwyt i licznik, nazywana płaszczyzną dyfraktometru, jest pozioma, a oś główna jest pionowa bądź odwrotnie. Wiązka padająca ma niezmienny kierunek, stały w czasie trwania eksperymentu. Oś obrotu próbki pokrywa się z osią obrotu ramienia licznika. Przedstawiona konfiguracja, określana jako $\theta/2\theta$, zapewnia najwyższą precyzję pomiaru. W przypadku dyfraktometru pracującego w konfiguracji poziomej niewygodą jest konieczność bez naprężeniowego mocowania próbek w pozycji pionowej.

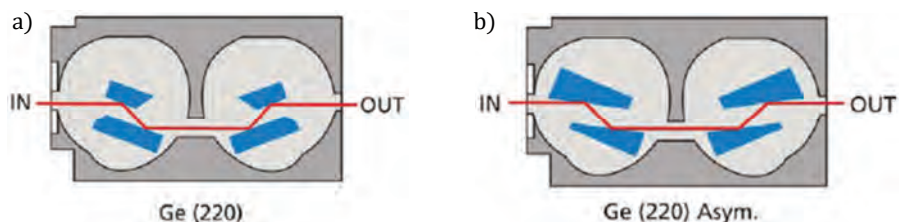


Rys. 9.3. Schemat dyfraktometru HRD w konfiguracji trójosiowej; rzut z góry

9.4.2. Część formująca wiązkę rentgenowską

Metody badania cienkich warstw epitaksjalnych, struktur warstwowych i obiektów niskowymiarowych, typu druty kwantowe czy kropki kwantowe, za pomocą dyfrakcyjnych pomiarów rentgenowskich wymagają, w większości przypad-

ków, stosowania monochromatycznej wiązki promieniowania. Upraszcza to bowiem modelowanie zjawisk rozpraszania fali w środowisku o różnym rozkładzie gęstości elektronowej, a także pomaga w ewentualnym uwzględnieniu w tych modelach oddziaływania wiązki z defektami sieci. Lampa rentgenowska z anodą miedzianą, emituje promieniowanie charakterystyczne w postaci kilku grup linii, z których najpowszechniej wykorzystuje się linię serii $K\alpha_1$. W wysokorozdzielczym dyfraktometrze Empyrean (Panalytical) wykorzystuje się monochromatory 4 krystaliczne zarówno symetryczne ($4xGe(220)$) jak i asymetryczne (Asym $4xGe(220)$) oraz monochromator hybrydowy. Monochromatory 4-krystaliczne, zwane monochromatorami Bartelsa, działają w oparciu o dwa bloki (rys. 9.3) wyciętych w kształcie litery U praktycznie perfekcyjnych kryształów Germanu, pierwszy blok kryształy 1 i 2, drugi blok – kryształy 3 oraz 4. Do monochromatyzacji wiązki wykorzystuje się dwie płaszczyzny Ge: (220) lub (440). W monochromatorach symetrycznych (rys. 9.4a) wykorzystuje się kryształy Ge z powierzchnią wzrostu (110) jest to wtedy powierzchnia symetryczna, a w monochromatorach asymetrycznych (rys. 9.4b) powierzchnia (110) jest ukośnie wycinana z kryształu. Zasadę działania monochromatora 4-kryształowego można wyjaśnić w oparciu o rysunku 9.3: pierwszy blok (kryształy 1 oraz 2) są ustawione pod właściwym kątem Bragga dla linii $Cu K\alpha_1$. Promieniowanie rentgenowskie zostaje ugięte dwa razy na powierzchniach kryształu 1 i 2 w kierunku bloku drugiego (kryształów 3 i 4). Kryształy 3 i 4 są ustawione pod



Rys. 9.4. a) Schemat monochromatora symetrycznego; b) schemat monochromatora asymetrycznego. Schematy pochodzą z Empyrean User Guide.pdf

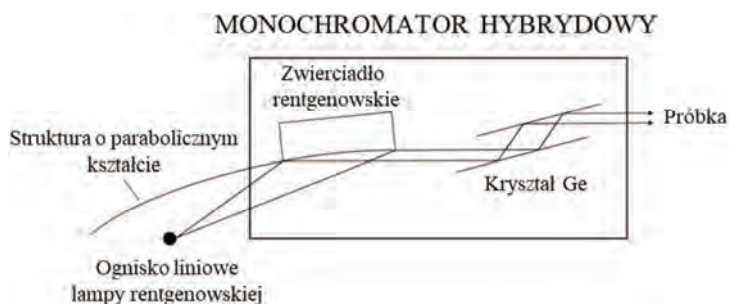
tym samym kątem Bragga właściwym dla linii $Cu K\alpha_1$ ale nie są równoległe do bloku 1. Wiązka promieniowania zostaje znowu ugięta dwukrotnie i równoległe do wiązki wchodzącej do monochromatora, opuszcza go monochromatyczna wiązka promieniowania, linia $K\alpha_1$. Monochromatory symetryczne ($4xGe(220)$) wykorzystuje się w większości rutynowych pomiarów półprzewodników. Rozpiętość długości fali wiązki wychodzącej z takiego monochromatora jest mniejsza niż naturalna szerokość linii $Cu K\alpha_1$, a intensywność prawie taka jak wiązki wchodzącej do monochromatora. Przekrój poprzeczny wiązki wychodzącej

z monochromatora formowany jest za pomocą pary standardowych szczelin: jedne – zmienne, poziome, o rozwarciu maksymalnym 3 mm i stałe pionowe 0,5 mm (rys. 9.5). Monochromatory asymetryczne oferują większą intensywność kosztem wyższej rozbieżności kątowej wiązki i większej rozpiętości długości fali.



Rys. 9.5. Zdjęcie monochromatora symetrycznego 4xGe(220) z e szczelinami formującymi wiązkę. Zdjęcie pochodzi z Empyrean User Guide.pdf

Monochromator hybrydowy jest w stanie przekonwertować rozbieżną wiązkę promieniowania rentgenowskiego z ogniska liniowego lampy do kwazirównoległej wiązki z pojedynczą linią $K\alpha_1$. Składa się on z parabolicznego kształtu stopniowanej struktury wielowarstwowej, czyli zwierciadła rentgenowskiego oraz dwóch kryształów Ge (rys. 9.6). Zwierciadło rentgenowskie ma za zadanie wstępna kolimację wiązki rentgenowskiej z rozbieżnej do kwazirównoległej, a następnie poprzez ugięcia na płaszczyznach Ge (220) odseparowana zostaje linia $K\alpha_1$.



Rys. 9.6. Schemat ugięcia wiązki w monochromatorze hybrydowym. Schemat pochodzi z Empyrean User Guide.pdf

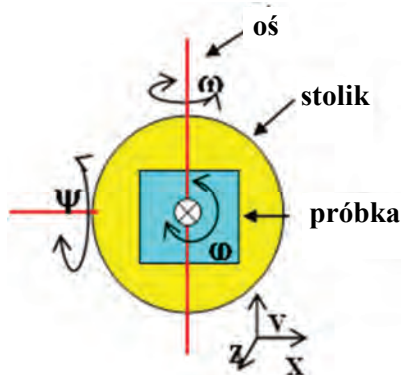
W porównaniu z wyżej opisanymi monochromatorami 4-krystalicznych (Bartelsa) monochromator hybrydowy dostarcza najbardziej intensywną wiązkę promieniowania $K\alpha_1$. Linia $K\alpha_2$ promieniowania charakterystycznego jest poniżej poziomu 0,1%. Główną zaletą używania tego rodzaju monochromatora jest kombinacja: wysokiej rozdzielczości z intensywnością, a to znacząco wpływa na czas przeprowadzanych pomiarów.

9.4.3. Uchwyt próbki – stolik

Zastosowany w dyfraktometrze Emyrean firmy Panalytical pracującym w konfiguracji pionowej uchwyt preparatu (stolik), pozwala mierzyć na badanej próbce dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w geometrii odbiciowej. Uchwyt pozwala zmieniać kąty (rys. 9.7) w zakresie:

- ψ od -3° do 93° z minimalnym krokiem $0,01^\circ$;
- od -180° do 180° z minimalnym krokiem $0,01^\circ$.

Ruchy translacyjne „x” i „y”, zmienne są w zakresie 54 mm, z najmniejszym krokiem równym 0,1 mm, i są sterowane komputerowo. Natomiast minimalny ruch „z”, służący do precyzyjnego umieszczania próbki w połowie rentgenowskiej wiązki padającej wynosi 1 μm .



Rys. 9.7. Schemat możliwych ruchów uchwyty próbki (stolika); zaznaczono osie i kąty obrotu (ψ , ϕ) oraz ruchy translacyjne (x, y, z)

9.4.4. Analizator

W dyfraktometrze Emyrean można używać dwu lub trzy-odbiciowego analizatora kanałowego z germanu (płaszczyzny odbijające 220), który umieszczany jest przed licznikiem w celu wykonania pomiarów w konfiguracji trójosiowej.

Spełnia on rolę bardzo wąskiej szczeliny, mając nad nią tę przewagę, że wiązka wpadająca (sygnał odbity od próbki) może mieć szerokość do 0,5 mm. Rozdzielczość kątowa użytego analizatora wynosi 12", dzięki czemu można uzyskać bardzo dużą dokładność pomiaru odległości międzypłaszczyznowych (dla monokryształu GaN $\Delta d/d_{006} \cong 3 \cdot 10^{-5}$, $\Delta d/d_{002} \cong 3 \cdot 10^{-4}$).

9.4.5. Liczniki

W dyfraktometrze Epyrean (Panalytical) pracującym w konfiguracji wysokorozdzielczej używane są dwa detektory: detektor proporcjonalny wypełniony Xe oraz detektor PIXcel^{3D}.

Licznik proporcjonalny wypełniony ksenonem jest liniowy w zakresie do 500 000 zliczeń/s, z poziomem szumu tła < 1 zliczenie/s. Można go używać zarówno w konfiguracji dwu-, jak i trójosiowej. W pozycji, gdy przed licznikiem nie ma analizatora (mod dwuosiowy), kąt, z którego zbierana jest fala ugięta przy zadanej pozycji detektora θ , wynosi $\theta \pm 1^\circ$.

PIXcel^{3D} jest ultraszybkim detektorem zbudowanym w oparciu o technologię MEDIPIX2, pozwalającą zliczać fotony z wysoką rozdzielczością przestrzenną i wysoką dynamiką. PIXcel^{3D} zawiera więcej niż 65 000 pixeli, każdy o wymiarach $55 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$. Każdy pixel z osobna ma swoje własne obwody zliczające, dające szybki odczyt z wysoką liniowością połączony dodatkowo z szerokim zakresem dynamiki. PIXcel^{3D} może być używany jako skaningowy albo statyczny detektor powierzchniowy (2D), jako skaningowy lub statyczny detektor liniowy (1D), a także może pracować w modzie punktowym (0D) lub jako szczelina zbierająca. Otwarte okno tego detektora ma rozmiar 14 mm w płaszczyźnie dyfrakcji i prostopadle do niej, aktywna długość to 14 mm w modzie trójosiowym. W modzie dwuosiowym aktywna długość wynosi $3,3^\circ - 2\theta$. Najmniejszy krok pomiarowy możliwy do ustawienia w programie sterującym pomiarem to $0,0016^\circ - 2\theta$ dla promienia goniometru 240 mm.

Konstrukcja ramienia licznika pozwala mierzyć kąty fali ugiętej do wielkości 160° z precyzją $0,0005^\circ$.

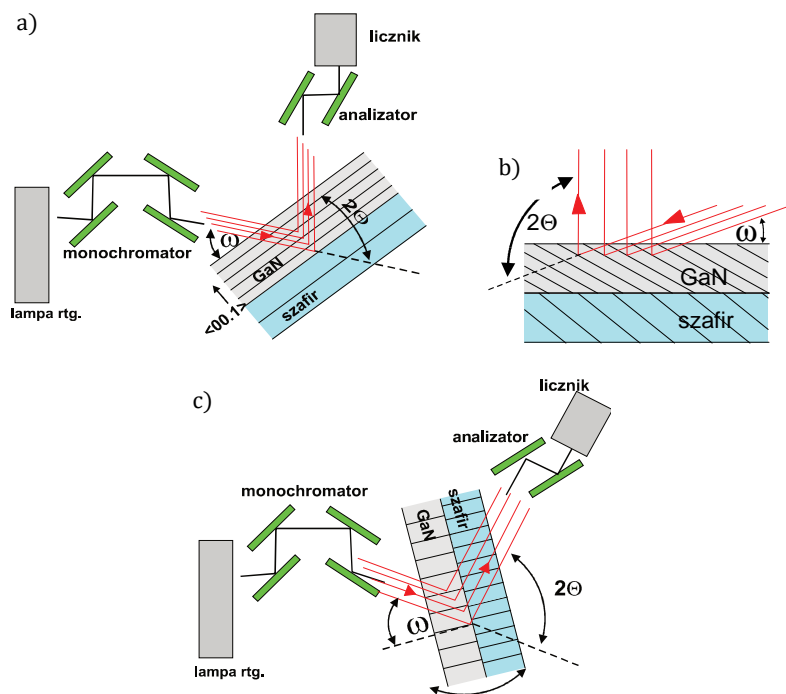
Ważnym elementem zbierania danych jest optymalizacja czasu pomiaru krzywych i map węzłów sieci odwrotnej. Przyjmuje się, że emisja fotonów promieniowania X podlega rozkładowi Poissona (literatura polecana do przeczytania - 1). Odchylenie standardowe σ zarejestrowanej liczby zliczeń jest więc równe, z bardzo dobrym przybliżeniem, pierwiastkowi z tej liczby, a 3σ jest dobrym parametrem określającym wiarygodność otrzymanego wyniku. Jeśli więc mamy wiązkę ugiętą o natężeniu 1000 zliczeń na sekundę, to pomiar przez 1 s daje wynik 1000 ± 95 zliczeń/s.

9.4.6. Mody pracy dyfraktometru

W dyfraktometrze wysokorozdzielczym możliwe są dwa tryby pracy, tzw. mod dwu- i trójosiowy.

1) Mod dwuosiowy

W modzie dwuosiowym dyfrakcja zachodzi zarówno na układzie kryształów formujących wiązkę rentgenowską jak i na badanej próbce (np. monochromator Bartelsa). Chociaż monochromator Bartelsa składa się z dwóch niezależnych kryształów, ze względu na ich sztywne wzajemne mocowanie uniemożliwiające inne obroty niż wokół osi prostopadłej do płaszczyzny dyfraktometru, przyjęło się określać, że układ formujący ma jedną oś swobody, równoległą do osi obrotu dyfraktometru. Druga oś związana jest z obrotem próbki. Krzywa dyfrakcyjna rejestrowana przez szeroko otwarty licznik, nazywana krzywą odbicia (ang. *Rocking Curve*, RC), jest zatem splotem z krzywą dyfrakcyjną monochromatora i krzywą opisującą własności uginania promieni rentgenowskich przez próbkę.



Rys. 9.8. Konfiguracja pomiarów w modzie trójosiowym. Geometria odbiciowa (Bragga): a) refleksy symetryczne: 00,2, 00,4, 00,6; b) refleksy asymetryczne: 11,4, 10,4, 10,5, 10,6, 20,4, 20,5; Geometria transmisyjna (Lauego): c) refleksy symetryczne: 11,0, 10,0, 20,0, 30,0

2) Mod trójosiowy

Drugi tryb pracy dyfraktometru wysokorozdzielczego jest związany z wprowadzeniem przed licznik, nieruchomego względem niego, kryształu analizatora (mamy więc dodatkową oś obrotu). W takiej konfiguracji układ monochromator, próbka, analizator nazywa się trójosiowym (ang. *triple axis*), a badana krzywa dyfrakcyjna jest splotem trzech składników opisujących właściwości uginania promieni X przez poszczególne części układu. Schematycznie, geometria pomiaru zarówno dla dyfrakcji odbiciowej (z zaznaczeniem różnic w położeniu płaszczyzn odbijających dla refleksu symetrycznego i asymetrycznego), jak i transmisyjnej, w modzie trójosiowym, została przedstawiona na rysunku 9.8. W podpisie zaznaczono możliwe refleksy dla próbek GaN.

Literatura polecana do przeczytania

D.K. Bowen, B.K. Tanner, *High Resolution, Diffractometer and Topography*, Taylor & Francis, London 1998.

9.5. Sposób pomiarów z wykorzystaniem dyfrakcji wysokorozdzielczej

9.5.1. Sposób zbierania krzywych dyfrakcyjnych i map węzłów sieci odwrotnej

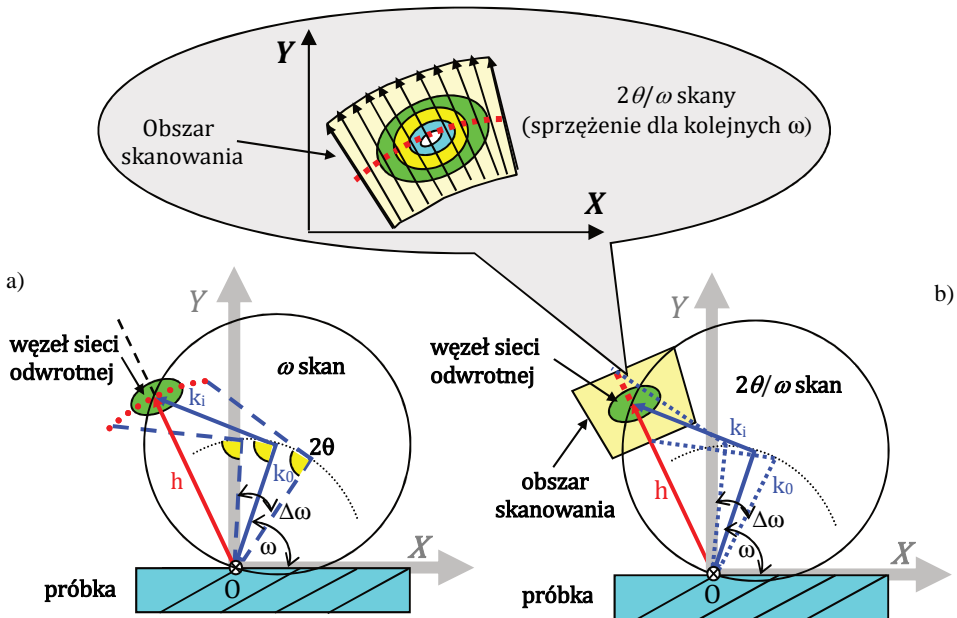
Przedstawione mody pomiarowe służą do uzyskania następujących danych eksperymentalnych:

Konfiguracja dwuosiowa HRD (krzywe odbić, ang. *rocking curve*, RC)

Krzywa odbić służy do ogólnego zobrazowania badanego układu warstwa – podłoże pod względem niedopasowania sieciowego i występowania różnych defektów.

Krzywą odbić $I(\omega)$ nazywamy krzywą dyfrakcyjną przedstawiającą zależność intensywności ugiętego przez próbkę promieniowania rentgenowskiego od kąta między powierzchnią próbki a falą padającą (ω -kąt padania – patrz rysunek 9.8). W układzie pomiarowym, w którym lampa rentgenowska jest nieruchoma, fala padająca na kryształ ma ściśle określony i w czasie niezmienny kierunek padania. Kiedy w czasie pomiaru próbka porusza się z określoną prędkością kątową, zbierający dane licznik pozostaje nieruchomy w pozycji kątowej równej, dla zadanego odbicia, podwojonemu kątowi Bragga θ_B . Kąt

między kierunkiem promieni padających a kierunkiem promieni ugiętych nazywamy kątem ugięcia. Kąt akceptacji określony przez szerokość okna licznika i jego odległość od osi dyfraktometru jest maksymalnie rozwarty – mówimy wówczas o otwartym oknie detektora. W szczególnych przypadkach (np. krzywa odbicia od wielowarstwowego układu z powtarzającą się sekwencją podwarstw tzw. układu z supersiecią, przypadek periodycznego układu studni kwantowych), w których krzywa dyfrakcyjna ma szereg maksimumów w obszarze zmienności $\Delta\omega$ takim, że kąt akceptacji licznika jest mniejszy niż $2\Delta\omega$, dopuszcza się, żeby detektor z otwartym oknem poruszał się z podwojoną prędkością kątową w trakcie zmiany kąta padania.



Rys. 9.9. Konstrukcja Ewalda ($r = |k| = 1/\lambda$, $k_0(k_i)$ – wektory falowe fali padającej(ugiętej)) z zaznaczonymi modami pomiarowymi w konfiguracji trójosiowej: a) ω – skan; b) $2\theta/\omega$ – skan. W oknie – sposób powstawania mapy węzła sieci odwrotnej dla refleksu asymetrycznego, osie Y (X) – prostopadłe (równoległe) do powierzchni próbki.

Konfiguracja trójosiowa HRD

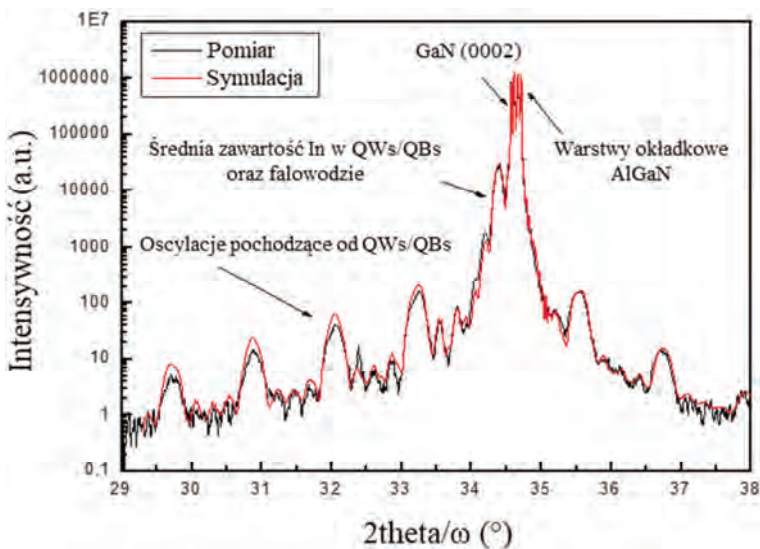
1) Krzywe dyfrakcyjne $I(\omega)$, ω – skan

Skanowanie węzła sieci odwrotnej (rys. 9.9) odbywa się w kierunku prostopadłym do wektora dyfrakcji h ($h = k_i - k_0$; gdzie k_i (k_0) wektor falowy fali ugiętej (padającej)). Próbka, obracając się wokół osi dyfraktometru, zmienia kąt

padania ω , licznik w tym czasie nieruchomy, w pozycji 2θ , właściwej dla danego odbicia. ω – skan przypomina krzywą odbić ale analizator przed licznikiem zwiększa rozdzielczość w czasie skanowania węzła. Mierzona intensywność pochodzi od obszarów mających takie same odległości międzypłaszczyznowe, przeszukiwane są wszystkie możliwe kąty nachylenia ziaren (bloków, ugięć płaszczyzn).

2) Krzywe dyfrakcyjne typu $2\theta/\omega$

W modzie trójosiowym dyfraktometru, podstawowym pomiarem jest pomiar krzywej dyfrakcyjnej w funkcji zmieniającego się kąta ugięcia (2θ) przy jednoczesnej zmianie kąta padania – ω ($2\theta/\omega$ – skan). Skanowanie węzła dokonuje się w kierunku równoległym do wektora dyfrakcji h (rys. 9.9b). Ruch próbki i detektora jest sprzężony (dla konkretnych początkowych położeń ω_0 oraz θ_0), prędkość kątowa detektora jest dwa razy większa niż prędkość obrotu próbki. Mierzona intensywność pochodzi od obszarów mających taki sam kąt nachylenia względem powierzchni, przeszukiwane są wszystkie możliwe odległości międzypłaszczyznowe. $2\theta/\omega$ – skan służy do wyznaczania odległości międzypłaszczyznowych, a co za tym idzie, parametrów sieciowych w badanych układach. Widoczne na skanach $2\theta/\omega$ oscylacje Pendelloesung umożliwiają obliczenie grubości badanych warstw epitaksjalnych w nawet tak skomplikowanych



Rys. 9.10. Porównanie pomiaru i symulacji struktury laserowej (LD) wykonanej przy pomocy programu Epitaxy. Na podstawie symulacji udało się wyznaczyć grubości i składy poszczególnych warstw analizowanej struktury

układach jak diody elektroluminescencyjne (ang. *Light Emitting Diode*, LED) czy w strukturach laserowych (ang. *Laser Diode*, LD). Grubości i składy analizowanych warstw można wyznaczać na podstawie symulacji uzgadnianych z pomiarem i wykonywanych w programie, np. *Epitaxy/Panalytical* (rys. 9.10).

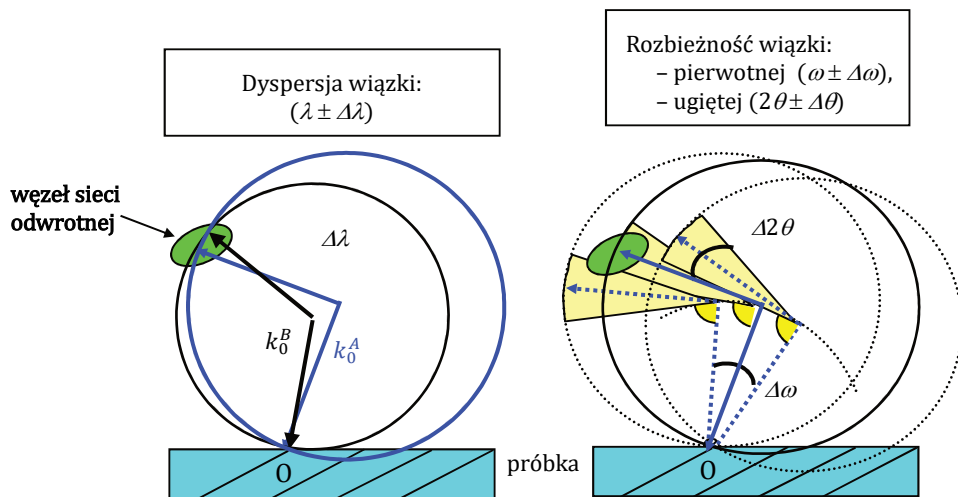
3) Krzywe dyfrakcyjne $I(2\theta)$ – (2θ – skan)

Skanowanie węzła jest przeprowadzane wzdłuż sfery Ewalda, prostopadle do wektora fali ugiętej k_i . Porusza się detektor, próbka nieruchoma w pozycji spełniającej warunek Bragga. 2θ – skan jest wykorzystywany do znalezienia kąta ugięcia θ_0 (patrz punkt 2), potrzebnego do sprzężenia skanu $2\theta/\omega$). Rysunek 9.11 ilustruje metody zbierania krzywych dyfrakcyjnych charakteryzujących węzły sieci odwrotnej. Przedstawia on konstrukcję Ewalda w przestrzeni sieci odwrotnej badanego kryształu. Symbolicznie zaznaczona powierzchnia próbki, przechodzi przez początek sieci odwrotnej O. Sfera Ewalda ma promień $r = |k| = 1/\lambda$, gdzie $k_0(k_i)$ to wektory falowe fali padającej (ugiętej). Zakłada się taką orientację próbki, że normalna do płaszczyzny odbijającej (hkl) leży na płaszczyźnie dyfrakcji. Oś dyfraktometru, dla kąta obrotu próbki ω i kąta licznika 2θ , jest prostopadła do powierzchni rysunku. Dyfrakcja zachodzi tylko wówczas, jeśli sfera Ewalda przecina węzeł sieci odwrotnej; dla przypadku idealnego kryształu, wektor dyfrakcji h pokrywa się wówczas z wektorem sieci odwrotnej danego węzła.

Widać, że wysokorozdzielczy dyfraktometr w konfiguracji trójosiowej, poprzez niezwykle równoległą w płaszczyźnie dyfrakcji i prawie monochromatyczną wiązkę padającą, oraz zastosowanie analizatora pozwalającego precyzyjnie określić kąt ugięcia wiązki odbitej, nadaje się w sposób idealny do analizowania szczegółów węzłów sieci odwrotnej realnych kryształów. Na rysunku 9.11 przedstawiono ideę rozdzielczości dyfraktometru w oparciu o konstrukcję Ewalda z rozdzieleniem efektów dyspersyjnych ($\Delta\lambda$) i rozbieżności wiązki padającej ($\omega \pm \Delta\omega$) oraz odbitej ($2\theta \pm \Delta\theta$).

4) Mapa węzłów sieci odwrotnej (ang. *Reciprocal Space Mapping*, RSM)

Mapowanie jest sposobem przedstawienia pomiarów krzywych dyfrakcyjnych danego refleksu dokonanych w modzie trójosiowym, z wykorzystaniem analizatora (rys. 9.11). Każdy z rodzajów skanów w tym modzie może być użyty do zbierania informacji o węzle. Standardowo używa się skanów $2\theta/\omega$ sprzęganych dla kolejnych ω_i (ω_i – tak dobrane, żeby ω – skan przechodził przez maksimum węzła – patrz okno na rysunku 9.11). RSM służy do rozróżnienia wpływu efektów rozrzutu parametrów sieciowych od efektów związanych z mozaiką czy wygięciem makroskopowym w mierzonych krzywych dyfrakcyjnych.



Rys. 9.11. Idea rozdzielczości dyfraktometru w oparciu o konstrukcję Ewalda z rozdzielaniem efektów dyspersyjnych ($\Delta\lambda$) i rozbieżności wiązki padającej ($\omega \pm \Delta\omega$) oraz odbitej ($2\theta \pm \Delta\theta$)

Współrzędne węzłów sieci odwrotnej na osi X i Y zarejestrowanych map, wlicza się w oparciu o współrzędne kątowe ω (kąt padania, określa pozycję kątową próbki) i θ (pozycja kątowa detektora, określa połowę kąta ugięcia dla danego refleksu) według wzoru:

$$X = \sin(\theta - \omega) \sin(\theta) \quad (9.33)$$

$$Y = \cos(\theta - \omega) \sin(\theta)$$

9.5.2. Sposób pomiaru promienia krzywizny próbki (R) oraz geometrii cięcia powierzchni podłoża, czy asymetrii płaszczyzn wzrostu warstwy względem jej powierzchni

Używając prostych technik obrotów wokół normalnej do uchwytu i ruchów translacyjnych próbką, przy jednoczesnej rejestracji krzywych odbić w modzie dwuosowym, dokonuje się pomiarów promienia krzywizny układu podłoża-warstwa oraz kątów asymetrii cięcia podłoża czy wzrostu warstwy.

1) Pomiar promienia krzywizny próbki (R)

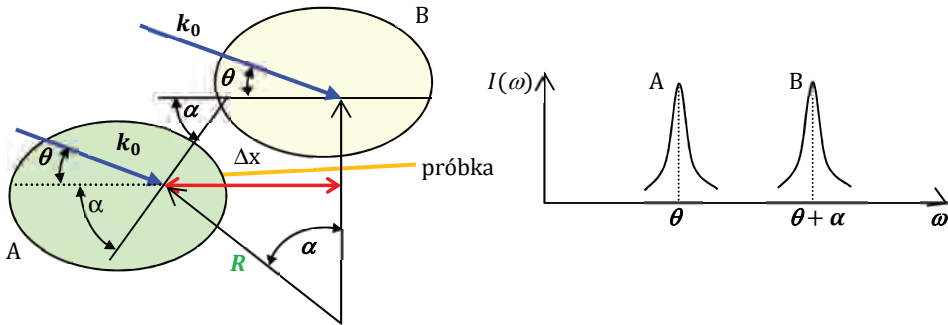
W celu wyznaczenia promienia krzywizny płaszczyzn symetrycznych do powierzchni próbki stosuje się dwie metody. W pierwszej, zilustrowanej na rysunku 9.12, rejestruje się RC w kilku oddalonych od siebie (o znaną odległość Δx)

punktach próbki (próbka jest przesuwana równoległe do powierzchni uchwytu). Znajomość pozycji kąta padania (ω), dla którego RC osiąga maksimum pozwala wyznaczyć różnicę $\Delta\omega$ dla dwóch oddalonych od siebie o odcinek Δx punktów, a stąd, z prostej geometrii wyznaczyć promień R (9.34):

$$R = \frac{\Delta x}{\sin(\Delta\omega)} \quad (9.34)$$

W drugiej metodzie badana jest zależność szerokości połówkowej (β) refleksu symetrycznego (kąt Bragga – θ) od szerokości wiązki padającej (w) (praca J.E. Ayersa w „Polecane do przeczytania”):

$$\beta^2 = \text{const} + \left(\frac{w}{R \sin \theta} \right)^2 \quad (9.35)$$

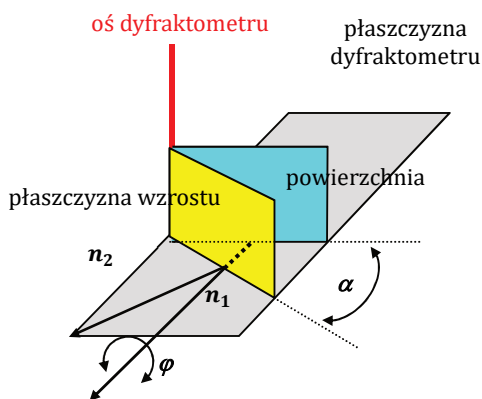


Rys. 9.12. Schemat pomiaru krzywizny próbki, w oknie – RC w punktach A oraz B, oddalonych o Δx ; θ – kąt Bragga dla płaszczyzn równoległych do powierzchni α – różnica w położeniu kątowych ω dla maksimum RC; $\alpha = \Delta\omega$ (ze wzoru)

- 2) Wyznaczanie geometrii cięcia powierzchni próbki (kąta asymetrii α) względem kierunku wzrostu warstwy (lub podłoża), u nas $\langle 00.1 \rangle$

W celu dokładnego określenia kąta asymetrii α równego kątowi pomiędzy normalną do płaszczyzny wzrostu (warstwy bądź podłoża; dla refleksów symetrycznych jest ona płaszczyzną uginającą promieniowanie X) a normalną do powierzchni próbki, należy znać możliwie jak najdokładniej zero kąta padania ω fali rentgenowskiej i umieć ustawić równoległe powierzchnię próbki względem wiązki pierwotnej. Następnym krokiem jest pomiar krzywej odbić odpowiedniego refleksu symetrycznego, dla podłoża i warstwy, w funkcji kąta obrotu φ wokół normalnej do powierzchni próbki, przy czym dla każdego φ jest powtarzana procedura ustalania równoległości wiązki i nowego zera dla ω . W końcowym efekcie otrzymuje się zbiór odchyłek wartości kątów padania, odpowiada-

jących maksimum RC od kąta Bragga ($\Delta\omega = \omega_{max} - \theta_B$) dla badanego refleksu w funkcji kątów obrotu φ . Wykresy funkcji $\Delta\omega(\varphi \in (0; 360^\circ))$ dla warstwy i podłoża mają formę sinusoidy. Amplituda otrzymanej funkcji jest wielkością kąta asymetrii, natomiast kąt φ dla maksymalnych odchyleń informuje o tym, że dla danego kierunku, normalna do płaszczyzn wzrostu leży w płaszczyźnie dyfraktometru, innymi słowy, linia przecięcia płaszczyzny odbijającej z płaszczyzną powierzchni jest równoległa do osi dyfraktometru (rys. 9.13).



Rys. 9.13. Zależności kątowe między powierzchnią próbki i płaszczyzną wzrostu (odbijającą) warstwy lub podłoża; α – kąt asymetrii cięcia (dla podłoża), wzrostu (dla warstwy); n_1 (n_2) normalna do powierzchni (płaszczyzny wzrostu), φ – kąt obrotu wokół n_1

9.5.3. Zalecane konfiguracje w pomiarach dyfrakcji wysokorozdzielczej

Tabela 9.1. Zalecane konfiguracje w pomiarach dyfrakcji wysokorozdzielczej. Na podstawie: <https://web.stanford.edu/group/glam/xlab/Technique/HResolution.htm>

Rodzaj pomiaru	Zalecana optyka wiązki wchodzącej	Zalecana optyka wiązki ugiętej	Uwagi
Krzywa odbić (RC)/ ω skan	Monochromator hybrydowy	Mod dwu- lub trójosiowy	Ognisko liniowe, największa intensywność
	4xGe(220)		Ognisko punktowe, większa rozdzielczość, niższa intensywność
	4xGe(440)		Ognisko punktowe, największa rozdzielczość, najniższa intensywność
Mapa sieci odwrotnej (RSM)	Monochromator hybrydowy	Mod dwu- lub trójosiowy	Ognisko liniowe, największa intensywność
	4xGe(220)		Ognisko punktowe, większa rozdzielczość, niższa intensywność

cd. tab. 9.1

Rodzaj pomiaru	Zalecana optyka wiązki wchodzącej	Zalecana optyka wiązki ugiętej	Uwagi
$2\theta/\omega$	Monochromator hybrydowy	Mod trójosiowy	Ognisko liniowe, największa intensywność
	4xGe(220)		Ognisko punktowe, większa rozdzielczość, niższa intensywność
Reflektometria	Monochromator hybrydowy	Mod trójosiowy	Ognisko liniowe, największa intensywność

Literatura polecana do przeczytania

J.E. Ayers, *The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction*, J. Cryst. Growth 135, 71 (1994).

9.6. Interpretacja wyników doświadczalnych

W tym rozdziale zostaną opisane sposoby otrzymywania informacji o strukturze krystalograficznej w oparciu o krzywe dyfrakcyjne.

9.6.1. Krzywa odbić (RC)

Parametrami określającymi własności krzywej odbić są: profil linii, całkowita intensywność – I , określona przez pole powierzchni pod krzywą odbić, intensywność w maksimum – I_{\max} dla określonego kąta maksymalnej intensywności ω_{\max} oraz szerokość połówkowa, określona jako obszar kątowy β wokół kąta ω_{\max} , w granicach którego $I(\omega)$ zmienia się o $1/2 I_{\max}$.

Główne informacje ilościowe i jakościowe, związane z krzywą odbić, otrzymuje się, analizując ich szerokości połówkowe, które można wyznaczyć np. przy wykorzystaniu programu Data Viewer dostarczanego przez firmę Panalytical wraz z dyfraktometrem.

1) Szerokość połówkowa krzywej odbić

Szerokość połówkowa β , krzywej odbić, dla idealnego kryształu, zmienia się od kilku do kilkuset sekund w zależności od badanego refleksu, użytego promieniowania oraz materiału próbki i w oparciu o dynamiczną teorię dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla dowolnego refleksu hkl może być wyliczona

ze wzoru [1]:

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{2C\chi_{hkl}}{\sin(2\theta)} \right) \sqrt{\frac{\sin(\psi)}{\sin(\omega)}} \quad (9.36)$$

gdzie: ω – kąt padania wiązki pierwotnej; ψ – kąt między wiązką odbitą a powierzchnią kryształu; χ_{hkl} – polaryzowalność; C – współczynnik polaryzacji; θ – kąt Bragga refleksu hkl .

U podłoża prezentowanej poniżej analizy kształtu krzywej odbić leżało sformułowane po raz pierwszy w 1961 r. przez Hordona i Averbacha [2] dla monokryształów założenie gaussowskiego rozkładu intensywności. W pracy tej przyjęto dodatkowo, że każdy z czynników mających wpływ na kształt ma niezależny od innych i jednocześnie gaussowski charakter. Takie założenie jest szczególnie prawomocne przy próbkach o słabszej jakości krystalograficznej, a zatem dla warstw III-N. Jednocześnie pozwala skorzystać z matematycznej własności funkcji Gaussa: splotem dwóch funkcji Gaussa (G_1 , FWHM = β_1 oraz G_2 , FWHM = β_2) jest też funkcja Gaussa (G_3 , FWHM = β_3), co daje się zapisać w postaci:

$$\int G_1(x)G_2(x-y) dy = G_3(y) \quad (9.37)$$

Dodatkowo szerokość połówkowa funkcji G_3 spełnia równanie:

$$\beta_3^2 = \beta_1^2 + \beta_2^2 \quad (9.38)$$

Mierzona szerokość połówkowa β_m krzywej dyfrakcji jest zależna od sposobu formowania wiązki promieniowania rentgenowskiego padającego na próbkę (β_a – szerokość połówkowa wiązki pierwotnej zależna od aparatury) i od właściwej tylko próbce funkcji uginającej promieniowanie (β_s – szerokość połówkowa krzywej odbić próbki). Przyjęcie założenia, że ugięte przez mierzoną próbkę promieniowanie można przedstawić przy pomocy krzywej Gaussa kształtowanej przez niezależne czynniki, pozwala napisać:

$$\beta_m^2 = \beta_a^2 + \beta_s^2 \quad (9.39)$$

2) Szerokość połówkowa związana z rodzajem refleksu i strukturą próbki

Struktura defektowa warstw, taka jak budowa mozaikowa (krystality o różnych rozmiarach porozielane granicami wąskokątowymi), defekty liniowe w postaci różnego typu dyslokacji czy makroskopowe wygięcie płaszczyzn krystalo-

graficznych, a także makroskopowe pęknięcia, ma wpływ na szerokość połówkową β krzywej dyfrakcyjnej. Natomiast obecność defektów punktowych o dużej koncentracji zmienia charakter zaniku krzywej w obszarach zmienności kąta padania dalekich od kąta Bragga (mówimy wówczas o specyficznym zachowaniu (spowolniony zanik czy oscylacje natężenia) „ogonów” krzywej odbić). Prace analizujące te zagadnienia, a w szczególności rozdzielenie efektów związanych z dyslokacjami na międzypowierzchni warstwa – podłoże, od wpływu spowodowanego dyslokacjami w objętości warstwy [2, 3, 4], koncentrowały się na początku na dobrej jakości warstwach związków krystalizujących w strukturze kubicznej (np. GaAs/Si).

Podobną analizę wyników rentgenowskich, ale zastosowaną do układów GaSb/GaAs mających niedopasowanie sieciowe 7,5% wykonała już w 1993 r. grupa z Petersburga (R.N. Kyutt i współpracownicy) [5]. W pracy mierzono dyfraktometrem wysokorozdzielczym, w konfiguracji trójosiowej, zależności szerokości połówkowej skanów ω (oznaczono je jako β_{\parallel} , bowiem jak to pokazano w części poświęconej zbieraniu RSM, w czasie skanu ω analizowane są zależności kątowe w mozaice nachyleniowej, czyli odchylenia kątowe płaszczyzn odbijających od płaszczyzny powierzchni) oraz szerokości połówkowych dla skanów $\omega/2\theta$ (oznaczonych jako β_{\perp} , ponieważ monitorowane są defekty w sieci w kierunku prostopadłym do powierzchni) od zastosowanych różnych refleksów symetrycznych, z wykorzystaniem promieniowania $\text{Mo}_{K\alpha 1}$ oraz $\text{Cu}_{K\alpha 1}$. Dzięki temu udało się rozdzielić informację wpływającą na odchylenie wektora dyfrakcji prostopadłe do kierunku normalnej do powierzchni i wzdłuż tego kierunku. Ustalono między innymi, że szerokość połówkowa skanów $\omega/2\theta$ zbierających informację o odchyleniach od periodyczności w głąb próbki nie zależy od długości fali promieniowania. Zaobserwowano zależność szerokości połówkowej mierzonych krzywych od rozmiarów bloków mozaiki, stąd wyznaczono długości koherencji w płaszczyźnie i prostopadłe do powierzchni próbki. Kyutt i Argunova [6] rozwijali badania na układy o coraz większym niedopasowaniu sieciowym (np. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ na różnych podłożach: SrTiO_3 , MgO , szafir), weryfikując kwadratową zależność szerokości połówkowej β_{\parallel} i β_{\perp} , skanów ω i $\omega/2\theta$ od sumy kwadratów szerokości połówkowych czynników wpływających na poszerzenie krzywej dyfrakcji.

W 1997 r. V. Srikant [7] analizował mozaikę na mocno niedopasowanych układach warstwa – podłoże (między innymi GaN na szafirze i MgO) w oparciu o inne niż do tej pory dopasowania krzywej odbić. Zamiast funkcji Gaussa użył funkcji Pseudo-Voigta (PV). Rozplatając numerycznie składowe gaussowską i lorentzowską kształtu krzywej odbić dla różnych refleksów, także asymetrycznych, sprawdzał w oparciu o zaproponowany model zależność mozaiki nachyleniowej od mozaiki skręcenieniowej. Dla warstw GaN, również AlN, ZnO na podłożu z szafiru dopasowanie szerokości połówkowych związanych z mozaiką nachyleniową i mozaiką skręcenieniową pokazało, że są one niezależne od siebie (sytuacja odwrotna ma miejsce w układzie MgO na GaAs). Zatem krystalicy

(bloki) pochylając się w stosunku do osi wzrostu warstwy (mozaika nachyleniowa), nie wpływają na wzajemne skręcenie w płaszczyźnie wzrostu.

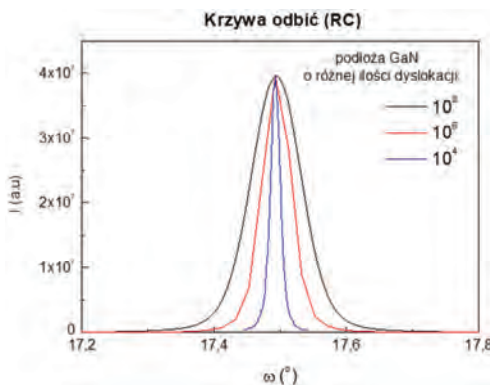
Obserwacje Srikanta są sprzeczne z innymi publikacjami. W naszej pracy [8] obserwowaliśmy jednak zależność między mozaikami – wygrzewanie warstw GaN/Al₂O₃ w wysokiej temperaturze (1100–1500°C) i wysokim ciśnieniu (10–15 kbar) zmieniało strukturę defektową mierzoną szerokością połówkową krzywych odbić, tak że mozaika nachyleniowa malała. Korelację pomiędzy różnymi typami mozaiki w warstwach GaN/Al₂O₃ MBE podawała także Heinke ze współpracownikami [9] oraz inni autorzy [10].

Gaussowski charakter krzywej odbić dla warstw III-N hodowanych na szafirze pozwala związać zmierzoną szerokość połówkową β_m krzywej dyfrakcyjnej, z kształtującymi ją czynnikami i odseparować wpływ makroskopowych i mikroskopowych defektów budowy krystalograficznej próbki, od czynnika aparaturowego opisanego w części poświęconej monochromatorowi Bartelsa:

$$\beta_m^2(hkl) = \beta_0^2 + \beta_a^2 + \beta_r^2 + \beta_f^2 + \beta_d^2 \quad (9.40)$$

gdzie: β_0 – szerokość połówkowa teoretycznej krzywej odbić od idealnej, objętościowej próbki (charakteryzuje właściwość odbijającego materiału); β_a – szerokość połówkowa wiązki pierwotnej zależna od aparatury; β_r – poszerzenie związane z makroskopowym wygięciem; β_f – poszerzenie związane z rozmiarami ziaren, jeśli próbka ma blokową strukturę, natomiast, gdy jest idealną warstwą to czynnik ten odgrywa rolę tylko dla grubości poniżej 0,2 μm ; β_d – poszerzenie związane z dyslokacjami (odkształcenia sieci krystalograficznej w postaci rozrzu tu odległości międzypłaszczyznowych czy w postaci ugięcia, skręcenia płaszczyzn wokół dyslokacji).

Rysunek 9.14 przedstawia zmieniające się szerokości krzywych odbić dla kryształów GaN o różnej ilości dyslokacji.



Rys. 9.14. Przykłady krzywych odbić dla kryształów GaN (refleks 00.2) o różnej ilości dyslokacji. Oś pozioma: kąt padania wiązki rentgenowskiej do powierzchni. Oś pionowa: intensywność wiązki ugiętej

9.6.2. Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych

1) Pomiar parametrów sieciowych – uwagi ogólne

Znajomość parametrów sieciowych związków półprzewodnikowych umożliwia:

- a) identyfikację ich struktury krystalograficznej. Wobec rozwoju technologii osadzania warstw, często podłoże, czy specyficzne warunki wzrostu, powodują, że otrzymany materiał ma inną strukturę niż w warunkach swobodnych, kiedy otrzymywany jest jako materiał objętościowy. Tak jest na przykład z warstwami GaN na podłożu z Si czy GaAs, gdzie możemy mieć do czynienia ze strukturą kubiczną [11, 12, 13];
- b) ustalenie dla związków zawartości faz, jeśli w danych warunkach wzrostu występują jednocześnie. Taka sytuacja (faza kubiczna + faza heksagonalna) ma miejsce dla warstw GaN na GaAs. [13], a także w buforze niskotemperaturowym (AlN lub GaN) przed wygrzaniem w temperaturze wzrostu warstwy właściwej GaN [14];
- c) poznanie składu roztworów stałych;
- d) określenie wielkości odkształceń komórki elementarnej pod wpływem różnych czynników, a co za tym idzie, poprzez współczynniki ściśliwości pozwala związać te odkształcenia z własnościami fizycznymi warstwy.

Odległość międzypłaszczyznową d dla odbić od określonego pasa krystalograficznego wyznacza się bezpośrednio z prawa Bragga, mierząc z największą precyzją kąt odbicia (kąt Bragga θ_B). Wartość błędu wyznaczenia odległości d wynika z różniczkowej postaci prawa Bragga:

$$\frac{\delta d}{d} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} + \operatorname{ctg} \theta_B \delta \theta \quad (9.41)$$

Widać, że na dokładność $\delta d/d$ mają wpływ trzy czynniki:

- 1) dokładność $\delta \lambda/\lambda$ wyznaczenia długości fali promieniowania λ : Długość promieniowania charakterystycznego dla lampy z anodą miedziową wynosi $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54059292(45) \text{ \AA}$ [15]. Jednakże użycie monochromatora czteroodbiciowego, czułego na zmiany temperaturowe w komorze pomiarowej, powoduje konieczność stałego monitorowania używanej długości fali poprzez pomiar referencyjnego, idealnego kryształu np. krzemu o:
 - a) znanym współczynnikiem rozszerzalności termicznej oraz
 - b) znanym z dokładnością $\delta a/a \cong 2 \cdot 10^{-6}$ parametrze sieci a . Spektralny rozrzut długości fali promieniowania dla odbić 220 od kryształów Ge wynosi $\delta \lambda/\lambda = 1,8 \cdot 10^{-4}$ [16]. Energia wybierana z przedziału dostępnych długości fal (w ramach szerokości połówkowej widma charakterystycznego) przez zastosowany monochromator winna być więc wykalibrowana na wzorcowej próbce.

Użycie idealnego standardowego wzorca np. kryształu Si lub Ge jest bardzo atrakcyjnym pomysłem, tym bardziej, że pozwala na porównywanie wyników otrzymywanych parametrów sieciowych przy pomocy tradycyjnych źródeł promieniowania, jak i synchrotronów. Pomysł zastosowano już w latach 60. XX w., ale i całkiem współczesnych [17, 18], osiągając precyzję $\pm 5 \cdot 10^{-8}$. Ograniczenia dotyczące jakości wzorca są bardzo ostre: ilość domieszek mniejsza niż 10^{17} cm^{-3} , bardzo mała gęstość defektów liniowych, brak jakichkolwiek wewnętrznych naprężeń, gładka, idealna powierzchnia bez tlenków. Wreszcie ważne jest mocowanie próbki, takie, żeby nie wprowadzać makroskopowych odkształceń;

- 2) wybór refleksu o możliwie największym kącie odbicia (tzw. refleks wysokokątowy); dla $\theta_B > 45^\circ$, $\text{ctg } \theta_B < 1$;
- 3) dokładność $\delta\theta$ pomiaru kąta Bragga θ_B .

2) Położenie maksimum krzywej dyfrakcyjnej $2\theta/\omega$ [19]

Zmierzone położenie θ_m maksimum krzywej dyfrakcyjnej $I(\omega)$ różni się, zgodnie z dynamiczną teorią rozpraszania promieni rentgenowskich i warunkami geometrycznymi pomiaru, od kąta Bragga θ_B o następujące czynniki związane z:

- a) załamaniem fali w ośrodku $\Delta\theta_z$ (*przesuwa maksimum w kierunku większych kątów*);
- b) rozbieżnością pionową wiązki $\Delta\theta_v$ [20];
- c) absorpcją w kryształach $\Delta\theta_a$ (*zmienia kształt linii na bardziej asymetryczny, co przesuwa pozycję maksimum w stronę mniejszych kątów*);
- d) błędem nieprecyzyjnego ustawienia próbki w osi dyfraktometru $\Delta\theta_{os}$.

W efekcie można napisać:

$$\theta_m = \theta_B + \Delta\theta_z + \Delta\theta_v + \Delta\theta_a + \Delta\theta_{os} \quad (9.42)$$

Tylko dwa pierwsze wyrażenia zmieniają w sposób istotny pomiar parametrów sieciowych: $\Delta\theta_z$ i $\Delta\theta_v$ prowadzą do błędów $(\delta a/a) \leq 5 \cdot 10^{-5}$. Pozostałe czynniki dają błędy o blisko dwa rzędy mniejsze.

Wielkości $\Delta\theta_z$ i $\Delta\theta_v$ wylicza się według wzorów:

$$\Delta\theta_z = \frac{r_e N_e \lambda^2}{2\pi \sin 2\theta_B} (1 - b) \quad (9.43)$$

gdzie: r_e – klasyczny promień elektronu, $r_e \cong 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$; N_e – liczba elektronów w komórce elementarnej o objętości V_e ; b – współczynnik asymetrii, zależy od kąta nachylenia α płaszczyzny sieciowej względem powierzchni kryształu, $b = -\sin(\theta - \alpha)/\sin(\theta + \alpha)$. Dla refleksów symetrycznych – w warunkach Bragga: $b = -1$, a w warunkach dyfrakcji transmisyjnej Lauego: $b = 1$ i $\theta_z = 0$.

$$\Delta\theta_v = \frac{\xi^2}{12} \operatorname{tg} \theta_B \quad (9.44)$$

gdzie: ξ – rozbieżność pionowa wiązki, $\xi = h_s/l_0$; h_s – wysokość szczeliny wyjściowej monochromatora; l_0 – odległość szczeliny wyjściowej od ogniska lampy.

Dla GaN i $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,540593 \text{ \AA}$:

$$n_e = 76, V_e = 0,866a^2c = 45,66 \text{ \AA}^3$$

stąd $N_e \cong 1,7$

$$\Delta\theta_z(") = 3,73(1 - b) / \sin 2\theta_B$$

$h_s = 1 \text{ mm}$, $l_0 = 120 \text{ mm}$, $\frac{\xi^2}{12} = 1,2''$

$$\Delta\theta_z(") = 1,2\Delta\theta_v(") = 1,2 \operatorname{tg} \theta_B$$

Poprawki do zmierzonego kąta Bragga związane z załamaniem wiązki w kryształach ($\Delta\theta_z$) i rozbieżność pionową wiązki padającej na kryształ ($\Delta\theta_v$) w zależności od mierzonego refleksu przedstawiono w tabeli 9.2. Ponieważ dla bardzo zdefektowanych warstw GaN na szafirze, obraz krzywej $2\theta/\omega$ w konfiguracji trójosiowej jest bardzo szeroki i ma stosunkowo małą intensywność w maksimum, to szczególnie dla refleksów o dużym kącie Bragga istnieje trudność z precyzyjnym ustaleniem ω_{max} . Poprawki związane z rozbieżnością pionową wiązki zależą w kwadracie od szerokości użytej szczeliny, więc nawet jeśli dla 1 mm szczeliny są praktycznie zaniedbywalne, to dla standardowej koniecznie muszą być uwzględnione. Poprawka związana z załamaniem fali w kryształach jest znacząca jedynie dla refleksu 00,2 i refleksu mocno asymetrycznego -1-1,4, z tzw. wysokim kątem wejścia.

Tabela 9.2. Poprawki do zmierzonego kąta Bragga dla kryształu GaN związane z załamaniem wiązki w kryształach ($\Delta\theta_z$) i rozbieżność pionową wiązki padającej na kryształ ($\Delta\theta_v$); $\Delta d/d$ – błąd wyliczenia odległości międzypłaszczyznowej

(hkl)	θ (°)	α (°)	$(\theta - \alpha)$ (°)	$(\theta + \alpha)$ (°)	b	$\Delta\theta_z$ (")	$\Delta d/d$ ($\cdot 10^{-5}$)	$\Delta\theta_v$ (")
00,2	17,3	0	17,3	17,3	-1	13,2	20,5	0,4
00,4	36,5	0	36,5	36,5	-1	7,8	5	0,9
00,6	63,1	0	63,1	63,1	-1	9,2	2,3	2,4
11,4	50	39,1	10,9	89,1	-0,19	4,5	2	1,4
-1-1,4			89,1	10,9	-5,26	23,7	9,6	1,4
10,5	52,5	20,6	31,9	73,1	-0,55	6	2,2	1,6
1-1,5			73,1	31,9	-1,82	10,9	4	1,6
20,5	68,3	36,9	31,4	105,2	-0,54	8,3	1,6	3
2-2,5			105,2	31,4	1,85	15,4	3	3
11,0	28,9	90	28,9	28,9	1	0	0	0,7

3) Zależność temperaturowa parametrów sieciowych

Przy precyzyjnym wyznaczaniu parametrów sieciowych badanych warstw niezbędne jest uwzględnienie ich rozszerzania termicznego w warunkach przeprowadzania pomiarów w różnych temperaturach. Jest to konieczne również dlatego, żeby móc porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi. Z tego powodu przedstawione w pracy parametry sieciowe mierzonych warstw znormalizowano do wartości w temperaturze 21°C. Zamknięta konstrukcja obudowy dyfraktometru i skomputeryzowane ruchy uchwytu próbki pozwalają unormować temperaturę we wnętrzu obudowy, uniezależniając ją od chwilowych zmian. Włączone na stałe silniki krokowe, wraz z generatorem wysokiego napięcia, pełniąc funkcję stabilizatora temperatury, powodują jednak jej podwyższenie o blisko 10°C, zmieniające się o około 5°C, w długookresowym cyklu lato–zima.

Równania pozwalające znormalizować wartości parametrów sieciowych do temperatury 21°C mają następujący kształt:

$$c_T = c_{21}[1 + \alpha_c(T - 21)] \quad (9.45)$$

$$a_T = a_{21}[1 + \alpha_a(T - 21)]$$

Współczynnik rozszerzalności termicznej materiałów półprzewodnikowych zależy od ich mikrostruktury. W sytuacji warstw MOVPE (ang. *Metalorganic Vapour Phase Epitaxy*) GaN na szafirze, które w zależności od laboratoriów, gdzie były wyhodowane, mają różne naprężenia i różną strukturę defektową, współczynniki rozszerzalności parametru sieciowego c i a przyjmują różną wartość. W naszych pracach [21–24] porównano współczynniki rozszerzalności materiałów objętościowych GaN oraz warstw homoepitaksjalnych i heteroepitaksjalnych na szafirze. Także praca Reeber i inni [25] zawierająca, obok wyników z dyfrakcji proszkowej neutronów, zestawienie dotychczasowych wyników na temat parametrów sieciowych GaN, skłoniły piszącego do przyjęcia następujących wartości współczynników rozszerzalności:

$$\alpha_c = 3,5(\pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \alpha_a = 4(\pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

(w zakresie temperatur 250–500°C)

4) Parametry sieci GaN – dane literaturowe

Na parametry sieciowe warstw, obok zniekształcających komórkę elementarną naprężeń dwuwymiarowych lub jednowymiarowych związanych ze wzrostem warstw na zwykle niedopasowanym podłożu, wpływają takie same czynniki, jak dla materiału objętościowego, czyli różnego typu defekty: atomy domieszki, wakansje (np. niskotemperaturowy arsenek galu LT-GaAs) pętle dyslokacyjne, wydzielenia i wtrącenia, a także swobodne nośniki, jeśli ich koncentracja jest odpowiednio duża [26, 27].

Wiele prac poświęcono parametrom sieciowym GaN i związków używanych w strukturach laserowych: InGaN oraz AlGaN. Należą do nich między innymi prace Leszczyński i inni, w których badano zarówno heteroepitaksjalne warstwy GaN/szafir i GaN/SiC [22] jak i niedomieszkowane monokryształy GaN i homoepitaksjalne warstwy GaN [28], czy wpływ swobodnych elektronów na parametry sieciowe warstw [27]. W zbiorczym opracowaniu Leszczyński i współautorzy [29] przedstawiają dane opisujące między innymi półizolujące monokryształy GaN domieszkowane Mg i przyjęto ich parametry sieciowe za parametry zrelaksowanych warstw GaN na obcych podłożach:

$$c_{relaks} = 5,1850 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

$$a_{relax} = 3,1885 \pm 0,0009 \text{ \AA}$$

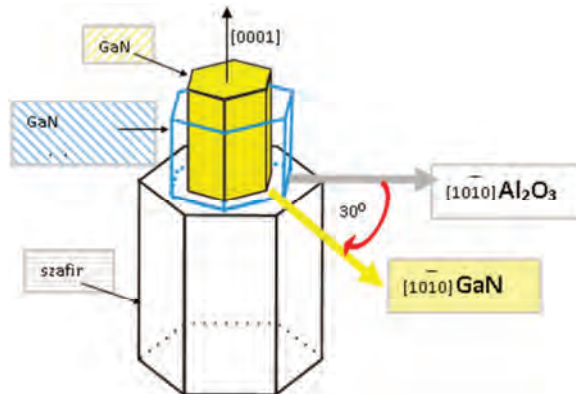
Technologiczne procesy wzrostu heteroepitaksjalnego GaN na szafirze stosowane w różnych laboratoriach, takie jak: przygotowanie podłoża (np. cięcie asymetryczne powierzchni – [30]), azotowanie podłoża [31], rodzaj warstwy buforowej [32] czy chwilowe wygrzewanie wysokotemperaturowe warstwy [33] itd. wpływają na naprężenia warstw. Wyznaczenie parametrów komórki zrelaksowanej c_{relaks} i a_{relaks} w warstwie, odbywa się w oparciu o wzór:

$$(\Delta a/a)(\Delta c/c) = -\frac{(1-\nu)}{2\nu} \quad (9.46)$$

oraz własność:

$$\frac{c_{relaks}}{a_{relaks}} = 1,6261 \quad [21]$$

gdzie $\frac{\Delta a}{a} = (a_{pomiar} - a_{relaks})/a_{relaks}$, odpowiednio $\Delta c/c$; ν – współczynnik Poissona.

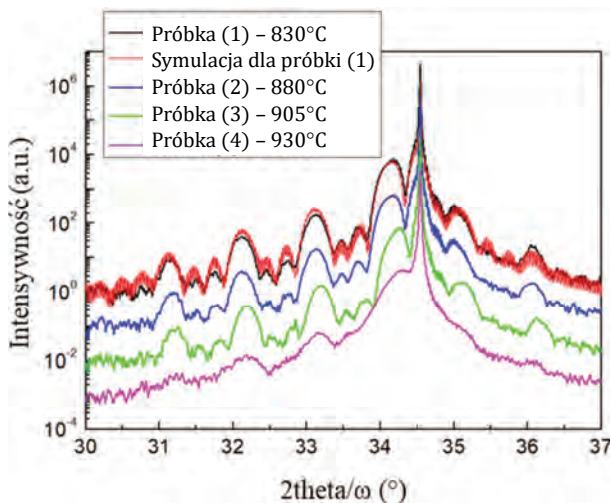


Rys. 9.15. Schematyczne przedstawienie orientacji komórek elementarnych warstwy GaN i podłoża z szafiru; na niebiesko – zrelaksowana komórka elementarna sieci krystalograficznej GaN

Rysunek 9.15 przedstawia schematycznie związki pomiędzy komórkami sieci krystalograficznej w warstwie GaN i w podłożu z szafiru. Kolorem niebieskim zaznaczono wielkość wyliczonej komórki zrelaksowanej GaN (w celu lepszego zobrazowania proporcje są powiększone).

9.7. Przykłady innych badań

Jednym z większych problemów technologicznych wzrostu azotkowych emiterów światła (LED-ów i diod laserowych) jest rozkład studni kwantowych InGaN podczas wzrostu GaN:Mg ponad tymi studniami. Studnie InGaN muszą być hodowane w niskich temperaturach, natomiast GaN:Mg dla uzyskania odpowiedniego typu p powinien być hodowany w temperaturach wyższych. Problem ten ilustruje rysunek 9.16.

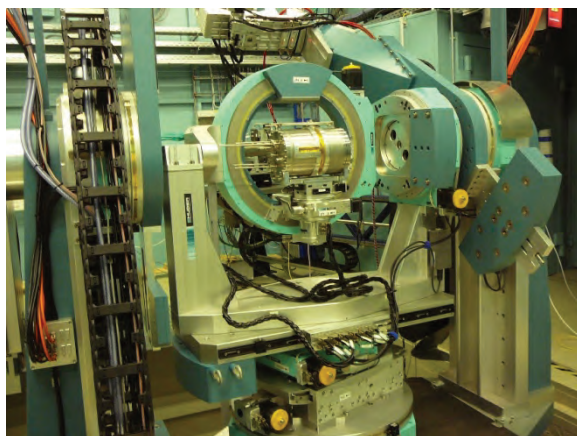


Rys. 9.16. Krzywe rentgenowskie uzyskane w konfiguracji 2theta/omega dla studni kwantowych InGaN/GaN. Pik największy pochodzi od podłoża GaN, pik po jego lewej stronie odpowiada średniemu składowi studni InGaN/GaN, a pozostałe piki pochodzą od periodycznej struktury studni. Krzywa czarna została uzyskana dla studni zaraz po wzroście 780°C (nałożona na nią krzywa czerwona to wykonana symulacja), niebieska po wygrzaniu w temperaturze 880°C, zielona po wygrzaniu w temperaturze 905°C, a czarna po wygrzaniu w 930°C przez 0,5 godziny

Zbyt wysoka temperatura powoduje rozkład studni kwantowych, co widać na czarnej krzywej na rysunku 9.16. Rozkład ten zależy od bardzo wielu parametrów: zawartości indu, grubości studni kwantowych, domieszkowania, a także od czasu wygrzewania. Zbadanie tego zjawiska przy użyciu konwencjonalnego

dyfraktometru i badając próbki *ex situ* jest jednak zbyt czasochłonne, dlatego skonstruowaliśmy komorę wysokotemperaturową do wygrzewania i wzrostu półprzewodników azotkowych do badań *in situ* na synchrotronie. Zdjęcie układu przedstawia rysunek 9.17.

Tego rodzaju przyrządy zostały już skonstruowane na innych synchrotronach, np. w Japonii (SPring-8) [34–36], USA (APS ANL Argonne) [37] i we Francji (ESRF) [38].



Rys. 9.17. Komora wysokotemperaturowa do wygrzewania i rentgenowskich badań *in situ* na synchrotronie ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) w Karlsruhe

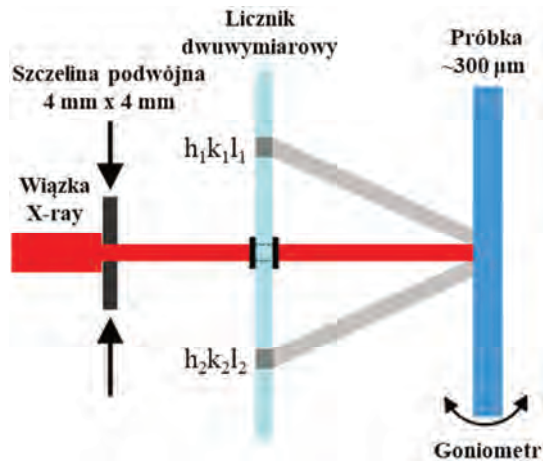
Wysoka jasność promieniowania synchrotronowego jest konieczna przy badaniach *in situ* ze względu na potrzebę bardzo szybkich pomiarów, a także ze względu na bardzo duże straty absorpcyjne na okienkach reaktorów.

Innym przykładem badań, do których bardzo pożądanym jest synchrotron, jest topografia rentgenowska. W tym przypadku używane są liczniki dwuwymiarowe lub klisze fotograficzne, mogące zobrazować przestrzenną zmienność własności badanego kryształu.

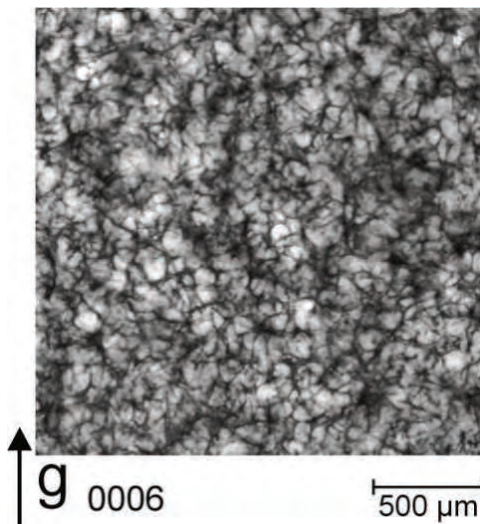
Poniżej przedstawione są przykładowe topografie wykonane przez dr. Lutzę Kirstego na synchrotronie w Grenoble (ESRF).

Rysunek 9.18 przedstawia schemat pomiarowy. Używana jest rentgenowska wiązka polichromatyczna (*white-beam*), a kryształ niejako wybiera te długości fali, które spełniają warunek Bragga.

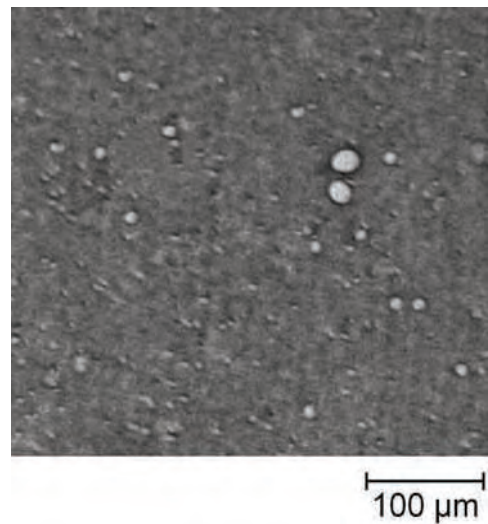
Na rysunku 9.19 pokazano topografię wykonaną dla komercyjnego kryształu podłożowego GaN o gęstości dyslokacji ok. 10^7 cm^{-2} . Topografia nie jest w stanie zwizualizować poszczególnych dyslokacji, jednak pokazuje, jak są one pogrupowane, tworząc mozaikę o wielkości kryształitów kilkudziesięciu mikronów.



Rys. 9.18. Schemat wykonywania topografii z wykorzystaniem polichromatycznej (*white beam*) synchrotronowej wiązki rentgenowskiej



Rys. 9.19. Topografia odbiciowa dla kryształu podłożowego GaN o gęstości dyslokacji ok. 10^7 cm^{-2}



Rys. 9.20. Topografia odbiciowa dla kryształu podłożowego GaN o gęstości dyslokacji ok. 10^4 cm^{-2} .

Widoczne są dyslokacje śrubowe

Rysunek 9.20 przedstawia topografię dla kryształu podłożowego GaN wyhodowanego metodą ammonotermalną. W tym przypadku gęstość dyslokacji jest mniejsza o trzy rzędy wielkości i poszczególne dyslokacje można zobaczyć.

Dodatek

A.9.1. Elementy teorii dynamicznej

Teoria dynamiczna dyfrakcji rentgenowskiej uwzględnia fakt, że fala odbita od jakiejś płaszczyzny krystalicznej może się potem ponownie odbić od innej płaszczyzny. Teoria ta uwzględnia wszystkie kolejne odbicia tworzące razem pole faliowe. Podstawy teorii używanej obecnie zostały sformułowane przez Maxa von Lauego w 1931 r. Teoria w ujęciu Lauego pozwala policzyć intensywność fali płaskiej po dyfrakcji na kryształ idealnym, czyli pozbawionym defektów.

Podstawą teorii są równania Maxwella:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A9.1a})$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A9.1b})$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho \quad (\text{A9.1c})$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A9.1d})$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E} \quad (\text{A9.1e})$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (\text{A9.1f})$$

gdzie \mathbf{j} – gęstość prądu pochodzącego od ładunków swobodnych, a ρ – gęstość ładunków swobodnych. Parametr $\chi(\mathbf{r})$ jest nazywany podatnością elektryczną ośrodka. Jest to liczba zespolona, której moduł dla fal rentgenowskich ma wartość rzędu 10^{-5} . Z równania (A9.1e) wynika:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0(1 + \chi)} = \frac{\mathbf{D} + \chi \mathbf{D} - \chi \mathbf{D}}{\varepsilon_0(1 + \chi)} = \frac{\mathbf{D}(1 + \chi) - \chi \mathbf{D}}{\varepsilon_0(1 + \chi)} = \\ &= \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0} - \frac{1}{1 + \chi} \frac{\chi \mathbf{D}}{\varepsilon_0} \approx \frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0} - \frac{\chi \mathbf{D}}{\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (\text{A9.2})$$

gdzie użyliśmy przybliżenia $1/(1 + \chi) \approx 1$. Z równań (A9.1a) i (A9.1f) mamy:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (\text{A9.3})$$

gdzie $\mu = \mu_0$ (przenikalność magnetyczna próżni) dla materiałów niemagnetycznych. Policzymy rotację obu stron równania (A9.3) i wykorzystajmy związek (A9.2):

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial(\operatorname{rot} \mathbf{H})}{\partial t} \quad (\text{A9.4})$$

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \operatorname{rot} (\mathbf{D} - \chi \mathbf{D}) &= -\varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial(\operatorname{rot} \mathbf{H})}{\partial t} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\operatorname{rot} \mathbf{H})}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \operatorname{rot} \left(\frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0} - \frac{\chi \mathbf{D}}{\varepsilon_0} \right) &= -\mu_0 \frac{\partial(\operatorname{rot} \mathbf{H})}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{D} - \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\chi \mathbf{D}) &= -\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\operatorname{rot} \mathbf{H})}{\partial t},\end{aligned}$$

gdzie c jest prędkością światła w próżni, zaś iloczyn $\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$. Dla pierwsze-
go wyrażenia z lewej strony wykorzystamy ogólną tożsamość:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{A} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{A} - \Delta \mathbf{A} \quad (\text{A9.5})$$

ale $\operatorname{div} \mathbf{D} = 0$ (brak ładunków swobodnych), więc równanie (A9.5) przybiera
postać:

$$-\Delta \mathbf{D} - \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\chi \mathbf{D}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\operatorname{rot} \mathbf{H})}{\partial t} \quad (\text{A9.6})$$

Z prawej strony wykorzystamy własność (A9.1b), gdzie gęstość prądu $\mathbf{j} = 0$:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A9.7})$$

$$-\Delta \mathbf{D} - \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\chi \mathbf{D}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad (\text{A9.8})$$

Ponieważ fala ma ogólną postać:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 \exp[i(\mathbf{k} \mathbf{r} - \omega t)] \quad (\text{A9.9})$$

więc

$$-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \omega^2 \mathbf{D} = k^2 \mathbf{D} \quad (\text{A9.10})$$

gdzie $k = 2\pi/\lambda$ jest długością wektora falowego w próżni. Po podstawieniu tego
do równania (A9.8) otrzymujemy:

$$\Delta \mathbf{D} + \operatorname{rot} \operatorname{rot} (\chi \mathbf{D}) + k^2 \mathbf{D} = 0 \quad (\text{A9.11})$$

Jest to równanie falowe: jego rozwiązaniem w kryształach jest fala. Własności
kryształu są tu reprezentowane przez podatność elektryczną $\chi(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{r})/\varepsilon_0 - 1$
wyrażoną wzorem:

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{\mathbf{r}_0 \lambda^2}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{A9.12})$$

gdzie $r_0 = 2,81794 \cdot 10^{-15}$ m jest klasycznym promieniem elektronu; $\rho(\mathbf{r})$ jest uśrednioną gęstością ładunku w punkcie \mathbf{r} w kryształ. W literaturze spotyka się też równanie falowe wyprowadzone dla wektora \mathbf{E} zamiast \mathbf{D} . Nie zawiera ono zastosowanego przez nas przybliżenia $1/(1 + \chi) \approx 1$, jednak dalsze wzory mają bardziej skomplikowaną formę ze względu na to, że wektor \mathbf{E} – w przeciwieństwie do wektora \mathbf{D} – nie jest dokładnie prostopadły do kierunku propagacji fali.

Równanie (A9.11) rozwiązujemy, zakładając, że kryształ jest ściśle periodyczny, to znaczy nieskończony. Choć założenie to nie jest prawdziwe, jest ono konieczne, aby wielkości χ oraz \mathbf{D} wyrazić w postaci odpowiednich sum – wzory (A9.13) i (A9.15). Skończone rozmiary, czyli granice kryształu, wprowadza się do obliczeń później, gdy na pole \mathbf{D} otrzymane dla kryształu nieskończonego nakłada się warunki brzegowe, zszywając je w ten sposób z polem \mathbf{D} na zewnątrz kryształu.

Dla układu periodycznego możemy napisać, że:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_g \chi_g \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) \quad (\text{A9.13})$$

gdzie:

$$\chi_g = -\frac{r_0 \lambda^2}{\pi V} F_g \quad (\text{A9.14})$$

F_g jest czynnikiem struktury dla wektora sieci odwrotnej \mathbf{g} . Ponadto w układzie periodycznym pole \mathbf{D} możemy wyrazić jako falę Blocha:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \sum_g \mathbf{D}_g \exp(i\mathbf{k}_g \mathbf{r}) \quad (\text{A9.15})$$

gdzie $\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$. Wektor \mathbf{k}_0 jest wektorem fali padającej wewnątrz kryształu, którego wartość będzie obliczona później. Po wprowadzeniu tych zależności do równania (A9.11) otrzymujemy zbiór równań:

$$(\mathbf{k}_g^2 - k^2) \mathbf{D}_g = k_g^2 \sum_p \mathbf{D}_g \chi_{g-p} \mathbf{D}_{p[g]} \quad (\text{A9.16})$$

gdzie symbol $\mathbf{D}_{p[g]}$ oznacza wektor będący rzutem wektora \mathbf{D}_p na płaszczyznę prostopadłą do wektora falowego \mathbf{k}_g . Są to równania fundamentalne w teorii dynamicznej Lauego. Stanowią one nieskończony zbiór równań liniowych, każde dla innego wektora sieci odwrotnej \mathbf{g} . Suma z prawej strony jest wykonywana na po wszystkich wektorach sieci odwrotnej \mathbf{p} (dla danego wektora \mathbf{g}).

A.9.2. Przypadek dwóch fal

Najczęściej interesuje nas sytuacja, gdy kąt fali padającej jest bliski kątowi Bragga jakiegoś wybranego refleksu (o określonych indeksach hkl), wtedy fala odbita od tej rodziny płaszczyzn ma znaczącą intensywność. Choć w kryształach propagują wtedy także fale odbite od innych płaszczyzn, to ich intensywność jest zanedbywalna w stosunku do fali dla refleksu hkl . Sytuację taką nazywamy *przypadkiem dwóch fal*. W kryształach są tylko dwie fale o znaczących amplitudach: fala padająca i jedna fala odbita.

Wspominaliśmy, że wektory falowe fal w kryształach mają wektory falowe będące sumą: $\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$ (patrz wzór (A9.15)). W przypadku dwóch fal wektorami \mathbf{g} są wektor $\mathbf{0}$ (o indeksach $0\ 0\ 0$) i wektor \mathbf{h} (o indeksach $h\ k\ l$), dlatego nasze dwie fale mają wektory falowe \mathbf{k}_0 oraz \mathbf{k}_h . Falę o wektorze \mathbf{k}_0 będziemy nazywać falą ugiętą w przód, a falę o wektorze \mathbf{k}_h falą ugiętą. W przypadku dwóch fal układ równań (A9.16) redukuje się do dwóch równań, dla $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ i $\mathbf{g} = \mathbf{h}$. Mają one postać:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_0(k_0^2 - k^2) &= k_0^2(\chi_0\mathbf{D}_{0[0]} + \chi_{-h}\mathbf{D}_{h[0]}) \\ \mathbf{D}_h(k_h^2 - k^2) &= k_h^2(\chi_h\mathbf{D}_{0[h]} + \chi_0\mathbf{D}_{h[h]}) \end{aligned} \quad (\text{A9.17})$$

gdzie \mathbf{h} oznacza wektor $-\mathbf{h}$ o indeksach $-h\ -k\ -l$. Rzuty wektorów: $\mathbf{D}_{0[0]}$ oraz $\mathbf{D}_{h[h]}$ wynoszą zawsze \mathbf{D}_0 i \mathbf{D}_h , natomiast rzuty $\mathbf{D}_{h[0]}$ i $\mathbf{D}_{0[h]}$ zależą od polaryzacji fali. Wyróżniamy dwa kierunki polaryzacji: polaryzacja σ , gdy wektory \mathbf{E} oraz \mathbf{D} fali padającej i ugiętej są prostopadłe do *płaszczyzny dyfrakcji* (płaszczyzny utworzonej przez kierunki fali padającej i odbitej) i polaryzacja π , gdy wektory \mathbf{E} i \mathbf{D} leżą w płaszczyźnie dyfrakcji.

Dla polaryzacji σ zachodzi: $\mathbf{D}_{0[h]} = \mathbf{D}_0$, $\mathbf{D}_{h[0]} = \mathbf{D}_h$, a dla polaryzacji π :

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{0[h]} &= D_0 \cos(2\theta) \frac{\mathbf{D}_h}{D_h} \\ \mathbf{D}_{h[0]} &= D_h \cos(2\theta) \frac{\mathbf{D}_0}{D_0} \end{aligned} \quad (\text{A9.18})$$

gdzie 2θ jest kątem rozpraszania. Wynika to stąd, że dla polaryzacji σ wektor \mathbf{D}_0 jest równoległy do płaszczyzny prostopadłej do wektora falowego \mathbf{k}_h , zaś dla polaryzacji π jest do niej nachylony pod kątem 2θ . Analogicznie jest dla wektora \mathbf{D}_h i płaszczyzny prostopadłej do \mathbf{k}_0 .

Po podstawieniu powyższych zależności dla polaryzacji σ otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_0(k_0^2 - k^2) &= k_0^2(\chi_0\mathbf{D}_0 + \chi_{-h}\mathbf{D}_h) \\ \mathbf{D}_h(k_h^2 - k^2) &= k_h^2(\chi_h\mathbf{D}_0 + \chi_0\mathbf{D}_h) \end{aligned} \quad (\text{A9.19})$$

Dla tej polaryzacji wektory \mathbf{D}_0 i \mathbf{D}_h są do siebie równoległe, więc możemy je zastąpić ich długościami:

$$D_0(k_0^2 - k^2) = k_0^2(\chi_0 D_0 + \chi_{-h} D_h) \quad (\text{A9.20})$$

$$D_h(k_h^2 - k^2) = k_h^2(\chi_h D_0 + \chi_0 D_h)$$

Dla polaryzacji π otrzymujemy:

$$\mathbf{D}_0(k_0^2 - k^2) = k_0^2 \left(\chi_0 \mathbf{D}_0 + \chi_{-h} D_h \cos(2\theta) \frac{\mathbf{D}_0}{D_0} \right) \quad (\text{A9.21})$$

$$\mathbf{D}_h(k_h^2 - k^2) = k_h^2 \left(\chi_h D_0 \cos(2\theta) \frac{\mathbf{D}_h}{D_h} + \chi_0 \mathbf{D}_h \right)$$

Po skróceniu pierwszego równania przez \mathbf{D}_0 , a drugiego przez \mathbf{D}_h i uporządkowaniu otrzymujemy:

$$D_0(k_0^2 - k^2) = k_0^2(\chi_0 D_0 + \chi_{-h} D_h \cos(2\theta)) \quad (\text{A9.22})$$

$$D_h(k_h^2 - k^2) = k_h^2(\chi_h D_0 \cos(2\theta) + \chi_0 D_h)$$

Dla jednolitego zapisu wprowadzamy czynnik polaryzacyjny: $C = 1$ dla polaryzacji σ i $C = \cos(2\theta)$ dla polaryzacji π . Ponadto w pobliżu warunku Bragga wartości k_0^2 i k_h^2 stojące z prawej strony równań możemy przybliżyć przez k^2 . Wtedy dla obu polaryzacji otrzymujemy układ równań:

$$[k_0^2 - k^2(1 + \chi_0)]D_0 - k^2 C \chi_{-h} D_h = 0 \quad (\text{A9.23})$$

$$-k^2 C \chi_h D_0 + [k_h^2 - k^2(1 + \chi_0)]D_h = 0$$

A.9.3. Równanie dyspersji

Każde z równań (A9.23) definiuje iloraz D_h/D_0 . Dlatego równania te są sobie równoważne: iloraz D_h/D_0 wyliczony z obydwu równań musi być jednakowy. Inaczej mówiąc, równanie drugie nie wnosi żadnej nowej informacji na temat relacji między D_0 i D_h , niż równanie pierwsze. Powoduje to, że nie możemy na ich podstawie wyznaczyć absolutnych wartości D_0 i D_h , lecz jedynie ich iloraz. Natomiast, aby równania te nie były ze sobą sprzeczne, iloraz współczynników stojących przy D_0 i D_h w obu równaniach musi być jednakowy. Inaczej mówiąc, wyznacznik macierzy układu musi wynosić 0:

$$[k_0^2 - k^2(1 + \chi_0)][k_h^2 - k^2(1 + \chi_0)] - k^4 C^2 \chi_h \chi_{-h} = 0 \quad (\text{A9.24})$$

lub:

$$[k_0^2 - k^2(1 + \chi_0)][k_h^2 - k^2(1 + \chi_0)] = k^4 C^2 \chi_h \chi_{-h}$$

Jest to równanie dyspersji. Niewiadomymi są tu długości wektorów falowych k_0 i k_h , między którymi równanie wyznacza związek. Długości te są liczbami zespolonymi. Między samymi wektorami \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_h zachodzi relacja: $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$. Wartość po prawej stronie równania (A9.24) jest małą liczbą zespoloną o module rzędu 10^{-10} . Oznacza to, że jeśli jeden z nawiasów kwadratowych z lewej strony ma dużą wartość (rzędu 1), drugi musi mieć wartość bardzo małą (rzędu 10^{-10}). Oznacza to, że jeśli na przykład k_0 mocno się różni od $k(1 + \chi_0)^{1/2}$, to k_h musi być tej wartości bardzo bliskie i *vice versa*. Tylko w pobliżu warunku Bragga oba nawiasy mogą mieć wartość relatywnie większą, rzędu 10^{-5} .

W równaniu dyspersji są dwie niewiadome. Aby znaleźć ich wartości, potrzebne jest jeszcze jedno równanie. Brakującym równaniem jest warunek brzegowy, jaki muszą spełniać wektory falowe na granicy ośrodka.

A.9.4. Warunki brzegowe

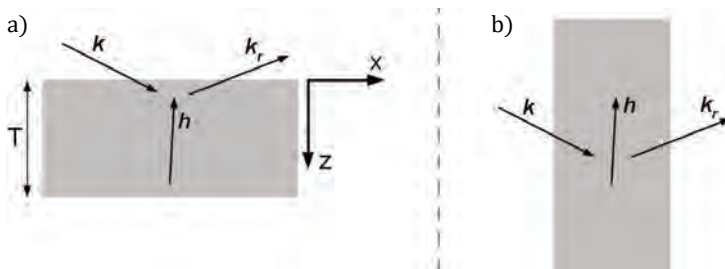
Z elektrodynamiki klasycznej wynikają dwa rodzaje warunków, jakie fale elektromagnetyczne muszą spełnić na granicy dwóch ośrodków:

- a) ciągłość składowej stycznej wektorów falowych po obu stronach granicznej powierzchni;
- b) ciągłość składowej stycznej wektora natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} i składowej normalnej wektora indukcji elektrycznej \mathbf{D} .

Przyjmijmy, że kryształ ma kształt płytki płasko-równoległej o grubości T . Rysunek A9.1 przedstawia układ odniesienia, jakiego będziemy używać do opisu – oś z jest skierowana od górnej powierzchni kryształu w dół. Płaszczyzna dyfrakcji, czyli płaszczyzna, w której znajdują się wektory falowe fali padającej i ugiętej, pokrywa się z płaszczyzną rysunku. Jest to tzw. geometria koplanarna – płaszczyzna dyfrakcji jest prostopadła do powierzchni próbki. Pozwala to na nieużywanie współrzędnej y .

Ustalmy również geometrię naszego pomiaru, tzn. zasadniczy kierunek fali padającej i fali ugiętej. Ogólnie rozróżnia się dwie geometrie pomiarowe (rys. A9.1). W *geometrii Bragga* kąt płaszczyzn odbijających względem powierzchni jest mniejszy, niż θ – połowa kąta rozpraszania. Wtedy wiązka ugięta wychodzi z kryształu po tej samej stronie, co wiązka padająca. W *geometrii Lauego* jest przeciwnie – kąt płaszczyzn odbijających względem powierzchni jest większy niż θ i wiązka ugięta wychodzi z kryształu po stronie przeciwnej do wiązki padającej. My rozpatrzemy warunki brzegowe i policzymy amplitudę fali ugiętej

w geometrii Bragga, jednak w analogiczny sposób można je znaleźć w geometrii Lauego. Na rysunku A9.1 zaznaczono schematycznie kierunki fali padającej \mathbf{k} i ugiętej \mathbf{k}_r , a także kierunek wektora dyfrakcji \mathbf{h} dla obu rodzajów geometrii.



Rys. A9.1. a) Geometria Bragga. Zaznaczono kierunki osi x i z w przyjętym przez nas układzie odniesienia. Oś z jest skierowana w dół. Współrzędna $z = 0$ na górnej powierzchni kryształu; b) geometria Lauego

Spełnienie warunku ciągłości a) oznacza, że:

$$k_{0x} = k_x \quad (\text{A9.25})$$

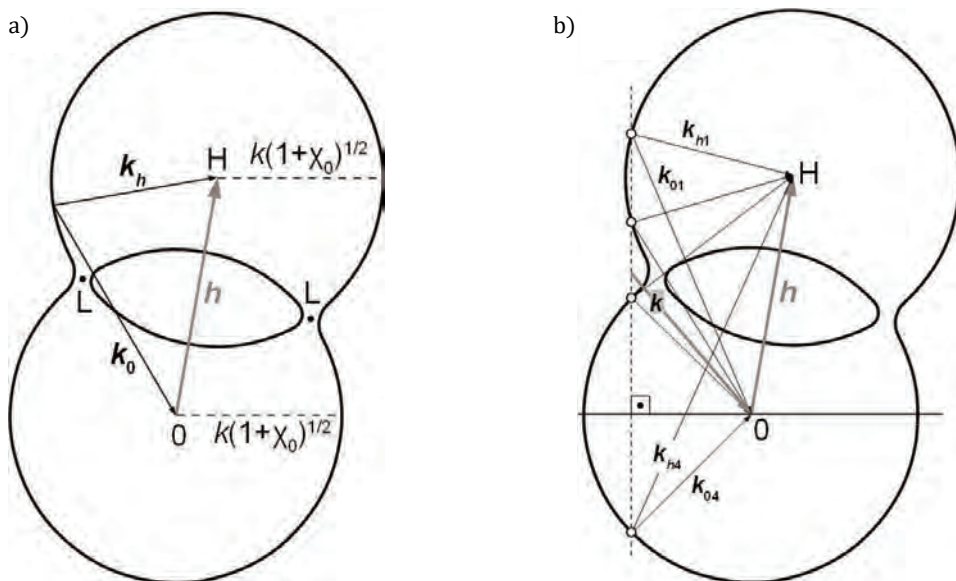
gdzie k_{0x} jest składową x wektora falowego fali ugiętej w przód w kryształ, a k_x jest składową x wektora fali padającej na zewnątrz kryształu. Jest to drugie równanie, konieczne do rozwiązania równania dyspersji, czyli znalezienia długości k_0 i k_h .

A.9.5. Krzywa dyspersji

Geometrycznym przedstawieniem równania dyspersji jest krzywa dyspersji. Trzeba jednak pamiętać, że długości k_0 i k_h są liczbami zespolonymi, choć ich część urojona jest o ok. dwa rzędy wielkości mniejsza od części rzeczywistej. Liczb zespolonych nie da się w prosty sposób zinterpretować geometrycznie, dlatego krzywa dyspersji przedstawia tylko część rzeczywistą wektorów.

Krzywa dyspersji jest przedstawiona na rysunku A9.2a. Końce wektorów \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_h są umocowane w punktach sieci odwrotnej 0 i H , które są połączone wektorem sieci odwrotnej \mathbf{h} . Początki wektorów \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_h są w tym samym punkcie, co oznacza spełnienie warunku $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$. Wszystkie dozwolone przez równanie dyspersji punkty, będące początkiem wektorów \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_h , wyznaczają krzywą dyspersji. Okręgi, których środki znajdują się w punktach 0 i H , mają promień równy $k(1 + \chi_0)^{1/2}$. Nie są to idealne okręgi. Ich punkty leżą bardzo blisko okręgów o promieniu $k(1 + \chi_0)^{1/2}$, ale się z nimi nie pokrywają. Ponieważ

część rzeczywista χ_0 jest liczbą ujemną, wielkość $k(1 + \chi_0)^{1/2}$ trochę mniejsza od k . Na rysunku A9.2a jest przedstawiona sytuacja, gdy $k_0^2 - k^2(1 + \chi_0)$ jest duże (duża wartość lewego nawiasu w równaniu (A9.24)), więc długość k_h okazuje się prawie identyczna z $k(1 + \chi_0)^{1/2}$ (mała wartość prawego nawiasu) – początek wektorów znajduje się na górnym okręgu. Z kolei gdy k_h mocno różni się od $k(1 + \chi_0)^{1/2}$, długość k_0 musi być tej wielkości prawie równa – początek wektorów będzie wtedy na dolnym okręgu.



Rys. A9.2. Schematyczne przedstawienie krzywej dyspersji. Punkty 0 i H reprezentują odpowiednie punkty sieci odwrotnej, między nimi znajduje się wektor sieci odwrotnej \mathbf{h} . a) Kształt krzywej, obrazujący możliwe położenia początków wektorów \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_h zgodne z równaniem dyspersji. Literą 'L' oznaczono punkty Lorentza; b) zaznaczono 4 punkty wzbudzenia leżące na przecięciu się krzywej dyspersji z linią odpowiadającą warunkowi brzegowemu $k_{0x} = k_{hx} = k_x$. Od punktów wzbudzenia odchodzą odpowiadające im wektory $\mathbf{k}_{01} \dots \mathbf{k}_{04}$ i $\mathbf{k}_{h1} \dots \mathbf{k}_{h4}$. Wektor fali padającej \mathbf{k} ma długość nieco większą od promienia krzywej dyspersji

W pobliżu punktów przecięcia się okręgów (zwanymi punktami Lorentza, na rysunku A9.2a oznaczonymi literą „L”) długości obu wektorów trochę bardziej różnią się od wartości $k(1 + \chi_0)^{1/2}$, co na rysunku jest przedstawione jako odejście grubej czarnej linii od kształtu okręgów. Odejście to dla czytelności jest przedstawione w sposób znacznie przesadzony.

Na rysunku A9.2b pokazano także prostą prostopadłą do powierzchni, spełniającą warunek brzegowy $k_{0x} = k_x$: wszystkie wektory, których początek znajduje się na tej prostej, mają składową x równą składowej x wektora fali padającej

na zewnątrz kryształu. Punkty przecięcia się tej prostej z krzywą dyspersji są nazywane *punktami wzbudzenia*. Wektory, których początek znajduje się w punktach wzbudzenia, są wektorami fal rzeczywiście propagujących w kryształach. Ponieważ krzywa dyspersji jest krzywą czwartego stopnia, istnieją w ogólności cztery punkty wzbudzenia. Oznacza to, że w kryształach (dla danej polaryzacji), propagują jednocześnie cztery fale ugięte w przód, o wektorach falowych $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \mathbf{k}_{03}, \mathbf{k}_{04}$. Istnieją także cztery fale ugięte o wektorach falowych $\mathbf{k}_{h1}, \mathbf{k}_{h2}, \mathbf{k}_{h3}, \mathbf{k}_{h4}$. Jeśli na geometrycznym schemacie krzywej dyspersji jest mniej punktów, to pozostałe odpowiadają wektorom o urojonej wartości składowej z .

Często w podręcznikach dyfrakcji rentgenowskiej wprowadza się uproszczoną wersję równania dyspersji. W pobliżu punktów Lorentza można zastosować przybliżenie $k_{0,h} + k(1 + \chi_0)^{1/2} \approx 2k$ i sprowadzić równanie dyspersji do równania drugiego rzędu. Wtedy również krzywa dyspersji w pobliżu punktów Lorentza przybiera uproszczoną postać. Na podstawie geometrycznych rozważań dotyczących tak uproszczonej krzywej wyprowadza się wzory na k_0 i k_h . Takie wzory nie uwzględniają urojonej części podatności elektrycznych χ , co powoduje, że wektory falowe również nie mają części urojonej, reprezentującej absorpcję. Są to więc tzw. *rozwiązania bez absorpcji*. Pełne analityczne rozwiązanie równania dyspersji wraz z warunkami brzegowymi prowadzi do zespolonych wartości wektorów falowych, co daje *rozwiązania z absorpcją*.

A.9.6. Rozwiązanie równania dyspersji z warunkiem brzegowym

Przepiszmy równanie dyspersji (A9.24) oraz warunek (A9.25), wprowadzając oznaczenie $k_a^2 = k^2(1 + \chi_0)$:

$$(k_0^2 - k_a^2)(k_h^2 - k_a^2) - k^4 C^2 \chi_h \chi_{-h} = 0 \quad (\text{A9.26})$$

$$k_{0x} = k_x$$

Rozpiszmy kwadraty długości k_0 i k_h na składowe:

$$k_0^2 = k_{0x}^2 + k_{0z}^2 = k_x^2 + k_{0z}^2 \quad (\text{A9.27a})$$

$$k_h^2 = k_{hx}^2 + k_{hz}^2$$

Ale $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$, czyli:

$$k_{hx} = k_{0x} + h_x = k_x + h_x \quad (\text{A9.27b})$$

$$k_{hz} = k_{0z} + h_z$$

Dlatego:

$$k_h^2 = (k_x + h_x)^2 + (k_{0z} + h_z)^2 \quad (\text{A9.27c})$$

Po podstawieniu związków (A9.27) do pierwszego z równań (A9.26) i uporządkowaniu otrzymujemy:

$$k_{0z}^4 = 2h_z k_{0z}^3 + (A + B)k_{0z}^2 + 2h_z A k_{0z} + A * B - D = 0 \quad (\text{A9.28})$$

gdzie:

$$A = k_x^2 - k_a^2, B = A + 2k_x h_x + h^2, D = C^2 \chi_h \chi_{-h} k^4$$

Jest to równanie czwartego stopnia na zmienną k_{0z} . Istnieje kilka sposobów rozwiązywania takich równań, my polecamy metodę Ferrariego, opisywaną np. w podręcznikach do algebry¹. Jako rozwiązanie otrzymujemy cztery zespolone wartości k_{0z} . Oznaczmy je $k_{01z}, k_{02z}, k_{03z}, k_{04z}$. Składowe x są dane przez drugie z równań (A9.26). Ze związków (A9.27) obliczamy składowe z odpowiadających im wektorów \mathbf{k}_h : $k_{h1z}, k_{h2z}, k_{h3z}, k_{h4z}$, a także składowe x . Obliczamy również długości wektorów: $k_{01}, k_{02}, k_{03}, k_{04}$ i $k_{h1}, k_{h2}, k_{h3}, k_{h4}$.

Mamy więc obliczone współrzędne i długości czterech wektorów falowych fal ugiętych w przód: $\mathbf{k}_{01}, \mathbf{k}_{02}, \mathbf{k}_{03}, \mathbf{k}_{04}$ i czterech fal ugiętych: $\mathbf{k}_{h1}, \mathbf{k}_{h2}, \mathbf{k}_{h3}, \mathbf{k}_{h4}$ dla każdej z dwóch polaryzacji, różniących się wartością parametru C .

A.9.7. Wartości amplitud D_0 i D_h wewnątrz i na zewnątrz kryształu

Fale o wektorach \mathbf{k}_{01} i \mathbf{k}_{04} oraz \mathbf{k}_{h1} i \mathbf{k}_{h4} mają zazwyczaj amplitudy słabsze o kilka rzędów wielkości od fal o wektorach \mathbf{k}_{02} i \mathbf{k}_{03} oraz \mathbf{k}_{h2} i \mathbf{k}_{h3} . Dlatego dla uproszczenia możemy je pominąć i uwzględnić tylko fale o indeksach 2 i 3. Wyjątkiem są sytuacje, gdy kierunek fali padającej lub fali ugiętej znajduje się pod kątem do powierzchni bliskim kątowi całkowitego zewnętrznego odbicia, mającemu najczęściej wartość kilku dziesiątych stopnia. Ponieważ współczynnik załamania dla promieni rentgenowskich jest minimalnie mniejszy od 1, w przypadku fal padających na powierzchnię pod bardzo małym kątem mamy całkowite *zewnątrzne* odbicie, a nie, jak w przypadku światła, całkowite wewnętrzne odbicie.

Znalazszy wartości k_0 i k_h , z układu równań (A9.23) możemy wyznaczyć iloraz D_h/D_0 . Nazwijmy go ξ . Dla czterech rozwiązań równania dyspersji istnieją 4 różne wartości D_h i D_0 , a więc i ξ , ale my w obliczeniach uwzględnimy tylko te o indeksach 2 i 3: $\xi_2 = \frac{D_{h2}}{D_{02}}, \xi_3 = \frac{D_{h3}}{D_{03}}$. Skorzystajmy z pierwszego równania układu (A9.23):

$$\xi_2 = \frac{D_{h2}}{D_{02}} = \frac{k_{02}^2 - k_a^2}{C k^2 \chi_{-h}} \quad (\text{A9.29})$$

$$\xi_3 = \frac{D_{h3}}{D_{03}} = \frac{k_{03}^2 - k_a^2}{C k^2 \chi_{-h}}$$

gdzie $k_a^2 = k^2(1 + \chi_0)$. Aby otrzymać wartości samych amplitud, należy wykorzystać warunek brzegowy b) (patrz poprzedni paragraf) mówiący o ciągłości składowej normalnej wektora indukcji elektrycznej \mathbf{D} na granicy dwóch ośrodków. W przypadku, gdy kąt załamania fali jest bardzo niewielki, co zachodzi dla fal o indeksach 2 i 3 dla fal rentgenowskich, warunek ten oznacza ciągłość samej wartości D indukcji (długości wektora \mathbf{D}) na każdej z dwóch granic ośrodków – górnej i dolnej granicy kryształu.

Ponieważ w ogólności składowa x -owa wektora \mathbf{h} jest różna od 0, ponieważ $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$, to składowe x wektorów falowych k_{0x} i k_{hx} są różne. Warunek ciągłości stycznej wektora falowego musi być zachowany oddzielnie dla fal \mathbf{k}_0 i \mathbf{k}_h . Dlatego również warunek ciągłości indukcji elektrycznej D musi być zachowany oddzielnie dla fal „0” i fal „h”.

Warunek brzegowy dla górnej powierzchni dla fali padającej wygląda następująco (patrz założenie (A9.15)):

$$D \exp(ik_z z_1) = D_{02} \exp(ik_{02z} z_1) + D_{03} \exp(ik_{03z} z_1) \quad (\text{A9.30})$$

gdzie z_1 jest wartością współrzędnej z górnej powierzchni, a D jest amplitudą fali padającej. Składowe x i y po obydwu stronach równania skróciły się, ponieważ wartości k_x i k_{0x} oraz k_y i k_{0y} ($= 0$) są jednakowe po obu stronach granicy ośrodków.

Dla fali ugiętej na górnej powierzchni kryształu warunek brzegowy jest:

$$D_{h2} \exp(ik_{h2z} z_1) + D_{h3} \exp(ik_{h3z} z_1) = D_r \exp(ik_r z_1) \quad (\text{A9.31})$$

D_r jest amplitudą fali ugiętej o wektorze falowym \mathbf{k}_r nad górną powierzchnią kryształu. Na dolnej powierzchni kryształu warunki ciągłości dla fal „0” i fal „h” przybierają postać:

$$D_{02} \exp(ik_{02z} z_2) + D_{03} \exp(ik_{03z} z_2) = D_t \exp(ik_z z_2) \quad (\text{A9.32})$$

$$D_{h2} \exp(ik_{h2z} z_2) + D_{h3} \exp(ik_{h3z} z_2) = 0$$

gdzie z_2 jest wartością współrzędnej z dolnej powierzchni. D_t jest amplitudą fali wychodzącej na zewnątrz kryształu od jego spodu, której wektor falowy jest taki sam, jak wektor fali padającej. Zero z prawej strony drugiego równania wynika stąd, że pod spodem kryształu nie ma fali ugiętej.

Ustaliliśmy, że $z_1 = 0$ a $z_2 = T$, gdzie T – grubość kryształu. Ponadto z równania (A9.29) mamy: $D_{h2} = \xi_2 D_{02}$, $D_{h3} = \xi_3 D_{03}$. Podstawiając to do równań (A9.30)–(A9.32), otrzymujemy układ:

$$D = D_{02} + D_{03} \quad (\text{A9.33})$$

$$\xi_2 D_{02} + \xi_3 D_{03} = D_r$$

$$D_{02}\exp(ik_{02z}T) + D_{03}\exp(ik_{03z}T) = D_t\exp(ik_zT)$$

$$\xi_2 D_{02}\exp(ik_{h2z}T) + \xi_3 D_{03}\exp(ik_{h3z}T) = 0$$

Z pierwszego z tych równań mamy:

$$D_{03} = D - D_{02} \quad (\text{A9.34})$$

co po wstawieniu do równania czwartego i uporządkowaniu daje:

$$D_{02} = \frac{D}{1 - \frac{\xi_2}{\xi_3} \exp[i(k_{h2z} - k_{h3z})T]} \quad (\text{A9.35})$$

Mając wartości D_{02} i D_{03} , otrzymujemy z równania drugiego amplitudę fali ugiętej na zewnątrz kryształu D_r , a równania trzeciego amplitudę fali przechodzącej D_t . Intensywność fali jest kwadratem modułu jej amplitudy. Napiszmy te równania *explicitie*:

$$D_r = \xi_2 D_{02} + \xi_3 D_{03} \quad (\text{A9.35a})$$

$$D_t = D_{02}\exp[i(k_{02z} - k_z)T] + D_{03}\exp[i(k_{03z} - k_z)T]$$

$$I_r = |D_r|^2$$

$$I_t = |D_t|^2$$

gdzie I_r jest intensywnością fali ugiętej, a I_t intensywnością fali przechodzącej.

Bibliografia

- [1] D.K. Bowen, B.K. Tanner, *High Resolution, Diffractometer and Topography*, Taylor & Francis, London 1998.
- [2] M.J. Hordon, B.L. Averbach, *X-ray measurements of dislocation density in deformed copper and aluminum single crystals*, Acta Met. 9, 237 (1961).
- [3] J.E. Ayers, *The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction*, J. Cryst. Growth 135, 71 (1994).
- [4] V.M. Kaganer, R. Köhler, M. Schmidbauer, R. Opitz, *X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures*, Phys. Rev. B 55, 1793 (1997).
- [5] R.N. Kyutt, R. Sho'tz, S.S. Ruvimov et al., *Dislokacionnaja struktura epitaksjalnych slojev GaSb vyraščenyh na podložkach (001) GaAs molekularno-lučewoj epitaksi*, Fizika Tviordogo Tiela 36 (1993) 724.
- [6] R.N. Kyutt, T.S. Argunova, *„Opriedielenie struktury parametrov tonkich plonok YbaCuO mietodami vysokorazriešajuščej rientgienovskoj difraktometri”* Fizika Tviordogo Tiela 38, 89 (1996).

- [7] V. Srikant, J.S. Speck, D.R. Clarke, *Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch*, J. Appl. Phys. 82, 4286 (1997).
- [8] J. Domagala, M. Leszczynski, T. Suski et al., *Changes in the microstructure of GaN layers on sapphire upon annealing at high pressure*, Thin Solid Films 350, 295 (1999).
- [9] H. Heinke, V. Kirchner, S. Einfeld, D. Hommel, *X-ray diffraction analysis of the defect structure in epitaxial GaN* Appl. Phys. Lett. 77, 2145 (2000).
- [10] B. Heying, X.H. Wu, S. Keller et al., *Role of threading dislocation structure on the x-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films* Appl. Phys. Lett. 68, 643 (1996).
- [11] A.V. Blant, T.S. Cheng, C.T. Foxon et al., *„Studies of Group III-Nitride Growth on Silicon, in III-V Nitrides”*, Symposium 449, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 465 (1997).
- [12] J.H. Edgar, S.T. Strite, I Akasaki et al., *Properties, processing and applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*, INSPEC, London, 1999, str. 243, N. Kuwano *HRTEM characterisation of GaN films on GaAs*.
- [13] Z. Qin, M. Kobayashi, A. Yoshikawa, *X-ray diffraction reciprocal space and pole figure characterization of cubic GaN epitaxial layers grown on (001) GaAs by molecular beam epitaxy*, J. Matt. Science: Matt. Electr. 10, 199 (1999).
- [14] M.S. Yi, D.Y. Noh, *Strain relaxation of GaN nucleation layers during rapid thermal annealing*, Appl. Phys. Lett. 78, 2443 (2001).
- [15] J. Hartwig, S. Grosswig, P. Becker, D. Windisch, *Remeasurement of $CuK_{\alpha 1}$ emission X-ray wavelength in the metric system (present stage)*, phys. stat. sol. (a?) 125, 79 (1991).
- [16] M.O. Möller, *Apparatus function of a five crystal x-ray diffractometer with a four reflection monochromator*, J. Appl. Cryst. 27, 369 (1994).
- [17] M. Hart, *Bragg angle measurement and mapping*, J. Cryst. Growth 55, 411 (1981).
- [18] R.C. Buschert, A.J. Meyer, D. Stuckley et al., b), Appl. Crystallogr. 16, 599 (1983).
- [19] K. Wokulska *Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych i jego zastosowanie do badania struktury kryształów roztworów stałych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1997.
- [20] J.A. Bearden, J.S. Thomsen, *The Double-crystal x-ray spectrometer: corrections, errors, and alignment procedure*, J. Appl. Cryst. 4, 130 (1971).
- [21] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre et al., *Thermal expansion of gallium nitride*, J. Appl. Phys. 76, 4909 (1994).
- [22] M. Leszczynski, T. Suski, P. Perlin et al., *Lattice constants, thermal expansion and compressibility of gallium nitride*, J. Phys. D: Appl. Phys. 28, A149 (1995).
- [23] V. Kirchner, H. Heinke, D. Hommel et al., *Thermal expansion of bulk and homoepitaxial GaN*, App. Phys. Lett. 77, 1434 (2000).
- [24] V. Kirchner, H. Heinke, S. Eineldt et al., *Thermal expansion of GaN at low temperatures- a comparison of bulk and homo- and heteroepitaxial layers*, MRS Intern. J. Nitride Sem. Res. 5, U335, Suppl. 1 (2000).
- [25] R. Reeber, K. Wang, *Lattice parameters and thermal expansion of GaN*, J. Mater. Res. 15, 40 (2000).
- [26] J. Bąk-Misiuk, *Parametry sieci krystalicznej. Rozszerzalność cieplna kryształów półprzewodnikowych*, Pierwsze Ogólnopolskie Spotkanie nt. Wysokorozdzielczej Dyfraktometrii i Topografii Rentgenowskiej, Szklarska Poręba 14–17 IX 1996.
- [27] M. Leszczynski, P. Prystawko, T. Suski et al., *Lattice parameters of GaN single crystals, homoepitaxial layers and heteroepitaxial layers on sapphire*, J. Alloys Comp. 286, 271 (1999).

- [28] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski et al., *Lattice parameters of gallium nitride*, Appl. Phys. Lett. 69, 73 (1996.)
- [29] J.H. Edgar, S.T. Strite, I. Akasaki et al., *Properties, processing and applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors*, INSPEC, London 1999, str. 6: M. Leszczynski, T. Suski, J. Domagala, P. Prystawko, *Lattice parameters of the group III nitrides*.
- [30] M. Fatemi, A.E. Wickenden, D.D. Koleske et al., *Enhancement of electrical and structural properties of GaN layers grown on vicinal-cut, a-plane sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett. 73, 608 (1998).
- [31] T. Tokuda, A. Wakahara, S. Noda, A. Sasaki, *Substrate nitridation effect and low temperature growth of GaN on sapphire (0 0 0 1) by plasma-excited organometallic vapor-phase epitaxy*, J. Crystal Growth 183, 62 (1998).
- [32] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide et al., Growth 98, 209 (1989).
- [33] X.B Li, D.Z Sun, M.Y Kong, S.F Yoon, *Rapid thermal annealing processing of GaN epilayer on sapphire(0 0 0 1)*, J. Crystal Growth, 186, 298 (1998).
- [34] T. Yamaguchi, T. Sasaki, S. Fujikawa et al., „*In Situ Synchrotron X-ray Diffraction Reciprocal Space Mapping Measurements in the RF-MBE Growth of GaInN on GaN and InN*”, *Crystals* 9631 (2019) 35. T. Sasaki, F. Ishikawa, T. Yamaguchi, M. Takahasi, *Nitride-MBE system for in situ synchrotron X-ray measurements*, *JPN. J. Appl. Phys.* 55, 05FB05 (2016).
- [36] M. Takahasi, *In situ synchrotron X-ray diffraction study on epitaxial-growth dynamics of III-V semiconductors* *JPN J. Appl. Phys.* 57, 050101 (2018).
- [37] M.-I. Richard, M.J. Highland, T.T. Fister et al., *In situ synchrotron x-ray studies of strain and composition evolution during metal-organic chemical vapor deposition of InGaN*, *Appl. Phys. Lett.* 96, 051911 (2010).
- [38] V. Kachkanov, I. Dolbnya, K. O'Donnell et al., *Characterisation of III-nitride materials by synchrotron X-ray microdiffraction reciprocal space mapping*, *Phys. Status Solidi C* 10481 (2013).

Rozdział 10

Rentgenowskie metody dyfrakcyjne badań strukturalnych materiałów mono- i polikrystalicznych w warunkach wysokiego ciśnienia

WOJCIECH PASZKOWICZ

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

DAMIAN PALIWODA

European Spallation Source ERIC, Lund, Szwecja

Słowa kluczowe: wysokie ciśnienie, komora wysokociśnieniowa, dyfrakcja rentgenowska polikryształ, monokryształ, moduł ściśliwości, równanie stanu

Streszczenie: Metody dyfrakcji rentgenowskiej stosowane do próbek poddanych działaniu wysokiego ciśnienia pozwalają na określenie zmian zachodzących w strukturze materiału pod wpływem ciśnienia, na wyznaczenie wartości parametrów równania stanu i na uzyskanie danych o ewentualnych strukturalnych przejściach fazowych w przebadanym zakresie ciśnień. Rezultaty w najszerszym zakresie ciśnień uzyskiwane są w wyspecjalizowanych laboratoriach klasycznych i synchrotronowych. Wysokie ciśnienia uzyskiwane są w komorach ciśnieniowych, będących podstawowym narzędziem służącym do określania struktury ciał stałych w funkcji ciśnienia lub ciśnienia i jednocześnie temperatury. W pracy przedstawiono wybrane zagadnienia dotyczące dyfrakcyjnych metod pomiarowych stosowanych w warunkach wysokiego ciśnienia. Omówiono także metody pomiarowe dyfrakcji rentgenowskich w wysokich ciśnieniach oraz przedstawiono przykłady zastosowań takich metod.

10.1. Wstęp

Dyfrakcja rentgenowska jest jedną z ważniejszych metod dostarczających szczegółowych danych o strukturze materiałów, tak monokryształów, jak i polikryształów oraz mono- lub polikrystalicznych obiektów niskowymiarowych.

Dzięki nowoczesnej aparaturze pomiarowej wiele wartościowych wyników można uzyskać w laboratorium wyposażonym w tradycyjne źródła promieniowania, jakimi są klasyczne lampy rentgenowskie. Rozwój źródeł synchrotronowych, w szczególności tych wysokoenergetycznych, znacznie poszerzył możliwości badań tego rodzaju [1]. Duże natężenie wiązki synchrotronowej i możliwość uzyskania małego (< 100 nm) jej przekroju spowodowały, że rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne pozwalają uzyskać istotne informacje o niewielkich i o niskowymiarowych obiektach. Przed „erą synchrotronową” zdobycie takich danych wykraczało poza sferę możliwości eksperymentatora.

Jedną z dziedzin, dla których dyfrakcja synchrotronowa ma szczególnie znaczenie, są badania strukturalne w wysokich ciśnieniach. Od lat sześćdziesiątych XX w. obserwuje się szybki rozwój dyfrakcyjnych metod badań ciśnieniowych. Dzięki takim badaniom dysponujemy szeroką wiedzą o przebiegu przejść fazowych i reakcji chemicznych w warunkach wysokiego ciśnienia, a także o ściślności wielu materiałów. Badania ciśnieniowe znacznie poszerzyły naszą wiedzę w dziedzinie fizyki ciała stałego, umożliwiły projektowanie i syntezę nowych materiałów.

Ciśnienie jest ważnym parametrem termodynamicznym charakteryzującym stan materii. W wyniku działania grawitacji, wewnątrz kuli ziemskiej (podobnie jak planet i innych obiektów w kosmosie) poddane jest działaniu wysokiego ciśnienia; należy dodać, że istotna część skał znajdujących się w pobliżu powierzchni Ziemi (gdzie ciśnienie jest nieznaczne) podlegała działaniu wysokiego ciśnienia przed milionami lat. Na początku lat sześćdziesiątych XX w. Jamieson [2] zauważył, że ciśnienie jest zmienną fizyczną o największej we wszechświecie rozpiętości wartości (60 rzędów wielkości). Na Ziemi wartości ciśnienia sięgają od 10^{-4} GPa na poziomie morza, do ok. 0,1 GPa na dnie rowów tektonicznych i ok. 360 GPa w jej centrum. Warto zauważyć, że ze względu na zasadnicze różnice w składzie chemicznym, i w rozkładzie ciśnień i temperatur, skład fazowy planet znacznie różni się od składu fazowego globu ziemskiego – modele geologiczne wspierane przez ciśnieniowe badania dyfrakcyjne wskazują na występowanie we wnętrzu Urana i Neptuna znacznych ilości diamentu, a Jowisza i Saturna – metalicznego wodoru.

Ze względów tak poznawczych, jak i aplikacyjnych, strukturalne badania ciśnieniowe mają istotne znaczenie dla licznych dziedzin nauki i techniki. Rentgenowskie metody takich badań rozwijane są od lat dwudziestych XX w. – tematyką tą zajmowano się już w pierwszej połowie XX w.; pionierami byli m.in. laureaci nagród Nobla, Linus Pauling i Percy William Bridgman. Zainteresowanie badaniami ciśnieniowymi ma aspekty poznawcze (potrzeba zrozumienia własności materiałów, natury i przebiegu reakcji chemicznych), jak i aplikacyjne (rozszerzenie możliwości modyfikacji i projektowania materiałów). Obiektem badań ciśnieniowych mogą być polikryształy, a także monokryształy – te

ostatnie w ograniczonym zakresie ciśnień, jeśli w danym przypadku działanie ciśnienia powoduje pękanie kryształu. Informacje o roli badań ciśnieniowych w naukach przyrodniczych takich jak fizyka i chemia ciała stałego, geologia Ziemi i planet oraz o historii i perspektywach rozwoju dyfrakcji w wysokich ciśnieniach można znaleźć w publikacjach wymienionych w Dodatku 1.

Ciśnienie jako jeden z parametrów termodynamicznych jest istotnym narzędziem pomocnym w syntezie i badaniach nowych materiałów. Pod wpływem ciśnienia następują zmiany stanu skupienia struktury krystalicznej i elektronowej, skróceniu ulegają odległości międzycząsteczkowe i może zmieniać się charakter wiązań chemicznych, maleje objętość komórki elementarnej, zmienia się struktura defektowa. Jednocześnie amplituda drgań atomowych maleje, co skutkuje m.in. osłabieniem procesów dyfuzji. Zależność objętości materiału (zwykle – objętości komórki elementarnej kryształu) charakteryzowana jest przez modele matematyczne opisywane formułami zwanymi równaniami stanu. Poprzez dopasowanie parametrów równania stanu do eksperymentalnej zależności objętości od ciśnienia, $V(p)$, określa się własności mechaniczne substancji – najważniejszym parametrem takiego równania jest moduł ściśliwości, zdefiniowany jako $B = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$, gdzie zmienne p i V oznaczają ciśnienie i objętość.

Przejścia fazowe (zmiany struktury następujące w określonych warunkach ciśnienia i temperatury), często charakteryzują się skokową zmianą objętości materiału i zmianami liczby koordynacyjnej atomów składowych. W punktach przejść fazowych względna zmiana objętości może sięgać kilkunastu procent. Ciśnienie może indukować reakcje chemiczne i wpływać na ich szybkość, na temperaturę topnienia i na stopień uporządkowania atomów. Dzięki metodom dyfrakcyjnym możliwe jest monitorowanie reakcji chemicznych *in situ* i obserwacja procesu wzrostu monokryształów pod ciśnieniem (przykładowo wzrost kryształów nadprzewodzącego związku MgB_2 [3, 4]). Prewitt i Downs [5] opisali charakter zmian występujących w kryształach pod wpływem ciśnienia, przedstawiając te zmiany w postaci empirycznych reguł. Reguły te mówią m.in. że:

- 1) ze wzrostem ciśnienia najsilniejsze dystorsje występują pomiędzy atomami połączonymi najsłabszymi (najdłuższymi) wiązaniami;
- 2) wiązania przybierają bardziej kowalencyjny charakter;
- 3) liczba koordynacyjna wykazuje tendencję wzrostową;
- 4) struktury wysokociśnieniowe wykazują tendencję do formowania sieci gęsto upakowanych.

Badania ciśnieniowe wzbogacają naszą wiedzę o sekwencjach przejść fazowych i o własnościach elastycznych materiałów (wartość modułu ściśliwości, anizotropia ściśliwości). Dzięki temu są pomocne w prognozowaniu występowania i własności strukturalnych i fizykochemicznych nowych materiałów. Przy współdziałaniu takich badań opracowano technologię produkcji twardych mate-

riałów (diament, borazon). Informacje o zachowaniu w ciśnieniu były i są pomocne w badaniach m.in. materiałów nadprzewodnikowych. Innym ważnym przykładem użyteczności dyfrakcji pod ciśnieniem jest analiza składu chemicznego jądra i płaszczka Ziemi oraz planet, a także procesów tam zachodzących, co stało się możliwe dzięki modelowaniu składu skał bazującemu w istotnej mierze na dyfrakcyjnych eksperymentach ciśnieniowych. Przykłady systematycznych badań i dla wybranych klas materiałów zostały zestawione w Dodatku 3 (pierwiastki, nadprzewodniki, lantanowce, minerały, nanokryształy i inne). W następnych rozdziałach przedstawiono podstawowe informacje o metodyce pomiarów dyfrakcyjnych w wysokim ciśnieniu.

10.2. Rys historyczny

Historia badań wysokociśnieniowych z użyciem promieniowania rentgenowskiego oraz ich rozpowszechnienia sięga połowy XX w. W 1946 r. Percy W. Bridgman (1882–1961) otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za wynalezienie komory ciśnieniowej do generowania ekstremalnie wysokich ciśnień i za odkrycia, których przy jej pomocy dokonał w dziedzinie fizyki wysokich ciśnień. Pod koniec lat pięćdziesiątych XX w. w konstrukcji komór wykorzystywano monokrystaliczne kowadła diamentowe, pomiędzy którymi ściskano badane obiekty i które umożliwiły rozwój krytalografii wysokociśnieniowej [6]. Wśród pierwszych badań strukturalnych wykonanych w warunkach ekstremalnych ciśnień wyróżnić można badania faz wysokociśnieniowych niektórych pierwiastków [6]. Opracowanie w 1974 r. komory typu Merrilla-Bassetta [7] pozwoliło upowszechnić strukturalne badania dyfrakcyjne z użyciem komercyjnych dyfraktometrów rentgenowskich w warunkach laboratoryjnych i w ciśnieniu do około 10 GPa. W późniejszych latach dostępność promieniowania synchrotronowego znacznie poszerzyła zakres dostępnych ciśnień, głównie ze względu na dużą intensywność i mały przekrój wiązki, a co za tym idzie – zminimalizowanie rozmiarów obiektów badawczych, co pozwoliło na osiąganie statycznych ciśnień rzędu 500 GPa.

10.3. Metody badań wysokociśnieniowych

Ze względu na specyficzne wymagania dotyczące dyfrakcyjnych metod ciśnieniowych, wykorzystanie promieniowania synchrotronowego ma w badaniach ciśnieniowych zasadnicze znaczenie. Z powodu małych wymiarów próbki wymagana jest kolimacja wiązki lub jej zogniskowanie na niewielkim obszarze, a energia kwantów musi być dostatecznie wysoka – dzięki odpowiednio wyso-

kiej energii absorpcja promieniowania przez ściany komory jest nieznaczna i w dostępnym zakresie kątowym występują refleksy braggowskie w liczbie wystarczającej do analizy fazowej i strukturalnej. We wstępnych lub mniej zaawansowanych badaniach z wiązką monochromatyczną wystarcza energia kilkunastu keV, jednak najbardziej owocne są pomiary wykorzystujące znacznie wyższe energie (30–50 keV). W badaniach wysokociśnieniowych, próbka (monokryształ lub polikryształ) jest niewielkich rozmiarów. Im wyższe ciśnienie chcemy w komorze uzyskać, tym mniejszy musi być obiekt badany (przy najwyższych ciśnieniach jest to rozmiar rzędu kilku mikrometrów) – ten ostatni warunek wynika z konieczności zastosowania małego rozmiaru powierzchni ściskających (wymaganie to wynika z ograniczonej wytrzymałości mechanicznej materiału kowadeł ściskających na którą wpływ ma występowanie i niejednorodność rozkładu naprężeń w kowadłach).

W badaniach dyfrakcyjnych wykorzystywane są komory ciśnieniowe dwóch kategorii: komory z kowadłami diamentowymi (*diamond-anvil cells*, w skrócie DAC) oraz komory z dużymi kowadłami (*large-anvil cells*, LAC). Konstrukcja komór była po ich wynalezieniu stale udoskonalana, dzięki czemu stopniowo osiągnęto coraz wyższe ciśnienia.

Badania w ciśnieniach statycznych koncentrują się zwykle w zakresie ograniczonym do kilkudziesięciu GPa, w niektórych ośrodkach synchrotronowych osiągnęto warunki ciśnieniowo-temperaturowe występujące w centrum kuli ziemskiej (ok. 360 GPa, z możliwością uzyskania temperatury ok. 6000 K). Istnieją metody udarowe (dynamiczne) pozwalające uzyskać bardzo wysokie ciśnienie przez krótki okres czasu (rzędu 1 ms) – omówienie ich wykracza poza zakres niniejszej pracy.

Technika ciśnieniowa charakteryzuje się specyficznymi trudnościami i ograniczeniami związanymi z niewielkimi rozmiarami próbki, absorpcją promieniowania w ścianach komory, występowaniem w preparacie naprężeń ścinających (przypadek ten określa się jako warunki niehydrostatyczne), z ograniczeniami dostępnego zakresu kąтового lub energetycznego, oraz z możliwością występowania gradientu ciśnienia i/lub temperatury wewnątrz komory.

10.4. Warunki hydrostatyczne w badaniach wysokociśnieniowych

W badaniach ciśnieniowych dąży się do uzyskania warunków hydrostatycznych w komorze, z realizacją poprzez użycie odpowiedniego ciekłego ośrodka przenoszącego ciśnienie. Utrzymanie hydrostatyczności staje się jednak trudne wraz ze wzrostem ciśnienia. Dla ciśnień nie przekraczających 10 GPa nadaje się jako ośrodek odpowiednia mieszanina alkoholu etylowego i metylowego z do-

datkiem wody, w ciśnieniach wyższych najczęściej stosuje się azot lub gazy szlachetne (różne substancje służące jako ośrodki przenoszące ciśnienie porównano w pracy [8]). Spośród gazów szlachetnych hel daje najszerszy zakres hydrostatyczności, jednak atom helu jest niewielkich rozmiarów, co może prowadzić do jego wnikania w kowadła [9] i w materiał badany [10] – pierwszy z tych procesów prowadzi do destrukcji kowadeł, a drugi do zmiany składu chemicznego kryształu. Niekiedy stosuje się, jako środek zastępczy, podwyższenie temperatury na krótki czas, co pozwala na rozładowanie naprężeń występujących w próbce. Uzyskanie warunków hydrostatycznych jest stosunkowo łatwe w komorach typu DAC, natomiast w komorach LAC, niegwarantujących szczelności kontenera stosuje się zwykle wspomniane wyżej wygrzewanie lub dodatek środków poślizgowych, zaś warunki kompresji określa się wtedy jako pseudohydrostatyczne. Komory ciśnieniowe służą nie tylko do prowadzenia pomiarów dyfrakcyjnych *in situ* – można je stosować jako miniaturowe reaktory, w których zachodzą reakcje chemiczne i procesy wzrostu kryształów.

10.5. Rola promieniowania synchrotronowego w dyfrakcyjnych badaniach wysokociśnieniowych. Stacje pomiarowe

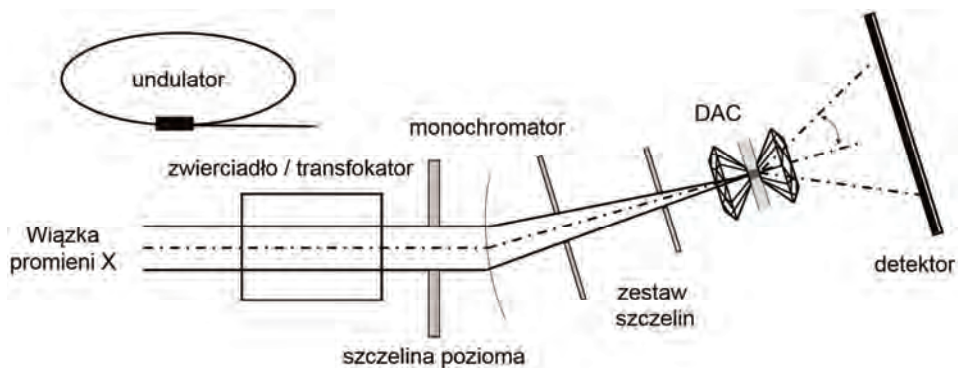
Wykonywanie badań dyfrakcyjnych pod wysokim ciśnieniem z wykorzystaniem wiązki synchrotronowej zostało zapoczątkowane w pracy kierowanej przez polskiego uczonego Bronisława Burasa [11] (odsyłacze do bardziej szczegółowych informacji na temat historii metody podane są w Dodatku 3). Dostępność promieniowania o wysokiej energii i możliwość skolimowania/zogniskowania wiązki odgrywają zasadniczą rolę w dyfrakcyjnych badaniach ciśnieniowych. Promieniowanie synchrotronowe, emitowane stycznie do toru elektronów poruszających się z prędkością bliską prędkości światła w pierścieniu synchrotronu, charakteryzuje się ciągłym rozkładem widma w szerokim zakresie energetycznym i jest silnie skolimowane. Stopień kolimacji silnie rośnie ze wzrostem energii elektronów poruszających się w pierścieniu synchrotronu – istotność tej cechy promieniowania zwiększa się razem z maksymalną wartością uzyskiwanego w komorze ciśnienia, ponieważ w najwyższych ciśnieniach przedmiotem badań są próbki małe, nawet kilkumikronowe. Dla celów takich badań korzystne jest stosowanie wiązki zogniskowanej za pomocą odpowiedniego układu optyki rentgenowskiej.

Wykorzystanie promieniowania synchrotronowego dla celów dyfrakcji w wysokich ciśnieniach oznacza:

- Możliwość wyboru energii wiązki padającej, co pozwala na dobranie optymalnych warunków pomiaru z punktu widzenia badanego materiału.

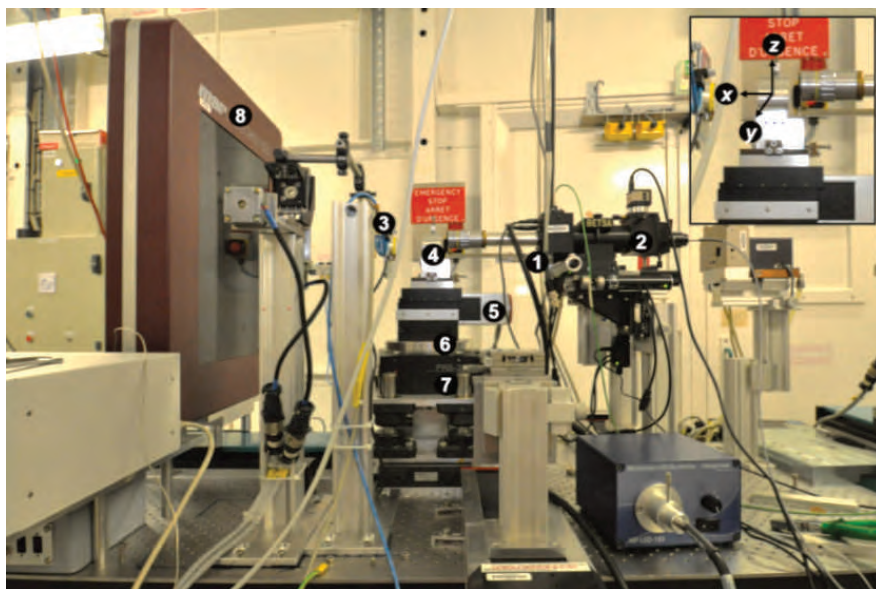
- Dostępność wysokich energii. W przypadku wyboru promieniowania wysokoenergetycznego (ze względu na wysoką absorpcję promieniowania przez kowadła diamentowe w badaniach dyfrakcyjnych stosuje się najczęściej energię wyższą niż 18 keV) obecne są na dyfraktogramie refleksy o małych wartościach d , co ma zasadnicze znaczenie w analizie strukturalnej¹. (Na dostępność wspomnianych refleksów ma też wpływ konstrukcja komory ciśnieniowej). Możliwości badawcze w tej dziedzinie rosną wraz z rosnącą energią elektronów w pierścieniu synchrotronu, więc światowy poziom badań osiągany jest w tych laboratoriach synchrotronowych, w których energia elektronu znajduje się w zakresie 1,5–8 GeV. Dla uzyskania wysokiej energii kwantów konieczne jest zwykle wykorzystanie urządzenia wstawkowego, undulatora bądź wigglera.
- Dzięki kolimacji i wysokiemu natężeniu synchrotronowej wiązki padającej można w krótkim czasie pomiaru, o rzędy wielkości krótszym niż w klasycznym laboratorium, uzyskać bardzo dobrą statystykę zliczeń.

Linie pomiarowe przeznaczone – wyłącznie lub w znacznej mierze – do badań ciśnieniowych istnieją w większości ośrodków synchrotronowych, w których energia elektronów wynosi przynajmniej ok. 2 (w akceleratorach o niższych energiach, na liniach służących do wysokociśnieniowych badań dyfrakcyjnych stosuje się urządzenia wstawkowe o większym zakresie energii, jak np. wiggler) GeV. Rysunek 10.1 przedstawia uproszczony schemat konfiguracji elementów takiego stanowiska pomiarowego (linii lub stacji pomiarowej), przeznaczonego do



Rys. 10.1. Uproszczony schemat układu pomiarowego stacji badawczej ID09a (obecnie ID15b, ESRF) specjalizującej się w strukturalnych badaniach dyfrakcyjnych próbek poli- i monokrystalicznych w warunkach wysokiego ciśnienia i z użyciem komór DAC. W tym przypadku obrazy dyfrakcyjne rejestrowane są dla serii wybranych położeń kątowych komory diamentowej względem osi z (W prawym górnym rogu pokazano powiększenie uchwytu z komorą DAC oraz oznaczono osie x , y , z)

¹ Pożądana jest dostępność wartości d z zakresu z dolną granicą co najmniej ok. 1,5 Å. Istotność tego ograniczenia zależy m.in. od rozmiarów komórek elementarnych faz występujących w badanej próbce.



Rys. 10.2. Układ pomiarowy stacji badawczej ID09a (obecnie ID15b, ESRF)

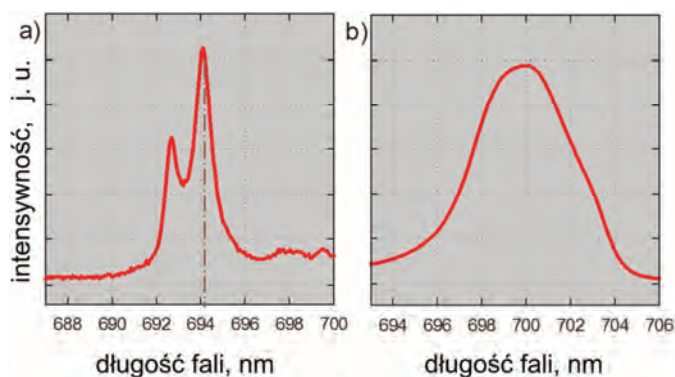
1 – wiązka promieniowania X; 2 – spektrometr PRL wraz z kamerą, służące do pomiaru ciśnienia wewnątrz komory DAC; 3 – dioda krzemowa dzięki której możliwe jest wycentrowanie komory względem padającego promieniowania rentgenowskiego; 4 – komora DAC; 5 – zmotoryzowany stolik, pozwalający przesunąć komorę w kierunkach x – wzdłuż padającej wiązki promieniowania oraz y – prostopadle do padającej wiązki promieniowania; 6 – element goniometru zapewniający obrót komory względem osi z oraz umożliwiający rejestrację serii obrazów dyfrakcyjnych powstałych w wyniku obrotu; 7 – sterowany komputerowo stolik pozwalający przesunąć komorę w kierunku z (w górę i w dół); 8 – płaski wielkopowierzchniowy detektor mar555 (fot. M. Hanfland, za zgodą)

dyfrakcji wysokociśnieniowej na synchrotronie w Grenoble (ESRF, linia pomiarowa ID09a/ID15b), a rysunku 10.2 – przykładowy wygląd takiego stanowiska pomiarowego.

Trendy rozwojowe synchrotronowych stacji eksperymentalnych pokazują, że coraz łatwiejszy staje się dostęp do pomiarów łączonych (pomiar dyfrakcyjne w ciśnieniu połączone z badaniami stosującymi inne metody pomiarowe, takie jak pomiary spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii ramanowskiej i Brillouina, oraz absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej). Na przykład w laboratoriach HPCAT (APS, Argonne National Laboratory, USA) można łączyć pomiary dyfrakcyjne pod ciśnieniem z pomiarami wykorzystującymi techniki spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii ramanowskiej, oraz absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XAS). Dostępność metod spektroskopowych pomaga w poznaniu własności fizycznych kryształu i może wzbogacić interpretację wyników dyfrakcyjnych, która bywa złożona ze względu na cechy takich wyników otrzymywanych w ciśnieniu (w szczególności ze względu na geometrię układu pomiarowego, rozmiary licznika i piksela dane charakteryzują się ograniczeniami w zakresie dostępnych wartości d).

10.6. Komory ciśnieniowe jako podstawowe narzędzie badawcze. Rodzaje komór

Jest wiele rodzajów komór ciśnieniowych, znajdujących zastosowanie w rentgenowskich badaniach dyfrakcyjnych. Podstawowe dwie klasy takich komór to komory z kowadłami diamentowymi, używane w określaniu struktury materiałów mono- i polikrystalicznych, i komory z dużymi (zwykle metalowymi) kowadłami, stosowane w badaniach polikryształów. Wartość ciśnienia w komorze DAC lub LAC wyznaczana jest z pomocą wzorca wewnętrznego – wykorzystuje się często dyfrakcję od wzorca (materiały takie jak złoto [12] czy NaCl [13]) lub – tylko dla DAC – luminescencję (materiałem takiego wzorca są zwykle mikrokryształy rubinu [14, 15, 16], ale także, szczególnie w przypadku pomiarów wysokociśnieniowych i wysokotemperaturowych, boranu strontu domieszkowanego samarem [17, 18, 19]). Kształt linii luminescencyjnej rubinu (dublet) zilustrowano na rysunku 10.3). Stała obserwacja tak położenia, jak i kształtu tej linii jest ważnym elementem eksperymentu z komorą DAC.

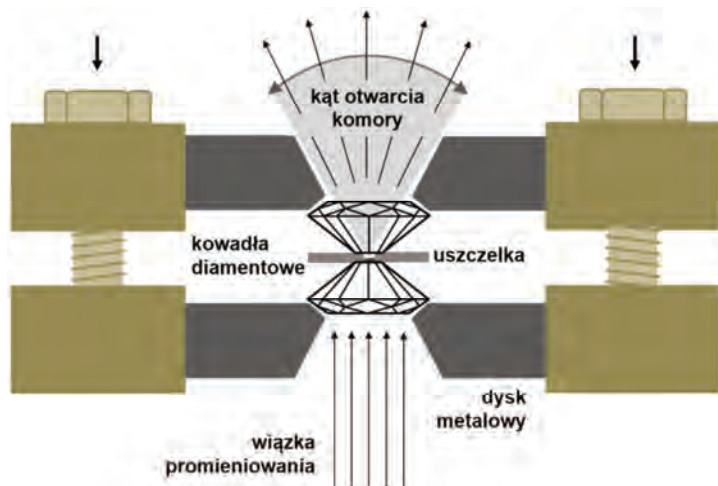


Rys. 10.3. Kształt linii luminescencyjnej rubinu: a) prawidłowy w ciśnieniu 0,94 GPa i b) nieprawidłowy w ciśnieniu powyżej 17 GPa. Znaczone poszerzenie i nieregularny kształt świadczą o znacznych naprężeniach w kryształach rubinu w przypadku rysunku b)

10.6.1. Konstrukcja komór ciśnieniowych z kowadłami diamentowymi

Komora z kowadłami diamentowymi jest urządzeniem szerzej znanym od roku 1959 [20] – umożliwia ona przyłożenie wysokiego ciśnienia do próbki, umieszczonej pomiędzy płaskimi (lub profilowanymi) powierzchniami dwóch naturalnych diamentów, jak pokazano na schemacie (rys. 10.4). Na kolejnych rysunkach pokazano przykłady różnych rodzajów komór DAC: komorę firmy

Diacell (rys. 10.5), zmodyfikowaną komorę typu Merrilla-Bassetta (rys. 10.6), komorę membranową typu LeToulliec (rys. 10.7) oraz komorę typu miniDAC (rys. 10.8). Każda komora DAC może być stosowana zarówno w badaniach materiałów tak monokrystalicznych, jak i polikrystalicznych.

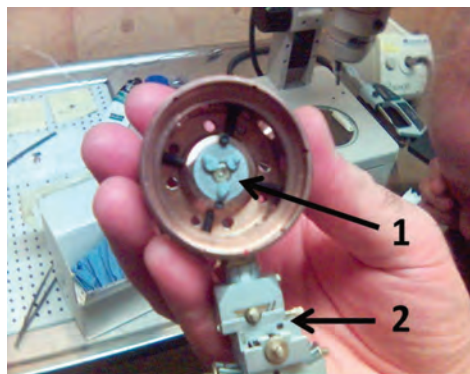


Rys. 10.4. Schemat działania oraz przekrój wnętrza komory DAC z zaznaczonym profilowanym dyskiem metalowym, na którym osadzone jest kowadło diamentowe, przez które przebiega wiązka padająca na próbkę. Stożkowy otwór w dysku umożliwia pomiary w stosunkowo szerokim zakresie kątów ω . Krótkie strzałki wskazują kierunki działania sił. Długie strzałki pokazują kierunek wiązki padającej i przykładowy kierunek wiązki ugiętej [21]

a)



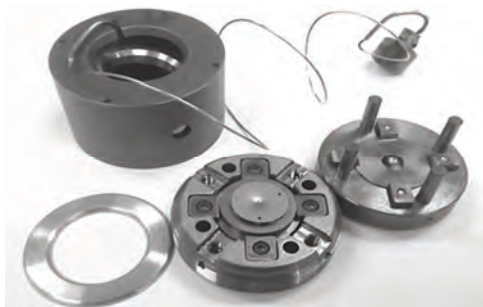
b)



Rys. 10.5. Otwarta komora z kowadłami diamentowymi Diacell: a) tylna ściana tej komory; b) wnętrze komory wraz z kowadłem diamentowym oznaczonym strzałką numer 1 oraz główką goniometryczną mocującą komorę i umożliwiającą jej centrowanie względem wiązki oznaczona strzałką numer 2 [22]



Rys. 10.6. Zmodyfikowana komora typu Merrill-Bassetta (oryginalną konstrukcję opisano w ref. [7])



Rys. 10.7. Komora membranowa z kowadłami diamentowymi. W górnej części rysunku widoczna jest metalowa rurka, przez którą do membrany dostarczany jest sprężony gaz sterujący ciśnieniem w komorze



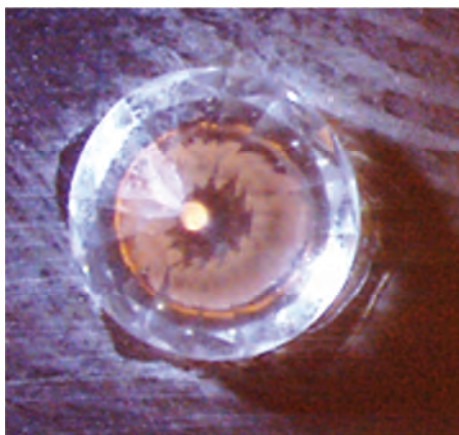
Rys. 10.8. Rozłożona komora prostej konstrukcji (miniDAC firmy D'Anvils). Średnica komory wynosi 2 cm

Niektóre rodzaje komór DAC, jak ta pokazana na rysunku 10.8, mają niewielką średnicę. Można je łatwo montować w dowolnych uchwytach w dyfraktometrach. Łączna liczba działających na świecie komór DAC oceniana była w roku 2001 na 5 tysięcy (ocena na podstawie danych Erika Van Valkenburga [22]). Obecnie jest ona z pewnością wielokrotnie wyższa.

Wybór diamentu jako materiału do konstrukcji kowadeł jest optymalny z powodu jego własności mechanicznych i nieznacznej absorpcji wysokoenergetycznego promieniowania rentgenowskiego. Powierzchnie ściskające diamen-

tów, zwane koletami, są niewielkich rozmiarów, zwykle ich średnica jest rzędu 0,3–0,8 mm, co umożliwia uzyskanie ciśnień rzędu kilkudziesięciu GPa (na rysunku 10.9 pokazano kowadło o rozmiarach powierzchni ściskającej 0,35 mm).

Kształt i rozmiar kowadeł diamentowych, opartych o nieprzepuszczalną dla promieniowania rentgenowskiego, profilowaną, metalową konstrukcję komory określają kąt otwarcia komory – kąt ten jest istotnym parametrem limitującym liczbę zebranych refleksów. W ostatnich latach coraz większą popularnością cieszą się kowadła diamentowe typu Boehlera-Almaxa, umożliwiające zastosowanie dysków o większej aperturze, czyli zwiększonego kąta otwarcia.



Rys. 10.9. Kowadło diamentowe zamontowane (przyklejone za pomocą żywicy epoksydowej do dysku inkonelowego) w komorze DAC. W centralnej części widoczna jest powierzchnia ściskająca

Pomysł wykorzystania komory diamentowej został udoskonalony w 1962 r. przez Alvina Van Valkenburga [23], który umieścił pomiędzy kowadłami uszczelkę z twardego materiału z małym otworem, w którym montowany jest badany kryształ razem z ośrodkiem przenoszącym ciśnienie). Innym istotnym udoskonaleniem było zastosowanie lasera do grzania lub wygrzewania badanego kryształu, realizacja tej idei pozwoliła m.in. na przeprowadzenie przemiany fazowej grafitu w diament w komorze DAC [24]). Aby uzyskać ciśnienia wyższe niż w przypadku płaskich powierzchni ulegających deformacji w ciśnieniu w sposób prowadzący do pęknięcia kosztownych kowadeł, wprowadzono profilowanie powierzchni ściskającej.

Uszczelki dla DAC wykonuje się najczęściej z metali (inconel, stal, wolfram, molibden, ren, beryl...). Od wyboru materiału zależy geometria pomiaru i zakres badanych ciśnień. Wyżej wspomniane zastosowanie lasera powoduje, że (w prze-

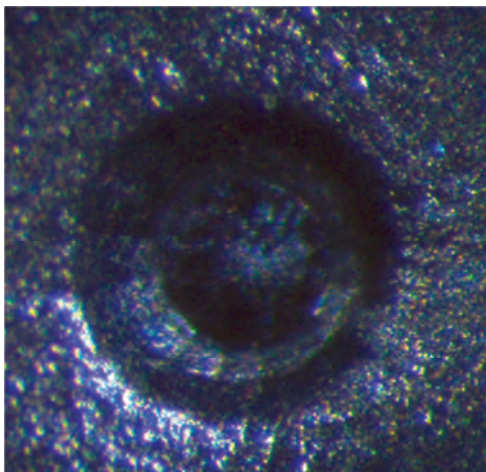
ciwieństwie do metody grzania całej komory) nie ma ryzyka przegrzania i uszkodzenia kowadeł. Promienie lasera absorbowane są głównie w badanym obiekcie w centrum komory, a kowadła diamentowe nagrzewają się znacznie mniej (dzięki czemu nie ulegają destrukcji), gdyż ciepło sprawnie odprowadzane jest z próbki przez materiał kowadła, będący dobrym przewodnikiem ciepła. Na przykład w pracy [25] uzyskano temperaturę 6000 K (przy ciśnieniu 200 GPa) w czasie syntezy azotku boru w komorze DAC. Odpływ ciepła powoduje jednak występowanie niejednorodności rozkładu temperatury w komorze.

Jako pierwszy krok w przygotowaniu pomiaru ciśnieniowego wykonywana jest preindentacja (przedścisk) uszczelki polegająca na kontrolowanym zaciśnięciu kowadeł na uszczelce (pierwsze zamknięcie komory) w taki sposób, aby nastąpiła około pięćdziesięcioprocentowa redukcja jej grubości względem początkowej wartości zawierającej się najczęściej w granicach od 50 μm do 400 μm . W przypadku ręcznie zamykanej komory proces pozamykania polega na odpowiednim dokręceniu śrubek łączących dwie części komory (rys. 10.10). Następnie komora zostaje otwarta i w centrum powstałego wgłębienia wykonuje się otwór (aperturę), w którym zostaje umieszczona próbka i ośrodek przenoszący ciśnienie (np. wspomniana wyżej mieszanina alkoholi). Istnieją różne metody wykonywania apertur, np. z zastosowaniem mikrowiertel czy procesu elektroerozji. (Widok uszczelki komory po wstępnej preindentacji i przygotowanej do wykonania apertury zilustrowano na rysunku 10.11). Po wypełnieniu komora zostaje ponownie zamknięta i prowadzone są kolejne pomiary dyfrakcyjne w coraz wyższych ciśnieniach, poczynając od atmosferycznego, z bieżącą kontrolą wartości ciśnienia za pomocą wybranego wewnętrznego wzorca.

Od wymiarów apertury, grubości uszczelki i rodzaju jej materiału zależy zakres dostępnych ciśnień – proces ściskania komory można kontynuować, dopóki apertura ma regularny kształt, a kowadła nadmiernie się do



Rys. 10.10. Redukcja odległości pomiędzy kowadłami dla miniaturowej komory ciśnieniowej (producent: D'Anvils). Zmiana odległości kowadeł o kilka mikrometrów dokonywana jest poprzez dokręcenie sześciu (w danym przypadku) śrubek o kąt wynoszący kilka stopni, co zapewnia zmniejszenie dystansu między kowadłami o pojedyncze mikrometry



Rys. 10.11. Metalowa uszczelka po indentacji przygotowana do operacji wykonania apertury, a następnie zamknięcia komory i przyłożenia wysokiego ciśnienia

siebie nie zbliżą. Najwyższe ciśnienia osiągnięto w eksperymentach, w których wymiary otworu zawierały się w zakresie pojedynczych dziesiątek mikronów. Liczba ta pokazuje, że precyzja pozycjonowania elementów komory (i lasera, jeśli stosowane jest grzanie) musi być niezwykle wysoka (rzędu $1\ \mu\text{m}$ w translacjach i $1\ \text{mdeg}$ w rotacjach, zob. odnośniki w ref. [21]).

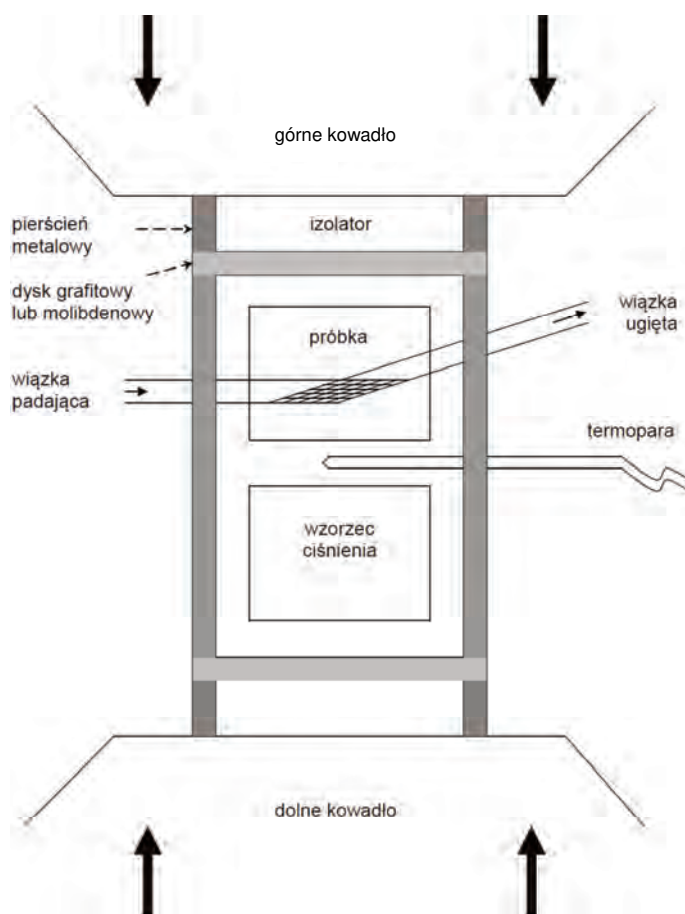
Warto dodać, że technicznie możliwe jest przeprowadzenie badań porównawczych poprzez wykonanie w jednej uszczelce kilku apertur i umieszczenie w nich różnych kryształów [26], jednak taka metoda pomiarowa nie jest wygodna i nie jest w praktyce szeroko stosowana.

10.6.2. Konstrukcja komór typu LAC

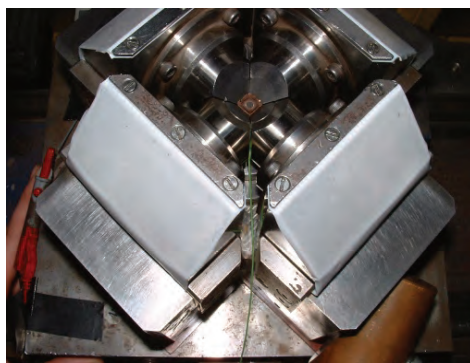
Komory typu LAC stosowane są głównie w badaniach materiałów polikrystalicznych. Montuje się w nich znacząco większe próbki niż w komorach z kowadłami diamentowymi. Kowadła (zwykle w liczbie dwóch do ośmiu) dla takich komór najczęściej wykonane są z odpowiednich stopów metali (np. na bazie wolframu), niekiedy z lekkich wytrzymałych materiałów, takich jak spiekany polikrystaliczny diament [27]. Zakres ciśnień jest znacznie niższy niż w komorze DAC – osiągnąć można $5\text{--}40\ \text{GPa}$ ($50\text{--}400\ \text{kbar}$). Zaletą takich komór jest nie tylko fakt, że koszt kowadeł jest stosunkowo niski i mogą służyć w wielu eksperymentach, ale i dokładne sterowanie ciśnieniem i temperaturą (warto też zauważyć, że, jak pokazały testy doświadczalne komór LAC, wartości gradientu temperatury w obszarze próbki są stosunkowo niewielkie, a wartości

gradientu ciśnienia są zanedbywalnie małe w obszarze zajmowanym przez badany kryształ).

W przypadku komory typu LAC rolę uszczelki i w pewnym zakresie rolę ośrodka przenoszącego ciśnienie przejmuje kontener zbudowany z odpowiedniego materiału. Ma on kształt wielościanu, kształt ten jest określony przez geometrię kowadeł danej komory. W centrum kontenera umieszcza się próbkę lub kilka próbek w sposób zilustrowany przykładem na rysunkach 10.12–10.14 dla prasy typu MAX80 i na rysunkach 10.15 oraz 10.16 dla opisanej w pracy [28] prasy MAX200x. W komorach typu LAC próbki umieszczane są w postaci



Rys. 10.12. Schemat przebiegu wiązki rentgenowskiej w komorze LAC, w której sześcienna próbka ścisnana jest przez sześć kowadeł. Zaznaczono schematycznie grafitowy cylinder znajdujący się wewnątrz sześcienną próbkę. Wiązka padająca i wiązka ugięta biegną przez wąskie szczeliny między kowadłami. Obszar materiału badanego i obszar wzorca wybierane są przez operatora prasy (przesunięcie prasy w dół lub w górę względem wiązki padającej, według ref. [21])



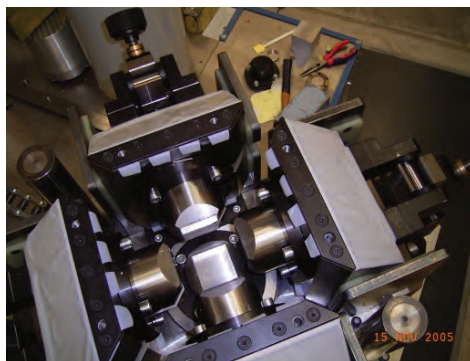
Rys. 10.13. Układ kowadeł w prasie typu LAC (prasa MAX80, producent: Nippon Research & Development). Widoczne są cztery boczne kowadła, a w centrum układu – sześcienna kostka z próbką, oparta na (niewidocznym) dolnym kowadle [22] (fot.: Jakub Nowak)



Rys. 10.14. Kowadło i elementy konstrukcyjne kostki zawierającej próbkę, stosowane w prasie MAX80. W dolnym rzędzie (od lewej do prawej): sześcienna kostka (o krawędzi 8 mm) z centralnie wydrążonym otworem, miedziany cylinder kontaktowy, wypełniający go materiał izolacyjny, metalowy dysk kontaktowy, grzejnik grafitowy, kontener próbki wykonany z prasowanego heksagonalnego azotku boru i cienka rurka korundowa, służąca do wprowadzenia termopary do centrum kostki [22] (fot.: Roman Minikayev)

kilku warstw w cylindrycznym pojemniku i można badać je kolejno w wybranych warunkach ciśnieniowych, sterując położeniem prasy w taki sposób, aby dana warstwa została oświetlona przez wiązkę rentgenowską. Jedną z takich próbek może pełnić rolę zewnętrznego (nie zmieszanego z badanym materiałem) wzorca ciśnienia. Często stosowanym materiałem kontenera jest amorficzny bor związany żywicą epoksydową (kompozyt taki wytrzymuje temperatury rzędu 1500–1800°C) lub minerał pyrofytyt. W eksperymentach wykonywanych w prasach typu LAC wiązka rentgenowska przechodzi przez wąskie szczeliny

pomiędzy metalowymi kowadłami i przez kontener (obraz dyfrakcyjny obejmuje tylko mały wycinek pierścienia debajowskiego). Temperaturę zwykle mierzone są z pomocą termopary doprowadzonej do centrum wielościanu.



Rys. 10.15. Układ zewnętrznych kowadłał w prasie MAX200x. Widoczne są cztery boczne oraz piąte (dolne) kowadło [22] (fot.: Christian Lathe)

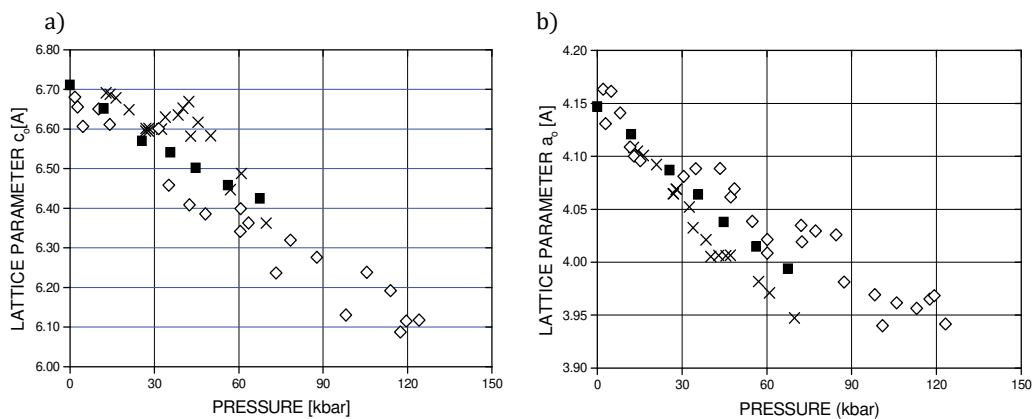


Rys. 10.16. Układ wewnętrznych kowadłał w prasie MAX200x. Widoczne są cztery dolne oraz ośmiościenna próbka umieszczona pomiędzy nimi [22] (fot.: Christian Lathe)

Warunki pomiaru w komorach typu LAC zwykle nie są w pełni hydrostatyczne – w takim przypadku efekty niehydrostatyczności objawiające się występowaniem naprężeń ścinających można osłabiać przez zmieszanie preparatu z substancją powodującą zmniejszenie naprężeń (np. wazelina czy heksagonalny azotek boru) lub (jak wspomniano wyżej) przez krótkie wygrzewanie w odpowiedniej temperaturze.

Rysunek 10.17 przedstawia jako przykład rezultaty badań ściśliwości heksagonalnego MnTe (typ struktury NiAs). Parametry sieciowe MnTe wyznaczone z wykorzystaniem prasy MAX80 na linii pomiarowej F2.1 (synchrotron DORIS III,

Hasyłab, DESY, Hamburg) [21] wykazują gładką zmienność w funkcji ciśnienia, co pozwala wykluczyć zjawiska nieliniowe, sugerowane dla tego materiału we wcześniejszych pracach na podstawie wyników uzyskanych w laboratoriach konwencjonalnych.



Rys. 10.17. Parametry sieci a (rys. a) i c (rys. b) dla MnTe (typ NiAs) wyznaczone: – z wykorzystaniem źródła synchrotronowego (DORIS-III, Hamburg) [21] (■); – z wykorzystaniem źródeł konwencjonalnych (×◇)

10.7. Badania materiałów polikrystalicznych

Układ pomiarowy, przeznaczony do eksperymentów dyfrakcyjnych w wysokich ciśnieniach, zawiera kilka podstawowych elementów: układ optyki rentgenowskiej (filtry, monochromator, kolimatory), komorę ciśnieniową, detektor oraz oprogramowanie do zbierania danych i ich analizy. W pomiarach materiałów polikrystalicznych można wykorzystywać promieniowanie polichromatyczne zwane też „białym” (metoda energodispersyjna) lub monochromatyczne (metoda kątowodispersyjna). Do analizy wyników uzyskanych tymi metodami stosuje się, odpowiednio, równanie Bragga w postaci $2d\sin\theta = 2K/E$, gdzie $\theta = \text{const}$, $K = 6.199 \text{ keV} \times \text{Å}$ (metoda energodispersyjna) lub w postaci $2d\sin\theta = \lambda$, gdzie $\lambda = \text{const}$ (metoda kątowodispersyjna). W powyższych zależnościach d = odległość międzypłaszczyznowa, θ = kąt padania wiązki względem płaszczyzny krystalograficznej, λ = długość fali promieniowania rentgenowskiego, E = energia odpowiadająca tej długości fali.

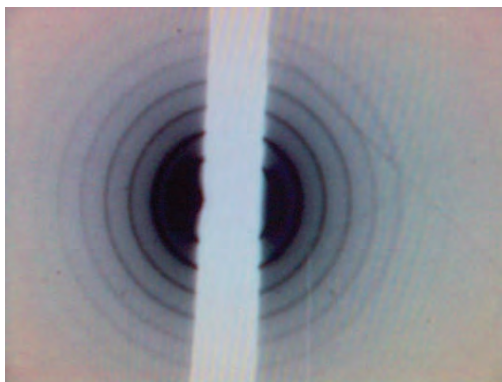
Metoda energodispersyjna została opracowana w 1968 r. w USA przez Giessena i Gordona [29] i jednocześnie niezależnie w Polsce przez Burasa i współpracowników [30]. Zaletą takiego podejścia jest brak elementów ruchomych w układzie pomiarowym i dobra statystyka zliczeń. Do wad można

zaliczyć niską rozdzielczość i brak praktycznej możliwości pełnej analizy strukturalnej, ponieważ występują zasadnicze problemy z analizą natężeń refleksów, które są związane m.in. z opisem absorpcji promieniowania w próbkach w funkcji długości fali. Widma zebrane metodą energodispersyjną mają bogatą strukturę. Zawierają składowe dyfrakcyjne i spektralne, tzn. refleksy dyfrakcyjne, których położenie zmienia się z ciśnieniem oraz linie fluorescencyjne pochodzące od pierwiastków wchodzących w skład preparatu (położenie tych ostatnich nie zmienia się w funkcji ciśnienia). Dobrze widoczne są też progi absorpcji pierwiastków składowych o dużej liczbie atomowej, charakterystyczna jest też gwałtowna redukcja natężenia refleksów dyfrakcyjnych powyżej progu absorpcji.

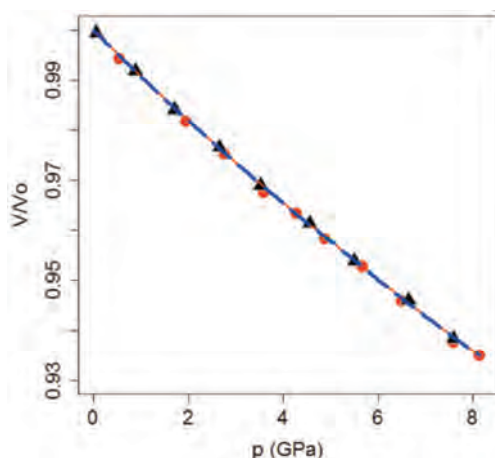
Pomiary kątowodispersyjne są znacznie bardziej czasochłonne, jednak różnica ta nie ma wielkiego znaczenia, jeśli eksperyment wykonywany jest na wydajnej linii synchrotronowej, gdzie w krótkim czasie (nawet rzędu kilku minut) można zebrać dane dyfrakcyjne z dobrą statystyką zliczeń. W laboratoriach klasycznych, wykorzystujących lampy rentgenowskie, prozkowe pomiary kątowodispersyjne są rzadko prowadzone ze względu na niezwykle długi czas pomiaru. Istotną zaletą badań synchrotronowych jest wysoka rozdzielczość i możliwość prowadzenia pełnej analizy strukturalnej. Do zbierania danych stosowane są detektory pozycyjnie czułe. Obróbka danych z takich detektorów jest pracochłonna (konieczność eliminacji wpływu aberracji geometrycznych), jednak umożliwiają one obserwację struktury pierścieni debajowskich, które niosą dodatkowe informacje (tekstura, wielkość ziaren w fazach składowych). W pomiarach kątowodispersyjnych widoczne są nie tylko oczekiwane efekty dyfrakcyjne pochodzące od próbki, ale i te od kowadeł (diament), uszczelki, ośrodka przenoszącego ciśnienie i mono- lub polikrystalicznego wzorca dodanego do badanego materiału. Na zwykły obraz dyfrakcyjny mogą nałożyć się też niekiedy linie Kossela generowane w monokrystalicznych kowadłach (obserwowano je np. w pracy [31]). Pojawianie się tego rodzaju efektów przedyskutowano w ref. [32]. Regułą jest ręczne eliminowanie ich na poziomie obróbki obrazu powstałego w dwuwymiarowym detektorze. Ze względu na kształt komór ciśnieniowych, absorpcja promieniowania przechodzącego przez kowadło jest funkcją kąta dyfrakcji. Jeśli taka zależność jest silna, to efekt ten może wymagać stosownej korekty (*vide* ref. [33]).

Na niektórych nowoczesnych synchrotronowych stanowiskach pomiarowych dostępne jest szybkie przełączanie z trybu kątowodispersyjnego na energodispersyjny i odwrotnie, co wzbogaca możliwości badawcze. Udostępnienie takiej opcji jest technicznie trudne ze względu na złożoność konfiguracji aparatury pomiarowej i konieczność zapewnienia najwyższej precyzji ustawienia, oraz stabilności i powtarzalności pozycji elementów układu. Bardziej szczegółowe informacje w tej dziedzinie dostępne są w literaturze (zob. Dodatek 2).

Rysunek 10.18 przedstawia przykładowy dwuwymiarowy dyfraktogram polikryształu behenianu srebra w ciśnieniu 7 GPa. Materiał ten charakteryzuje się dużą wartością parametru sieciowego i regularnym rozmieszczeniem licznych dyfrakcyjnych linii niskokątowych, przez co stosowany bywa – w ciśnieniu atmosferycznym – jako wzorzec pozycji refleksów w obszarze bardzo niskich kątów dyfrakcji. Dostrzec można sześć początkowych linii dyfrakcyjnych (dwie następne mają śladowe natężenie). Widoczny jest pionowy cień od przesłony



Rys. 10.18. Dwuwymiarowy dyfraktogram polikryształu behenianu srebra otrzymany w ciśnieniu w 7 GPa w komorze D'Anvils. Rysunek przedstawia centralną część obrazu detektora obejmującą zakres 2θ do ok. 15° . Gęste ułożenie pierścieni debajowskich związane jest ze specyficzną strukturą tego materiału (wysoka wartość odległości międzyplaszczynowej). Widoczny jest pionowy cień od przesłony zabezpieczającej detektor przed wiązką pierwotną [22]



Rys. 10.19. Zależność względnej objętości od ciśnienia dla LaVO_4 typu monocyту: dane eksperymentalne (\bullet) i teoretyczne (\blacktriangle) [34]. Linia ciągła reprezentuje równanie stanu Bircha-Murnaghana dla danych eksperymentalnych, a linia przerywana – dla teoretycznych. Rysunek ilustruje uzyskaną w tym przypadku bardzo dobrą zgodność doświadczenia z teorią

zabezpieczającej detektor przed uszkodzeniem przez wiązkę pierwotną. Rysunek 10.19 ilustruje stopniowe zmniejszanie się objętości komórki elementarnej ortowanadanu lantanu ze wzrostem ciśnienia.

10.8. Badania monokryształów

10.8.1. Podstawy metodyki pomiarowej

Dobrej jakości wysokociśnieniowe rentgenowskie badania dyfrakcyjne mogą być z powodzeniem wykonywane w warunkach laboratoryjnych na monokryształach, przy użyciu dostępnych w większości pracowni dyfraktometrów przeznaczonych do badań struktury monokryształów. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego w strukturalnych badaniach monokryształów ma jednak swoje bardzo istotne zalety takie jak:

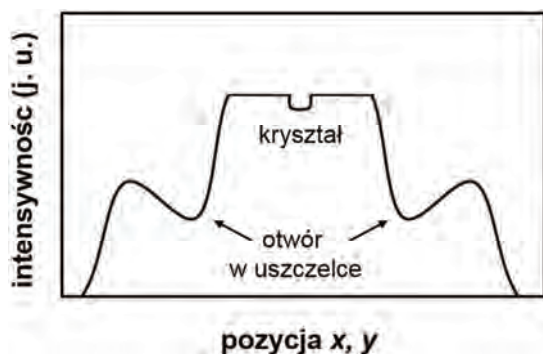
- a) wysoka energia i możliwość jej wyboru;
- b) wysoka intensywność wiązki oraz
- c) jej mały przekrój (zazwyczaj rzędu kilku do kilkudziesięciu mikronów).

Cechy te umożliwiają prowadzenie pomiaru monokryształów o niewielkich rozmiarach i w większym zakresie ciśnień.

Podobnie jak w przypadku próbek polikrystalicznych, w badaniach strukturalnych monokryształów stosuje się różnego typu ośrodki przenoszące ciśnienie wewnątrz komory DAC (oleje silikonowe, alkohole i ich mieszaniny, a także gazy szlachetne lub azot).

Kryształ badanej substancji umieszcza się na powierzchni koletu diamentu wraz z wzorcem ciśnienia. Standardowy pomiar dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach w warunkach wysokiego ciśnienia i przy użyciu promieniowania synchrotronowego nie różni się co do zasady od pomiarów w warunkach ciśnienia atmosferycznego i polega na zebraniu obrazów dyfrakcyjnych powstałych w wyniku rotacji kryształu w komorze DAC (metoda kątowodispersyjna, promieniowanie monochromatyczne), zamontowanej na główce goniometrycznej. Kryształ w komorze DAC należy dokładnie wycentrować – wycentrowany pozostanie w wiązce rentgenowskiej, gdyż w różnych położeniach kątowych musi pozostawać w wiązce padającej. Często w operacji centrowania stosuje się diodę krzemową – dzięki diodzie możliwe jest zarejestrowanie krzywej absorpcji zachodzącej w komorze i znajdującym się wewnątrz niej kryształach (rys. 10.20).

Na obraz dyfrakcyjny monokryształu składa się trójwymiarowy zbiór punktów stanowiący sieć odwrotną. Związek sieci odwrotnej z równaniem Bragga, stosowanym zarówno w pomiarach próbek polikrystalicznych, jak

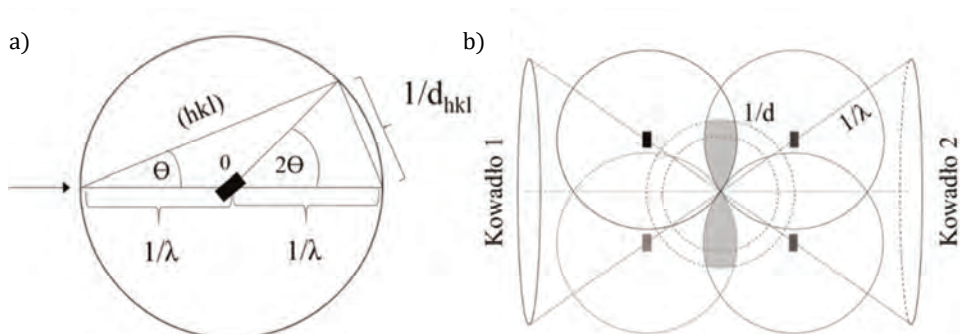


Rys. 10.20. Krzywa absorpcji zarejestrowana przy użyciu diody krzemowej

i monokryształów oraz zapisanego w postaci:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} = n\left(\frac{1}{d} / \frac{2}{\lambda}\right) \quad (10.1)$$

obrazuje konstrukcja Ewalda (rys. 10.21). Wielkość sfery Ewalda odwzorowuje natomiast liczbę zmierzonych refleksów i uzależniona jest od długości fali $r = 1/\lambda$. Dysponując rozmieszczeniem refleksów w sferze Ewalda, można następnie odczytać parametry sieci odwrotnej kryształu oraz przypisać indeksy poszczególnym refleksom (wskaźnikowanie) i w konsekwencji wyznaczyć typ sieci Bravais'go oraz określić rozmiary komórki elementarnej. Zbadanie intensywności zmierzonych refleksów oraz wyznaczenie czynnika struktury prowadzi do skonstruowania mapy gęstości elektronowej. Znajomość mapy pozwala natomiast określić rozmieszczenie poszczególnych atomów w komórce elementarnej.



Rys. 10.21. a) Konstrukcja sfery Ewalda dla standardowego pomiaru dyfrakcji na monokryształ; b) konstrukcja geometryczna obrazująca cztery skrajne możliwości dostępu do sieci odwrotnej kryształu. Zacieniowany obszar ukazuje wycinek sieci odwrotnej dostępnej w pomiarach wysokociśnieniowych z użyciem komór DAC

10.8.2. Komora DAC w badaniach monokryształów

W związku z ograniczonym dostępem do badanej próbki, w pomiarach wysokociśnieniowych z użyciem komór DAC, zebranie refleksów obejmujących całą sferę Ewalda jest praktycznie niemożliwe (por. rys. 10.4). W konsekwencji udokładnienie pozycji atomów w komórce elementarnej o niskiej symetrii (np. w układzie trójskośnym) może być utrudnione. Współrzędne atomów, amplitudy drgań termicznych oraz inne więzy (długości wiązań, kąty pomiędzy nimi itp.) określają liczbę udokładnianych parametrów, co przy jednoczesnym ograniczeniu liczby refleksów utrudnia obróbkę danych. Rysunek 10.21a przedstawia konstrukcję sfery Ewalda dla standardowego pomiaru dyfrakcyjnego na monokryształ w warunkach atmosferycznych oraz w komorze diamentowej typu DAC (rys. 10.21b).

Wśród dostępnych obecnie komór typu DAC można jednak znaleźć takie, w których kąt otwarcia komory (a więc dostęp do badanej próbki) wynosi nawet 120 stopni. Komory takie, pomimo swoich ograniczeń związanych z zakresem dostępnych ciśnień, mogą być z powodzeniem zastosowane w pomiarach wspomnianych już wyżej monokryształów o niskiej symetrii oraz w pomiarach gęstości elektronowej [35].

Zaletą promieniowania synchrotronowego jest mały przekrój wiązki rentgenowskiej oraz możliwość jej skupienia wyłącznie na badanej próbce. Pozwala to na umieszczenie w komorze DAC od kilku do kilkunastu monokryształów jednocześnie, co jest zabiegiem szczególnie pomocnym w przypadku pomiarów wykonywanych dla kryształów o niskiej symetrii.

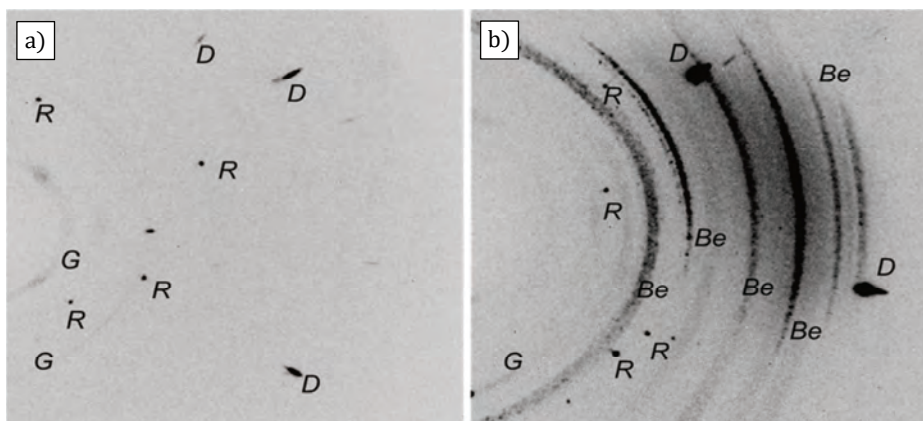
Kryształy takie umieszcza się na powierzchni koletu diamentu w taki sposób, aby różniły się orientacją (macierz orientacji) względem padającej wiązki promieniowania. Wykonuje się wówczas serię pomiarów dla różnie zorientowanych kryształów znajdujących się w komorze DAC w takich samych warunkach termodynamicznych. Ze względu na istotne różnice wynikające z intensywności zarejestrowanych na obrazach dyfrakcyjnych refleksów, przed połączeniem pomiarów, otrzymane intensywności należy przeskalować przy pomocy dostępnych powszechnie programów krystalograficznych. Postępowanie takie jest uprawnione, jeśli w obszarze komory nie występuje gradient ciśnienia ani temperatury.

W pomiarach wysokociśnieniowych niezwykle ważnym elementem determinującym jakość pomiaru jest wybór kryształu. Wstępnej selekcji dokonuje się przy użyciu mikroskopów optycznych. Optymalna wielkość kryształu zależy natomiast od kilku czynników, takich jak rodzaj badanego materiału (materiały nieorganiczne i organiczne), liniowego współczynnika absorpcji, przekroju padającej wiązki, średnicy koletu kowadła diamentowego, a także od zakresu ciśnienia, w którym dany kryształ ma być mierzony (im wyższe ciśnienie tym mniejszy kryształ należy dobrać). W trakcie zwiększania ciśnienia powierzch-

nie diamentowych kowadeł zbliżają się do siebie – jeśli badany monokryształ jest zbyt duży, to w przypadku zetknięcia się z oboma kowadłami taki kryształ ulega destrukcji. Do badań przygotowujemy zatem kryształ o rozmiarach dobranych do warunków pomiarowych – najczęściej wielkość kryształu zawiera się w zakresie pięciu do kilkudziesięciu mikrometrów.

10.8.3. Analiza obrazu dyfrakcyjnego

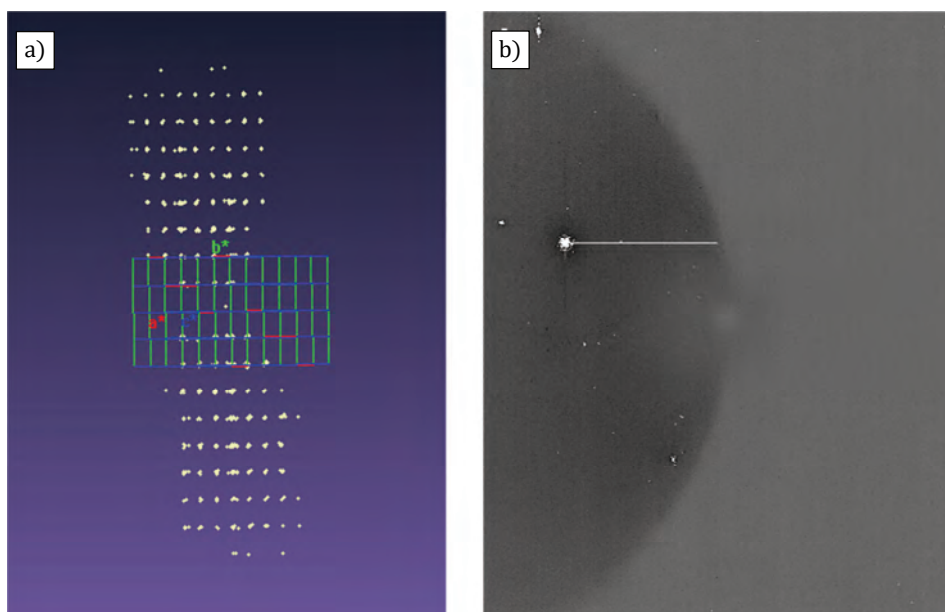
Obraz dyfrakcyjny w pomiarach monokryształów w warunkach wysokiego ciśnienia stanowi zbiór punktów (refleksów) pochodzących zarówno od kowadeł diamentowych, jak i monokryształu (rys. 10.22 i 10.23).



Rys. 10.22. Obraz dyfrakcyjny imidazolu w 0,5 GPa uzyskany w warunkach laboratoryjnych w komorze DAC z a) dyskami stalowymi oraz b) berylowymi [36]. Symbolem R zaznaczono refleksy pochodzące od monokryształu imidazolu, symbolem D – refleksy diamentu, natomiast Be – obrazuje pierścienie debajowskie powstałe w wyniku dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na dysku berylowym. Warto zaznaczyć, że rozmiar wiązki w przypadku pomiarów z użyciem standardowego dyfraktometru rentgenowskiego jest zazwyczaj większy niż średnica otworu (apertury) w uszczelce – dlatego widoczne są ślady dyfrakcji pochodzące od dysków berylowych

W przypadku pomiarów laboratoryjnych, które zwykle charakteryzują się niższą rozdzielczością, niezwykle istotnym utrudnieniem pojawiającym się przy procesowaniu danych jest możliwość nakładania się refleksów od próbki z refleksami pochodzącymi od kowadeł diamentowych. W takim przypadku należy skrupulatnie przejrzeć listę refleksów i w miarę możliwości je rozdzielić.

Część refleksów przypisanych badanemu kryształowi wykorzystuje się w celu wstępnej obróbki otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych, tj. znalezienia komórki elementarnej, przypisaniu indeksów całkowitych zaobserwowanym refleksom



Rys. 10.23. a) Sfera Ewalda oraz b) obraz dyfrakcyjny (jeden wybrany obraz spośród 128, z prawej) otrzymane w wyniku pomiaru dyfrakcyjnego na monokryształe ferrocenu w ciśnieniu 11,6 GPa [37]

oraz wstępnej redukcji danych. W kolejnym etapie rozwiązuje się strukturę i udokładnia pozycje atomów w komórce elementarnej – zabieg ten przeprowadza się zwykle z użyciem pakietu programów SHELX, programu Jana 2006 (oba są również pomocne w opracowywaniu danych proszkowych) oraz wielu innych dostępnych komercyjnie programów oraz nakładek takich jak OLEX2, Sir2008 czy Sir2011).

10.9. Podsumowanie

Badania dyfrakcyjne prowadzone w warunkach wysokiego ciśnienia są szeroko wykonywane dla materiałów poli- i monokrystalicznych. Prowadzą one do poznania, zrozumienia i modyfikacji własności materiałów będących przedmiotem zainteresowania specjalistów działających w różnych dziedzinach nauki – fizyki, chemii, geologii, nauki o planetach itd., a w konsekwencji m.in. do projektowania materiałów dla nowych technologii. Pozwalają one też na symulację warunków panujących wewnątrz kuli ziemskiej i planet (wysokie ciśnienie i temperatura) przez co stanowią istotny element nauk geologicznych. W pracy przedstawiono zagadnienia związane z pomiarowymi technikami dyfrakcyjnymi stosowanymi głównie w laboratoriach synchrotronowych. Opisano zasa-

dy działania komór ciśnieniowych i omówiono zalety synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego w stosunku do źródeł klasycznych. Pracę zilustrowano przykładowymi wynikami badań materiałów mono- i polikrystalicznych.

Do zapamiętania

- ✓ Narzędzia do strukturalnych badań wysokociśnieniowych pozwalają osiągać wysokie statyczne ciśnienia.
- ✓ Badania takie stanowią istotny element fizyki ciała stałego.
- ✓ Dzięki badaniom ciśnieniowym możliwe jest wykonywanie symulacji struktury faz tworzących wewnątrz kuli ziemskiej i planet.
- ✓ Badania ciśnieniowe pozwalają na projektowanie i prowadzą do syntezy nowych materiałów.

Dodatek 1

Tabela 10.1. Wysokie ciśnienia w naukach przyrodniczych (wymieniono głównie przykładowe prace monograficzne i przeglądowe)

Nauki podstawowe	[38, 39]
Fizyka i chemia ciała stałego	[40, 41, 42, 43, 44]
Określanie własności elastycznych	[45]
Własności magnetyczne materiałów	[46]
Nanomagnetyzm	[47]
Biologia i medycyna	[48, 49]
Mineralogia	[50, 51, 52, 53, 54]
Geologia	[55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]
Geologia planet	[66]
Krystalografia	[67, 68, 69, 70, 71]
Krystalochemia	[58, 67],
Krystalografia makromolekularna	[72]
Struktura molekuł	[73]
Prognozowanie struktury dla materiałów poddanych wysokiemu ciśnieniu	[74]
Materiałoznawstwo	[38, 60, 75, 76]
Przejścia fazowe i diagramy fazowe	[77, 78, 79, 80, 81, 82]
Przejścia fazowe: początkowe stadia ewolucji strukturalnej	[83]
Synteza nowych materiałów	[84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91]
Występowanie naprężeń ściskających podczas krystalizacji szkła	[92]

Dodatek 2

Tabela 10.2. Bibliografia w dziedzinie technik dyfrakcyjnych w wysokim ciśnieniu (wymieniono głównie przykładowe prace monograficzne i przeglądowe)

Zagadnienia ogólne	
Informacje ogólne i bibliografia	[41, 52, 93, 94,95]
Historia metody	[21, 22, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102]
Porównanie metod badań monokryształów i polikryształów	[103]
Przyszłość metod wysokociśnieniowych	[48, 52, 71]
Dyfrakcyjne badania ciśnieniowe z wykorzystaniem wiązek synchrotronowych	[67, 104, 105, 106, 107, 108, 109]
Dyfrakcja rentgenowska w wysokim ciśnieniu w warunkach niehydrostatycznych	[53, 110]
Wysokociśnieniowa dyfrakcja w warunkach niskich temperatur	[111]
Synchrotronowe linie pomiarowe do badań w ciśnieniu	[21, 101]
Synchrotronowe badania gęstości ładunku	[112]
Energodispersyjna dyfrakcja synchrotronowa	[11, 101, 113]
Wykorzystanie szybkiej kompresji dekompresji w badaniach ciśnieniowych	[114, 115]
Budowa i zastosowania komór ciśnieniowych	
Komory typu DAC: konstrukcja	[21, 41, 97, 116, 117, 118]
Komory typu DAC: wykorzystanie laserów do ogrzewania preparatu	[119, 120, 121, 122, 123, 124, 125]
Komory typu LAC: konstrukcja	[21, 41, 126]
Generowanie ultrawysokich ciśnień	[127, 128]
Kompresja udarowa ciał stałych	[129]
Perspektywy rozwoju komór ciśnieniowych	[130]
Rozkład ciśnienia i temperatury wewnątrz komór ciśnieniowych różnego rodzaju	[21]
Oprogramowanie do analizy danych	
Redukcja dyfraktogramów dwuwymiarowych	[131, 132, 133]
Sensory ciśnienia	
Optyczne sensory ciśnienia	[134]
Rubin jako wzorzec ciśnienia	[14, 15, 16, 135, 136]
Bezwzorcowe wyznaczanie ciśnienia	[137]
Interpretacja i modelowanie wyników badań ciśnieniowych	
Równania stanu	[138, 139, 140]
Korekta danych	[141]
Rola metod obliczeniowych <i>ab initio</i>	[142]

Dodatek 3

Tabela 10.3. Bibliografia zastosowań wysokociśnieniowych technik dyfrakcyjnych do wybranych materiałów i niektórych ich własności

Pierwiastki	
Własności strukturalne pierwiastków	[44, 79]
Własności strukturalne metali	[143]
Własności strukturalne lantanowców i aktynowców	[144, 145]
Własności strukturalne ciekłych metali	[146]
Uzyskanie wodoru metalicznego	[147]
Materiały ceramiczne	
Synteza i własności materiałów azotkowych	[148, 149]
Perowskity w wysokich ciśnieniach	[150, 151]
Synteza, diagramy fazowe, technologia wybranych wieloskładnikowych tlenków miedzi	[85, 152, 153, 154, 155]
Struktura warstwowych tlenków miedzi	[156]
Własności materiałów spinelowych	[106]
Synteza i własności materiałów wysokiej twardości	[87, 88, 157, 158]
Moduł ściśliwości różnych materiałów tlenkowych i innych	[93]
Materiały multiferroiczne pod ciśnieniem	[159]
Zachowanie materiałów o strukturze tunelowej pod wysokim ciśnieniem	[160]
Półprzewodniki	
Przejścia fazowe i inne własności materiałów	
półprzewodnikowych	[161, 162, 163, 164, 165, 166]
Obserwacja przejścia metal-półprzewodnik	[167]
Materiały powiązane z biologią	
Materiały biologiczne	[72]
Krystalografia makromolekularna w wysokich ciśnieniach dla materiałów biologicznych	[168]
Metody wysokociśnieniowe krystalografii jako narzędzie dla inżynierii protein	[169]
Monitorowanie aktywności biologicznej bakterii w niskich ciśnieniach	[170]
Mineralogia	
Amorfizacja minerałów	[171]
Żelazo w jądrze kuli ziemskiej	[172, 173]
Inne materiały	
Własności strukturalne materiałów nanokrystalicznych	[174, 175, 176]
Materiały do magazynowania wodoru – własności w wysokich ciśnieniach	[177]
Dyfrakcja dla materiałów nieuporządkowanych	[107, 178]

Własności strukturalne związków aktywnowców	[179]
Amorfizacja zeolitów	[180, 181]
Własności mechaniczne materiałów hybrydowych	[182]
Kwazikryształy	[183]
Własności fullerenów	[184]

Bibliografia

- [1] G.K. Shenoy, Impact of next-generation synchrotron radiation sources on materials research, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 199 (2003) 1–9.
- [2] J.C. Jamieson, Crystal structures of titanium, zirconium, and hafnium at high pressures, *Science* 140(3562) (1963) 72–73.
- [3] S. Lee, H. Mori, T. Masui et al., Structure analysis and anisotropic superconducting properties of MgB₂ single crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* 70 (2001) 2255–2258.
- [4] S. Lee, Crystal growth of MgB₂, *Physica C* 385 (2003) 31–41.
- [5] C.T. Prewitt, R.T. Downs, High-pressure crystal chemistry, rozdz. 9 w: *Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*, R.J. Hemley (ed.) (Mineralogical Society of America, 1998).
- [6] M.I. McMahon, Structures from powders and poor-quality single crystals at high pressure, *J. Synchrotr. Radiat.* 12 (2005) 549–553.
- [7] L. Merrill, W.A. Bassett, Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal X-ray diffraction studies, *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1974) 290–294.
- [8] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 075413.
- [9] A. Dewaele, P. Loubeyre, R. André, J. Härtwig, An x-ray topographic study of diamond anvils: Correlation between defects and helium diffusion. *J. Appl. Phys.* 99(10) (2006) 104906.
- [10] P.A. Guńka, K.F. Dziubek, A. Gładysiak et al., Compressed arsenolite As₄O₆ and its helium clathrate As₄O₆ · 2He. *Cryst. Growth Design*, 15(8) (2015) 3740–3745.
- [11] B. Buras, J.S. Olsen, L. Gerward et al., X-ray energy-dispersive diffractometry using synchrotron radiation, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 431–438.
- [12] L.C. Ming, M.H. Manghnani, J. Balogh et al., Gold as a reliable internal pressure calibrant at high temperatures, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4390–4397.
- [13] J.M. Brown, The NaCl pressure standard, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 5801–5808.
- [14] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence, *Science* 176 (1972) 284–285.
- [15] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2774–2780.
- [16] A.D. Chijioke, W.J. Nellis, A. Soldatov, I.F. Silvera, The ruby pressure standard to 150 GPa, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 114905–9.
- [17] F. Datchi, R. Le Toullec, P. Loubeyre, Improved calibration of the SrB₄O₇:Sm²⁺ optical pressure gauge: advantages at very high pressures and high temperatures, *J. Appl. Phys.* 81, 3333–3339 (1997).

- [18] Q.M. Jing, Q. Wu, L. Liu et al., An experimental study on SrB₄O₇:Sm²⁺ as a pressure sensor, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 023507.
- [19] S.V.A. Kurnosov, L. Dubrovinsky, K. Litasov, Revised calibration of the Sm:SrB₄O₇ pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 145902.
- [20] J.C. Jamieson, A.W. Lawson, N.D. Nachtrieb, New device for obtaining X-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure, *Rev. Sci. Instrum.* 30 (1959) 1016–1019.
- [21] W. Paszkowicz, High-pressure powder X-ray diffraction at the turn of the century, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 198 (2002) 142–182.
- [22] G.J. Piermarini, High pressure X-ray crystallography with the diamond cell at NIST/NBS, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106 (2001) 889–920.
- [23] A. Van Valkenburg, Visual observations of high pressure transitions, *Rev. Sci. Instrum.* 33 (1962) 1462–1462.
- [24] L.C. Ming, W.A. Bassett, Laser heating in the diamond anvil press up to 2000 C sustained and 3000 C pulsed at pressures up to 260 kilobars. *Rev. Sci. Instrum.* 45 (9) (1974) 1115–1118.
- [25] R. Boehler, Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures, *Nature* 363 (1993) 534–536.
- [26] J. Zhao, G. Hearne, M. Maaza et al., Multi-aperture gasket for experiments at high pressure in a diamond-anvil cell, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 4509–4511.
- [27] E. Ito, Sintered diamond multi anvil apparatus and its application to mineral physics, *J. Miner. Petrol. Sci.* 101 (2006) 118–121.
- [28] Ch. Lathe, H.J. Müller, F.R. Schilling et al., HHARWI-II: A new high pressure beamline equipped with a large-volume press, MAX200x, *Synchrotr. Radiat. Nat. Sci.* 5 (1–2) (2006) 111–114.
- [29] B.C. Giessen, G.E. Gordon, X-ray diffraction: New high-speed technique based on X-ray spectrography, *Science* 159 (1968) 973–975.
- [30] B. Buras, J. Chwaszczewska, S. Szarras, Z. Szmíd, *Fixed Angle Scattering (FAS) method for X-ray Crystal. Structure Analysis*. INR Report No. 894/II/PS, (Institute of Nuclear Research, Swierk, Poland 1968), s. 1–10.
- [31] K. Nakano, Y. Akahama, H. Kawamura, X-ray diffraction study of Be to megabar pressure, *J. Phys.: Condens. Matt.* 14 (2002) 10569–10573.
- [32] J.S. Loveday, M.I. McMahon, R.J. Nelmes, The effect of diffraction by the diamonds of a diamond-anvil cell on single-crystal sample intensities, *J. Appl. Crystallogr.* 23 (1990) 392–396.
- [33] A. Katrusiak, Shadowing and absorption corrections of high-pressure powder diffraction data: toward accurate electron-density determinations, *Acta Crystallogr. A* 60 (2004) 409–417.
- [34] O. Ermakova, J. Lopez-Solano, R. Minikayev et al., A combined study of the equation of state of monazite-type lanthanum orthovanadate using in situ high-pressure diffraction and ab initio calculations. *Acta Crystallogr. B* 70 (3) (2014) 533–538.
- [35] R. Gajda, M. Stachowicz, A. Makal et al., Experimental charge density of grossular under pressure – a feasibility study, *IUCrJ*, 2020, 7, 383–392.

- [36] D. Paliwoda, K.F. Dziubek, A. Katrusiak, Imidazole hidden polar phase, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 4302–4305.
- [37] D. Paliwoda, K. Kowalska, M. Hanfland, A. Katrusiak, U-turn compression to a new isostructural ferrocene phase, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 4032–4037.
- [38] J.S. Schilling, The use of high pressure in basic and materials science, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (1998) 553–568.
- [39] J.S. Schilling, The use of high pressure in basic, materials, and life sciences, *Hyperfine Interact.* 128 (2000) 3–27.
- [40] *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach*, W.B. Holzapfel, N.S. Isaacs (eds.), (Oxford Univ. Press, Oxford 1997).
- [41] M.I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford University Press, Oxford 1997).
- [42] R.J. Hemley, N.W. Ashcroft, The revealing role of pressure in the condensed matter sciences, *Phys. Today* 51/8 (1998) 26–32.
- [43] *Frontiers of High Pressure Research*, H. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (eds.), NATO Science Series (Kluwer, Dordrecht 2001).
- [44] W.B. Holzapfel, Physics of solids under strong compression, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 29–90.
- [45] A.K. Singh, H.-K. Mao, J. Shu, R.J. Hemley, Estimation of single-crystal elastic moduli from polycrystalline X-ray diffraction at high pressure: Application to FeO and iron, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2157–2160.
- [46] I.N. Goncharenko, Magnetic properties of crystals and their studies at high-pressure conditions, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 321–340.
- [47] G. Srajer, L.H. Lewis, S.D. Bader, A.J. Epstein, C.S. Fadley, E.E. Fullerton, A. Hoffmann, J.B. Kortright, K.M. Krishnan, S.A. Majetich, T.S. Rahman, C.A. Ross, M.B. Salamon, I.K. Schuller, T.C. Schulthess, J.Z. Sun, Advances in nanomagnetism via X-ray techniques, *J. Magn. Magn. Mater.* 307 (2006) 1–31.
- [48] C. Balny, What lies in the future of high-pressure bioscience?, *Biochim. Biophys. Acta* 1764 (2006) 632–639.
- [49] G. Demazeau, N. Rivalain, High hydrostatic pressure and biology: a brief history, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89 (5) (2011) 1305–1314.
- [50] L.W. Finger, Minerals at high pressure, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 97 (1995) 55–82.
- [51] H.-K. Mao, R.J. Hemley, New windows on the Earth's deep interior, w: *Ultra-high-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of The Earth's Deep Interior*, Reviews in Mineralogy, vol. 37, R.J. Hemley, H.-K. Mao (eds.), (Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1998), s. 1–32.
- [52] D.Y. Pushcharovsky, Recent contributions and modern perspectives in XRD studies of minerals, *Croat. Chem. Acta* 73 (2000) 869–886.
- [53] K. Takemura, Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder X-ray diffraction techniques, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 662–668.
- [54] E. Soignard, A.R. Oganov, Theory of minerals at high and ultrahigh pressures: Structure, properties, dynamics and phase transitions, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 199–216.

- [55] R.J. Angel, N.L. Ross, Equations of state of mantle minerals from high-pressure diffraction, *Phys. Chem. Earth* 22 (1997) 119–123.
- [56] R.C. Liebermann, B.S. Li, Ultrahigh-pressure mineralogy: physics and chemistry of the Earth's deep interior, w: *Reviews in Mineralogy*, vol. 37, R.J. Hemley, H.-K. Mao (eds.), (Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1998), s. 459–492.
- [57] R.C. Liebermann, Elasticity of deep Earth materials at high pressures and temperatures, w: *Earth's Deep Interior: Mineral Physics and Tomography from the Atomic to the Global Scale*, Geophysical Monograph 117, (American Geophysical Union, 2000), s. 181–199.
- [58] R.M. Hazen, R.T. Downs (eds.). *High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry* (Vol. 41). (Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018).
- [59] G. Fiquet, Mineral phases of the Earth's mantle, *Z. Kristallogr.* 216 (2001) 248–271.
- [60] *Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications*, G.S. Henderson, D.R. Baker (eds.), Short Course Series, vol. 30, R. Raeside (series editor), (Mineralogical Association of Canada, Ontario, 2002), *Chem. Geol.* 194 (2003) 349–350.
- [61] S. Mitra, *High Pressure Geochemistry & Mineral Physics: Basics for Planetology and Geo-material Science*, Developments in Geochemistry, vol. 9 (Elsevier Science, Amsterdam 2004).
- [62] *New Developments in High-Pressure Mineral Physics and Applications to the Earth's Interior*, D.C. Rubie, T.S. Duffy, E. Ohtani (eds.) (Elsevier 2005).
- [63] T.S. Duffy, Synchrotron facilities and the study of the Earth's deep interior, *Rep. Prog. Phys.* 68 (2005) 1811–1859.
- [64] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, ed. 2 (Cambridge University Press 2000), rozdz. 4.
- [65] T.B. Ballaran, Diffraction at extreme conditions: a window into the Earth's interior, *Rend. Fis. Acc. Lincei* (2013) 24 (Suppl 1): S47–S54.
- [66] D. Valencia, R.J. O'Connell, D. Sasselov, Internal structure of massive terrestrial planets, *Icarus* 181 (2006) 545–554.
- [67] P.C.F. McMillan, Crystallography and solid state chemistry at high pressure, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 367–392.
- [68] M.I. McMahon, High-Pressure Crystallography, *Top. Curr. Chem.* 315 (2012): 69–110
- [69] A. Katrusiak (2008). High-pressure crystallography. *Acta Crystallogr. A: Foundations of Crystallogr.*, 64 (1), 135–148.
- [70] A. Katrusiak, P. McMillan (eds.). *High-pressure crystallography* (Vol. 140). (Springer Science & Business Media, 2004).
- [71] V. Legrand, Crystallography Under Extreme Conditions: State of the Art and Perspectives, *Recent Advances in Crystallography*. Edited by Jason B. Benedict (InTech, Rijeka 2012).
- [72] R. Fourme, E. Girard, R. Kahn, A.-C. Dhaussy, M. Mezouar, N. Colloc'h, I. Ascone, High-pressure macromolecular crystallography (HPMX): Status and prospects, *Biochim. Biophys. Acta* 1764 (2006) 384–390.
- [73] R.J. Hemley, Effects of high pressure on molecules, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 51 (2000) 763–800.

- [74] Y. Wang, Y. Ma. Perspective: Crystal structure prediction at high pressures. *J. Chem. Phys.* 140 (4) (2014) 040901.
- [75] R. Chidambaram, S.M. Sharma, Materials response to high pressures, *Bull. Mater. Sci. (India)* 22 (1999) 153–163.
- [76] J.W. Allen, M. Aronson, G.S. Boebinger et al., Future probes in materials science, *Physica B* 318 (2002) 12–23.
- [77] E.Yu. Tonkov, *High-Pressure Phase Transformations, A Handbook*, vol. 1–3 (Gordon and Breach, Philadelphia 1992–1996).
- [78] E.Yu. Tonkov, Ch. Holland, *Compounds and Alloys Under High Pressure: A Handbook* (Gordon and Breach, Philadelphia 1998).
- [79] E.Yu. Tonkov, G. Ponyatovsky, *Phase Transformations of Elements under Pressure* (Gordon and Breach, Philadelphia 2004).
- [80] P.E. Tomaszewski, *Golden Book of Phase Transitions*, Phase transitions database PTDB-2002, manuskrypt (2002).
- [81] S.K. Saxena, Y. Wang, Determination of pressure-dependent phase diagrams, w: J.-C. Zhao (ed.), *Methods for Phase Diagram Determination*, (Elsevier Science Ltd, Oxford, 2007), s. 412–441.
- [82] O. Degtyareva, Simple metals at high pressure, w: *High-Pressure Crystallography: From Fundametnat Phenomena to Technological Applications*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics (Springer & Bussiness Media B.V. 2010), s. 261–280.
- [83] N.D. Browning, G.H. Campbell, J.A. Hawreliak, M.A. Kirk, In situ characterization of metals at extremes, *MRS Bull.* 35 (12) (2010) 1009–1016.
- [84] J.V. Badding, High-pressure synthesis, characterization, and tuning of solid state materials, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 631–652.
- [85] E. Takayama-Muromachi, High-pressure synthesis of homologous series of high T_c superconductors, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2686–2698.
- [86] P.F. McMillan, High pressure synthesis of solids, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 4 (1999) 171–178.
- [87] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Ann. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23.
- [88] V.L. Solozhenko, Synthesis of superhard phases: *In situ* studies, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 411–428.
- [89] G. Demazeau, High pressures: Recent trends in materials science, *High Press Res.* 18 (2000) 203–212.
- [90] M. Azuma, K. Takata, T. Saito et al., Recent progress in search for new functional oxides by high-pressure synthesis, *Rev. High Press. Sci. Technol.* 15 (2005) 292–302.
- [91] R. Boehler, Diamond cells and new materials, *Mater. Today* 8 (11) (2005) 34–42.
- [92] C. Bocker, I. Avramov, C. Rüssel. Experimental evidence of high pressure during crystallization of glass-The formation of an orthorhombic high-pressure BaF_2 phase. *Scripta Materialia*, 62(10), (2010) 814–817.
- [93] R.M. Hazen, L.W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry* (Wiley, Chichester 1982).
- [94] K. Brister, X-ray diffraction and absorption at extreme pressures, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 1629–1647.

- [95] A. Olejniczak, K. Dziubek, D. Paliwoda et al., Krystalografia wysokich ciśnień, czyli jak zobaczyć strukturę materii... głębiej, *Wiad. Chem.* 68, 5–6 (2014) 487–505.
- [96] P.W. Bridgman, *The Physics of High Pressure* (Bell, London 1952).
- [97] A. Jayaraman, Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations, *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 65–108.
- [98] A. Jayaraman, Ultrahigh pressures, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 1013–1031.
- [99] J.R. Ferraro, E. Van Valkenburg, Origins of the diamond anvil cell, *Spectrosc.* 14 (1999) 19–23.
- [100] R.M. Hazen, *The Diamond Makers* (Cambridge Univ. Press, New York 1999).
- [101] S.M. Clark, Thirty years of energy-dispersive powder diffraction, *Crystallogr. Rev.* 8 (2002) 57–92.
- [102] G. Demazeau, Un siècle de hautes pressions: Développements technologiques et scientifiques, *Comptes Rendus Chimie* (2008) 1–10.
- [103] P. Dera, All different flavors of synchrotron single crystal X-ray diffraction experiments. W: *High-pressure crystallography* (Springer, Dordrecht 2010), s. 11–22.
- [104] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, High-pressure powder diffraction on synchrotron sources, *J. Synchrotr. Radiat.* 1 (1994) 69–73.
- [105] T. Yamanaka, T. Fukuda, T. Hattori, H. Sumiya, New diamond anvil cell for single-crystal analysis, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1458–1462.
- [106] L. Gerward, J.Z. Jiang, J. Staun Olsen et al., X-ray diffraction at high pressure and high or low temperature, using synchrotron radiation. Selected applications in studies of spinel structures, *J. Alloys Compds* 401 (2005) 11–17.
- [107] A. Di Cicco, R. Gunnella, R. Marassi et al., Disordered matter under extreme conditions: X-ray diffraction, electron spectroscopy and electroresistance measurements, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 4155–4165.
- [108] M. Mezouar, Synchrotron high-pressure high-temperature techniques, w: E. Boldyreva, P. Dera (eds.), *High-Pressure Crystallography: From Fundamental Phenomena to Technological Applications*, (Springer Science + Business Media B.V. 2010), s. 23–33.
- [109] J. Liu, High pressure x-ray diffraction techniques with synchrotron radiation, *Chin. Phys. B* 25, 7 (2016) 076106.
- [110] A.K. Singh, X-ray diffraction from solids under nonhydrostatic compression – some recent studies, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1589–1596.
- [111] C.J. Ridley, K.V. Kamenev, High pressure neutron and X-ray diffraction at low temperatures., *Z. Kristallogr. Crystall. Mater.* 229 (3), (2014) 171–199.
- [112] M. Sakata, T. Itsubo, E. Nishibori et al., Charge density study under high pressure, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1973–1976.
- [113] M.A. Baublitz, Jr., V. Arnold, A.L. Ruoff, Energy dispersive X-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 1616–1624.
- [114] J.S. Smith, S.V. Sinogeikin, C. Lin et al., Developments in time-resolved high pressure x-ray diffraction using rapid compression and decompression. *Rev. Sci. Instrum.* 86 (7), (2015) 072208.
- [115] J. Eggert, Dynamic compression experiments using lasers, *J. Phys. Conf. Ser.* 950 (2017) 032011, doi: 10.1088/1742-6596/950/3/032011.

- [116] J. Dunstan, I.L. Spain, The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 22 (1989) 913–923.
- [117] I.L. Spain, D.J. Dunstan, The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 22 (1989) 923–933.
- [118] H.-K. Mao, W.L. Mao, Diamond-anvil cells and probes for high p-t mineral physics studies, w: *Mineral Physics* (Treatise on geophysics, Vol. 2), G.D. Price (ed.) (Elsevier, Amsterdam 2009), s. 231–267.
- [119] W.A. Bassett, The birth and development of laser heating in diamond anvil cells, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1270–1272.
- [120] C.-S. Yoo, J. Akella, H. Cynn, M. Nikol, Direct elementary reactions of boron and nitrogen at high pressures and temperatures, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 140–146.
- [121] D. Andrault, G. Fiquet, Synchrotron radiation and laser heating in a diamond anvil cell, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1283–1288.
- [122] T. Watanuki, O. Shimomura, T. Yagi et al., Construction of laser-heated diamond anvil cell system for *in situ* X-ray diffraction study at SPring-8, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1289–1292.
- [123] G. Shen, M.L. Rivers, Y. Wang et al., Laser heated diamond cell system at the Advanced Photon Source for *in situ* x-ray measurements at high pressure and temperature, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 1273–1282.
- [124] Y. Meng, R. Hrubiak, E. Rod et al., New developments in laser-heated diamond anvil cell with *in situ* synchrotron x-ray diffraction at High Pressure Collaborative Access Team. *Rev. Sci. Instrum.* 86(7) (2015) 072201.
- [125] T. Fedotenko, L.S. Dubrovinsky, G. Aprilis et al., Transportable double-sided laser heating setup with variable configuration for *in-situ* synchrotron X-Ray diffraction, X-ray transmission microscopy and multimegabar pressure DACs experiments. (2019), *Rev. Sci. Instrum.* 90, 104501 (2019); doi: 10.1063/1.5117786.
- [126] O. Shimomura, Synchrotron radiation study using large-volume presses, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 131–138.
- [127] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, V.B. Prakapenka, A.M. Abakumov, Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar, *Nature Commun.* 1163, 3 (2012) 1–7.
- [128] E.F. O'Bannon III, Z. Jenei, H. Cynn et al., Contributed Review: Culet diameter and the achievable pressure of a diamond anvil cell: Implications for the upper pressure limit of a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.*, 89(11), (2018) 111501.
- [129] *High-Pressure Shock Compression of Solids*, vols. 1–8 (Springer Verlag, New York).
- [130] I.F. Silvera, The double-diamond anvil cell, the poor-man's megabar pressure cell, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 4609–4611.
- [131] C. Prescher, V.B. Prakapenka, DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press. Res.* 35(3) (2015) 223–230.
- [132] A.P. Hammersley, FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2) (2016) 646–652.
- [133] P. Dera, K. Zhuravlev, V. Prakapenka, M.L. Rivers, G.J. Finkelstein, O. Grubor-Urošević, O. Tschäuner, S.M. Clark, R.T. Downs. High pressure single-crystal micro X-ray diffraction analysis with GSE_ADA/RSV software. *High Press. Res.* 33(3) (2013) 466–484.

- [134] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre et al., Optical pressure sensors for high-pressure-high-temperature studies in a diamond anvil cell, *High Press. Res.* 27 (4) (2007) 447–463.
- [135] S.M. Sharma, Y.M. Gupta, Theoretical analysis of *R*-line shifts of ruby subjected to different deformation conditions, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 879–893.
- [136] K. Syassen, Ruby under pressure, *High Press. Res.* 28 (2) (2008) 75–126.
- [137] H.K. Mao, P.M. Bell, K.J. Dunn et al., Absolute pressure measurements and analysis of diamonds subjected to maximum static pressures of 1.3–1.7 Mbar, *Rev. Sci. Instrum.* 50 (1979) 1002–1009.
- [138] R.J. Angel, N.L. Ross, Compression mechanisms and equations of state, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 354 (1996) 1449–1459.
- [139] R.J. Angel, Some practical aspects of studying equations of state and structural phase transitions at high pressure, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (red.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 21–36.
- [140] R.J. Angel, I.G. Wood, Fitting Equations of State, *Commission on Crystallographic Computing, International Union of Crystallography, Newsletter* 1, (2003) 72–75.
- [141] A. Katrusiak, High-pressure diffraction data corrections. *International Tables for Crystallography High-pressure devices*, (Wiley, 2019), s. 167–168.
- [142] A.K. Verma, P. Modak, R.S. Rao, B.K. Godwal, Role of ab initio calculations in high pressure-high temperature studies and material properties, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 2222–2229.
- [143] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, High-pressure structures and phase transformations in elemental metals, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 943–963.
- [144] U. Benedict, W.B. Holzapfel, High pressure studies – structural aspects, w: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 17, K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.H. Lander, G.R. Choppin (red.), (North Holland, Amsterdam 1993), s. 245–300.
- [145] W.B. Holzapfel, Structural systematics of 4*f* and 5*f* elements under pressure, *J. Alloys Compds* 223 (1995) 170–173.
- [146] K. Tsuji, K. Yaoita, M. Imai, O. Shimomura, T. Kikegawa, Measurements of x-ray diffraction for liquid metals under high pressure, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989) 2425–2428.
- [147] A.K. Wróblewski, Metaliczny wodór i tajemnice neutrina, *Wiedza i życie* 1 (1997), <http://archiwum.wiz.pl/1997/97011400.asp>.
- [148] A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine et al., Recent advances in new hard high-pressure nitrides, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2933–2948.
- [149] K. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr et al., High-pressure chemistry of nitride-based materials, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 987–1014.
- [150] F. Rodriguez, Correlation between the structure and optical properties of perovskites at high pressure, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (red.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 341–352.
- [151] J.A. Rodgers, A.J. Williams, J.P. Attfield, High-pressure/high-temperature synthesis of transition metal oxide perovskites, *Z. Naturforsch. B* 61 (12). (2006) 1515–1526.
- [152] J. Karpinski, G.I. Meijer, H. Schwer et al., High-pressure synthesis, crystal growth, phase diagrams, structural and magnetic properties of $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$, $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$ and quasi-one-dimensional cuprates, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) R153–R181.

- [153] A.W. Webb, E.F. Skelton, S.B. Qadri et al., High pressure-high temperature synthesis of new Cu-based oxides, *Physica C* 162 (1989) 899–900.
- [154] M. Marezio, J. Chenavas, The effect of pressure on superconducting copper mixed oxides, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 24–32.
- [155] H. Yamauchi, M. Karppinen, Application of high-pressure techniques: Stabilization and oxidation-state control of novel superconductive and related multi-layered copper oxides, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) R33–R52.
- [156] N.C. Hyatt, J.A. Hriljac, Y. Miyazaki et al., Structure-compressibility relationships in layered cuprate materials, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 014507.
- [157] P.F. McMillan, High pressure synthesis of solid state materials, *Mater. Res. Soc. Symp. (Solid-State Chemistry of Inorganic Materials)* 453 (1997) 141–146.
- [158] V.L. Solozhenko, E. Gregoryanz, Synthesis of superhard materials, *Mater. Today* 8 (Nov. 2005) 44–51.
- [159] E. Gilioli, L. Ehm (2014), High pressure and multiferroics materials: a happy marriage. *IUCrj*, 1 (6), 590–603.
- [160] G.C. Hwang, J.E. Post, Y. Lee, In situ high-pressure synchrotron X-ray powder diffraction study of tunnel manganese oxide minerals: hollandite, romanechite, and todorokite. *Phys. Chem. Miner.* 42 (5) (2015) 405–411.
- [161] K.J. Chang, High pressure phases of semiconductors, w: *Quantum Theory of Real Materials*, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (eds.), (Kluwer Academic, Norwell, MA 1996), s. 363–376.
- [162] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, New structural systematics in the II–VI, III–V, and group-IV semiconductors at high pressure, *phys. stat. sol. (b)* 198 (1996) 389–402.
- [163] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, Structural transitions in the III–V and II–VI and group-IV Semiconductors under pressure, in: *High Pressure Semiconductor Physics*, Semiconductors and Semimetals, vol. 54, T. Suski, W. Paul (eds.), (Academic Press, New York 1998), s. 145–245.
- [164] G.J. Ackland, Theory of high pressure phases of group-IV and III–V semiconductors, *phys. stat. sol. (b)* 223 (2001) 361–368.
- [165] G.J. Ackland, High-pressure phases of group IV and III–V semiconductors, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 483–516.
- [166] J.S. Schilling, What high pressure studies have taught us about high-temperature superconductivity, w: *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, (Proc. of the NATO Advanced Research Workshop, June 10–15, 2001, Pingree Park Campus, Colorado State Univ.), H.D. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (eds.), (Kluwer Academic Publ., Boston, 2001), s. 345–362.
- [167] H. Sankaran, S.M. Sharma, S.K. Sikka, Observation of the volume discontinuity in the insulator-to-metal transition in CsI in X-ray diffraction experiments, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 3543–3544.
- [168] K. Kurpiewska, K. Lewinski, High pressure macromolecular crystallography for structural biology: A review, *Centr. Eur. J. Biol.* 5 (5) (2010) 531–542.
- [169] M.D. Collins, C.U. Kim, S.M. Gruner, High-pressure protein crystallography and NMR to explore protein conformations, *Ann. Rev. Biophys.* 40 (2011) 81–98.

- [170] P.M. Oger, I. Daniel, A. Picard, Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T , *Biochim. Biophys. Acta* **1764** (2006) 434–442.
- [171] P. Richet, P. Gillet, Pressure-induced amorphization of minerals: A review., *Eur. J. Miner.* **9** (1997) 907–933.
- [172] Y. Ma, M. Somayazulu, G. Shen et al., In situ X-ray diffraction studies of iron to Earth-core conditions, *Phys. Earth Planet. Interiors* **143–144** (2004) 455–467.
- [173] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar et al., Melting of iron at Earth's inner core boundary based on fast X-ray diffraction. *Science* **340** (6131), (2013) 464–466.
- [174] C.-C. Chen, A.B. Herhold, C.S. Johnson, A.P. Alivisatos, Size dependence of structural metastability in semiconductor nanocrystals, *Science* **276** (1997) 398–401.
- [175] A.B. Herhold, C.C. Chen, C.S. Johnson et al., Structural transformations and metastability in semiconductor nanocrystals, *Phase Transit.* **68** (1999) 1–25.
- [176] B. Palosz, S. Gierlotka, S. Stelmakh et al., RHigh-pressure high-temperature in situ diffraction studies of nanocrystalline ceramic materials at HASYLAB, *J. Alloys Compds* **286** (1999) 184–194.
- [177] B. Sundqvist, O. Andersson, A.V. Talyzin, Phase transitions in hydrogen storage compounds under pressure, *J. Phys.-Cond. Matt.* **19** (42), (2007) 42520.
- [178] J.B. Parise, S.M. Antao, C.D. Martin, W. Crichton, Diffraction studies of order-disorder at high pressures and temperatures, *Powder Diffrac.* **20** (2005) 80–86.
- [179] U. Benedict, C. Dufour, S. Heathman et al., Diffraction study of actinides under pressure, *High Press. Res.* **14** (1996) 393–404.
- [180] G.N. Greaves, F. Meneau, A. Sapelkin et al., The rheology of collapsing zeolites amorphized by temperature and pressure, *Nature Mater.* **2** (2003) 622–629.
- [181] G.N. Greaves, Compressibility, pressure induced amorphisation, and thermal collapse of zeolites, w: *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, June 10–15, 2001, Pingree Park Campus, Colorado State Univ.), H.D. Hochheimer, B. Kuchta, P.K. Dorhout, J.L. Yarger (red.), (Kluwer Academic Publ., Boston, 2001), s. 53–71.
- [182] J.C. Tan, A.K. Cheetham, Mechanical properties of hybrid inorganic-organic framework materials: establishing fundamental structure-property relationships, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2) (2011) 1059–1080.
- [183] G. Krauss, W. Steurer, Why study quasicrystals at high pressure?, w: *High Pressure Crystallography*, A. Katrusiak, P.F. McMillan (eds.), (Kluwer, Dordrecht 2004), s. 521–526.
- [184] B. Sundqvist, Fullerenes under high pressures, *Adv. Phys.* **48** (1999) 1–134.

Rozdział 11

Metoda radialnej funkcji dystrybucyjnej uzyskiwanej z pomiarów dyfrakcyjnych

ZBIGNIEW A. KASZKUR

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

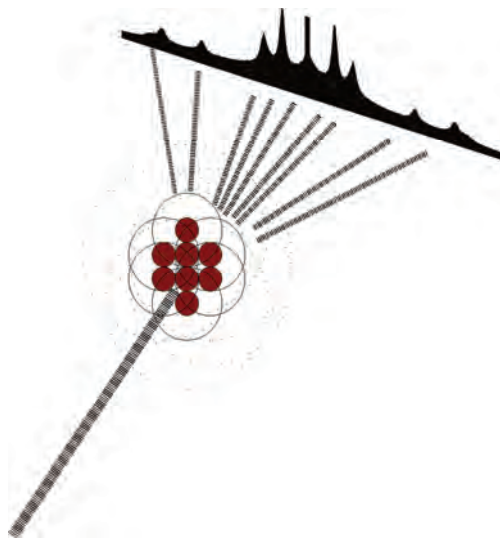
Słowa kluczowe: radialna funkcja dystrybucyjna, funkcja korelacji par, dyfrakcja proszkowa, struktura bliskiego zasięgu, rozpraszanie elastyczne promieniowania X

Streszczenie: Metoda obliczania radialnej funkcji dystrybucyjnej umożliwia badanie struktury bliskiego zasięgu nawet w materiałach amorficznych. Jej zastosowanie wymaga jednak dużej precyzji pomiarowej i wielu korekcji obliczeniowych. Rozdział opisuje jej podstawy matematyczne oraz typowe błędy związane z normowaniem mierzonego rozkładu natężenia do atomowych czynników rozpraszania. Jest to metoda fourierowska i wiele uwagi trzeba poświęcić interpretacji zdolności rozdzielczej i sensu fizycznego obliczonej funkcji. Podane są metodyczne kryteria jej poprawności. Przeczytamy też o różnych metodach jej korekcji, stosowanych metodach jej analizy oraz poznamy przykładowe zastosowania.

11.1. Wstęp

Metoda obliczania radialnej funkcji dystrybucyjnej (ang. *Radial Distribution Function*, RDF, ostatnio w literaturze często określana akronimem PDF, ang. *Pair Distribution Function*) w oparciu o szerokokątowe pomiary obrazu dyfrakcyjnego umożliwia opis struktury lokalnej materiałów i może być stosowana do większości materiałów również nie wykazujących uporządkowania dalekiego zasięgu jak ciała amorficzne, ciecze i gazy. RDF jest pojęciowo blisko związana z radialną dwucząstkową funkcją korelacyjną i opisuje częstość występowania w strukturze odległości międzyatomowych. Zakładamy zwykle, że lokalne elementy uporządkowania (molekuły, klastery) występują w strukturze w dowolnych orientacjach i efekty dyfrakcji są uśrednione po wszystkich

przestrzennych obrotach tych elementów. Zastosowanie wysokoenergetycznego promieniowania X w synchrotronowych źródłach umożliwia pomiar dyfrakcji w bardzo szerokim zakresie oscylacji strukturalnych (zakres wektora rozpraszania) i uzyskanie dużej przestrzennej zdolności rozdzielczej (duża apertura kątowa, mała długość fali) oraz możliwość analizy struktury w dużym zakresie odległości międzyatomowych.



Rys. 11.1. Schematyczny obraz dyfrakcji na zbiorze atomów

11.2. Rys historyczny

Metoda RDF jest fundamentalną metodą badania atomowej struktury substancji. Nie zakłada żadnych periodyczności struktury i opiera się na odwróceniu wzoru Debye'a opisującego rozkład mierzonego natężenia promieniowania rozproszonego na dowolnym zbiorze centrów-atomów (uśrednionego po ich orientacjach). RDF opisuje więc prawdopodobieństwo występowania w badanej strukturze odległości międzyatomowej w funkcji tej odległości. Odwrócenie wzoru Debye'a opiera się na transformacie Fouriera – jest więc to metoda fourierowska.

Podstawowe podejście matematyczne metody pochodzi z prac Debye'a (1915 r.), Ramana (1928 r.) i Comptona (1930 r.). Zostało ono wcześniej zaproponowane do wyznaczenia odległości międzyatomowych w gazach (Debye, Ehrenfest, 1915 r.), zakładając jedną, dominującą odległość między atomami w dimerach. Później metodę rozszerzono do badania uporządkowania bliskiego zasięgu w cieczech (F. Zernicke i J.A. Prins 1927, P. Debye i H. Menke, 1931 r.),

a następnie w niekryształicznych ciałach stałych złożonych z atomów jednego rodzaju (B.E. Warren, N.S. Gingrich 1934). Warren uogólnił tę metodę na złożone związki chemiczne w stanie szklistym (1936) i przez lata była i jest stosowana do badania szkieł (H. Richter 1954, J. Zarzycki 1956, G. Becherer 1962, A.J. Leadbetter 1994 [1, 2], A.C. Wright, 1994 [1, 3]). Po pojawieniu się słynnej pracy Warrena opisującej strukturę turbostratyczną węgla [4] stosowano ją wielokrotnie do badań materiałów węglowych (np. P.B. Hirsch [5], R. Franklin [6], S. Ergun [7]). Wykorzystywano ją również do badań struktury katalizatorów – nanokryształicznych metali osadzonych na amorficznym nośniku (J.J. Fripiat, A. Leonard 1963 [8], P. Ratnasamy 1973 [9], P. Gallezot 1978, 1979, 1980 [10–12]). W ostatnich dziesięcioleciach jesteśmy świadkami odrodzenia zainteresowania metodą RDF (PDF) i jej zastosowaniami z użyciem dużych urządzeń badawczych (synchrotrony, źródła neutronowe). Głównym ośrodkiem promocji metody jest aktywna grupa zgromadzona wokół Simona Billinge’a i Thomasa Proffena (Uniwersytet Stanowy Michigan, USA) skupiająca również autorów najpopularniejszego oprogramowania (PDFgetX [13]). Dobrym przeglądem zastosowania wzoru sumacyjnego Debye’a jest praca L. Gelisia, P. Scardiego [14].

Czynniki atomowe pierwiastków są znacząco modyfikowane przy pomiarach wykonywanych z użyciem promieniowania X o energii tuż pod i tuż nad krawędzią absorpcji danego pierwiastka. Kilka takich pomiarów umożliwia więc identyfikację wkładów do obrazu dyfrakcyjnego pochodzących od odległości między atomami różnych pierwiastków. Dzięki zastosowaniu promieniowania synchrotronowego możliwe stało się wykorzystanie takiego rozpraszania anomalnego i wzmocnienie metody RDF o wyznaczanie cząstkowych funkcji korelacji par, a więc histogramów odległości między atomami wybranych typów w strukturach budowanych przez wiele pierwiastków [15].

Pomiary na liniach synchrotronowych rozwiązują szereg poważnych problemów metodycznych. Wykorzystanie dużych energii wiązki promieniowania, a więc małych długości fali umożliwia pomiary w dużym zakresie wielkości wektora rozpraszania $k = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ (gdzie λ – długość fali, θ – połowa kąta rozproszenia), który określa zdolność rozdzielczą pomiaru. Duża jasność wiązki umożliwia natomiast dokładne pomiary natężenia rozproszonego dla dużych wartości k , gdzie oscylacje strukturalne, podobnie jak i czynniki atomowe, szybko zanikają. Najczęstszą realizacją pomiaru jest zastosowanie detektora dwuwymiarowego o dużej powierzchni, na którym można zmierzyć duże fragmenty pierścieni debajowskich (rzutu na detektor stożków Debye) i natężenie uśredniać na dużej długości pierścienia. W różnych konfiguracjach pomiarowych udaje się uzyskać obrazy dyfrakcyjne, nawet do $k = 25\text{--}40 \text{ \AA}^{-1}$, zapewniające rozdzielczość przestrzenną 0,2 do 0,1 \AA . Pomiar taki znacznie redukuje rozmywanie maksimów strukturalnych funkcji RDF przez funkcje rozdzielczości wykazujące boczne zafalowania – typowy efekt transformaty Fouriera (ang. *termination errors*).

Pomimo jednak ogromnych możliwości technicznych, metoda RDF realizowana jest w oparciu o wiele przybliżeń, do których należą korekcje doświadczalne, takie jak tło pomiarowe (np. pochodzące od kapilary, w której umieszczono preparat), niedokładna znajomość czynników atomowych, przekrojów czynnych na rozpraszanie Comptona itp. Dlatego w praktyce najczęściej pewien udział w mierzonym obrazie dyfrakcyjnym mają wolnozmiennie z k wkłady, które nie są bezpośrednio związane ze strukturą materiału. Prowadzi to do pojawiania się na krzywych RDF maksimum w obszarze odległości mniejszych niż najmniejsza odległość międzyatomowa, co jest sygnałem, że błędy mogą się propagować również w interpretowanej strukturalnie części. Metoda wymaga więc korekty takich błędów lecz, niestety, wiele proponowanych w literaturze takich korekcji nie ma uzasadnienia fizycznego. Kluczową dla metody RDF jest normalizacja mierzonego obrazu dyfrakcyjnego i wydzielenie oscylacji czysto strukturalnych. W kolejnych rozdziałach omówione zostaną podstawy metody – jej ogólny schemat matematyczny i sugestie kryteriów poprawnej metodyki. Podany zostanie przegląd metod normalizacji i interpretacja kluczowych funkcji. Niestety w literaturze nadal pojawia się wiele błędnych sformułowań i interpretacji tej metody. Większość przedstawionych dalej metod i analiz pochodzi z pracy doktorskiej autora napisanej ponad 30 lat temu [16]. Analizy te są nadal aktualne pomimo burzliwego rozwoju realizacji doświadczalnych metody RDF.

11.3. Założenia modelowe i podstawy rentgenowskiej metody RDF

Ogólna teoria metody RDF została opisana w bardzo wielu monografiach [17, 18]. Do dyskusji jej ograniczeń przydatne jest wyrażenie podstawowych formuł przez pełną transformatę Fouriera (TF), do której można stosować fundamentalne twierdzenia, tzn.:

$$\begin{aligned} \text{TF}(f * g) &= \text{TF}(f) \cdot \text{TF}(g) \\ \text{TF}(f \cdot g) &= \text{TF}(f) * \text{TF}(g) \end{aligned} \quad (11.1)$$

gdzie \cdot oznacza splot funkcji:

$$(f * g)(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(r)g(x-r)dr \quad (11.2)$$

a transformata Fouriera jest zdefiniowana jako:

$$\text{TF}(f)(w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(ixw)dx \quad (11.3)$$

Szczegółowy opis podstaw metody czytelnik może prześledzić w pracy doktorskiej autora z 1987 r. Jest ona dostępna sieciowo [16] i podaje szereg faktów i analiz podejść literaturowych, które nie są dostępne gdzie indziej. Podstawy metody nie zmieniły się wiele od trzydziestu lat, natomiast metody interpretacji mogły zacząć wykorzystywać coraz lepszej jakości dane doświadczalne uzyskiwane w badaniach synchrotronowych. Niniejsze opracowanie kończy krótki przegląd metod interpretacji.

Podstawowe podejście opiera się na teorii kinematycznej rozpraszania. Dla celów tego rozdziału wystarczające jest odwołanie się do wzoru sumacyjnego Debye'a:

$$I(k) = \sum_{i,j=1}^N F_i(k)F_j(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} = \sum_{i=1}^N F_i^2(k) + \sum_{i \neq j=1}^N F_i(k)F_j(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \quad (11.4)$$

gdzie \vec{k} – długość wektora rozpraszania, $k=|\vec{k}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ – długość fali; 2θ jest kątem rozproszenia i F_n jest czynnikiem atomowym atomu n przyjmowanym zwykle jako rzeczywista funkcja k i obliczonym teoretycznie dla atomów wszystkich pierwiastków. W przypadku rozpraszania neutronów odpowiedni czynnik jest wartością stałą niezależną od k , i jest nazywany długością rozpraszania. Dalsze rozważania skupiają się na formalizmie metody opartej na rozpraszaniu promieniowania X.

Czynnik:

$$\frac{\sin(k\xi)}{k\xi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(ik\xi \cos(\vartheta)) \sin(\vartheta) d\vartheta d\phi \quad (11.5)$$

jest średnią po orientacjach przestrzennych wartością amplitudy fali $\exp(i\vec{k}\vec{\xi})$. Rezygnacja z niektórych założeń co do F prowadzi do pojawienia się części urojonej F_n . Stosowane w badaniach rentgenostrukturalnych czynniki atomowe nie są czysto rzeczywiste również w obszarze energii fali bliskiej energiom przejść elektronowych (obszar rezonansowy). Efekt ten jest wykorzystywany ostatnio w realizacjach metody RDF umożliwiających wyznaczenie rozkładu odległości między atomami konkretnych pierwiastków [15]. Również obecność wiązania chemicznego w badanych substancjach może prowadzić zarówno do widocznej anizotropii czynnika atomowego, jak i niewielkiego udziału części urojonej w pewnych kierunkach przestrzennych.

Wzór sumacyjny Debye'a można zapisać w postaci całkowej. W najprostszym przypadku jednakowych atomów:

$$I(k) = NF^2(k) \left(1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho^{\text{at}}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right) \quad (11.6)$$

gdzie $\sigma^{\text{at}}(r)$ jest średnią radialną gęstością atomów wokół dowolnego atomu, a więc radialną funkcją korelacji dwuatomowych, mamy więc do czynienia z rozkładem radialnym gęstości atomów. $4\pi r^2 \rho^{\text{at}}(r) dr$ jest więc liczbą atomów w sferycznej powłoce o promieniu r i grubości dr . Wzór ten można zapisać:

$$\left(\frac{I(k)}{CF^2(k)} - 1 \right) k = ki(k) = \int_0^{\infty} 4\pi r \rho^{\text{at}}(r) \sin(kr) dr \quad (11.7)$$

definiując w ten sposób funkcję interferencyjną $i(k)$, C jest stałą normującą mierzone natężenia do obliczanych wartości F^2 . Aby skorzystać z ogólnych właściwości TF do badania ograniczeń metody, przydatne jest uogólnienie tego wzoru za pomocą definicji funkcji $\rho(r)$ i funkcji $I(k)$ (oraz $F(k)$) dla wszystkich liczb rzeczywistych przy założeniu symetryczności tych funkcji:

$$\rho(-r) = \rho(r); I(-k) = I(k); F(-k) = F(k).$$

Wtedy $i(k)$ jest funkcją symetryczną, natomiast:

$$G(r) = 4\pi r \rho(r)$$

oraz:

$$S(k) = k i(k) \text{ (funkcja interferencyjna)}$$

Są funkcjami antysymetrycznymi. Wtedy:

$$ki(k) = \frac{4\pi}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} r \rho(r) \exp(ikr) dr = \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} G(r) \exp(ikr) dr \quad (11.8)$$

i można zapisać relacje między S i G zapisać przy pomocy TF:

$$\text{TF}(S) = i \sqrt{\frac{\pi}{2}} G \quad \text{oraz} \quad \text{TF}(G) = i \sqrt{\frac{2}{\pi}} S. \quad (11.9)$$

W przypadku wielu rodzajów atomów wzory się nieco komplikują, ale są łatwym rozwinięciem tu podanych.

Pomiary natężenia promieniowania rozproszonego przez badany preparat przeprowadza się zwykle, rejestrując jego rozkład kątowy, stosując promieniowanie o wybranej długości fali (jak najkrótszej) lub rejestrując rozkład energetyczny (wykorzystując stały kąt rozproszenia i ciągłe widmo promieniowania X). W obu przypadkach pomiar funkcji $I(k)$ odbywa się w skończonym zakresie wartości wektora rozproszenia od $k = k_1$ (minimalna wartość k związana z niemożliwością pomiaru pod małymi kątami θ w obszarze wiązki padającej) do $k = k_2$ (maksymalny osiągalny zakres pomiarowy). Konsekwencje

tego faktu najwygodniej rozważać w oparciu o ujęcie matematyczne metody przedstawione przy pomocy pełnej (zespolonej) transformaty Fouriera. Badamy ogólnie, jaki wpływ na funkcję G ma obcięcie funkcji $I(k)$ do przedziału (k_1, k_2) :

$$I_{\text{exp}}(k) = I(k)H_{k_1}^{k_2}(k) = I(k)H_0^{k_2}(k) \left(1 - H_0^{k_1}(k)\right) \quad (11.10)$$

gdzie:

$$H_{k_1}^{k_2}(k) = \begin{cases} 0 & \text{gdy } k < k_1 \text{ lub } k > k_2 \\ 1 & \text{gdy } k_1 \leq k \leq k_2 \end{cases} \quad (11.11)$$

Zmiana polega więc na pomnożeniu $I(k)$ przez pewną „funkcję okna” oznaczaną ogólnie jako $H(k)$. To samo dotyczy funkcji $i(k)$ oraz $S(k)$: $S_{\text{exp}}(k) = S(k)H(k)$.

Analogicznie jak S funkcje H traktujemy jako symetryczne. W wyniku metody otrzymujemy więc $G_{\text{exp}}(r)$:

$$G_{\text{exp}}(r) = -i \sqrt{\frac{2}{\pi}} \text{TF}(S_{\text{exp}}) = -i \sqrt{\left(\frac{2}{\pi}\right)} \text{TF}(S) * \text{TF}(H) = (G * \text{TF}(H))(r) \quad (11.12)$$

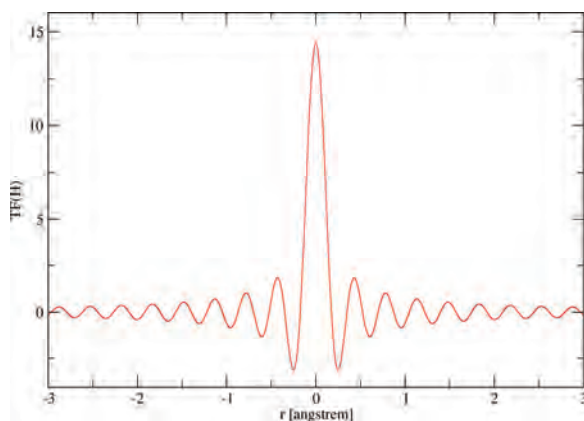
czyli splot rzeczywistej funkcji $G(r) = 4\pi r \rho(r)$ z TF funkcji H .

W przypadku $k_1 = 0$:

$$\text{TF}(H_0^{k_2})(r) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(k_2 r)}{r} \quad (11.13)$$

Wykres teoretycznej funkcji $\text{TF}(H_0^{k_2})$ jest przedstawiony na rysunku 11.2.

Odpowiada on naturalnej zdolności rozdzielczej obrazu RDF (funkcji $G(r)$).



Rys. 11.2. Przebieg $\text{TF}(H)$ w funkcji radialnej odległości r , dla przypadku $k_2 = 17,2 \text{ \AA}^{-1}$

Przez taką krzywą reprezentowana jest pojedyncza odległość międzyatomowa na krzywej G.

Warto podkreślić, że funkcje TF(H) oraz G_{exp} nie zmieniają się po spleceniu ich z TF(H), tzn.:

$$\text{TF}(H) * \text{TF}(H) = \text{TF}(H \cdot H) = \text{TF}(H) \quad (11.14)$$

oraz:

$$G_{\text{exp}} * \text{TF}(H) = G * \text{TF}(H) * \text{TF}(H) = G_{\text{exp}} \quad (11.15)$$

Równości te opisują bezpowrotną stratę części informacji strukturalnych przy ograniczeniu pomiaru w określonym zakresie wartości wektora rozproszenia. W przypadku gdy G_{exp} już jest zmieniona przez pomiar w skończonym zakresie do $k = k_2$, wpływ parametru k_1 można opisać jako:

$$G_{\text{exp}}^{k_1}(r) = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \text{TF} \left(S_{\text{exp}}(1 - H_0^{k_1}) \right) (r) = G_{\text{exp}} - G_{\text{exp}} * \text{TF}(H_0^{k_1}) \quad (11.16)$$

Ponieważ $\text{TF}(H_0^{k_1})(r) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sin(k_1 r)}{r}$, to jeśli wprowadzić oznaczenie $\rho_0^{k_1}(r) = \frac{1}{r} \left((r\rho^{\text{at}}) * \text{TF}(H_0^{k_1}) \right) (r)$, tzn.:

$$\rho_0^{k_1}(r) = \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} x \rho^{\text{at}}(x) \frac{\sin(k_1(r-x))}{r-x} dx \quad (11.17)$$

G_{exp} zostanie wyrażone jako:

$$G_{\text{exp}}^{k_1}(r) = 4\pi r \left(\rho^{\text{at}}(r) - \rho_0^{k_1}(r) \right) \quad (11.18)$$

Funkcja $r\rho_0^{k_1}(r)$ jest uzyskana przez wygładzenie funkcji $r\rho^{\text{at}}(r)$ za pomocą splotu z $\text{TF}(H_0^{k_1})$. Przykładowo, jeśli $k_1 = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ wtedy wygładzająca funkcja $\text{TF}(H_0^{k_1})$ ma pierwszy punkt zerowy dla $r = \pi/k_1 = \sim 10,5 \text{ \AA}$, co określa w przybliżeniu zakres rozmywania. Wyrażenie (17) ma sens fizyczny w przypadku skończonych rozkładów gęstości, tzn. gdy $\rho^{\text{at}}(r) \rightarrow 0$, gdy $r \rightarrow \infty$. Praktycznie przy dużych wartościach odległości $\rho^{\text{at}}(r) \rightarrow \rho_0$, gdzie ρ_0 jest średnią gęstością preparatu, a formalizm zakłada nieskończony rozkład gęstości. Ponieważ:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} x \rho_0 \frac{\sin(k_1(r-x))}{r-x} dx = \\ & = \frac{\rho_0}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} (r-x) \frac{\sin(k_1 x)}{x} dx = \frac{\rho_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(k_1 x)}{x} dx = \rho_0 (k_1 \neq 0) \end{aligned}$$

więc:

$$\rho_0^{k_1}(r) - \rho_0 = \frac{1}{\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} x (\rho^{\text{at}}(x) - \rho_0) \frac{\sin(k_1(r-x))}{r-x} dx \quad (11.19)$$

Przy założeniu nieskończonego rozkładu gęstości równanie to lepiej oddaje sens fizyczny $\rho_0(r)$, gdyż operuje splotem z funkcją zerującą się poza skończonym obszarem.

Zachodzi również związek:

$$G_{\text{exp}}^{k_1} * \text{TF}(H_0^{k_1}) \equiv 0 \quad (11.20)$$

Natężenie rozproszone w obszarze niskokątowym często nazywamy rozpraszaniem objętościowym $I_V(k)$. Jak widać, to, czego nie mierzymy w obszarze niskokątowym, jest istotne dla kształtu funkcji G , a wszelkie procedury sugerujące gładką ekstrapolację mierzonego natężenia do $k = 0$ nie mają sensu fizycznego i są ryzykowne. Skutkiem ograniczeń pomiarowych jest to, że obliczana funkcja G ma maksima odkładające się na krzywej $-4\pi r \rho_0^{k_1}(r)$. Krzywa ta w pobliżu $r = 0$ jest dobrze przybliżana linią prostą, ale w zależności od wartości k_1 , może szybko zbiegać do zera. Proste tło w pobliżu $r = 0$ nie odpowiada jednak wartości ρ_0 – średniej gęstości preparatu, lecz średniej lokalnej gęstości bez uwzględniania objętości porów. Uzyskiwana z analizy funkcja $\rho^{\text{at}}(r) - \rho_0^{\text{at}}(r)$ może nie wykazywać pewnych średnich modulacji gęstości, nawet jeśli występują one w rzeczywistości. Funkcja $\rho_0^{\text{at}}(r)$ może się różnić od ρ_0 nawet dla bardzo małych r (G.S. Cargill III [19]). Cargill podaje procentowe oszacowania różnicy $\rho_0^{k_1}(0) - \rho_0$ (tzn. błędu $\rho_0^{k_1}$ popełnianego przez zaniedbanie rozpraszania niskokątowego) oraz związanego z tym błędu oceny pierwszej liczby koordynacyjnej. W przypadku ciekłego argonu badanego w pobliżu punktu krytycznego, różnica $\rho_0^{k_1}(0) - \rho_0$ sięgała 17% ρ_0 , natomiast błąd pierwszej liczby koordynacyjnej sięgał 19% (stosowane $k_1 = 0,31 \text{ \AA}^{-1}$). Różnica ta w przypadku amorficznego krzemu wynosiła 15%, a w przypadku szkieł metalicznych 7% [19].

Ten ścisły formalizm został podany i zastosowany przez autora do badań materiałów węglowych w pracy doktorskiej [16], a następnie opublikowany [20, 21]. Pozostaje on jednak niezauważony w środowisku badaczy metodą RDF i w ciągu następnych 20 lat pojawiły się prace proponujące cząstkowe bądź niedokładne ujęcie problemu tła RDF związanego z funkcją $\rho_0^{k_1}(r)$ [22].

Skutki ograniczenia zakresu wektora rozproszenia wygodnie jest prześledzić na przykładzie gęstości ładunku złożonej z dwóch atomów o czynniku atomowym $F(\vec{k})$ odległych o \vec{r}_0 . Natężenie fali rozproszonej na takim układzie wyrazi się przez:

$$I(\vec{k}) = |F(\vec{k})|^2 (\exp(i\vec{k}\vec{r}_0) + \exp(-i\vec{k}\vec{r}_0) + 2) = 2|F(\vec{k})|^2 (\cos(\vec{k}\vec{r}_0) + 1)$$

Jeśli rozpatrujemy dużo takich dwuatomowych układów odległych od siebie na tyle, aby odległości międzyukładowe dawały wkład jedynie do rozpraszania małokątowego i występujących w przypadkowych orientacjach względem wektora \vec{k} , to możemy przeprowadzić uśrednianie sferyczne:

$$I(k) = 2|F(k)|^2 \left(1 + \frac{\sin(kr_0)}{kr_0} \right) \quad (11.21)$$

Prowadzi to (ze wzoru 11.17) do radialnej gęstości:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \delta(r_0)$$

gdzie δ – dystrybucja delta Diraca.

Ponieważ ρ traktujemy jako funkcję symetryczną, więc:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r_0^2} (\delta(r_0) + \delta(-r_0)) \quad (11.22)$$

Z pomiaru $I(k)$ w zakresie od zera do k_2 otrzymuje się G_{exp} zamiast rzeczywistego $G(r)$.

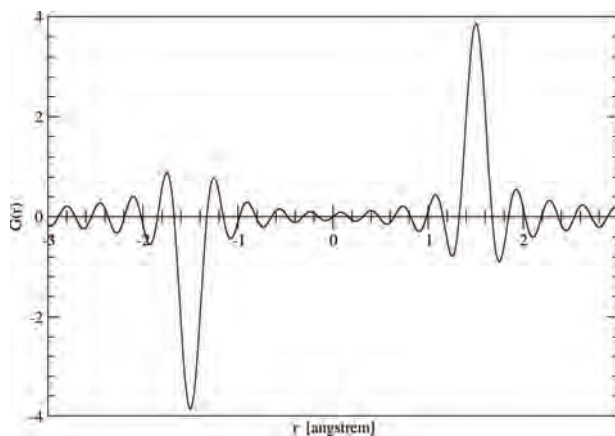
$$G(r) = \frac{4\pi r}{4\pi r_0^2} (\delta(r_0) + \delta(-r_0)) = \frac{1}{r_0} (\delta(r_0) - \delta(-r_0)) \quad (11.23)$$

$$\begin{aligned} G_{\text{exp}}(r) &= (G * \text{TF}(H))(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{r_0} (\delta(r_0) - \delta(-r_0)) \text{TF}(H)(r - r') dr' = \\ &= \frac{1}{r_0 \sqrt{2\pi}} (\text{TF}(H)(r - r_0) - \text{TF}(H)(r + r_0)) \end{aligned} \quad (11.24)$$

$$G_{\text{exp}}(r) = \frac{1}{r_0 \pi} \left(\frac{\sin(k_2(r - r_0))}{r - r_0} - \frac{\sin(k_2(r + r_0))}{r + r_0} \right) \quad (11.25)$$

Wykres G_{exp} zaprezentowano na rysunku 11.3. Oscylacje G_{exp} dla $r \rightarrow \infty$ zanikają jak $\frac{2 \sin(k_2 r_0) \cos(k_2 r)}{r r_0 \pi}$, a więc są znacznie mniejsze, jeśli tak dobrać k_2 , aby $k_2 r_0 = n\pi$ (n – liczba naturalna). Wybór taki ma jednak znaczenie jedynie dla struktur łańcuchowych, w których dominują odległości nr_0 . Dokładniejsza ocena efektów zastosowania próbkowanej transformaty Fouriera, gdy funkcję G_{exp} próbkujemy w punktach $m\pi/k_2$ (m – liczba naturalna), jest podana w pracy [16].

Funkcję G_{exp} przyjęto nazywać radialną funkcją dystrybucyjną (RDF). W dalszym ciągu zamiast $\rho^{\text{at}}(r)$, przyjęto pisać $\rho(r)$, gdyż rozważana jest radialna gęstość atomowa.



Rys. 11.3. Przebieg G_{exp} dla dwuatomowego b. rozrzedzonego gazu, $r_0 = 1,5 \text{ \AA}$, $k_2 = 18 \text{ \AA}^{-1}$

11.3.1. Normowanie mierzonego natężenia do czynników atomowych

Dla kompletności opisu RDF należy dodać, że występujące w dotychczasowych wzorach natężenie $I(k)$ nie obejmuje żadnych efektów doświadczalnych (np. czynnika polaryzacyjnego) poza jednokrotnym rozpraszaniem elastycznym. W praktyce badań dyfrakcyjnych mierzone jest również natężenie rozproszone nieelastycznie głównie rozpraszanie comptonowskie, a także pewien wkład rozpraszania wielokrotnego. Natężenie zmieniane jest przez absorpcję w preparacie i rozpraszanie na uchwycie preparatu (kapilara, kuweta). Obecność różnych składników zależy od przyjętych technik pomiarowych, układu doświadczalnego i formy preparatu. Na $I(k)$ wpływ ma również stan polaryzacji wiązki, zależny od zastosowania monochromatorów. Na potrzeby tego rozdziału $I(k)$ oznacza natężenie fali rozproszonej zmierzone i skorygowane przez wszystkie multiplikatywne czynniki. Zwykle wszystkie addytywne składniki do natężenia $I(k)$ poza jednokrotnym rozpraszaniem elastycznym tworzą wolnozmiennie z kątem tło $B(k)$ i powinny być minimalizowane w pomiarze. Funkcję $i(k)$ można zapisać w postaci:

$$i(k) = \frac{\left(\frac{1}{C}I(k) - F^2(k) - B(k) - I_V\right)}{F^2(k)} \quad (11.26)$$

Podstawowe znaczenie ma unormowanie $I(k)$, tzn. wyrażenie natężenia mierzonego w jednostkach czynnika atomowego (jednostkach elektronowych), a więc znalezienie stałej $1/C$. W literaturze stosowanych jest kilka podejść do normowania:

- 1 – metoda całkowa Krogh-Moe i Normana;
- 2 – porównania $I(k)$ przy dużych wartościach k z funkcją $F^2(k) + B(k)$;
- 3 – metoda splotowa umożliwiająca wyznaczenie $\rho_0^{\text{at}}(0)$;
- 4 – inne metody.

Ad 1. Normowanie – całkowa metoda Krogh-Moe i Normana

Metoda ta opiera się na pracy N. Normana [23] i J. Krogh-Moe [24].

Jeśli mierzymy:

$$I_{\text{exp}} = C (I(k) - I_v(k)) \quad (11.27)$$

w zakresie do $k = k_{\text{max}}$, to stałą skalującą C możemy obliczyć jako:

$$C = \frac{\int_0^{k_{\text{max}}} \frac{I_{\text{exp}}(k)}{F^2(k)} k^2 dk}{\int_0^{k_{\text{max}}} \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)}\right) k^2 dk - 2\pi^2 \rho_0^{\text{at}}(0)} \quad (11.28)$$

Zakłada się zwykle, że $\rho_0^{\text{at}}(0) = \rho_0^{\text{at}} = N/V$. Wzór (11.28) został napisany w ogólniejszej postaci z uwzględnieniem konieczności odjęcia mierzonego doświadczalnie dodatkowego tła $B(k)$ (wzór 11.26) o znanym teoretycznym przebiegu.

Główną wadą zależności (11.28) jest jej bardzo powolna zbieżność względem k_{max} .

Ad 2. Normowanie przez zestawienie rozkładów przy dużych wartościach k

Metoda ta opiera się na wygasaniu oscylacji $i(k)$ przy dużych wartościach k , co jest powiązane z wychyleniami statycznymi atomów z węzłów lokalnej sieci oraz efektem temperaturowym (Debye'a-Wallera). Z przyrównania $I_{\text{exp}} = C I(k)$ do $F^2(k) + B(k)$ przy znanym przebiegu $B(k)$ (p. tło czysto comptonowskie) można wyznaczyć stałą C .

Zwykle porównuje się wartości średnie obu krzywych na pewnym odcinku w pobliżu k_{max} .

Jeśli tło $B(k)$ nie jest znane teoretycznie, lecz jest wydzielane z $I_{\text{exp}}(k)$ innymi metodami, można porównywać $C(I_{\text{exp}}(k) - B(k))$ z $F^2(k)$.

Metoda 2 jest obciążona większym statystycznym systematycznym błędem niż metoda całkowa 1. Błąd systematyczny związany jest z obecnością w okolicy $k = k_{\text{max}}$ stłumionych oscylacji, które lepiej są uśredniane przez całkę w pełnym zakresie kątowym niż lokalną średnią w arbitralnie wybranym przedziale.

Ad 3. Normowanie – metoda splotowa

Metoda ta opiera się na fakcie, że funkcja $\rho^{\text{at}}(r)$ powinna się zerować przy r mniejszych niż pierwsza odległość międzyatomowa r_0 . Jeśli funkcję okna H zdefiniować wzorem (11) oraz potraktować ją jako funkcję symetryczną $H(k) = H(-k)$, to:

$$r \rho^{\text{at}}(r) \times H_0^r(r) = 0 \quad (11.29)$$

Równość ta prowadzi (zgodnie z (11.1)) do zerowania się splotu odpowiednich transformat Fouriera funkcji mierzonego natężenia rozpraszania (11.8). Aby wykorzystać ją w praktyce, można powyższą równość napisać również dla funkcji H będących TF funkcji okna oraz dla ich iloczynów. Jest to oscylująca funkcja, szybko zanikająca z odległością od głównego maksimum. Równość (11.29) prowadzi wtedy zarówno do wyskalowania mierzonego natężenia do czynników atomowych, jak i wyznaczenia doświadczalnego wartości $\rho_0^{\text{at}}(0)$. Splot mierzonych obrazów dyfrakcyjnych z funkcją okna wykonuje się wtedy bardzo prosto jako odpowiednią biegnącą średnią.

Metoda została opisana w pracy [20], a sprawdzona na szeregu praktycznych danych doświadczalnych w pracy [25]. Jest to najdokładniejsza z dostępnych metod normowania i umożliwia wyznaczenie dodatkowych parametrów strukturalnych. Zapewnia również korekcję części błędów doświadczalnych związanych z wolnoziemnymi z kątem dyfrakcji pasożytniczymi wkładami do natężenia. Gęstość $\rho_0^{\text{at}}(0)$ może być traktowana jako średnia gęstość badanego materiału z wyłączeniem porów. Jej porównanie z wartością średnią N/V daje więc wgląd w porowatość materiałów bądź w stopień upakowania jednostek strukturalnych (np. makromolekuł).

Ad 4. Normowanie – inne metody

Metody te są przeglądowo opisane w pracy L.H. Schwartza i J.B. Cohena [26] na trzech przykładach:

- pomiaru całkowitego natężenia refleksu braggowskiego wzorca ustandaryzowanego proszku aluminiowego;
- pomiaru natężenia (strukturalnie niezależnego) rozproszonego przez amorficzny wzorec pod dużymi kątami. Przykładowo opisano rozpraszanie przez czysty polistyren (C_8H_8);
- pomiaru bezpośredniego metodą wielokrotnego przysłaniania foliami [27].

Wyskalowana w sposób absolutny wiązka pierwotna pozwala za pomocą ogólnych formuł wyrazić mierzone natężenie fali rozproszonej przez badany preparat wprost w jednostkach czynnika atomowego (jednostkach elektronowych). Najdokładniejszą z opisywanych [26] metod jest zastosowanie wielo-

krotnego przysłaniania foliami. Niestety wszystkie ze znanych metod skalowania absolutnego wiązki pierwotnej posługują się iloczynami wielkości wyznaczonych z pewnym błędem i globalny błąd tych metod jest obecnie zwykle większy niż 5%. W nielicznych przypadkach udaje się uzyskać zgodność między dwoma metodami w zakresie 2% [26]. Z tego względu nie wydaje się, aby metody te mogły być obecnie z powodzeniem wykorzystywane praktycznie.

11.3.2. Błędy i metody korekcji funkcji RDF i normowania

Głównym i powszechnie stosowanym kryterium jest kryterium prostoliniowości funkcji $4\pi r(\rho(r) - \rho_0(r))$ w obszarze $r < r_c$, gdzie r_c jest średnicą twardego rdzenia [28] (jest to minimalna odległość, na jaką dwa atomy substancji mogą zbliżyć się do siebie).

Inne kryteria to:

- asymptotyczne wygasanie oscylacji $\rho(r) - \rho_0(r)$ dla dużych odległości r ;
- dodatniość uzyskanej doświadczalnie funkcji $\rho(r)$.

Część metod wykorzystuje te warunki wprost. W metodach tych funkcję $F^2(k) + B(k)$ reprezentuje się przez wieloparametrowe wyrażenie analityczne, a parametry tego wyrażenia wyznaczane są metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o wyżej wymienione warunki.

Na kryterium liniowości $G(r)$ gdy $r < r_c$ opiera się również metoda poprawiania wstępnego normowania podana przez R. Kaplowa, S.L. Stronga i B.L. Averbacha [29]. Metoda ta polega na korekcji uzyskanej funkcji $4\pi r^2(\rho(r) - \rho_0)$ przez poprowadzenie liniowego tła $-4\pi r^2 \rho_0$ przed pierwszym fizycznym maksimum $G(r)$. Odjęte odchylenia od liniowości w tym obszarze ($r < r_c$) są transformowane (odwrotna TF) na wymagane zmiany funkcji $S(k)$ (również funkcji $i(k)$). W procedurze tej ρ_0 jest traktowane jako dobierany parametr. Kryterium jego wyboru stanowi brak gwałtownych oscylacji obliczonej zmiany funkcji $S(k)$ w pobliżu $k = 0$. Obliczona poprawka do $i(k)$ jest wolnozmienną funkcją k (ma tylko małe składowe fourierowskie). Jeśli zarówno czynnik atomowy $F^2(k)$, jak i dodatkowe tło $B(k)$ są dokładnie znane, to błąd funkcji $S(k)$ związany z popełnieniem błędu stałej normującej ΔC wynosi:

$$\Delta S = k \left(\frac{I}{C'F^2} - \frac{I}{CF^2} \right) = -k \frac{I}{CF^2} \frac{\Delta C}{C'} = \frac{\Delta C}{C'} \left(S(k) + k \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)} \right) \right) \quad (11.30)$$

gdzie: C – stała normująca wybrana prawidłowo, C' – wybrana błędnie, $\Delta C = C' - C$.

Uzyskana z analizy funkcja $G'(r)$ jest więc obciążona zarówno błędem skali, jak i dodatkowym wkładem $E(r)$:

$$G'(r) = G(r) (1 - \Delta C/C') + E(r) \quad (11.31)$$

gdzie:

$$E(r) = i \frac{\Delta C}{C'} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \text{TF} \left(k \left(1 + \frac{B(k)}{F^2(k)} \right) \right)$$

Wkład $E(r)$ stanowią szybkozmienne oscylacje, gwałtownie zanikające ze wzrostem odległości r . Gdy $B(k) = 0$, łatwo obliczyć, że:

$$E(r) = \frac{\Delta C}{C'} \frac{2}{\pi} \left(\frac{\sin(k_{\max} r)}{r^2} - \frac{k_{\max} \cos(k_{\max} r)}{r} \right) \quad (11.32)$$

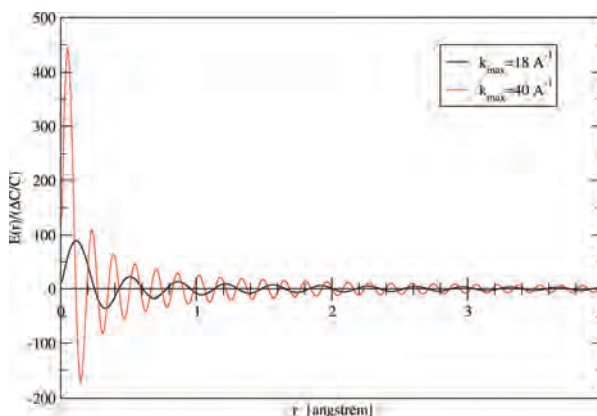
Przebieg $E(r)$ w tym przypadku przedstawia rysunek 11.4. Gdyby oscylacje w obszarze $r < r_c$ dotyczyły wyłącznie błędu normowania, który objawiałby się jedynie w tym obszarze, to odwrotna TF funkcji $E(r)$ dałaby w wyniku $-\Delta C/C' k (1 + B(k)/F^2(k))$.

Znając F^2 i B , można by znaleźć wartość błędu stałej C (ΔC) i poprawić normowanie tak, jak proponują autorzy [29].

W praktyce jednak w obszarze $r < r_c$ obserwuje się również oscylacje będące skutkiem ograniczonego w praktyce (przez k_{\max}) zakresu pomiarowego funkcji $I(k)$ a wpływ $E(r)$ rozciąga się poza obszar $r < r_c$ co przedstawia rysunek 11.4.

Interpretacja odwrotnej transformaty błędu w obszarze $r < r_c$ jest więc bardziej utrudniona.

Również znajomość czynnika atomowego, comptonowskiego lub innych elementów tła $B(k)$ (np. efektu rozpraszania wielokrotnego) jest problematyczna, nie znamy więc dokładnie czynnika $(1 + B(k)/F^2(k))$, co utrudnia znalezienie błędu ΔC .



Rys. 11.4. Przebieg addytywnego błędu normowania RDF w funkcji radialnej odległości r , dla dwóch wartości k_{\max}

Praktyka dowodzi, że zastosowanie różnych bezpośrednich metod normowania (1, 2) prowadzi zwykle do różniących się wyników i istotnych błędów, które uwidaczniają się jako maksima w obszarze $r < r_c$ (maksima niefizyczne).

W części można je przypisać wpływowi skończonego zakresu wektora rozpraszania. Najczęściej jednak obserwuje się dodatkowe maksima, za które jest odpowiedzialny błąd normowania lub błąd znalezienia tła $B(k)$. W pierwszym przypadku błąd krzywej RDF jest z dobrym przybliżeniem opisywany funkcją $E(r)$ ze wzoru (11.32), co umożliwia korekcję. W przypadku drugim kwestia obecności tego typu błędów również przy $r > r_c$ (w obszarze interpretowanym strukturalnie) zależy od przebiegu błędu tła $B(k)$ i musi być rozważana w kontekście układu pomiarowego. Rysunek 11.4, jak podano wcześniej, przedstawia błędy będące skutkiem jedynie błędu stałej normowania.

11.4. Ograniczenia teoretyczne metody RDF

Aby zminimalizować wpływ bocznych maksimów – zafalowań (błędów odcięcia – ang. *termination errors, truncation errors*) będących efektem ograniczenia apertury układu pomiarowego (odpowiadającym efektowi zdolności rozdzielczej przy ograniczonej aperturze kątowej mikroskopu), w literaturze stosuje się kilka metod postępowania:

- a) zastosowanie czynników uzbieżniających (inne stosowane określenia – czynnik tłumiący, okno widmowe, filtr cyfrowy [30];
- b) zastosowanie TF z nałożeniem fizycznych warunków na gęstość radialną $\rho(r)$, takich jak: dodatniość, zerowanie się w obszarze od zera do pierwszego fizycznego maksimum, zbieganie do ρ_0 przy dużych r [28, 29, 31];
- c) zastosowanie próbkowanej transformaty Fouriera [32].

11.4.1. Wpływ na RDF zastosowania czynników uzbieżniających

Najczęściej spotykaną metodą zmniejszenia znaczenia bocznych maksimów – efektów skończonego zakresu funkcji, której TF liczymy (tzn. funkcji $k_i(k)$), jest pomnożenie transformowanej funkcji przez funkcję uzbieżniającą $D(k)$ przyjmującą wartość 1, gdy $k = 0$ i minimalne wartości (najczęściej zerowe) gdy $k = k_2$ (k_{\max}). W literaturze spotykane jest zastosowanie funkcji:

$$D_1(k) = 1 - k/k_2 \quad (\text{Frejer})$$

$$D_2(k) = \sin(k\pi/k_2) / k\pi/k_2 \quad (\text{Lanczos})$$

$$D_3(k) = 0,5 (1 + \cos(k\pi/k_2)) \quad (\text{von Hann})$$

$$D_4(k) = 0,54 + 0,46 \cos(k\pi/k_2) \quad (\text{Hamming})$$

$$D_5(k) = 0,42 + 0,5 \cos(k\pi/k_2) + 0,08 \cos(2k\pi/k_2) \quad (\text{Blackman})$$

W nawiasach podano pomysłodawcę za pracą Cernansky'ego [30]. Najczęściej jednak w praktyce metody RDF stosuje się sztuczny czynnik temperaturowy w postaci (Bragg, West [32]):

$$D_6(k) = \exp(-\alpha k^2) \quad (11.33)$$

gdzie α – stała dobierana przeważnie tak, aby $\exp(-\alpha k_2^2) = 0,1$ [32]. Spotyka się również zastosowanie funkcji Lanczosa, użytej w badaniach strukturalnych po raz pierwszy przez Lorcha [33]. Efektem zastosowania funkcji uźbieźniającej jest, podobnie jak we wzorze (11.12):

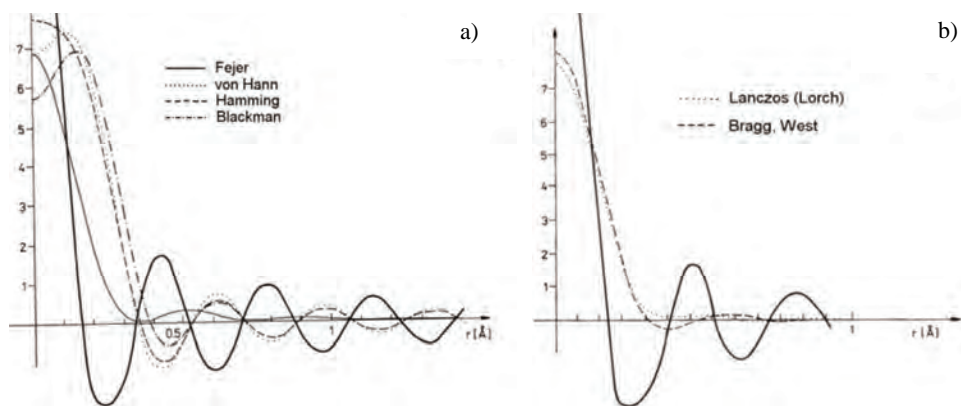
$$G_{\text{exp}}(r) = (G * \text{TF}(\text{HD}))(r) \quad (11.34)$$

gdzie D podobnie jak H uważamy za funkcję symetryczną. Jak widać, „zdolność rozdzielcza” metody jest teraz określona przez TF(HD). Transformatę tę łatwo obliczyć analitycznie we wszystkich przypadkach za wyjątkiem dwóch: D(k) Lanczosa (D_2) i sztucznego czynnika temperaturowego (D_6). W tych dwóch sytuacjach TF wyraża się przez funkcje specjalne. Funkcje TF(HD) dla wszystkich podanych czynników uźbieźniających przedstawia rysunek 11.5. Jak pokazuje ilustracja, zastosowanie funkcji uźbieźniających powoduje pewne poszerzenie głównego maksimum i duże zmniejszenie amplitud maksimum bocznych.

Zastosowanie czynników uźbieźniających może nieco poprawić czytelność obliczonej funkcji $G_{\text{exp}}(r)$, zawsze jednak prowadzi do deformacji „prawdziwej” funkcji $G(r)$. W literaturze proponowane były różne metody odzyskiwania funkcji $G(r)$ z $G_{\text{exp}}(r)$ [np. 29], należy jednak pamiętać, że spłot z TF funkcji okna prowadzi do nieodwracalnej utraty informacji, a wszelkie metody odwracania tej procedury są niejednoznaczne i istnieje nieskończenie wiele funkcji $G(r)$ takich, że $(G * \text{TF}(H))(r) = G_{\text{exp}}(r)$.

11.4.2. Inne metody korekcji obliczanej radialnej funkcji dystrybucyjnej

Przy dokładnej analizie tego typu procedury są zbędne. Przebieg uzyskanej doświadczalnie funkcji G_{exp} jest źródłem wielu informacji o błędach, jakie mogą wpływać na przebieg funkcji G . Częściowa eliminacja błędów raczej uniemożliwia jednoznaczna interpretację fizyczną G_{exp} . Znając dokładnie funkcję „rozdzielczości przestrzennej” TF(H), można analizować funkcję G_{exp} , np. eliminując wpływ kolejnych odległości międzyatomowych, podobnie jak w pracy [34].



Rys. 11.5. Transformata Fouriera funkcji okna z czynnikami uźbieźniającymi D_1, D_3 – D_5 (a) oraz D_2, D_6 (b). Dla porównania grubą kreską zobraźowano przebieg TF(H)

Zastosowanie próbkowanej transformaty Fouriera [32], wraz z jego szcze-
gółową analizą, zostało opisane w rozdziale 3 niniejszej pracy [16].

11.5. Procedura obliczeniowa dla materiałów budowanych przez atomy wielu rodzajów

Opisane wcześniej metody obliczeniowe oraz analizy błędów dotyczyły jednego rodzaju atomów, co upraszcza formalizm i ułatwia taką analizę. Kłopotem jest fakt, że o ile oscylacje strukturalne przebiegają średnio wokół ważonej sumy czynników atomowych każdej frakcji materiału, o tyle (z wzoru Debye'a) powinny być podzielone przez iloczyn czynników atomowych atomów, których dotyczą dane odległości międzyatomowe, inny dla różnych par atomów. Rozszerzenie metody na atomy wielu rodzajów wymaga modyfikacji funkcji $S(k)$, np. zaproponowanej już w 1936 r. w pracy Warren, Krutter, Morningstar [35].

$$S(k) = \left(\frac{\frac{1}{C} I(k)(k) - \sum x_i F_i^2(k)}{(\sum x_i F_i(k))^2} \right) k = ki(k) \quad (11.35)$$

gdzie x_i są stężeniami każdej frakcji atomów, a jako funkcję w mianowniku zaproponowano kwadrat średniego czynnika atomowego po populacji atomów badanego materiału. Stosowany dalej opisany wcześniej formalizm metody, efektywnie prowadzi to tego, że każde maksimum RDF powiązane z odległością między różnymi rodzajami atomów jest splątane z nieco inną funkcją rozmywającą, będącą, jak to opisano wcześniej, transformatą Fouriera funkcji okna.

Obecnie funkcja okna jest zmodyfikowana do postaci:

$$H_{ij}(k) = H_0^{k^2}(k) \left(\frac{x_i x_j F_i(k) F_j(k)}{(\sum x_i F_i(k))^2} \right) \quad (11.36)$$

dla odległości między atomami i, j . W pracy Warrena [34] pokazano, że analiza maksimum RDF rozmywanych za pomocą $TF(H_{ij})$ jest nadal możliwa.

Opierając się na źródłach synchrotronowych, możliwy jest również pomiar obrazu dyfrakcyjnego badanego materiału dwukrotnie w obszarze krawędzi absorpcji jednego ze składowych pierwiastków. W związku z anomalnym rozpraszaniem czynnik atomowy tego pierwiastka (i tylko tego) w obu pomiarach może ulec kilkuprocentowej zmianie, a więc różnica dyfraktogramów $1/C_1 * I_1(k) - 1/C_2 * I_2(k)$ związana jest tylko z odległościami mierzonymi od atomów tego pierwiastka. Umożliwia to wyznaczenie cząstkowych RDF (funkcji korelacji par). Metoda jest użyteczna w przypadku pierwiastków, dla których krawędź absorpcji K ma odpowiednio dużą energię umożliwiając pomiar dyfrakcyjny o odpowiednio dużej rozdzielczości (duże k_2). Metoda pomiaru cząstkowych RDF w oparciu o pomiar rozpraszania anomalnego jest opisana np. w [38]. Pomiar przeprowadzono na nanocząstkach Pd-Au na synchrotronie Advanced Photon Source (11-ID-C beamline) w Argonne National Laboratory, stosując promieniowanie o energii ok. 115 keV ($\lambda = 0,1080 \text{ \AA}$) oraz duży dwuwymiarowy detektor ($41 \text{ cm} \times 41 \text{ cm}$) na bazie paneli z amorficznego krzemu (Perkin Elmer). Zakres kątowy detektora umożliwił pomiar obrazu dyfrakcyjnego do $k_2 = 25 \text{ \AA}^{-1}$. Pomiar w obszarze krawędzi absorpcji Au wykonano dla energii 80,4 keV oraz 80,7 keV, w obszarze krawędzi absorpcji Pd dla energii 24,015 keV i 24,315 keV. Z obu pomiarów wyznaczono cząstkowe radialne funkcje rozkładu (RDF) związane z odległościami Au-Au i Pd-Pd przy pomocy programu MIXSCAT [36].

11.6. Metody analizy radialnej funkcji dystrybucyjnej

Metoda RDF ma największe zastosowanie w badaniach materiałów niemal amorficznych bądź nanokrystalicznych. Typowy obraz struktury to szereg maksimum związanych z najbardziej prawdopodobnymi odległościami międzyatomowymi, które, wraz z odległością, w coraz większym stopniu nakładają się na siebie. Dlatego też ich analiza może przebiegać dwutorowo.

1) Możliwe jest podejście analityczne, w którym dokonuje się rozkładu krzywej RDF na maksima opisywane funkcją zdolności rozdzielczej w zakresie, w którym można założyć liniowość tła opisywanego funkcją $-4\pi r\rho_o(0)$. Wymaga to jednak oszacowania tego zakresu. Najskuteczniej można je przeprowadzić, mierząc fragment niskokątowego obrazu dyfrakcji od parametru k równe-

go k_0 ($k_0 < k_1$) i porównując uzyskane funkcje G_{exp} lub szacując rozmiar krystalitów. Próbę opisu struktury stałych materiałów węglowych podobną metodą zawiera np. praca [37].

2) Funkcję RDF ($G(r)$) można również porównywać do krzywych wynikających z założeń modelowych – i to jest najczęstsze podejście w literaturze [38, 39]. Model może być opisywany szeregiem parametrów, które można wyznaczać, minimalizując kwadrat różnic między krzywą eksperymentalną a modelową. Aby obie krzywe były jednakowo zmodyfikowane przez funkcję okna, najprościej obliczyć z modelu przebieg obrazu dyfrakcyjnego (wykorzystując wzór Debye'a), okroić tę funkcję do zakresu doświadczalnego i analogicznie jak dla danych doświadczalnych przeprowadzić obliczenie funkcji $G(r)$. Porównanie doświadczalnej krzywej RDF z modelem nie może jednak zakładać arbitralnego skalowania obliczanych krzywych. Wynikająca z modelu lokalna gęstość powinna być zgodna z $\rho_0(0)$.

W przypadku materiałów niemal amorficznych, gdy uporządkowanie ograniczone jest do najbliższego zasięgu, modelem odniesienia może być układ sztywnych kul. Funkcja korelacji par opisująca prawdopodobieństwo znalezienia dwóch kul o zadanych rozmiarach w funkcji ich odległości jest opisana równaniem Percusa Yevicka, dla którego istnieje rozwiązanie analityczne [40].

Idąc w opisie modelowym do struktur coraz bardziej uporządkowanych, w badaniach układów nanokrystalicznych stosuje się model małego krystalitu o uporządkowaniu zdefiniowanym geometrycznie (np. uporządkowaniu fragmentu sieci krystalicznej, ikozaedru, dodekaedru).

Wiele grup badawczych do obliczeń i analiz RDF stosuje własne oprogramowanie. Część badaczy podjęła jednak próby zbudowania uniwersalnego, ogólnie dostępnego oprogramowania. Nadal dostępny jest program RAD autorstwa V. Petkova i S.L. Leroux (<http://people.cst.cmich.edu/petko1vg/software.html>). Istnieje kilka wartych uwagi nadal rozwijanych pakietów oprogramowania. Należą do nich:

- program „diffpy” (<http://www.diffpy.org/>) obejmujący procedury napisane w C++ implementowane w procedury języka Python (PDFfit2, PDFgui) [41];
- program NanoPDF [42] do specyficznych zastosowań np. w badaniach gradientu stałej sieci w nanoproszkach.

Ze względu na dominację podejścia modelowego z analizą RDF zintegrowane są często zaawansowane procedury modelowania molekularnego. Przegląd takiego oprogramowania zarówno komercyjnego, jak i udostępnianego otwartą licencją GPL, zawarty jest np. w Wikipedii (https://en.wikipedia.org/wiki/Comparison_of_software_for_molecular_mechanics_modeling, https://en.wikipedia.org/wiki/Category:Molecular_dynamics_software). Wiele programów z tej listy umożliwia obliczenia zarówno RDF, jak i obrazu dyfrakcyjnego modelu.

Porównanie tak wyliczonej RDF (w postaci histogramu) z funkcją obliczoną doświadczalnie z obrazu dyfrakcji wymaga uwzględnienia, że maksima odpowiadające różnym parom atomów są w doświadczeniu rozmywane inną funkcją $TF(H_{ij})$ (11.36) [44].

11.7. Przykładowe zastosowania

Dobrym przykładem fundamentalnych trudności z zastosowaniem metody RDF do badania struktury substancji zbudowanej z lekkich atomów są badania struktury wody. Jednym z najbardziej kompletnych przeglądów wyników tych badań jest praca Sopera [45], która zawiera odsyłacze do najistotniejszych uprzednich badań struktury wody. Zestawia ona wiele danych eksperymentalnych w celu eliminacji błędów doświadczalnych, porównania z danymi dla ciężkiej wody i wynikami symulacji metodą dynamiki molekularnej. Dane pochodzą z dużych instalacji pomiarowych, takich jak stosowany przez autora dyfraktometr ISIS w Rutherford Appleton Laboratory (Wielka Brytania). Poza niedokładną znajomością rozpraszania comptonowskiego i czynników atomowych, dla których trudno zakładać sferyczną symetrię (rozpraszanie promieni X), praca podkreśla znaczenie procedury normalizacji mierzonych natężeń rozpraszania. Jest ona łatwiejsza w przypadku rozpraszania neutronów, dla których krzywe rozpraszania można uznać za referencyjne. Dotyczą one z reguły mieszanki wody ciężkiej i lekkiej w proporcji, w której średnia długość rozpraszania, mająca znak ujemny dla wodoru i dodatni dla deuteru, jest w przybliżeniu równa zero. Uzyskane krzywe odpowiadają wtedy rozkładowi położeń atomów tlenu w strukturze wody. Porównanie wyników pomiarów z symulacjami atomistycznymi przeprowadza się ostatnio najczęściej na funkcji interferencyjnej $S(k)$, aby uniknąć artefaktów typowych dla wyników transformaty Fouriera. Ostatnie lata to próby dopasowania parametrów empirycznych potencjałów oddziaływania atomów wody, tak aby uzyskać najdokładniejszą zgodność z doświadczalną funkcją $S(k)$. Problemem jest jednak zafałszowanie danych pomiarowych przez efekt odrzutu atomów wody w akcie nieelastycznego, comptonowskiego rozpraszania, zaburzający naturalną dynamikę sieci.

Głębsze wejście w dynamikę struktury wody umożliwi pomiar nieelastycznego rozpraszania neutronów INS (bądź promieniowania X – IXS), który pozwala na obliczenie rozszerzenia RDF do funkcji Van Hovego (VHF) opisującej rozkład odległości międzyatomowych (jak RDF) w funkcji czasu. Pomiar musi więc obejmować rozkład rozproszonego promieniowania w funkcji długości wektora rozpraszania (k), ale również w funkcji energii promieniowania rozproszonego nieelastycznie. Długotrwałe pomiary [46] przeprowadzono na wysokorozdzielczej linii IXS (BL35XU) synchrotronu Spring-8, na monochro-

matycznej wiązce o energii 21,747 keV z wykorzystaniem 12 analizatorów krzemowych ustawionych na ramieniu o długości 10 m. Skan w funkcji wektora rozpraszania k był mierzony z krokiem $0,14 \text{ \AA}^{-1}$, a rozdzielczość energetyczna wynosiła 1,6 meV. Badana próbka wody ($5 \times 5 \times 0,3 \text{ mm}$) była umieszczona między dwoma diamentowymi oknami. Technika ta dostarcza informacji o silnym skorelowaniu czasowym odległości międzyatomowych w pierwszej i drugiej sferze koordynacyjnej wody – kluczowej dla zrozumienia właściwości fizycznych wody, np. jej lepkości. Pomiary funkcji VHF były doskonałe w końcu XX w. przez Takeshiego Egamię i wyniki dla wody opisane w pracy [46].

Po latach stosowania metody RDF głównie do badań struktury szkieł (np. metalicznych) obecnie jej najczęstszym zastosowaniem są badania materiałów nanokrystalicznych.

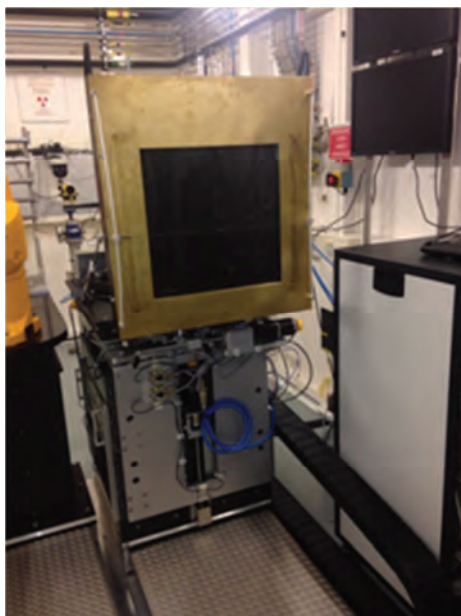
Praca Scardi i Gelisio [47] skupia się na modelowaniu efektów temperaturowych RDF w przypadku preparatu proszku złożonego z niemal identycznych nanokrystalików Pd (rozmiar 1,8 nm) o kształcie sześciangu. O ile przedmiotem głównego zainteresowania jest opis zarówno klasycznego efektu Debye'a-Wallera, jak i skorelowanych oscylacji atomów (fonony sieci) w obliczonej krzywej RDF, o tyle jednak tak dobrze zdefiniowany modelowy preparat dostarcza trudnego do obserwacji doświadczalnej przykładu refleksów braggowskich o kształcie pików z charakterystycznymi bocznymi maksimumami stanowiącymi typowy efekt fourierowski związany z praktycznym brakiem rozmycia dystrybucji rozmiarów.

Znany dla nanokrystalicznych metali efekt relaksacji powierzchniowej modyfikujący przy powierzchni odległości międzyatomowe dośrodkowo (kontrakcja powierzchni) jest dodatkowym do czysto rozmiarowego efektu, źródłem małych przesunięć refleksów sieciowych, innych dla różnych refleksów. Obserwowane położenia ignorują prawo Bragga [48, 49], co było przyczyną wprowadzenia w pracy [49] terminu *apparent lattice parameter* – pozorna stała sieci, a więc taka, jaka wynika wprost z położenia refleksu. Konsekwencje tego faktu dla analizy RDF wyjaśniono [49], zakładając dwufazowy opis krystalitu (rdzeń-powłoka). Ponieważ efekt skrócenia odległości międzyatomowych najlepiej widać dla odległości bliskich rozmiarom krystalitu, było to źródłem metod analizy RDF dopasowujących różny parametr sieciowy do różnych fragmentów krzywej RDF (program NanoPDF [42, 50]).

Praca [51] pokazuje, że zastosowanie silnych źródeł promieniowania umożliwia realizację metody RDF (tfPDF) w przypadku cienkich warstw (filmów), nawet posługując się konwencjonalną transmisyjną geometrią. Źródło synchrotronowe trzeciej generacji NSLS-II, Brookhaven National Laboratory, USA (ID28), długość fali $0,235 \text{ \AA}$ i dwuwymiarowy detektor z amorficznego krzemu ($40 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$, Perkin Elmer) wykorzystano do pomiaru subtelnego efektów rozpraszania na cienkiej warstwie FeSb_x (grubość 360 nm), dodatkowych do silnego rozpraszania przez borosilikatowe szkło podłoża (grubość 170 \mu m).

Nawet przy bardzo małym stosunku objętości rozpraszającej cienkiej warstwy do podłoża (0,21%) i jej dobrej jakości obraz dyfrakcyjny udaje się odzyskać przez odjęcie dyfraktogramu podłoża. Pewnym problemem techniki, na który trzeba zwrócić uwagę, jest fakt, że cienkie warstwy często wykazują uprzywilejowaną orientację względem podłoża, a wektor rozpraszania w zastosowanej geometrii jest zorientowany lateralnie względem warstwy.

Precyzyjne pomiary i obliczenie RDF może ujawnić w badanym preparacie obecność dodatkowej do nanokrystalicznej, fazy amorficznej, dającej wkład jedynie do pierwszej (pierwszych) odległości międzyatomowych i ciągłego podwyższonego tła gęstości dla większych odległości. Przykład podano w pracy [52], która bazuje na pomiarach wykonanych na dedykowanym dyfraktometrze neutronowym NPDF w Lujan Neutron Scattering Center Laboratorium Narodowego Los Alamos.

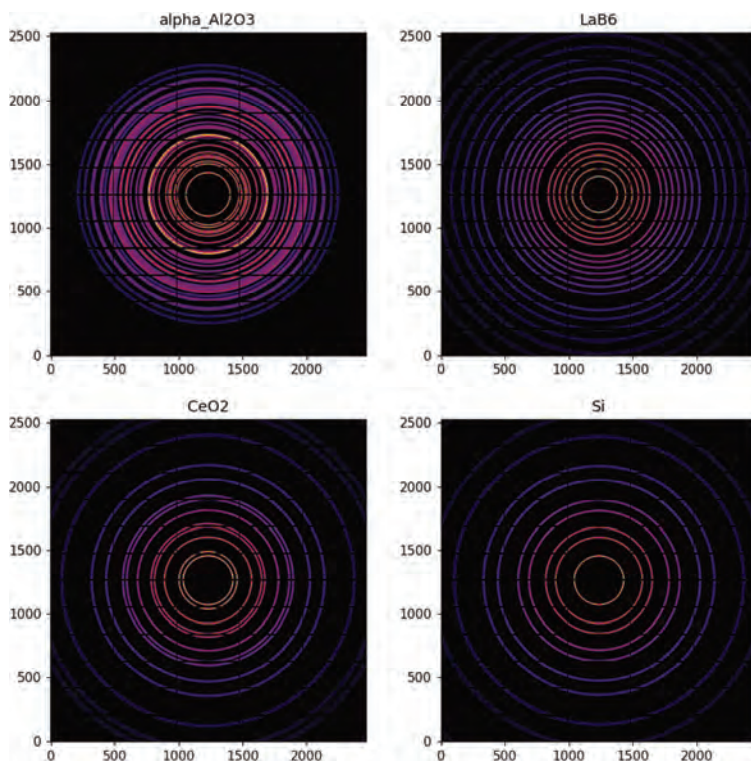


Rys. 11.6. Detektor flat panel XRD 1611CP3 firmy PerkinElmer na stacji ID22 ESRF Grenoble

Detektor zbudowany jest ze scyntylatora CsI o wymiarach $41 \times 41 \text{ cm}^2$ nałożonego na podłożę z amorficznego krzemu. Rozmiary pojedynczego piksela wynoszą $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, a maksymalna szybkość odczytu to 3,75 ramek na sekundę (fps) przy maksymalnej rozdzielczości. Instalacja na zmotoryzowanej ramie umożliwia zmianę odległości próbka-detektor w zakresie od 380 do 2500 mm, co w praktyce umożliwia pomiar obrazu dyfrakcyjnego w zakresie

wielkości wektora rozpraszania (Q_{\max}) do 25 \AA^{-1} przy energii wiązki 80 keV (za: <https://www.esrf.eu/id22/technical-description#ExpHutch>, 3.11.2022).

O ile metoda RDF może konkurować z analizą czysto dyfrakcyjną w przypadku materiałów nanokrystalicznych, o tyle staje się niezastąpiona dla materiałów w istotnej części niemal amorficznych. Umożliwia wgląd w strukturę w szeregu badań o znaczeniu technologicznym, jak np. struktury składników cementu na różnym stopniu uwodnienia [53] czy ewolucji struktury szkieł siarczkowych $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ w trakcie wygrzewania, gdy zwiększa się przewodnictwo jonowe tych materiałów stosowanych jako elektrolity w suchych litowych bateriach [54]. Praca [55] opisuje np. strukturalne skutki napromieniowania silną wiązką neutronów polikrystalicznego węgla krzemu 3C i dotyczy głównie struktury defektowej. Próbkę naświetlano w High Flux Isotope Reactor w Oak Ridge National Laboratory, badane były w National Synchrotron Light Source-II w Brookhaven z wykorzystaniem linii X-ray Powder Diffraction, promieniowania $66,96 \text{ keV}$ wykorzystującej również płaski panel detektora krzemowego firmy PerkinElmer.



Rys. 11.7. Centrowanie i kalibracja płaskiego pikselowego detektora 2D – przykłady wzorców (manual programu PyFAI (Python) do szybkiej azymutalnej integracji mierzonego natężenia) Obrazy dyfrakcji wzorców – od góry do dołu i od lewej do prawej: korund, LaB_6 , CeO_2 , krzem

11.8. Podsumowanie

Z przedstawionego opisu metody wynika, że kluczowy dla jej zastosowań jest pomiar obrazu dyfrakcji preparatu w największym możliwym zakresie wielkości wektora rozpraszania k oraz uzyskanie jak najlepszej statystyki pomiarowej. Współczesne źródła synchrotronowe umożliwiają uzyskanie dobrej zdolności rozdzielczej, wykorzystując twarde promieniowanie (np. powyżej 100 keV) i pomiary w dużym zakresie k (40 \AA^{-1} i więcej). Silne wiązki synchrotronowe zapewniają dobrą statystykę pomiarów natężenia rozproszonego nawet dla dużych wartości k . W większości zastosowań metody RDF (substancje amorficzne, szkła, nanomateriały) wysoka rozdzielczość samego pomiaru dyfrakcyjnego nie jest jednak kluczowa. Maksyma dyfrakcyjne takich materiałów są z natury szerokie i ich poszerzenia instrumentalne są z reguły zanedbywalne.

W wielu zastosowaniach nawet najlepszy jakościowo pomiar nie zapobiegnie pojawieniu się w obrazie dyfrakcji wkładów do mierzonego natężenia, które nie są dokładnie opisane teoretycznie. Tak jest np. w przypadku lekkich pierwiastków przy obecności silnych wiązań, kiedy obraz rozpraszania przez atom nie jest dobrze opisany sferycznym symetrycznym czynnikiem atomowym. Również wkład od uchwytu preparatu (np. kapilary) jest często niemożliwy do precyzyjnej korekcji. Dlatego bardzo istotnym elementem metody jest właściwa metoda normowania, najlepiej korygująca wolnozmiennie z k pasożytnicze wkłady do obrazu dyfrakcyjnego. Ważna jest świadomość możliwych błędów i przedstawione opracowanie zwraca uwagę na ich podstawowe źródła. Istotnym wymogiem publikacyjnym wyników metody RDF powinna więc być prezentacja krzywych RDF w zakresie małych odległości międzyatomowych co najlepiej ilustruje zgodność mierzonego obrazu dyfrakcyjnego z teorią i poprawność metod normalizacji. Zła praktyka publikacyjna jest dość powszechna; przykładem jest praca [53].

Błędy interpretacyjne metody są niestety powszechne, np. dotyczące interpretacji tła modelowej RDF, zakładając, że jest linią prostą i jej nachylenie odpowiada średniej gęstości materiału [41]. Przy dopasowaniu stałej sieci modelu należy wziąć pod uwagę, że jej zmiana p razy powoduje zmianę liczb koordynacyjnych p^2 razy, a liczby koordynacyjne powinny być topologicznym niezmiennikiem modelu.

Do zapamiętania

- ✓ Metodę RDF można zastosować do wszystkich stanów materii.
- ✓ Metoda RDF może pokazać dominujące odległości międzyatomowe i częstość ich występowania, umożliwiając dopasowanie modeli strukturalnych.
- ✓ Jest to metoda fourierowska, w której funkcja przestrzennej zdolności rozdzielczej odgrywa podstawową rolę.

- ✓ Podstawową dla uniknięcia dużych błędów metody jest właściwa procedura normowania mierzonego obrazu dyfrakcyjnego do czynników atomowych (rozpraszania przez izolowany atom).
- ✓ Tłem maksimów strukturalnych funkcji RDF często nie jest prosta $-4\pi\rho_0$, przy czym ρ_0 nie musi odpowiadać średniej gęstości preparatu.
- ✓ W pracach wykorzystujących metodę RDF standardem powinno być publikowanie pełnych, niepoprawionych krzywych RDF obejmujących obszar małych odległości, gdzie nie występują odległości międzyatomowe. Umożliwia to właściwą ocenę błędów metody.

Dalsze lektury

Część istotnych zagadnień techniki RDF została tu jedynie zasygnalizowana. Rozwinięcie opisanych metod, dowody niektórych stwierdzeń i przykłady realizacji pomiarowych czytelnik może znaleźć w pracy [3]. Praca [14] jest nie tylko dobrym przeglądem historycznym zastosowania wzoru Debye'a, ale również ciekawym zasygnalizowaniem szeregu problemów metody RDF. Współczesna literatura dostarcza ciekawych przykładów zastosowania metody do materiałów nanokrystalicznych z użyciem technik synchrotronowych np. [39, 52]. Warto przeglądać współczesne prace pod kątem oceny sygnalizowanych tu błędów metody.

Bibliografia

- [1] A.J. Leadbetter, A.C. Wright, „Diffraction studies of glass structure III. Limitations of the fourier method for polyatomic glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, 7(2): 141–155 (1972).
- [2] A.J. Leadbetter, „The role of large facilities in understanding silicate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 116–124 (1994).
- [3] A.C. Wright, A.J. Leadbetter, „Diffraction Studies of Glass Structure”, *Phys. Chem. Glasses*, 17(5): 122–145 (1976).
- [4] B.E. Warren, „X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices”, *Phys. Rev.*, 59, 693 (1941).
- [5] P.B. Hirsch, „X-ray scattering from coals”, *Proc. Roy. Soc.*, A226 (1954) 143.
- [6] R.E. Franklin, „The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon”, *Acta Cryst.*, 3 (1950) 107.
- [7] S. Ergun, „Analysis of coherence, strain, thermal vibration and preferred orientation in carbons by X-Ray diffraction”, *Carbon*, 14 (1976), 139.
- [8] J.J. Fripiat, A. Leonard, N. Barake, *Bull. Soc. Chem. France*, 1, 122 (1963).
- [9] P. Ratnasamy, A.J. Leonard, „X-ray scattering techniques in the study of amorphous catalysts”, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 6 (1), 293 (1972).
- [10] P. Gallezot, A. Bienenstock, M. Boudart, „The Atomic Structure of Platinum Clusters”, *Nouv. J. Chim.* 2, 263 (1978).
- [11] P. Gallezot, *X-ray techniques in catalysis*. In *Catalysis*; Anderson, J.R., Boudart, M., Eds., (Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1979; Chapter 4), str. 221.

- [12] P. Gallezot, „Structure of platinum aggregates engaged in Y-type zeolite”, Proc. 5 Int. Conf. on Zeolites, Naples 1980, ed. L.V. Rees, London 1980.
- [13] P. Juhas, T. Davis, C.L. Farrow, S.J. Billinge, „PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions”, J. Appl. Cryst., 46, 560 (2013).
- [14] L. Gelisio, P. Scardi, „100 years of Debye’s scattering equation”, Acta Cryst. A72, 608–620 (2016).
- [15] V. Petkov, S.D. Shastri, „Element-specific structure of materials with intrinsic disorder by high-energy resonant x-ray diffraction and differential atomic pair-distribution functions: A study of PtPd nanosized catalysts”, Phys. Rev. B81, 165428 (2010).
- [16] Z. Kaszukur, *Rentgenowska metoda wyznaczania radialnego rozkładu gęstości atomowej w badaniach struktury węgla*, Praca doktorska, Warszawa 1987. http://rcin.org.pl/dlibra/docmetadata?id=19463&from=&dirids=1&ver_id=&lp=1&QI=
- [17] R.W. James, *The Optical Principles or the Diffraction of X-Rays* (G. Bell and Sons LTD, London 1958).
- [18] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley Publ. Comp. 1969).
- [19] G.S. Cargill III, „Influence of neglected small-angle scattering in radial distribution function analysis”, J. Appl. Cryst., 4, 277 (1971).
- [20] Z. Kaszukur, „Convolutional Approach to the Normalization of Intensity Scattered by Polycrystalline Substances”, J. Appl. Cryst. 23, 180 (1990).
- [21] Z. Kaszukur, „General Approach to the Radial Distribution Function Analysis of Solid Carbons”, Fuel, 69, 834–839 (1990).
- [22] C.L. Farrow. S.J.L. Billinge, Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering: implications for modeling of nanoparticles, Acta Cryst. (2009) A65, 232–239.
- [23] N. Norman, „The Fourier transform method for normalizing intensities”, Acta Cryst., 10, 370 (1957).
- [24] J. Krogh-Moe, „A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale”, Acta Cryst., 9, 951 (1956).
- [25] F.L. Cumbreira, F. Sanchez-Bajo, A. Munoz, „An Improved Method for the Normalization of the Scattered Intensity and Accurate Determination of the Macroscopic Density of Noncrystalline Materials”, J. Appl. Cryst., 28, 408–415 (1995).
- [26] L.H. Schwartz, J.B. Cohen, *Diffraction from Materials*, Academic Press, 1977.
- [27] D.R. Chipman, „Conversion of relative intensities to an absolute scale”, Acta Cryst., A25, 209 (1969).
- [28] R. Narayan, S. Ramaseshan, „A method of reducing termination errors in radial distribution functions”, J. Appl. Cryst., 12, 585 (1979).
- [29] R. Kaplow, S.L. Strong, B.L. Averbach, „Radial Density Functions for Liquid Mercury and Lead”, Phys. Rev. A, 138, 1336 (1965).
- [30] M. Cernansky, „Some practical aspects of the Fourier deconvolution”, J. Appl. Cryst., 16, 103 (1983).
- [31] J.H. Konnert, J. Karle, „The computation of radial distribution functions for glassy materials”, Acta Cryst., A29, 702 (1973).
- [32] R. Lovell, G.R. Mitchell, A.H. Windle, „An improved transformation procedure for radial distribution function analysis”, Acta Cryst., A35, 598 (1979).

- [33] E.A. Lorch, „Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses”, *J. Phys. C*, 2, 229 (1969).
- [34] B.E. Warren, R.L. Mozzi, „The termination effect for amorphous patterns”, *J. Appl. Cryst.*, 8, 674 (1975).
- [35] B.E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, „Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous SiO₂ and B₂O₃”, *J. Am. Ceram. Soc.* 19, 202–206 (1936).
- [36] C. Wurdien, K. Page, L. Llobet et al., Extracting Differential Pair Distribution Functions using MIXSCAT. *J. Appl. Crystallogr.*, 43, 635–638 (2010).
- [37] J.H. Konnert, P. D’Antonio, „Diffraction evidence for distorted graphite-like ribbons in an activated carbon of very large surface area”, *Carbon* 21, 193 (1983).
- [38] V. Petkov, B. Prasai, S. Shastri et al. „Surface Atomic Structure and Functionality of Metallic Nanoparticles: A Case Study of Au–Pd Nanoalloy Catalysts”, *J. Phys. Chem. C*, 121, 7854 (2017).
- [39] K.M.O. Jensen, P. Juhas, M.A. Tofanelli et al., Polymorphism in magic-sized Au₁₄₄(SR)₆₀ clusters. *Nature Communications* 7: 11859, 1–8 (2016).
- [40] M.S. Wertheim, „Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres”, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 321 (1963).
- [41] C.L. Farrow, P. Juhás, J.W. Liu et al., „PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 335219 (2007).
- [42] K. Skrobias, S. Stelmakh, S. Gierlotka, B. Pałosz, <http://www.unipress.waw.pl/soft/crystallography/nanopdf/>
- [43] O. Masson, P. Thomas, „Exact and explicit expression of the atomic pair distribution function as obtained from X-ray total scattering experiments”, *J. Appl. Cryst.*, 46, 461–465 (2013).
- [44] V.I. Korsunskiy, R.B. Neder, „Exact model calculations of the total radial distribution functions for the X-ray diffraction case and systems of complicated chemical composition”, *J. Appl. Cryst.* 38, 1020–1027 (2005).
- [45] A.K. Soper, „The Radial Distribution Functions of Water as Derived from Radiation Total Scattering Experiments: Is There Anything We Can Say for Sure?”, Hindawi Publishing Corporation, ISRN Physical Chemistry, Volume 2013, Article ID 279463, 67 pages.
- [46] T. Iwashita, B. Wu, W.R. Chen et al., „Seeing real-space dynamics of liquid water through inelastic x-ray scattering”, *Sci. Adv.* 3, e1603079 (2017).
- [47] P. Scardi, L. Gelisio, Vibrational Properties of Nanocrystals from the Debye Scattering Equation, *Scientific Reports*, 6: 22221 (2016).
- [48] Z. Kaszkar, „Nanopowder diffraction analysis beyond the Bragg law applied to palladium”, *J. Appl. Cryst.*, 33, 87–94 (2000).
- [49] B. Pałosz, E. Grzanka, S. Gierlotka et al., „Analysis of short and long range atomic order in nanocrystalline diamonds with application of powder diffractometry”, *Z. Kristallogr.* 217, 497–509 (2002).
- [50] K. Skrobias, S. Stelmakh, S. Gierlotka, B.F. Pałosz, „NanoPDF64: software package for theoretical calculation and quantitative real-space analysis of powder diffraction data of nanocrystals”, *J. Appl. Cryst.* 50, 1821–1829 (2017).
- [51] K.M.Ø. Jensen, A.B. Blichfeld, S.R. Bauers et al., Demonstration of thin film pair distribution function analysis (tfPDF) for the study of local structure in amorphous and crystalline thin films, *IUCr*, 2, 481–489 (2015).

- [52] T. Proffen, K.L. Page, S.E. McLain et al., „Atomic pair distribution function analysis of materials containing crystalline and amorphous phases”, *Z. Kristallogr.* 220, 1002–1008 (2005).
- [53] A. Cuesta, J.D. Zea-Garcia, D. Londono-Zuluaga et al., „Synchrotron Radiation Pair Distribution Function Analysis of Gels in Cements”, *Crystals*, 7, 317 (2017).
- [54] S. Shiotani, K. Ohara, H. Tsukasaki et al., „Pair distribution function analysis of sulfide glassy electrolytes for all-solid-state batteries: Understanding the improvement of ionic conductivity under annealing condition”, *Scientific Reports* 7: 6972 (2017).
- [55] D.J. Sprouster, L.L. Snead, E. Dooryhee et al., „Pair distribution function analysis of neutron-irradiated silicon carbide”, *J. Nucl. Mater.*, 527, 151798 (2019).

Rozdział 12

Fotokrystalografia monokryształów małych cząsteczek i makromolekuł w kontekście badań synchrotronowych

KATARZYNA N. JARZEMBSKA, RADOSŁAW KAMIŃSKI

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Słowa kluczowe: fotokrystalografia, dyfrakcja rentgenowska, badania czasowo-rozdzielcze, zmiany strukturalne, stany metastabilne, stany wzbudzone

Streszczenie: Fotokrystalografia to nauka łącząca spektroskopię z badaniami metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Próbkę krystaliczną naświetla się promieniowaniem z zakresu UV-Vis o odpowiedniej długości fali, które wywołuje pewne zmiany w jej strukturze, co jest następnie śledzone rentgenograficznie. O ile wolniejsze przemiany w kryształach, trwałe produkty reakcji w ciele stałym czy też stany metastabilne udaje się zazwyczaj badać przy użyciu dyfraktometru laboratoryjnego, o tyle strukturę krótko żyjących stanów wzbudzonych cząsteczek niejednokrotnie można wyznaczyć jedynie dzięki wykorzystaniu silnych źródeł promieniowania rentgenowskiego – synchrotronu lub lasera na swobodnych elektronach. Intensywna wiązka promieniowania X jest również niezastąpiona w przypadku pomiarów dyfrakcji na kryształach słabo rozprasających. W niniejszym rozdziale przedstawimy krótki rys historyczny tej stosunkowo młodej dziedziny, jaką jest fotokrystalografia. Nakreślimy podstawy teoretyczne stosowanych metod, przedstawimy aktualne możliwości badawcze i eksperymentalne, opiszemy najważniejsze z dotychczasowych osiągnięć naukowych w obszarze fotokrystalografii, jak również wskażemy wyzwania i kierunki rozwoju omawianej dziedziny naukowej.

12.1. Wprowadzenie i komentarz historyczny

Określanie struktury kryształów za pomocą metod dyfrakcyjnych, w tym z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego, jest obecnie rutynowym postępowaniem stosowanym przez badaczy zajmujących się chemią i fizyką ciała

stałego. Metody te pozwalają z dużą precyzją i dokładnością wyznaczyć położenia atomów w kryształach, a w konsekwencji dostarczają informacji na temat oddziaływań międzyatomowych, międzycząsteczkowych czy między jonami. Ponadto wysokiej jakości pomiary wysokorozdzielcze pozwalają na wymodelowanie rozkładu gęstości elektronowej w kryształach, co umożliwia doświadczalne określenie natury oddziaływań występujących w jego sieci. Architektura kryształu i oddziaływania stabilizujące sieć krystaliczną mają z kolei odzwierciedlenie we właściwościach kryształów w skali makroskopowej. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w rozdziałach dotyczących podstaw krytalografii i krytalografii makromolekuł, jak również w bardziej ogólnej literaturze przedmiotu. Niniejszy rozdział będzie natomiast dotyczyć w szczególności badań fotokrytalograficznych, czyli próby zrozumienia oddziaływania światła z zakresu UV-Vis z materią za pomocą metod stosowanych w krytalografii. Mamy tu na myśli śledzenie indukowanych światłem przemian (np. reakcji chemicznych) w ciele stałym, badanie stanów metastabilnych czy też krótko żyjących stanów wzbudzonych w kryształach. Zastosowanie promieniowania synchrotronowego, w co wliczamy także promieniowanie laserów na swobodnych elektronach (ang. *X-ray free-electron laser*, XFEL), do badań monokrystałów metodami fotokrytalograficznymi ma w tym kontekście dwie istotne zalety. Są to (i) znaczna intensywność wiązki rentgenowskiej pochodzącej z synchrotronu oraz (ii) możliwość generowania bardzo krótkich impulsów. Obie te cechy pozwoliły na niezwykle poszerzenie możliwości badawczych, co zrewolucjonizowało dziedzinę fotokrytalografii. Pierwsza z nich pozwala na badania małych kryształów, które są lepiej penetrowane przez światło lasera, jak i na detekcję subtelnych zmian strukturalnych powstających pod wpływem wzbudzenia światłem. Druga zaś umożliwia badania czasowo-rozdzielcze, niezwykle istotne z punktu widzenia analizy krótko żyjących stanów wzbudzonych (np. o czasach życia od ms nawet do ps) czy też monitorowania przebiegu szybkich przemian indukowanych światłem w kryształach.

W tym miejscu proponujemy cofnąć się w czasie i zapoznać się pokrótce z historią tej stosunkowo młodej dziedziny nauki, jaką jest fotokrytalografia, co pozwoli nam najlepiej ukazać przełom, jaki nastąpił dzięki wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego. Zasadniczo za początek badań fotokrytalograficznych można uznać pionierskie prace G.M.J. Schmidta i współpracowników z Instytutu Naukowego Weizmanna w Izraelu [1–4]. Pierwsze eksperymenty, jakie prowadzili, dotyczyły reakcji chemicznych zachodzących w kryształach pod wpływem światła. W latach 50. i 60. XX wieku nie były jeszcze znane źródła laserowe, wobec czego transformacji takich dokonywano głównie za pomocą światła słonecznego¹. Mimo licznych trudności eksperymentalnych możliwe

¹ W oryginale angielskim: „conveniently installed at 92 955 807 miles above the roof of the Weizmann Institute” (cytat przypisywany F. Hirshfeldowi).

było znalezienie relacji łączących strukturę kryształu analizowanego związku z reakcjami, jakim może on ulegać w ciele stałym (istotne są tu w szczególności charakter molekuł i ich wzajemne ułożenie w kryształach). Na początku były to badania prostych procesów typu fotodimeryzacji [2 + 2] [5]. Z biegiem czasu, dzięki wprowadzeniu nowych źródeł światła (głównie laserów), badania takie zostały poszerzone o reakcje polimeryzacji w kryształach [6–7], izomeryzacje [8–10], reakcje fotodimeryzacji [4 + 4] [11], analizę kinetyki reakcji w ciele stałym [12], reakcje cyklizacji [13–16] i wiele innych. Obok rozwoju laserów, produkujących coraz to krótsze impulsy światła, nie do przecenienia okazał się postęp techniczny dotyczący źródeł rentgenowskich. Te ostatnie umożliwiły pomiary dyfrakcyjne coraz mniejszych próbek krystalicznych. Jest to szczególnie ważne, ze względu na absorpcję światła w kryształach. Mniejsza objętość próbki zapewnia lepszą efektywność penetracji kryształu przez światło laserowe, a więc i wzrost prawdopodobieństwa przeprowadzenia transformacji w całej objętości kryształu. Z kolei większa gęstość indukowanych centrów reakcyjnych wzmacnia sygnał dyfrakcyjny pochodzący od przemieszczających się atomów, a tym samym umożliwia lepszą detekcję wszelkich zmian strukturalnych. Natomiast dzięki rozwojowi synchrotronów i technologii niskich temperatur realne stało się badanie stanów metastabilnych i tych o krótkich czasach życia. Należy tutaj przede wszystkim wymienić krystalografię makromolekuł i niebagatelne osiągnięcia K. Moffata, J. Hajdu oraz J.R. Helliwella w badaniu biologicznie ważnych procesów fotochemicznych w kryształach białek [17]. W kontekście fotokrystalografii małych cząsteczek, na szczególną uwagę zasługują osiągnięcia P.R. Raithby'ego, Y. Ohashi'ego, E. Colleta oraz P. Coppensa, którzy zajmowali się zarówno reakcjami chemicznymi, układami przełączalnymi, jak i badaniem krótko żyjących stanów wzbudzonych w kryształach [4, 10, 18–22]. Obecnie fotokrystalografia przeżywa wzmoczony rozwój, a najnowsze osiągnięcia z tej dziedziny dotyczą śledzenia dynamiki zmian strukturalnych w kryształach podczas wzbudzenia światłem laserowym.

Sposób wykonywania eksperymentu fotokrystalograficznego w dużej mierze zależy od tego, jaka jest natura badanej próbki, a także od szybkości procesów zachodzących w kryształach (np. postępu reakcji chemicznej, czasu życia stanów wzbudzonych). Stosowane metody w zasadzie sprowadzają się do tego, żeby dopasować eksperyment krystalograficzny do skali czasowej obserwowanej przemiany, lub odwrotnie. Można to osiągnąć różnymi drogami, na przykład prowadząc eksperyment w niskiej temperaturze, aby spowolnić biegnące procesy i jakoby zamrozić badane stany metastabilne [23]. W wielu przypadkach czas życia stanów wzbudzonych jest wtedy tak długi (rzędu godzin lub dni), że standardowy eksperyment krystalograficzny jest wystarczający do wyznaczenia ich struktury. W przypadku krótko żyjących stanów wzbudzonych czy szybkich przemian chemicznych skraca się czas wykonania pomiaru, tak aby można

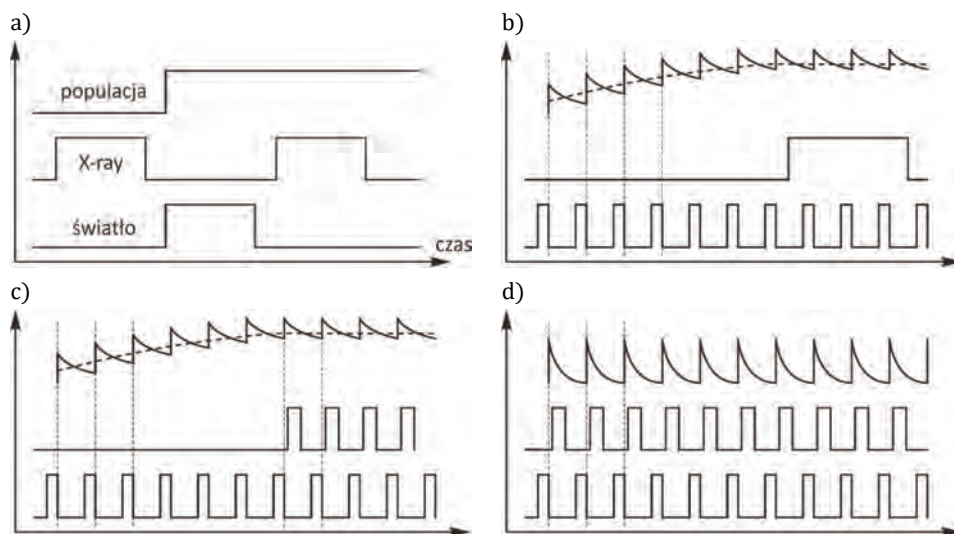
było obserwować zachodzące procesy praktycznie w czasie rzeczywistym. Oczywiście to podejście jest znacznie trudniejsze do zrealizowania, ale też o wiele ciekawsze, szczególnie w aspekcie wykorzystania promieniowania synchrotronowego.

Należy wyróżnić cztery główne sposoby prowadzenia pomiarów fotokryystalograficznych (rys. 12.1). W pierwszym przypadku kryształ naświetla się przez pewien czas, a następnie, zakładając, że czas życia wzbudzonych cząstek w kryształach jest dostatecznie długi (nieskończony), wykonuje się pomiar dyfrakcyjny (rys. 12.1a). Jest to tak zwana metoda statyczna (ang. *steady state*). Jeśli natomiast czas życia stanu wzbudzonego jest relatywnie krótki i nie może być w prosty sposób wydłużony, np. poprzez obniżenie temperatury, stosuje się metodę kwazistatyczną (ang. *quasi-steady state*) lub stroboskopową (ang. *stroboscopic method*). W tym przypadku najpierw otrzymuje się średnie w czasie nasycenie kryształu cząsteczkami wzbudzonymi (osiąga się tu jedynie pewien graniczny stopień konwersji²), a następnie wykonuje się pomiar, jednocześnie kontynuując naświetlanie kryształu. W podejściu kwazistatycznym wykorzystuje się ciągłe naświetlanie wiązką rentgenowską (rys. 12.1b), podczas gdy w metodzie stroboskopowej generuje się krótkie impulsy promieniowania rentgenowskiego (np. za pomocą obrotowej przesłony) (rys. 12.1c). W granicznym przypadku mierzy się dyfrakcję pojedynczych impulsów promieniowania rentgenowskiego na badanym kryształach (ang. *single-pulse diffraction*), które są zsynchronizowane z impulsami światła wzbudzającego. Jest to tak zwana metoda typu pompa-sonda (rys. 12.1d) (ang. *pump-probe method*). Próbkę wzbudza się (lub pompuje) impulsem laserowym, a następnie (ze ściśle określonym opóźnieniem) próbkuje (lub sonduje) impulsem rentgenowskim. Technika ta umożliwia badanie struktur indywidualnych molekularnych o bardzo krótkich czasach życia z rozdzielczością czasową do ok. 100 ps dostępną na źródłach synchrotronowych³. Zwracamy tutaj uwagę, że w metodach kwazistatycznej i stroboskopowej występuje ryzyko rejestracji sygnału dyfrakcyjnego nie od jednego z możliwych stanów metastabilnych, ale od wielu różnych stanów jednocześnie. Metoda pompa-sonda jest bardziej selektywna, pod warunkiem że próbkowanie prowadzi się dostatecznie krótkimi impulsami rentgenowskimi.

O ile metodę statyczną lub, w pewnych przypadkach, kwazistatyczną można z powodzeniem zastosować, mając do dyspozycji klasyczny dyfraktometr rentgenowski, o tyle metody stroboskopowa i pompa-sonda są praktycznie niewykonalne w warunkach laboratoryjnych. Dotychczas jedynym przykładem wykorzystania metody stroboskopowej do wyznaczenia zmian strukturalnych

² Uznaje się tutaj, że czas pomiędzy kolejnymi impulsami laserowymi jest krótszy niż czas życia metastabilnych indywidualnych, które zamierza się badać.

³ Zakładamy oczywiście, że odstęp pomiędzy poszczególnymi impulsami lasera jest na tyle długi, że wzbudzona próbka ulegnie w tym czasie relaksacji do stanu podstawowego.



Rys. 12.1. Schematyczne przedstawienie różnego rodzaju eksperymentów fotokrytalograficznych: a) metody statyczne; b) metody kwazistatyczne; c) metody stroboskopowe; d) metody typu pompa-sonda (ang. *pump-probe*). W punktach *b* i *c* linia przerywana oznacza średnią populację

w kryształach za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego, z rozdzielczością kilkudziesięciu μs , są badania przeprowadzone przez grupę P. Coppensa [24–28]. Warto przy tej okazji wspomnieć także o najnowszych wynikach grupy D. Schaniela, która dane czasowo-rozdzielcze zebrała przy zastosowaniu wiązki ciągłej i specjalnego detektora z możliwością tzw. bramkowania [29] – takie podejście pozwala obecnie na badania w skali ms. Gdy jednak niezbędne staje się zredukowanie czasu naświetlania próbki promieniowaniem rentgenowskim do kilku μs , a dalej ns lub nawet ps, źródła synchrotronowe stają się niezastąpione, ponieważ jako jedyne dają odpowiednio dużą intensywność promieniowania w tak krótkiej skali czasowej.

W tym rozdziale wskażemy i opiszemy najnowsze trendy w fotokrytalografii wraz z metodami analizy danych, szczególną uwagę poświęcając zastosowaniom promieniowania synchrotronowego w takich badaniach. Zwrócimy także uwagę na możliwości płynące z wykorzystania laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach (ang. *X-ray free-electron lasers*, XFELs). Zdajemy sobie sprawę z tego, że wiele z zaprezentowanych zagadnień opisanych jest dość skrótowo, tym niemniej mamy nadzieję, że będzie opracowanie stanowić przydatną podstawę do zrozumienia metod fotokrytalograficznych oraz cenne źródło informacji na temat obecnych możliwości badawczych w kontekście dynamiki strukturalnej cząsteczek wzbudzanych światłem. Rozdział zaopatrzony jest też w obszerny spis literatury przedmiotu umożliwiający czytelnikowi zapoznanie się w dogłębszy sposób z prezentowanym materiałem.

12.2. Czynniki struktury i mapy Fouriera

Zanim przejdziemy do szczegółowego omawiania metod fotokryystalograficznych, w kilku słowach zarysujemy podstawy krystalografii, co ułatwi czytelnikowi lepsze zrozumienie całości zagadnienia. Podrozdział ten służy głównie ustaleniu stosowanej notacji i szerszemu skomentowaniu map różnicowych Fouriera.

Wiązka padająca i rozproszona opisywane są w teorii dyfrakcji odpowiednio wektorami jednostkowymi \mathbf{s} i \mathbf{s}_0 . Dodatkowo wprowadza się wektor \mathbf{h} z przestrzeni odwrotnej w sposób następujący:

$$\mathbf{h} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{\lambda} \quad (12.1)$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania rentgenowskiego. Stosując bazę wektorów przestrzeni odwrotnej, wektor ten można zapisać również jako:

$$\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (12.2)$$

Znając zatem podstawowe parametry opisujące komórkę elementarną badanego kryształu i geometrię samego eksperymentu, można każdej wiązce ugiętej, a tym samym każdemu zarejestrowanemu refleksowi, przypisać trzy liczby hkl zwane wskaźnikami.

Każdemu refleksowi (ang. *reflection*) opisanemu danym wektorem \mathbf{h} odpowiada pewna zintegrowana intensywność $I(\mathbf{h})$. Na gruncie kinematycznej teorii rozpraszania⁴ można udowodnić, że wielkość ta spełnia następującą relację proporcjonalności [30] (w przypadku kryształów idealnie mozaikowatych⁵ [31]):

$$I(\mathbf{h}) \propto \left| \int \varrho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \quad (12.3)$$

gdzie ϱ jest funkcją rozkładu gęstości elektronowej w pojedynczej komórce elementarnej, natomiast $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ jest wektorem wskazującym dany punkt w przestrzeni rzeczywistej. Nietrudno zauważyć, że całka ta jest po prostu transformatą Fouriera funkcji ϱ , którą w krystalografii nazywa się *czynnikiem struktury* (ang. *structure factor*) i oznacza F . Jest to funkcja zespolona,

⁴ Teoria kinematyczna zakłada, że energia wiązki pierwotnej promieniowania rentgenowskiego nie zmienia się podczas propagacji w kryształach. Nie są też uwzględnione efekty wielokrotnego rozpraszania. Teoria ta w zupełności wystarcza do opisu większości zjawisk rozpraszania na monokryształach.

⁵ Kryształ idealnie mozaikowaty to taki, który składa się z idealnych bloków różnej wielkości obróconych względem siebie o nieznaczny kąt.

której poszczególne komponenty można zapisać jako:

$$F(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})|e^{i\varphi(\mathbf{h})} \quad (12.4)$$

gdzie $|F|$ jest modułem czynnika struktury, a φ jego fazą⁶.

Tworząc model kryształu, gęstość elektronową w całej komórce elementarnej można przedstawić jako sumę udziałów atomowych, które dodatkowo są splecione z funkcjami opisującymi niezależne drgania tychże atomów:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_k \int \varrho_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k - \mathbf{u}_k) P_k(\mathbf{u}_k) d\mathbf{u}_k \quad (12.5)$$

gdzie ϱ_k jest rozkładem gęstości elektronowej k -tego atomu umieszczonego w pozycji \mathbf{r}_k , \mathbf{u}_k jest wektorem przemieszczenia pod wpływem temperatury (ang. *thermal displacement vector*), a P_k jest funkcją opisującą rozmycie gęstości pod wpływem drgań. Transformacja Fouriera takiego rozkładu wyraża się w następujący sposób:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_k f_k(\mathbf{h}) T_k(\mathbf{h}) e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_k} \quad (12.6)$$

gdzie f_k i T_k są odpowiednio transformacjami Fouriera funkcji ϱ_k i P_k . Funkcja f_k nazywa się atomowym czynnikiem rozpraszania (ang. *atomic scattering factor*) i łatwo wykazać, że jest ona funkcją kąta ugięcia wiązki rentgenowskiej θ (jest to ten sam kąt, który występuje w równaniu dyfrakcji: $2d \sin \theta = \lambda$ gdzie $d = 1/|\mathbf{h}|$). Rozkład atomowego czynnika rozpraszania na udziały pochodzące od elektronów rdzenia i elektronów walencyjnych wskazuje na to, że ten drugi bardzo szybko zanika z kątem θ , natomiast udział rdzenia maleje znacznie wolniej [32]. W konsekwencji, aby wyznaczyć z dobrą dokładnością pozycje atomowe, musimy zbierać dane do możliwie najwyższego kąta. Jest to niezwykle istotne w eksperymentach fotokrytalograficznych, podczas których mierzy się dyfrakcję na bardzo małych, a tym samym słabiej rozpraszających, kryształach, jak również rejestruje się niekiedy dość subtelne efekty związane z przesunięciami atomów pod wpływem wzbudzenia.

Znając czynniki struktury, rozkład gęstości elektronowej można uzyskać, dokonując odwrotnej transformacji Fouriera postaci:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{h} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})| e^{i\varphi(\mathbf{h})} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (12.7)$$

⁶ Dla uproszczenia dyskusji pomijamy tutaj rozpraszanie anomalne, które oczywiście trzeba w ogólności uwzględnić.

lub:

$$\varrho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} |F(h, k, l)| e^{i\varphi(h,k,l)} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (12.8)$$

gdzie również wykorzystano fakt, że rozkład natężeń jest przestrzennie dyskretny (V oznacza objętość komórki elementarnej; sumowanie przebiega po wszystkich zmierzonych refleksach opisanych wektorami \mathbf{h}). Naturalnie, zbierając dane do wyższego kąta, będziemy mieli znacznie więcej refleksów, a co za tym idzie, lepiej wyznaczoną gęstość elektronową. Przekłada to się na wyższą rozdzielczość w obserwowanych cechach rozkładu gęstości elektronowej oraz na większą precyzję i dokładność wyznaczania pozycji atomowych. Standardowa rozdzielczość atomowa wynosi ok. $\sin \theta / \lambda = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$. W przypadku kryształów, dla których rejestruje się istotnie wysokokątowe dane ($\sin \theta / \lambda > 1,1 \text{ \AA}^{-1}$), udaje się na tyle dobrze wymodelować rozkład gęstości elektronowej, że możliwa staje się analiza wiązań chemicznych, polaryzacji atomów itp. [33].

Ze względu na to, że intensywność wiązki rozproszonej jest proporcjonalna do *kwadratu* modułu czynnika struktury, w przypadku standardowego eksperymentu traci się informację o fazach poszczególnych refleksów. Problem wyznaczania rozkładu gęstości elektronowej sprowadza się zatem do znalezienia tychże. Takie pooszukiwanie nazywa się *rozwiązywaniem struktury* lub *fazowaniem* i można je zrealizować na wiele sposobów, których nie będziemy tutaj omawiać. Z naszego punktu widzenia istotny jest fakt, że jak już zdołamy strukturę rozwiązać, to wykorzystując znajomość faz refleksów, możemy wykonać odwrotną transformację Fouriera z czynników struktury i tym samym otrzymać gęstość elektronową. Tak uzyskany rozkład gęstości bardzo często nazywamy mapą Fouriera gęstości elektronowej. W krystalografii szeroko wykorzystuje się *różnicowe* mapy Fouriera, które pozwalają uzyskać wiele interesujących informacji. W ogólności (zakładając te same parametry komórki elementarnej) dowolna mapa różnicowa wygląda następująco:

$$\begin{aligned} \Delta\varrho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(|F_1(\mathbf{h})| e^{i\varphi_1(\mathbf{h})} - |F_2(\mathbf{h})| e^{i\varphi_2(\mathbf{h})} \right) e^{-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(|F_1(\mathbf{h})| - |F_2(\mathbf{h})| \right) e^{i\varphi(\mathbf{h})} e^{-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (12.9)$$

gdzie F_1 i F_2 oznaczają dwa zbiory czynników struktury. W ostatnim wyrażeniu zastosowano przybliżenie polegające na tym, że fazy czynników struktury w obydwu zbiorach są sobie równe ($\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$). Najbardziej znanym przykładem mapy różnicowej jest mapa resztkowej gęstości elektronowej $\Delta\varrho_{\text{res}}$ (ang. *residual density*). Oblicza się ją, porównując czynniki struktury wyznaczone z eksperymentu F_o (ang. *observed structure factor*) i obliczone na podstawie

założonego modelu struktury kryształu F_c (ang. *calculated structure factor*):

$$\Delta Q_{\text{res}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(|F_0(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})| \right) e^{i\varphi_c(\mathbf{h})} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (12.10)$$

Z uwagi na to, że fazy można obliczyć z modelu, najczęściej stosuje się właśnie tak otrzymane fazy dla obu zbiorów czynników struktury. W badaniach fotokrytalograficznych najbardziej użyteczna okazuje się natomiast mapa fotoróżnicowa ΔQ_{phd} (ang. *photodifference map*), która obliczona jest na podstawie czynników struktury dla struktury stanu podstawowego F^{OFF} (ang. *light-OFF structure*) i dla struktury kryształu poddanego działaniu światła F^{ON} (ang. *light-ON structure*):

$$\Delta Q_{\text{phd}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(|F^{\text{ON}}(\mathbf{h})| e^{i\varphi^{\text{ON}}(\mathbf{h})} - |F^{\text{OFF}}(\mathbf{h})| e^{i\varphi^{\text{OFF}}(\mathbf{h})} \right) e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (12.11)$$

gdzie w zależności od potrzeb fazy obu zbiorów mogą być różne lub równe, jak również oba czynniki struktury mogą być otrzymane z eksperymentu lub obliczone z modelu. Wobec powyższego zawsze należy dokładnie określić, jak dana mapa fotoróżnicowa została uzyskana. Konkretnie przykłady map fotoróżnicowych podamy w dalszej części rozdziału. Tu zaś zwracamy uwagę na to, że dzięki mapie fotoróżnicowej potrafimy zobrazować różnice pomiędzy stanem wyjściowym i wynikowym, które często celnie pokazują, gdzie na przykład przesunęły się atomy podczas wzbudzenia. Obszary o dodatnich wartościach będą tu odpowiadać migracji atomów w te miejsca, natomiast o ujemnych odpowiednio odpływ gęstości elektronowej. Mapa fotoróżnicowa jest z reguły pierwszym etapem analizy danych z eksperymentów fotokrytalograficznych i ważnym drogowskazem.

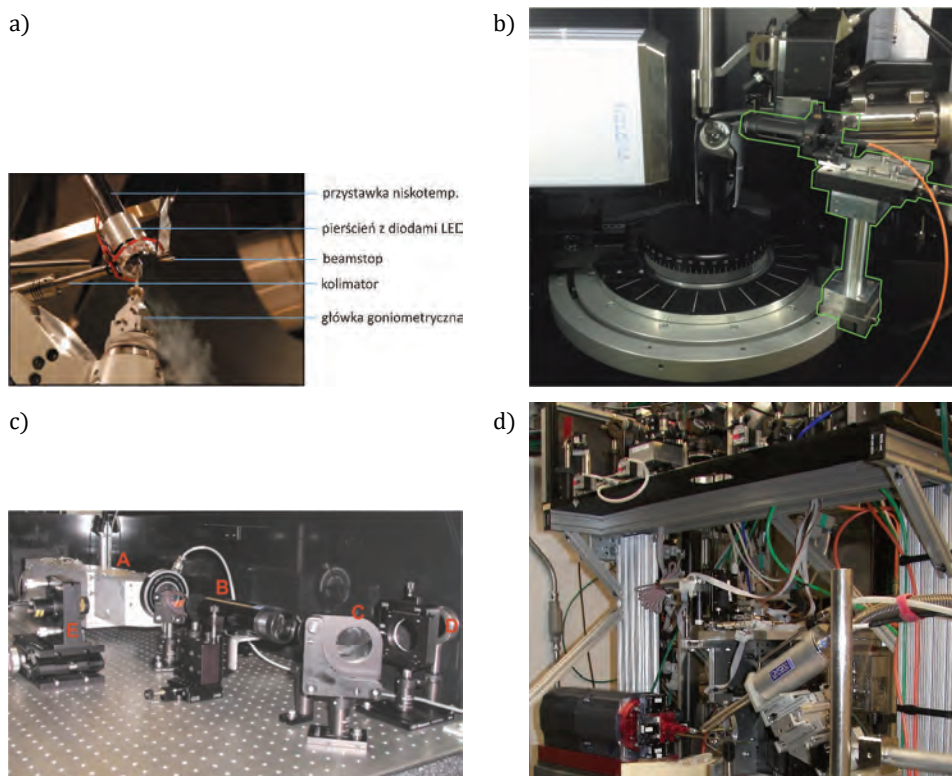
Oczekiwany wynik badań krytalograficznych jest ilościowy opis kryształu. W tym celu skonstruowany model gęstości elektronowej dopasowuje się do danych najczęściej za pomocą metody najmniejszych kwadratów. W dużym skrócie polega to na minimalizacji funkcji:

$$S_n = \sum_{\mathbf{h}} w(\mathbf{h}) \left(|F_0(\mathbf{h})|^n - |F_c(\mathbf{h})|^n \right)^2 \quad (12.12)$$

poprzez dopasowywanie parametrów modelu takich, jak czynnik skali, pozycje atomów, opis ich drgań termicznych itp. Procedurę taką nazywa się *udokładnieniem* (ang. *refinement*). W powyższym wyrażeniu w oznaczają wagi przypisane poszczególnym refleksom, natomiast parametr n wynosi 1 lub 2, w zależności od potrzeb i zastosowań [34–36]. W ten sposób uzyskuje się model kryształu, który potem można analizować pod kątem geometrii cząsteczek i oddziaływań, drgań termicznych atomów, lub nawet, w niektórych przypadkach, rozkładu gęstości elektronowej i charakteru wiązań.

12.3. Wyposażenie linii synchrotronowych dedykowanych badaniom fotokryystalograficznym

Warunki eksperymentalne do prowadzenia badań fotokryystalograficznych na synchrotronach są, jak już zaznaczaliśmy, różnorakie w zależności od natury próbki i spodziewanej skali czasowej badanego procesu. Zapewne jedyną cechą wspólną linii synchrotronowych dedykowanych eksperymentom fotokryystalograficznym (poza standardowymi rozwiązaniami dzielonymi przez większość linii) jest obecność aparatury pozwalającej na doprowadzenie wiązki światła do próbki. Niemniej i to jest realizowane w różny sposób, zależnie od przeprowadzanego eksperymentu. Kryształ można bowiem naświetlać *in situ* za pomocą diod luminescencyjnych (rys. 12.2a) [23], jak również zastosować do tego celu



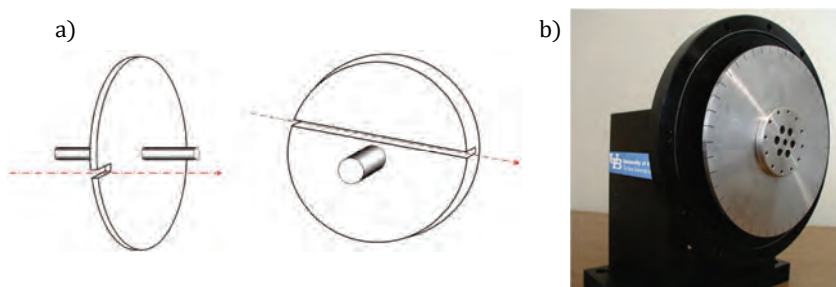
Rys. 12.2. a) Pierścień diod luminescencyjnych zamontowany na przystawce niskotemperaturowej [rysunek zaczerpnięty z *J. Appl. Cryst.* **2010**, *43*, 337 [23] i przetłumaczony]; b) przystawka z optyką skupiającą i światłowodem [rysunek zaczerpnięty z *J. Appl. Cryst.* **2016**, *49*, 1383 [41]]; c) układ optyczny stosowany w eksperymentach stroboskopowych [rysunek zaczerpnięty z *Chem. Commun.* **2003**, *12*, 1317 [39]]; d) koniec układu optycznego (u góry) na linii 14-ID-B BioCARS na synchrotronie APS (wiązka lasera jest doprowadzona za pomocą linii próżniowej z oddzielnego pomieszczenia). Na środku zdjęcia widać tubę zawierającą optykę skupiającą

optykę skupiającą wiązkę laserową bezpośrednio lub doprowadzoną światłowodem (rys. 12.2b, c, d) [37–41]. Zasadnicze różnice eksperymentalne wynikają jednak z tego, czy korzystamy z monochromatycznej, czy też polichromatycznej wiązki rentgenowskiej.

12.3.1. Metoda monochromatyczna

Proste eksperymenty fotokrystalograficzne z użyciem promieniowania monochromatycznego można przeprowadzać praktycznie na każdej linii pozwalającej na badanie dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Jedynym niezbędnym elementem jest tutaj możliwość doprowadzania światła laserowego do próbki. Odpowiednie rozwiązania są dostępne np. na liniach 15-ID (*Advanced Photon Source*, Chicago, USA; APS) [42] lub I19 (*Diamond Light Source*, Oxfordshire, UK; DLS) [43]. Należy jednak podkreślić, że badania czasowo-rozdzielcze są bardziej wymagające. Do ich przeprowadzenia konieczne jest dodatkowo wytwarzanie odpowiednio krótkich impulsów promieniowania rentgenowskiego, jak również ich synchronizacja z impulsami lasera. Sama struktura wiązki synchrotronowej pozwala na badania z rozdzielczością pikosekundową, jako że każda z paczek elektronowych generuje oddzielny w czasie impuls promieniowania. Problemem, z jakim trzeba się zmierzyć, jest wygenerowanie pożądanego krótkiego fragmentu wiązki lub izolacja pojedynczego impulsu z wiązki pierwotnej. Obie te opcje można zrealizować za pomocą odpowiednio skonstruowanej obrotowej przesłony (rys. 12.3)⁷. Poprzez właściwy dobór częstotliwości obrotu, udaje się izolować różnej długości impulsy promieniowania rentgenowskiego, które można następnie zsynchronizować z impulsami laserowymi.

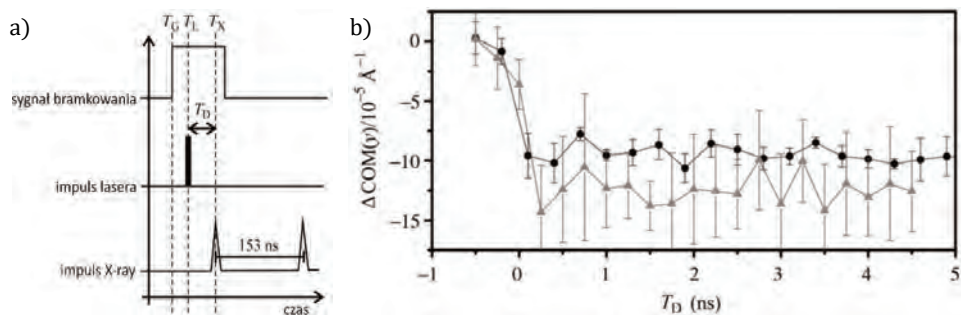
Fotokrystalograficzne eksperymenty monochromatyczne polegają ogólnie na pomiarach dyfrakcji wiązki synchrotronowej na kryształach naświetlanych



Rys. 12.3. a) Schemat możliwych realizacji obrotowej przesłony [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2007**, *14*, 133 [44]]; b) realizacja jednej z możliwych konfiguracji szybkiej obrotowej przesłony [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 665 [45]]

⁷ W języku angielskim przesłony nazywa się „shutter” albo „chopper”.

promieniowaniem wzbudzającym (struktura ON) i na jego formie podstawowej – nienaświetlonej (struktura OFF). Tak zebrane zbiory można dalej analizować i ze sobą porównywać. Więcej na temat analizy takich danych zostanie zaprezentowane w części rozdziału dotyczącej obróbki danych. Tu natomiast chcielibyśmy przedstawić bardzo ciekawą możliwość pomiarową, jaką jest wykorzystanie bramkowania detektorów typu PAD (ang. *pixel array detector*). Detektory te potrafią akumulować sygnał i są na tyle szybkie, że możliwe stały się pomiary polegające na mierzeniu ramek typu ON i OFF bez użycia przesłon. Wykorzystuje się tutaj fakt, że np. co drugi impuls rentgenowski jest zsynchronizowany z impulsem laserowym, a za pomocą bramkowania detektora można te sygnały rozdzielić (rys. 12.4a). Po zakumulowaniu odpowiednio dużej liczby pojedynczych pomiarów następuje odczyt detektora (ang. *readout*) i ramki (zarówno ON, jak i OFF) zapisywane są w przestrzeni dyskowej. Przeprowadzone wstępne eksperymenty z zastosowaniem detektora PILATUS wskazują na to, że refleksy zarejestrowane z laserem (linia wzbudzenia wynosiła 400 nm) są przesunięte na detektorze względem tych obserwowanych bez naświetlania [46]. Dla przykładu na rys. 12.4b pokazano przesunięcia refleksów dla filmów α -peryleny o różnej grubości. Warto tutaj wspomnieć, że podobna idea została zastosowana w przypadku detektora XPAD w badaniach wpływu statycznego pola elektrycznego na strukturę kryształu. W tym kontekście polskim wątkiem jest natomiast niedawne wykorzystanie nowego detektora, opracowanego na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, do próbnych pomiarów typu pompa-sonda na linii CRISTAL na synchrotronie SOLEIL we Francji [47]. W eksperymencie zastosowano geometrię poślizgową (ang. *grazing incidence*), a odczyt detektora zsynchronizowano z impulsami lasera (800 nm, 25 fs) i promieniowania rentgenowskiego (ok. 7 keV, 100 ps).



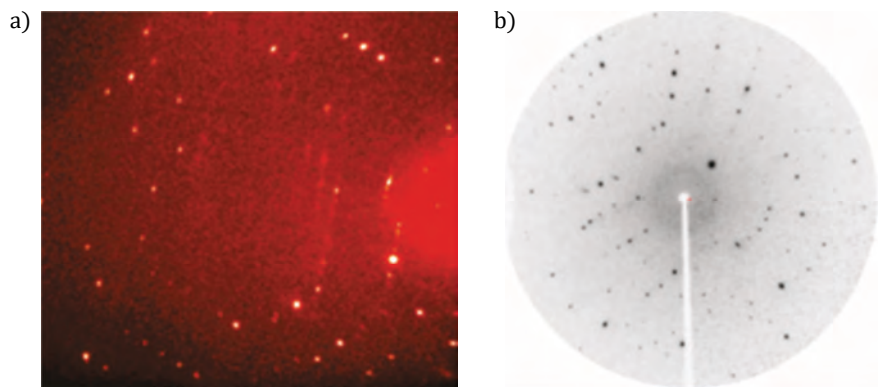
Rys. 12.4. a) Schemat pokazujący, w jaki sposób bramkowanie jest zsynchronizowane w impulsami laserowymi i rentgenowskimi; b) przesunięcie środka ciężkości refleksu 001 przedstawione jako funkcja opóźnienia dla dwóch cienkich filmów (kółka – 700 nm grubości, trójkąty – 500 nm) [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2009**, *16*, 387 [46] i przetłumaczony]

12.3.2. Metoda Lauego

Mimo wysokiej wyjściowej intensywności promieniowania synchrotronowego, jego monochromatyzacja w znacznym stopniu osłabia wiązkę. W celu zachowania wyższej intensywności wiązki alternatywą jest użycie promieniowania polichromatycznego (naturalnie zawierającego więcej fotonów w impulsie, gdyż jest to przedział długości fal, a nie ściśle wybrana jej długość). Zastosowanie promieniowania polichromatycznego stanowi realizację metody Lauego, jak określa się historycznie pierwszy eksperyment wykonany z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego [48–49]. Takie postępowanie ma oczywiście swoje wady, jako że dalsza obróbka danych pomiarowych jest znacznie trudniejsza, ale nie do przecenienia jest fakt, że uzyskuje się nieporównywalnie silniejsze sygnały w znacznie krótszym czasie. Krótszy czas ekspozycji przekłada się też na mniejsze zniszczenie próbki (najczęściej to właśnie światło laserowe o dużej intensywności powoduje degradację kryształu). Dodatkowym atutem jest również to, że kryształu nie trzeba obracać podczas pomiaru pojedynczej ramki, co ma miejsce w eksperymencie monochromatycznym.

Poniżej prezentujemy porównanie ramek dyfrakcyjnych zarejestrowanych za pomocą metody monochromatycznej i polichromatycznej (rys. 12.5). Należy zwrócić uwagę na znaczne różnice w czasie ekspozycji, które zdecydowanie przemawiają za zastosowaniem metody polichromatycznej w badaniach czasowo-rozdzielczych [17, 21].

Na świecie istnieje jedynie kilka linii synchrotronowych przystosowanych do wykonywania czasowo-rozdzielczych eksperymentów polichromatycznych z rozdzielczością czasową wynosząca ok. 100 ps. Linie dedykowane do takich

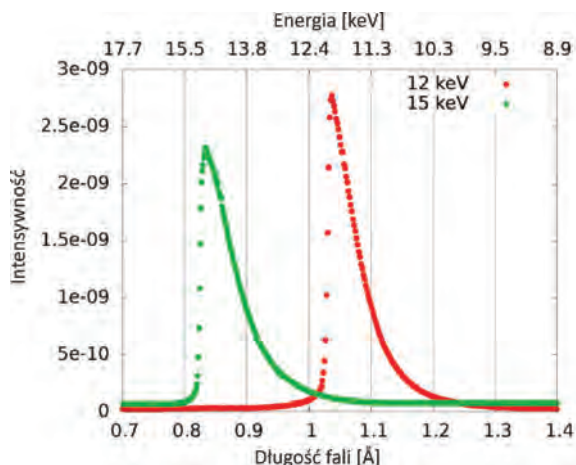


Rys. 12.5. a) Ramka dyfrakcyjna zarejestrowana za pomocą metody monochromatycznej (czas ekspozycji: 1 μs) na linii 15-ID (APS); b) ramka z metody polichromatycznej (czas ekspozycji: ok. 80 ps = $8 \cdot 10^{-5}$ μs) zmierzona na linii 14-ID-B BioCARS (APS) [Rysunek zaczerpnięty z *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 616 [21]]

pomiarów na monokryształach znajdują się na synchrotronach ESRF (European Synchrotron Radiation, Facility) we Francji (linia ID09, dawniej ID09B) [38], APS w USA (linia 14-ID-B BioCARS) [40] i KEK (The High Energy Accelerator Research Organization) w Japonii (linia NW14A) [50]. W literaturze dostępne jest dobre merytorycznie i bardzo dokładne opracowanie dotyczące linii 14-ID-B BioCARS przeznaczonej do badań czasowo-rozdzielczych na synchrotronie APS [40]. Poniższy opis będzie zatem stanowił podsumowanie tego artykułu opatrzone komentarzem dotyczącym innych linii.

Każda linia przystosowana do badań rozdzielczych w czasie umieszczona jest w sekcji undulatorowej (ang. *undulator*). Ma to związek z tym, że undulator produkuje promieniowanie rentgenowskie o znacznie większej intensywności niż magnes odchylający (ang. *bending magnet*). Promieniowane to ma także lepszą charakterystykę przestrzenną oraz zakres długości fal. W przypadku linii ID09 i 14-ID-B BioCARS undulator pozwala na ograniczenie spektrum generowanego promieniowania i takie promieniowania nazywa się w żargonie „pink beam”, w odróżnieniu od wiązki o szerokim zakresie widmowym „white beam”. Przykładowe krzywe pokazujące zależność intensywności od długości fali (ang. *λ -curves*) zaprezentowano na rysunku 12.6. Warto tutaj zwrócić uwagę na nieobecność wyższych harmonicznych, które są usuwane np. poprzez zastosowanie filtrów berylowych.

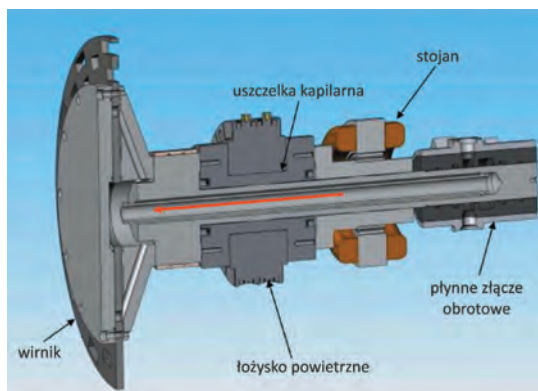
W zależności od tego, jakie paczki elektronowe i w jakiej konfiguracji znajdują w pierścieniu akumulacyjnym synchrotronu (ang. *storage ring*), generowane są różne impulsy promieniowania rentgenowskiego. Przykładowo na



Rys. 12.6. Przykładowe krzywe pokazujące zależność intensywności od długości fali dla wybranych energii wiązki stosowanych w eksperymentach z metodą Lauego [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2015**, *22*, 280 [51] i przetłumaczony]

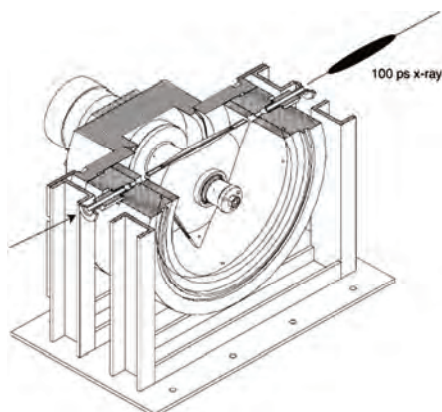
synchrotronie APS konfiguracja z 24 paczkami wytwarza impulsy o czasie trwania 79 ps odległe o 153,4 ns (ang. *uniform mode*), a konfiguracja hybrydowa (ang. *hybrid mode*) generuje intensywne impulsy o czasie trwania 118 ps odległe o 1,59 μ s od szeregu słabszych impulsów [40]. Wszystkie linie są przystosowane do tego, aby działać w różnych konfiguracjach, w celu maksymalnego wykorzystania dostępnego czasu pomiarowego. Na każdej z linii w pierwszej kolejności izoluje się pojedyncze impulsy rentgenowskie.

Wiązka polichromatyczna pochodząca z synchrotronu (ang. *synchrotron pulse train*) jest zdecydowanie za silna, aby można było prowadzić za jej pomocą jakiegokolwiek badania, nie mówiąc już o możliwościach jej kontroli i izolacji pojedynczych impulsów. W celu osłabienia wiązki stosuje się obracającą się przesłonę chłodzoną wodą (ang. *water-cooled high-heat-load (HHL) shutter*) [52]. Jej schemat jest przedstawiony na rysunku 12.7. Tak otrzymany fragment wiązki (ang. *burst*) poddawany jest dalszej obróbce za pomocą przesłony milisekundowej (ang. *millisecond shutter*) i ostatecznie pojedynczy impuls jest separowany za pomocą obracającej się trójkątnej przesłony zaprojektowanej przez Forschungszentrum Jülich w Niemczech (ang. *Jülich chopper*) (rys. 12.8) [53]. Schemat czasowy pozwalający na wyodrębnienie pojedynczego impulsu z całej wiązki przestawiony jest na rysunku 12.9.

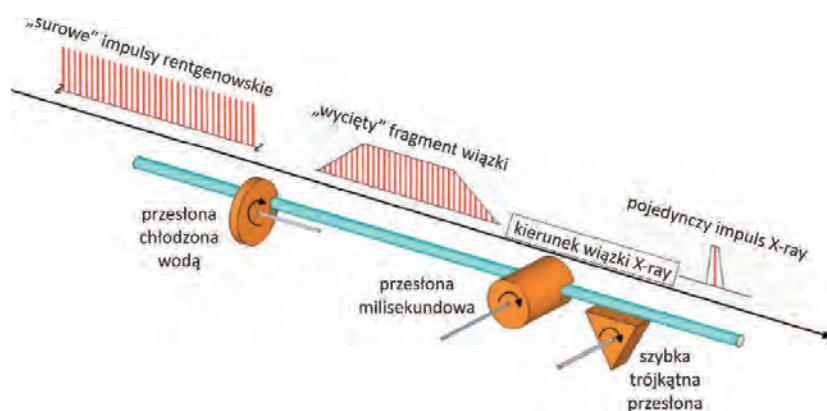


Rys. 12.7. Schemat pierwszej przesłony chłodzonej wodą (ang. *water-cooled high-heat-load shutter*) stosowanej na liniach 14-ID-B BioCARS i ID09 [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2011**, *18*, 658 [40] i przetłumaczony]

Bardzo podobne rozwiązania stosowane są w praktycznie niezmiennionej postaci na linii ID09 na synchrotronie ESRF, która była pierwowzorem dla linii 14-ID-B BioCARS. Na linii NW14A osłabienie wiązki realizowane jest przy wykorzystaniu absorbera grafitowego [50]. Różnica między liniami polega głównie na kontroli przestrzennej wiązki rentgenowskiej za pomocą luster Kirkpatricka-



Rys. 12.8. Schemat trójkątnego selektora impulsów rentgenowskich wyprodukowanego przez Forschungszentrum Jülich. Przesłona obraca się w próżni i chłodzona jest na zasadzie promieniowania ciała doskonale czarnego [rysunek zaczerpnięty z *Farad. Discuss.* **2002**, 122, 13 [38]]

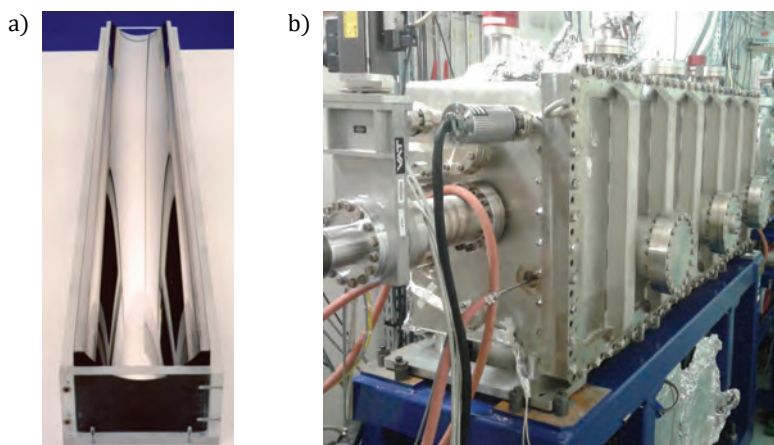


Rys. 12.9. Schemat pokazujący, w jaki sposób uzyskuje się izolację pojedynczego impulsu wiązki rentgenowskiej za pomocą serii przesłon [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2011**, 18, 658 [40] i przetłumaczony]

-Beatza (14-ID-B BioCARS) [40], lustro toroidalnego (ID09) [38] lub cylindrycznego (NM14A) [50]. Przykładowe lustro toroidalne na linii ID09 przedstawione jest na rysunku 12.10.

Warto tutaj zaznaczyć, że na każdej linii jest dodatkowo zamontowany monochromator, który, jeśli to konieczne, pozwala na użycie wiązki monochromatycznej. Jednakże, jak już wspomniano, w tym przypadku wiązka pierwotna ulega znacznemu osłabieniu, co przekłada się na dłuższe czasy naświetlania pojedynczych ramek⁸.

⁸ Zgrubnie oszacowane osłabienie wiązki wynosi ok. 2 rzędy wielkości.



Rys. 12.10. Zdjęcia toroidalnego lustra rentgenowskiego na linii ID09: a) samo lustro przed montażem; b) widok komory próżniowej, w której znajduje się lustro. Lustro znajduje się w próżni i zainstalowane jest w kanałach zawierających stop indu i galu w celu minimalizacji drgań. Kontrola zakrzywienia lustra odbywa się za pomocą silniczka krokowego naciskającego jego środkową część od spodu [rysunek a) zaczerpnięty ze strony internetowej linii ID09 na oficjalnej stronie synchrotronu ESRF: www.esrf.eu]

W badaniach czasowo-rozdzielczych niezbędna jest synchronizacja impulsów rentgenowskich i laserowych. W zależności od użytego lasera stosowane są różne rozwiązania techniczne doprowadzające wiązkę laserową na próbkę. Przykładowo na linii ID09 wszystkie lasery znajdują się w tym samym pomieszczeniu pomiarowym (ang. *experimental hutch*), podczas gdy na liniach 14-ID-B BioCARS i NM14A lasery femto- i pikosekundowe umieszczone są w oddzielnych, specjalnie przystosowanych pomieszczeniach. Synchronizacja impulsów odbywa się natomiast drogą elektroniczną, co jest w zupełności wystarczające w przypadku osiągalnej obecnie skali czasowej⁹ [54]. Działanie wszystkich przesłon i częstotliwość laserów są sprzężone z częstotliwością obiegu paczek elektronowych w pierścieniu akumulacyjnym. Zastosowanie modułów FPGA (ang. *field-programmable gate array*) pozwala na synchronizację impulsów z dokładnością do 10 ps.

Każda z wymienionych linii wyposażona jest w detektor typu CCD (ang. *charge-coupled device*) o odpowiednio dużej powierzchni. Pozwala to na rejestrację danych do dość wysokiej rozdzielczości, w wielu przypadkach nawet odpowiadającej rozdzielczości atomowej (ok. $0,6 \text{ \AA}^{-1}$), dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie struktur stanów wzbudzonych żyjących jedynie ok. 100 ps. Żadna z tych linii nie ma jednak na wyposażeniu detektora typu PAD. Obecnie

⁹ W przypadku femtosekundowym metody elektroniczne są zastępowane metodami czysto optycznymi, jak to się robi, gdy mamy do czynienia z laserami na swobodnych elektronach.

nie ma zatem możliwości wykonania eksperymentów synchrotronowych nie wymagających izolacji impulsów rentgenowskich, a korzystających z bramkowania detektora, co było opisane wcześniej.

Pomiary dla kryształów małych cząsteczek w metodzie Lauego wykonuje się nieco inaczej niż dla makromolekuł, czy też w przypadku metod monochromatycznych, w których można zastosować standardowe metody obróbki danych. Procedura eksperymentalna nie polega na mierzeniu danych typu ON i OFF oddzielnie, ale łącznie [19, 55–56]. Z uwagi zaś na mały stosunek sygnału do szumu, pojedyncze pomiary wykonuje się wielokrotnie. W specjalnie opracowanej metodzie dla kryształów małych cząsteczek korzysta się ze stosunków intensywności (opisane w dalszej części rozdziału) i stosuje się sekwencję pomiarową, w której mierzy się kilka razy następujące po sobie pary ramek ON i OFF, i dopiero wtedy dokonuje się zmiany orientacji próbki. Optymalizacja tej metody pozwoliła na otrzymanie dobrej jakości danych, których przykłady zostaną zaprezentowane i mówione w dalszej części rozdziału.

12.3.3. Lasery na swobodnych elektronach

Obecnie ogromne możliwości badawcze w kontekście czasowo-rozdzielczych eksperymentów fotokrytalograficznych stwarzają lasery rentgenowskie [57]. Podczas gdy promieniowanie rentgenowskie generowane w synchrotronie jest polichromatyczne (wiązkę taką można następnie zmonochromatyzować), XFEL dostarcza wiązki praktycznie monochromatycznej (ok. 0,1% szerokości spektralnej na przykładzie ośrodka European XFEL, ang. *bandwidth*; wyjątkiem jest laser SwissFEL, gdzie wiązka jest spektralnie szersza nawet do ok. 2% [58]). Co więcej, laser rentgenowski generuje impulsy o czasie trwania rzędu fs, dzięki czemu możliwe staje się badanie procesów ultraszybkich. Oczywiście pociąga to za sobą potrzebę kompleksowego rozwoju aparatury badawczej. Poza nowoczesnymi rozwiązaniami, np. dla systemów detekcji (konieczność opracowania nowych dedykowanych detektorów), szczególnie zaawansowane stają się układy laserowe (nie będziemy ich tutaj dokładnie opisywać) pozwalające na wzbudzenie próbki. Są one wraz z elementami elektronicznymi poddawane starannej kontroli temperatury, co umożliwia precyzyjną synchronizację impulsów w metodzie pompa-sonda (jest to główna metoda stosowana w fotokrystalografii na źródłach XFEL).

12.4. Obróbka danych

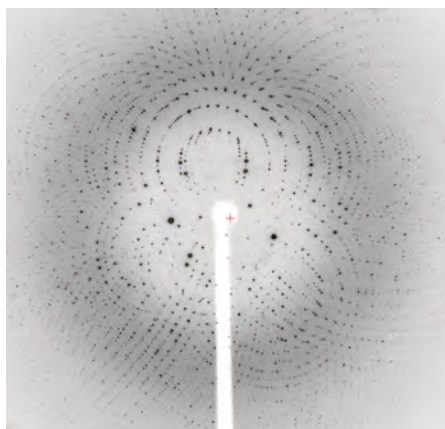
Zasadniczo obróbka danych dyfrakcyjnych (lub inaczej procesowanie) polega na wyznaczeniu czynników struktury na podstawie danych zapisanych na detektorze powierzchniowym. W fotokrystalografii dążymy w szczególności do

obliczenia tychże czynników struktury dla kryształu poddanego działaniu światła (ramki ON lub dla struktury ON, ang. *light-ON structure*). Warto tutaj wyróżnić dwa przypadki: (i) dane statyczne oraz (ii) dane czasowo-rozdzielcze. Dane statyczne dotychczas były mierzone praktycznie wyłącznie za pomocą metody monochromatycznej (wyjątkiem są niektóre białka). Pozwala to na zastosowanie standardowych narzędzi indeksowania danych (tj. znajdowania kształtu i orientacji kryształu), integracji (np. za pomocą metod typu dopasowania profili refleksów) i skalowania. W przypadku danych czasowo-rozdzielczych sposób ich procesowania zależy od tego, jak zostały one zebrane i dla jakiego związku. Dane monochromatyczne znów procesuje się w sposób standardowy. Natomiast do opracowania danych z pomiaru polichromatycznego potrzebne są bardziej wyszukane rozwiązania. W tym miejscu oddzielnie omówimy obróbkę danych dyfrakcyjnych dla kryształów dużych (np. białka, duże parametry sieci) i małych cząsteczek (małe parametry sieci krystalicznej). Jak się niebawem przekonamy na podstawie przykładów, stopień wzbudzenia cząsteczek w kryształach najczęściej wynosi tylko kilka procent. Istotne jest zatem, aby wypracować takie metody obróbki danych, które pozwolą wydobyć ten słaby sygnał z dyfrakcyjnych danych pomiarowych.

12.4.1. Dane dla makromolekuł

W pierwszej kolejności skupimy się na danych pochodzących z metody polichromatycznej. Tego typu dane dla odpowiednio dużych cząsteczek (np. białek) charakteryzują się tym, że na pojedynczej ramce pomiarowej znajduje się bardzo wiele refleksów (rys. 12.11). Jest to spowodowane znacznymi rozmiarami komórki elementarnej, a dodatkowo wzmocnione poprzez zastosowanie promieniowania polichromatycznego, dzięki czemu jeszcze więcej refleksów spełnia warunek dyfrakcji. Na dyfraktogramie widoczne są wtedy typowe wzory tworzone przez liczne refleksy układające się na elipsach.

Mnogość refleksów i obecność wzorów eliptycznych sugerują pewne określone metody postępowania. Warto tutaj zauważyć, że zgodnie z maksymą, że „wiemy, co mierzymy”, faktycznie znamy już wcześniej wymiary komórki elementarnej badanego i naświetlanego kryształu. Jedyną zatem niewiadomą jest jego orientacja. Stosowane są obecnie różne sposoby określenia orientacji kryształu, z których najciekawszymi wydają się te polegające na analizie wzorów [59]. Można udowodnić, że refleksy leżące na przecięciu elips mają z reguły niskie wskaźniki. Porównując różne możliwości wskaźnikowania tych refleksów z założoną wcześniej komórką Bravais kryształu, można wyznaczyć jego właściwą orientację. Takie procedury znajdowania orientacji kryształu bardzo dobrze funkcjonują nawet w przypadku pojedynczych ramek.



Rys. 12.11. Przykładowa ramka z metody Lauego dla kryształu białka [rysunek zaczerpnięty ze strony linii 14-ID-B BioCARS: biocars.uchicago.edu]

Jeśli tylko udaje się znaleźć orientację kryształu, dane dla białek mogą być integrowane, podobnie jak to jest robione w przypadku danych monochromatycznych. Najczęściej stosuje się tu metodę dopasowania profili refleksów [60–61]. Podstawową różnicą jest natomiast skalowanie danych. Z uwagi na to, że dane są polichromatyczne, liczba poprawek jest znacznie większa. Całkowity czynnik skali, jakiego używa się do zintegrowanych intensywności refleksów, zawiera następujące komponenty: czynnik Lorentza, czynnik polaryzacyjny, izotropowe i anizotropowe czynniki skali i czynniki związane z drganiami termicznymi, czynnik odpowiedzialny za absorpcję, czynniki związane z niszczeniem kryształu przez promieniowanie rentgenowskie, oraz poprawki na niejednorodność i nieliniowość detektora, i na końcu czynnik odpowiedzialny za normalizację długości fali promieniowania. Najważniejsze poprawki to te dotyczące absorpcji i normalizacji długości fali, które to właśnie od tej długości fali zależą. Popularne podejście polega na modelowaniu ich za pomocą procedury skalowania wielomianami Czebyszewa [62]. Metody do analizy danych białkowych są dostępne w takich programach, jak *LAUEVIEW* & *PRECOGNITION* [63] lub *DARESBURY LAUE SOFTWARE SUITE* [59, 64].

Monochromatyczne dane dla makromolekuł pochodzą obecnie praktycznie jedynie ze źródeł XFEL. W takim przypadku mamy do czynienia z reguły z bardzo dużą liczbą odczytów detektora dla różnych orientacji *różnych* kryształów (przykład realizacji metody pomiarowej i wyników przedstawione są dalej w tekście). Dane te są nierzadko niezwykle objętościowe, w związku z czym potrzeba znacznych mocy obliczeniowych, aby je przeprocесować. Standardowo wykorzystuje się tu zatem tzw. obliczenia równoległe. Ponadto, ze względu na bardzo krótki czas trwania impulsu rentgenowskiego oraz na fakt, że każdy

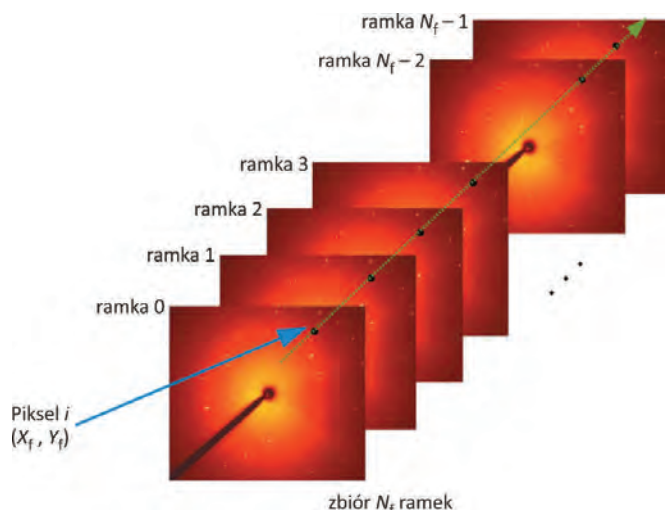
kolejny kryształ mierzony jest za pomocą *innego* impulsu rentgenowskiego, zarejestrowanie pełnej intensywności danego refleksu nie jest możliwe¹⁰. Okazuje się jednak, że „sklejenie” i odpowiednie przeskalowanie takich danych pozwala odtworzyć zbiór refleksów o satysfakcjonującej jakości w kontekście dalszych badań. Najczęściej wykorzystywanym zestawem pakietów są tu programy *CHEETAH* [65] i *CRYSTFEL* [66].

12.4.2. Dane polichromatyczne dla małych cząsteczek

W przypadku danych uzyskanych metodą polichromatyczną dla kryształów małych cząsteczek, ze względu na niewielkie wymiary komórki elementarnej takich kryształów, obserwowana liczba refleksów jest znacznie mniejsza niż dla kryształów makromolekuł (rys. 12.5b). Oczywiście liczba plamek dyfrakcyjnych jest nadal większa niż w metodzie monochromatycznej, ale jednak zarejestrowane obrazy dyfrakcyjne można nazwać rzadkimi (ang. *sparse*), co utrudnia czy wręcz uniemożliwia w wielu wypadkach wyznaczenie macierzy orientacji kryształu za pomocą metod znanych z dyfrakcji Lauego makromolekuł¹¹ [55–56, 67–68]. Podstawowym problemem pozostaje tu zatem brak wiedzy na temat długości fali, od ugięcia której pochodzi dany refleks. Trudność z wyznaczeniem macierzy orientacji dla kryształów małych molekuł była jednym z powodów, dla których ta dziedzina rozwinęła się stosunkowo niedawno. Dopiero metody z zastosowaniem odpowiednio dużej mocy obliczeniowej pozwoliły na rozwiązanie tego problemu w sposób efektywny [69]. Taka metoda poszukiwania macierzy orientacji wymaga bowiem znajomości intensywności refleksów. Pierwszy etap przygotowujący do wyznaczenia macierzy orientacji stanowi zatem integracja (lub całkowanie) sygnału (ang. *integration*). Jest to odwrócenie standardowej metodologii, w której integracja danych jest wykonywana po znalezieniu macierzy orientacji. W tym celu opracowano i opisano w literaturze kilka metod (ang. *orientation-matrix-less methods*), z których w zasadzie tylko jedną zastosowano w krystalografii małych cząsteczek. Obejmuje ona w pierwszej kolejności poszukiwanie sygnału polegające na przyglądaniu się pojedynczemu pikselowi na detektorze na kolejnych ramkach pomiarowych i, korzystając z założeń lub narzędzi statystycznych, sprawdzaniu, czy występuje tam sygnał

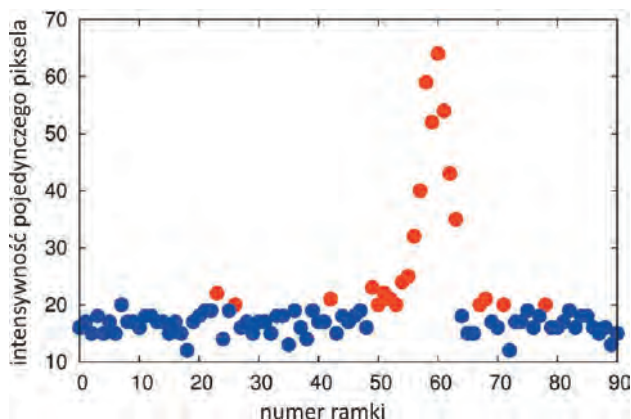
¹⁰ Czas trwania impulsów ze źródła XFEL lub synchrotronu mieści się w zakresie od fs do ps. W tak krótkim czasie niemożliwe jest obrócić kryształ o taki kąt, aby dany refleks przeszedł całkowicie przez sferę Ewalda. W związku z tym w metodzie monochromatycznej pompa-sonda mierzy się praktycznie zawsze refleksy częściowe.

¹¹ Kiedy jednak indeksowanie okazuje się skuteczne, dane integruje się metodami dopasowania profilu lub metodą „seed-skewness” (opisaną dalej w tekście), która pozwala uwzględnić zmiany kształtów refleksów pod wpływem światła laserowego.

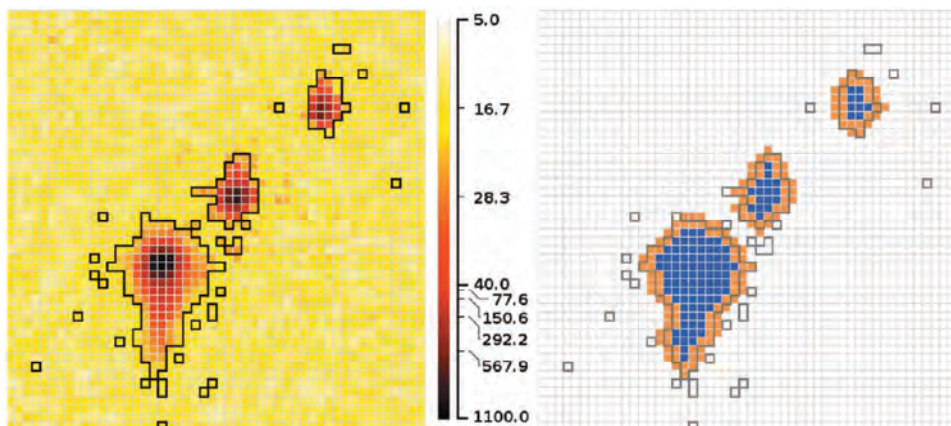


Rys. 12.12. Poszczególne ramki pomiaru obrazujące nową metodę integracji. Zaznaczony jest przykładowy pojedynczy piksel, dla którego robiona jest analiza [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* **2015**, *22*, 280 [51] i przetłumaczony]

(rys. 12.12) [70]. Na większości ramek dany piksel będzie zawierał jedynie informacje o tle, natomiast na kilku może pojawić się sygnał (rys. 12.13). Metody szukania sygnału w takich jednowymiarowych danych mogą być różne. Najprostszy algorytm zakłada, że pewien procent wszystkich pikseli zawiera sygnał – np. uznaje się, że piksele o największej intensywności, stanowiące 30% wszystkich pikseli, niosą informację o sygnale. Niemniej jednak można tutaj zastosować bardziej zaawansowane algorytmy, m.in. oparte na ocenie charakteru statystycznego rozkładu intensywności. Jedną z takich metod polega na tym, że jednowymiarowy zbiór danych wejściowych dzieli się na obszary tła i sygnału na drodze minimalizacji skośności tła (tj. trzeciego momentu statystycznego, ang. *skewness*). Obecność sygnału w zbiorze rzeczywiście zwiększa skośność poprzez obecność pikseli o istotnie większej intensywności [71]. Innym podejściem jest zastosowanie warunku na to, aby wariancja zbioru intensywności była równa średniej (warunek narzucony przez założenie rozkładu Poissona) [72]. W przypadku redundantnych pomiarów dla ramek ON i OFF, można natomiast stosować nieparametryczny test Kruskala-Willisa do wytypowania pikseli zawierających sygnał [51, 70]. Całkowity sygnał pochodzący od pojedynczego refleksu zarejestrowany na danej ramce jest składany z takich pojedynczych pikseli, a na tej podstawie tworzone są maski, które wyznaczają obszary występowania sygnałów (rys. 12.14). Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że metoda ta pozwala na bardzo dobre oszacowanie tła, z uwagi na mnogość pikseli nie zawierających sygnału.



Rys. 12.13. Intensywności pojedynczego piksela na poszczególnych ramkach. Kolor niebieski obrazuje dane należące do tła, natomiast czerwony określa piksele przypisane do sygnału [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* 2015, 22, 280 [51] i przetłumaczony]



Rys. 12.14. „Surowe” znalezione refleksy (lewy panel) i wygląd odpowiedniego sygnału już po operacjach morfologicznych (prawy panel) [rysunek zaczerpnięty z *J. Synchrotron Rad.* 2015, 22, 280 [51]]

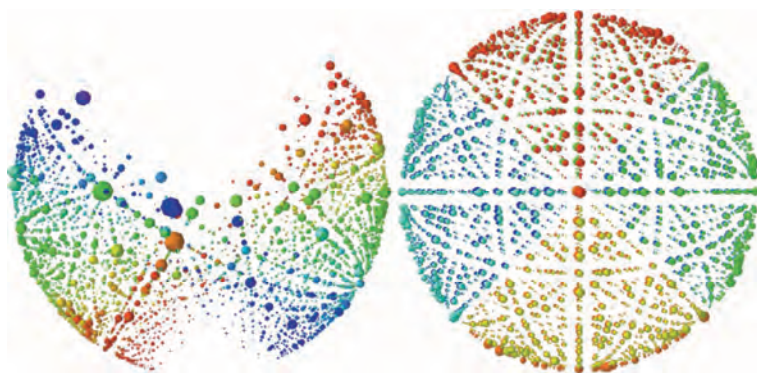
Rzeczywiste amplitudy mierzone w sąsiadujących pikselach nie są od siebie niezależne. Stosowane metody statystyczne dla pojedynczych pikseli jednak tego nie uwzględniają, dlatego też w wielu przypadkach obserwowane są sygnały bardzo małe (np. 1 piksel) lub bardzo poszarpane. W celu redukcji takiego swoistego zaszumienia, odrzuca się znalezione sygnały o zbyt małej liczbie pikseli, a większe sygnały wygładza się za pomocą operacji morfologicznych znanych z metod przetwarzania obrazów [73]. Należy jednak podkreślić, że podejście to opiera się w dużej mierze na naszej intuicji w kwestii jakości da-

nych, a nie na faktycznych fizycznych przesłankach. Poszukuje się w związku z tym również modeli opisujących charakter obserwowanych sygnałów dyfrakcyjnych, co pozwoli w przyszłości lepiej zrozumieć źródła błędów i szumów w tego typu danych [74] (aktualnie metody te są lepiej rozwinięte dla źródeł monochromatycznych).

Kolejnym etapem procesowania danych jest znalezienie orientacji kryształu. Wobec nieznaności długości fali, przy której zarejestrowane są poszczególne refleksy, dokonuje się normalizacji wektorów \mathbf{h} [69]:

$$\tilde{\mathbf{h}} = \frac{\mathbf{h}}{\|\mathbf{h}\|} \quad (12.13)$$

Tak skonstruowane wektory układają się w przestrzeni odwrotnej na sferze jednostkowej (rys. 12.15). Taką sferę można również wygenerować, znając strukturę kryształu (tj. wyznaczyć ją na podstawie uprzednio przeprowadzonego standardowego eksperymentu monokrystalicznego). Procedura szukania orientacji polega na porównywaniu tych dwóch zbiorów danych. Jednym z założeń metody jest przypuszczenie, że jeśli refleks jest silny w pomiarze monochromatycznym (ta informacja jest niezbędna na wejściu), to będzie również silny w pomiarze polichromatycznym. Algorytm nakłada na siebie obie sfery w poszukiwaniu najlepszego dopasowania jak największej liczby silnych refleksów między nimi, a następnie, jeśli występuje zgodność kątowa, zapisuje potencjalną macierz orientacji na liście. Najlepsza macierz orientacji jest wyznaczana na podstawie największej liczby wystąpień danej konfiguracji kątów Eulera. Metoda ta wymaga dużej ilości danych, wobec czego jedna ramka pomiarowa na



Rys. 12.15. Wizualizacja (końców) wektorów \mathbf{h} na sferach jednostkowych dla danych eksperymentalnych (lewy panel) i dla danych teoretycznych (prawy panel). Dane teoretyczne uwzględniają symetrię grupy punktowej kryształu, natomiast w przypadku danych eksperymentalnych widoczny jest efekt niekompletnych danych [rysunek zaczerpnięty i zmodyfikowany z *J. Synchrotron Rad.* **2015**, *22*, 280 [51]]

prawo nie jest wystarczająca do wyindeksowania sygnałów. Zarówno opisana metoda integracji, jak i indeksowania, zostały wykorzystane w pakiecie *LAUEUTIL*. Podobna metoda, nazwana *pinkIndexer* [75], polega na mapowaniu wszystkich możliwych obrotów kandydatów na dobrze przypisane (tj. „wyindeksowane”) punkty przestrzeni odwrotnej na liniowe fragmenty tej przestrzeni pochodzące od założonych teoretycznie refleksów. Analiza takich odwzorowań pozwala wyznaczyć macierz orientacji. Ten nowy algorytm okazuje się bardzo skuteczny w indeksowaniu danych pochodzących zarówno ze źródeł synchrotronowych, jak i typu XFEL. Jego wadą jest jednak względnie długi czas wykonywania. Zwraca się tutaj też uwagę na fakt, że sukces w indeksowaniu danych za pomocą powyższych metod uzależniony jest od dobrej znajomości geometrii eksperymentu. W przypadku, gdy niektóre parametry nie są znane z dostateczną dokładnością (np. odległość detektor-próbka), indeksowanie może nie być skuteczne. Istnieją jednak metody, które pozwalają na poprawę takich kluczowych parametrów, które nie są znane lub zostały wyznaczone z niewystarczającą dokładnością [76].

12.4.3. Metoda stosunków intensywności

W kontekście stosowania metody Lauego znaczącym osiągnięciem było uświadomienie sobie, że nie musimy wyznaczać z osobna struktur ON i OFF na podstawie zmierzonych intensywności refleksów. Tym, co okazuje się wielkością niosącą praktycznie pełną informację o *zmianach* strukturalnych, jest prosty *stosunek* takowych intensywności (ang. *ratio*) [77]:

$$R(\mathbf{h}) = \frac{I^{\text{ON}}(\mathbf{h})}{I^{\text{OFF}}(\mathbf{h})}. \quad (12.14)$$

Oczywiście, wielkość ta nie zawiera pełnej informacji o samej strukturze kryształu, ale przystępując do tak złożonych badań rozdzielczych w czasie, wiemy dokładnie, jaki układ badamy (znamy strukturę podstawową badanego związku w temperaturze odpowiadającej tej z pomiaru czasowo-rozdzielczego; zakładamy, że parametry sieci krystalicznej nie zmieniają się znacząco podczas wzbudzenia). Dodatkowo możemy założyć, że z pewnym przybliżeniem niezbędne poprawki na intensywność odpowiadających sobie refleksów są takie same dla obydwu struktur OFF i ON kryształu. Wydaje się to sensownym założeniem, biorąc pod uwagę fakt, że próbujemy zaobserwować zmiany zachodzące tylko dla kilku procent cząsteczek w kryształ. Takie podejście pozwala uniezależnić analizowane stosunki intensywności refleksów od efektów takich, jak absorpcja, ekstynkcja, polaryzacja itp. Powyższe rozważania są o tyle istotne, że poprawki te zależą od długości fali promieniowania rentgenowskiego, a w przypadku metody Lauego używamy promieniowania polichromatycznego.

Jeśli natomiast stosunki R uznamy za niezależne od długości fali promieniowania rentgenowskiego, to możemy wykorzystać intensywności absolutne dla struktury OFF zmierzone z dużą dokładnością i precyzją za pomocą metody monochromatycznej (np. za pomocą innej linii synchrotonowej lub z użyciem dyfraktometru laboratoryjnego) i przemnożyć je przez pierwiastki wyznaczonych eksperymentalnie stosunków R (przypominamy, że $I \propto |F|^2$). Otrzymuje się wówczas oszacowanie wielkości czynników struktury dla naświetlonego kryształu ON (F_e^{ON} , ang. *estimated*):

$$F_e^{\text{ON}}(\mathbf{h}) = \sqrt{R(\mathbf{h})} \cdot F_o^{\text{mOFF}}(\mathbf{h}) \quad (12.15)$$

gdzie F_o^{mOFF} są to czynniki struktury dla kryształu OFF wyznaczone metodą monochromatyczną. Zakładając, że fazy poszczególnych czynników struktury nie zmieniły się pod wpływem wzbudzenia, a zatem są obliczone z modelu otrzymanego na podstawie danych monochromatycznych, możemy na dalszym etapie wykonać odwrotną transformację Fouriera różnic tych czynników struktury, otrzymując mapę fotoróżnicową gęstości elektronowej w postaci:

$$\begin{aligned} \Delta\varrho_{\text{phd}} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(|F_e^{\text{ON}}(\mathbf{h})| - |F_o^{\text{mOFF}}(\mathbf{h})| \right) e^{i\varphi_c^{\text{mOFF}}(\mathbf{h})} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \left(\sqrt{R(\mathbf{h})} - 1 \right) |F_o^{\text{mOFF}}(\mathbf{h})| e^{i\varphi_c^{\text{mOFF}}(\mathbf{h})} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (12.16)$$

Zaznaczamy tu, że stosunki R obliczone są na podstawie danych eksperymentalnych, a zatem najodpowiedniejsze wydaje się podstawienie do wyrażenia również obserwowanych czynników struktury dla danych monochromatycznych.

12.5. Ilościowy opis modelu struktury

Mapa fotoróżnicowa jest tylko jakościowym opisem tego, co się dzieje podczas wzbudzenia kryształu światłem laserowym, jest swoistym drogowskazem. Można jednakże pójść o krok dalej i dopasować model do danych, podobnie jak to się robi w klasycznej kryystalografii. Jest to szczególnie istotne w przypadku posiadania danych względnie wysokiej rozdzielczości, jakie osiąga się głównie dla kryształów małych cząsteczek. W tym przypadku stosuje się udokładnienie na wspomnianych stosunkach intensywności R , czyli minimalizuje się następującą funkcję:

$$S_R = \sum_{\mathbf{h}} w(\mathbf{h}) \left(|R_o(\mathbf{h})| - |R_c(\mathbf{h})| \right)^2 \quad (12.17)$$

Praktyczne aspekty takiego udokładnienia są szczegółowo opisane w literaturze [78], natomiast sama procedura została wdrożona w programie *LASER* [79]. Program ten pozwala na udokładnienie nie tylko zmian strukturalnych (tj. zmian geometrii), ale również parametrów populacji cząsteczek wzbudzonych w kryształach. Warto tutaj zwrócić uwagę na fakt, że stosunki intensywności można policzyć na dwa sposoby, tj. zależnie od tego, czy wzbudzenie cząsteczek w kryształach zachodzi w sposób losowy w całej jego objętości (ang. *random distribution*, RD), czy też w próbce tworzą się obszary/domeny cząsteczek wzbudzonych (ang. *cluster formation*, CF). Odpowiednie modele prowadzą do różnych wyrażeń na czynnik struktury całego kryształu [78]. W modelu RD wyrażenie na czynnik struktury dla struktury ON przybiera formę:

$$F^{\text{ON}} = (1 - P)F^{\text{GS}} + PF^{\text{ES}} \quad (12.18)$$

natomiast w modelu CF:

$$|F^{\text{ON}}|^2 = (1 - P)|F^{\text{GS}}|^2 + P|F^{\text{ES}}|^2 \quad (12.19)$$

W obu przypadkach F^{GS} i F^{ES} oznaczają odpowiednio czynniki struktury dla cząsteczek w stanie podstawowym i wzbudzonym, natomiast parametr P wyraża ułamek wzbudzonych cząsteczek. Wyrażenia te są zbliżone do analogicznych wyrażeń na czynnik struktury kryształu nieuporządkowanego i kryształu zbliżniaczonego. Dotychczas stwierdzono, że model RD wydaje się bardziej adekwatny do opisu wzbudzenia w kryształach niż model CF [56].

Programu *LASER* można użyć do udokładniania zarówno danych mono-, jak i polichromatycznych. W przypadku danych monochromatycznych posługujemy się typowymi wskaźnikami rozbieżności dla struktur ON lub OFF. Przykładowo wskaźnik rozbieżności oparty na czynnikach struktury wygląda następująco (używamy oznaczenia \underline{R} , aby odróżnić ten wskaźnik od stosunku intensywności R):

$$\underline{R}[F] = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \left| |F_o(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})| \right|}{\sum_{\mathbf{h}} |F_o(\mathbf{h})|} \quad (12.20)$$

W przypadku udokładnienia na danych polichromatycznych jesteśmy natomiast skazani na obliczanie odpowiednich wskaźników rozbieżności za pomocą stosunków R . W tym celu w literaturze wprowadzono takie wskaźniki i dokładnie je opisano [80–81]. Przykładowo analogiczny wskaźnik oparty o same stosunki R wygląda następująco:

$$\underline{R}[R] = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \left| |R_o(\mathbf{h})| - |R_c(\mathbf{h})| \right|}{\sum_{\mathbf{h}} |R_o(\mathbf{h})|} \quad (12.21)$$

Okazuje się, że bardzo dobrze sprawdzają się one w ewaluacji modelu. Odpowiednie wskaźniki oparte na względnych zmianach intensywności refleksów ($\eta = (I^{\text{ON}} - I^{\text{OFF}})/I^{\text{OFF}} = R - 1$) nie są stosowane. Warto tutaj także zwrócić uwagę, że zakładając pewne modelowe własności obserwowanych błędów w sensie statystycznym (m.in. brak błędów systematycznych i rozkład błędów losowych podlegający rozkładowi normalnemu), można obliczyć teoretyczne wartości takich wskaźników rozbieżności [82].

W przypadku makromolekuł stosuje się udokładnienia całych modeli, podobnie jak to się robi w klasycznej kryystalografii białek. Najbardziej znane programy do tego typu analizy to pakiety *PHENIX* [83] czy *REFMAC* [84]. W badaniach fotokryystalograficznych białek często wyniki eksperymentalne uzupełniają się modelowaniem teoretycznym, co pozwala zweryfikować uzyskane modele zmian strukturalnych poprzez obliczenia całej dynamiki procesu (np. ścieżek reakcji). Najpopularniejsze jest tutaj zastosowanie podejścia QM/MM (ang. *quantum-mechanics/molecular-mechanics*), będącego sprzężeniem kwantowych metod obliczeniowych z klasycznymi polami siłowymi.

12.6. Wybrane wyniki badań fotokryystalograficznych

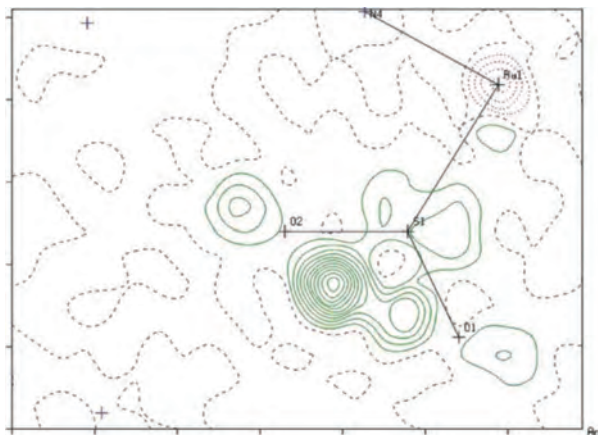
W tej części opiszemy wybrane wyniki badań fotokryystalograficznych uzyskane z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego. Wybór ten jest oczywiście subiektywny, natomiast dołożyliśmy wszelkich starań, aby pokazać czytelnikowi pełne spektrum omawianej tematyki badawczej, wyzwania stojące przed badaczami i wagę kolejnych, fundamentalnych w swej naturze, studiów. Całość opatrzyliśmy bogatą literaturą przedmiotu.

12.6.1. Badania układów przełączalnych metodą statyczną

Główną motywacją stojącą za zastosowaniem promieniowania synchrotronowego w statycznych badaniach fotokryystalograficznych jest możliwość prowadzenia pomiarów na znacznie mniejszych kryształach. Tym samym światło, którego używa się do przeprowadzenia przemian, może penetrować próbkę znacznie efektywniej, nawet w całej jej objętości.

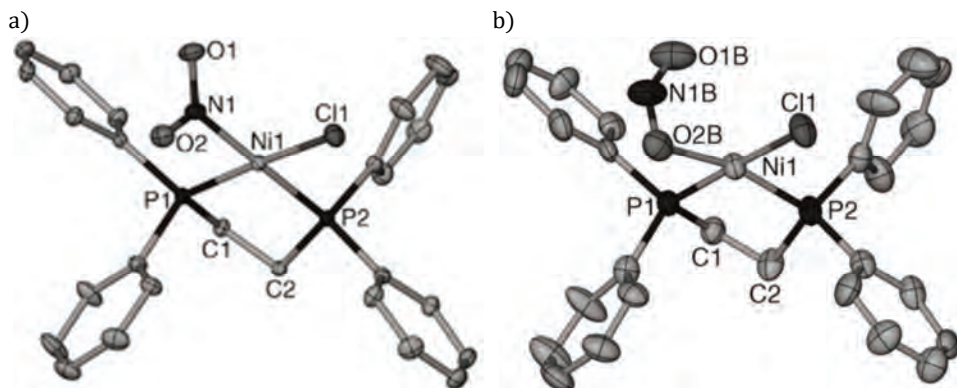
Jednym z pierwszych eksperymentów, w których zastosowano promieniowanie synchrotronowe, było wykrycie zmiany sposobu wiązania ligandu SO_2 do centrum metalicznego w kompleksach rutenu pod wpływem światła. Częsteczką kompleksu $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_2)]^{2+}$ poddana działaniu promieniowania pochodzącego z lampy wolframowej ulega bowiem przemianie, w której ligand SO_2 , początkowo przyłączony jedynie przez atom siarki, zaczyna wiązać się do

rutenu jednocześnie przez siarkę i tlen [85]. Przemiana ta jest dobrze widoczna na mapie fotoróżnicowej (rys. 12.16). Przeprowadzenie tych badań było możliwe na synchrotronie w Daresbury, którego bezpośrednim następcą jest synchrotron DLS.



Rys. 12.16. Mapa fotoróżnicowa pokazująca, w jaki sposób następuje izomeryzacja ligandu SO_2 w kompleksie rutenu [rysunek zaczerpnięty z *Chem. Commun.* **2006**, 2448 [85]]

Drugim przykładem statycznego eksperymentu fotokrystalograficznego jest zaobserwowanie 100% konwersji podczas naświetlania kryształu kompleksu niklu, w którym do centrum metalicznego przyłączony był ligand NO_2 [86]. Podobnie jak to miało miejsce w poprzednim przypadku, naświetlenie spowodowało zmianę sposobu wiązania ligandu (rys. 12.17), tu z $\text{Ni}-\text{NO}_2$ na



Rys. 12.17. a) Stan początkowy i b) stan końcowy indukowanej światłem przemiany w kompleksie niklu [rysunek zaczerpnięty z *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5711 [86]]

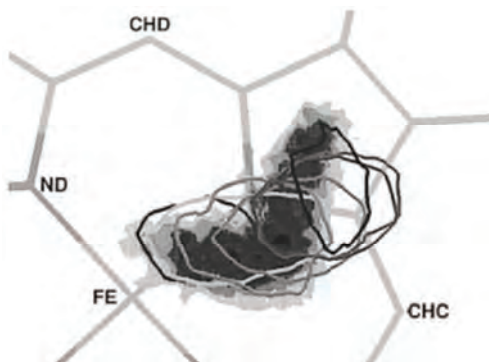
Ni–ONO. Kryształ, naświetlany za pomocą sześciu diod luminescencyjnych [23] o długości fali 400 nm w temperaturze 100 K przez 20 minut wykazywał już 70% konwersji. Po 90 minutach można było natomiast stwierdzić, że transformacja przebiegła w całości. Po podniesieniu temperatury do ponad 160 K układ uległ przemianom odwrotnej. Jest to jeden ze stosunkowo niewielu przykładów [87–89], gdy sterowana światłem przemiana zachodzi z taką łatwością i efektywnością.

12.6.2. Fotokrystalografia makromolekuł

Zastosowanie promieniowania synchrotronowego w badaniach struktur makromolekuł opisane zostało dokładnie w jednym z poprzednich rozdziałów. Nie trzeba zatem ponownie przytaczać wszystkich zalet promieniowania synchrotronowego, które w przypadku kryształów białek i innych złożonych układów biologicznych jest niezbędne nawet do samego wyznaczenia ich struktury. Warto tutaj jednak zaznaczyć, że historycznie czasowo-rozdzielcza krystalografia makromolekuł rozwinęła się najwcześniej [17, 21–22]. Wynika to z tego, że pomiary rozdzielcze w czasie są niezwykle trudne technicznie do wykonania (co już czytelnik miał okazję dostrzec), a osiągnięcie rozdzielczości atomowej oraz przeprowadzanie odpowiednio szybkich pomiarów jest niezwykle pracochłonne. Niemniej w przypadku białek wiele ciekawych procesów jest możliwe do zaobserwowania, mimo słabszej niż atomowa rozdzielczości (np. ruch *całych* cząsteczek), a szereg procesów jest powolniejszych i wieloetapowych. Ponadto kryształy makromolekuł są mniej gęste niż kryształy małych cząsteczek, a dodatkowo bardzo często znaczny procent objętości kryształu stanowi rozpuszczalnik. W związku z tym dynamiczne zmiany w takich kryształach są w mniejszym stopniu ograniczane przez otoczenie, a więc zachodzą z większą łatwością.

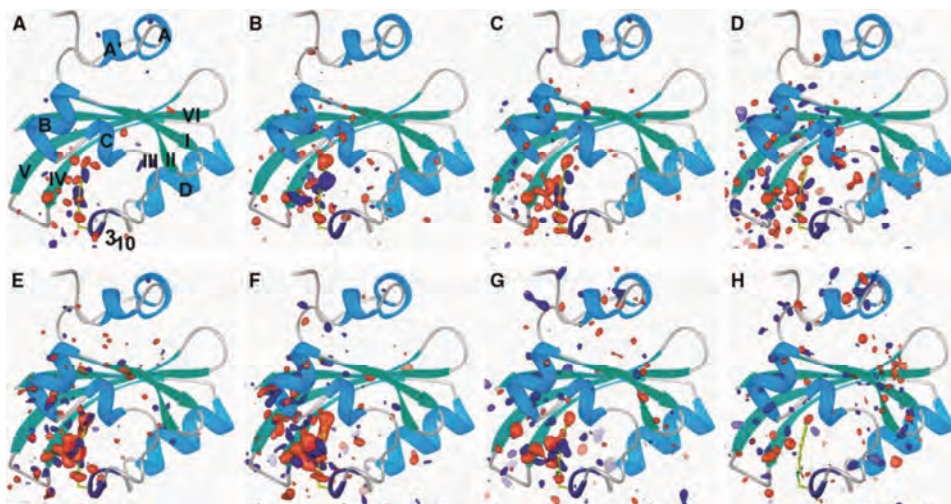
Jako jeden z pierwszych przykładów zastosowania metod czasowo-rozdzielczych mogą posłużyć prace poświęcone fosforylacji glikogenu [90–91]. Badano tu przyłączanie się cząsteczki ligandu, maltoheptozy, do fosforylasy glikogenu, monitorując proces za pomocą par eksperymentów monochromatycznego i Lauego (tu w każdym punkcie pomiarowym wykonywano trzy ekspozycje w różnych orientacjach kryształu). Nie były to w zasadzie badania fotokrystalograficzne, ale wprowadzały do krystalografii makromolekuł skalę czasu, co już samo w sobie stanowiło znaczne osiągnięcie. Oczywiście badania czasowo-rozdzielcze były możliwe tylko i wyłącznie z zastosowaniem metody Lauego. Ważniejszy przykład stanowią również badania nad mioglobina, a dokładniej nad jej kompleksem z tlenkiem węgla [92]. We wspomnianej publikacji kryształy białka schłodzono do temperatury 40 K, a następnie wykonano roz-

dzielcze w czasie eksperymenty Lauego. Fotoliza prowadząca do dysocjacji CO od mioglobiny była indukowana za pomocą lasera pracy ciągłej o długości fali 633 nm, a zmiany strukturalne były następnie śledzone za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Wyniki dowiodły tego, że cząsteczka CO oddala się o ok. 2,5 Å (rys. 12.18) od początkowego miejsca przyłączenia, co jest zgodne z rezultatami uzyskanymi na podstawie obliczeń metodami mechaniki molekularnej.



Rys. 12.18. Mapa przestrzenna pokazująca migrację ligandu CO po fotolizie laserem [rysunek zaczerpnięty z *Biochemistry* **1997**, *36*, 12087 [92]]

Z bardziej aktualnych przykładów fotokrystalografii makromolekuł można przytoczyć badania nad żółtym białkiem fotoaktywnym (ang. *photoactive yellow protein*; PYP) [93]. Czasowo-rozdzielcze dane dyfrakcyjne zostały w tym przypadku zebrane za pomocą metody Lauego na liniach 14-ID-B BioCARS i ID09. Kryształy białek wzbudzano albo za pomocą lasera neodymowego albo barwnikowego, w obu przypadkach generując impulsy lasera o czasie trwania 5–7 ns. Kryształy próbkowano promieniowaniem rentgenowskim w różny sposób. Pojedyncze impulsy rentgenowskie miały 150 ps, ale stosowano także naświetlania 1 ns, 450 ns lub 6 μ s, aby móc dokładnie zbadać ewolucję struktury w czasie. Dla różnych zbiorów danych stopień wzbudzenia wahał się od 6% aż do 34%. Na rysunku 12.19 pokazano mapy fotoróżnicowe dla różnych czasów opóźnień próbkowania promieniowaniem rentgenowskim. Widać, że indukowane światłem przemiany zachodzą w kieszeni białka wiążącej chromofor. Dokładna analiza danych, z zastosowaniem dekompozycji na składowe główne (ang. *singular value decomposition*, SVD) [94], pozwoliła określić praktycznie w skali atomowej, w jaki sposób struktura chromoforu ewoluuje w czasie. Niedawno badania te zostały rozszerzone o pomiary z wykorzystaniem laserów na swobodnych elektronach, co otworzyło dostęp do procesów przebiegających w skali krótszej niż 100 ps (np. izomeryzacja chromoforu) [95].

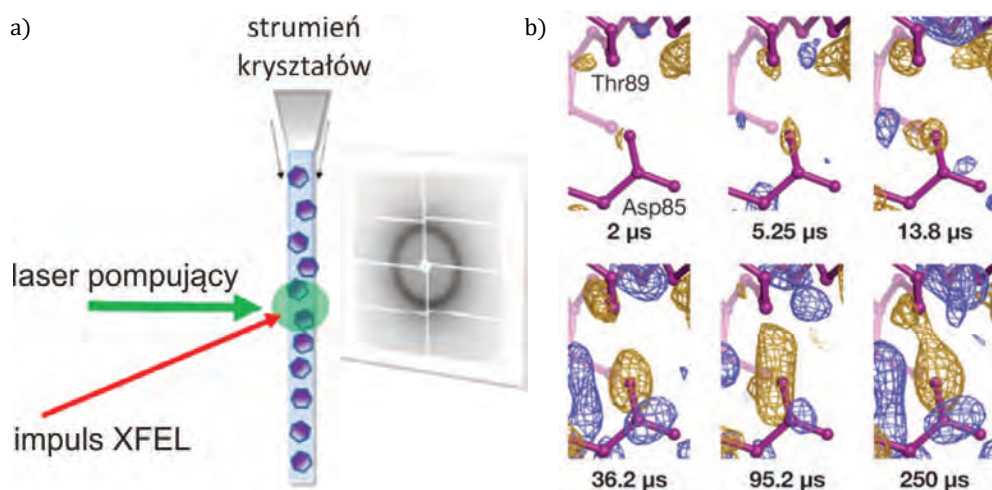


Rys. 12.19. Mapy fotoróżnicowe dla białka PYP. Litery oznaczają kolejne czasy ewolucji układu [rysunek zaczerpnięty ze *Structure* 2004, 12, 1039 [93]]

Czasowo-rozdzielcze metody badania dynamiki struktur białek za pomocą dyfrakcji są wciąż aktywnie rozwijane. Przykładem może być zastosowanie omówionych już wcześniej metod bramkowania detektora połączone z wykorzystaniem transformacji Hadamarda [96]. Transformacja ta, z powodzeniem stosowana dotychczas w spektroskopii [97], została wykorzystana do wyznaczenia dynamiki struktury taumatyny poddanej promieniowaniu rentgenowskiemu, które powoli niszczy strukturę tego białka. Metoda Hadamarda polega na tym, że zamiast zbierać oddzielnie kilka zbiorów danych dla różnych czasów opóźnienia próbkowania, używa się technik bramkowania detektora w celu zebrania jednocześnie wszystkich sekwencji opóźnień. Następnie dokonuje się dekonwolucji poszczególnych sekwencji, żeby otrzymać zbiory danych dla poszczególnych kroków czasowych. Metoda ta jest obecnie używana również w fotokrystalografii [98].

Na koniec należy tu wspomnieć o wybranych wynikach uzyskanych przy zastosowaniu promieniowania z laserów rentgenowskich. W typowych eksperymentach na źródłach XFEL stosuje się często strumień (ang. *jet*) bardzo drobnych kryształów, które poddawane są impulsom laserowych i rentgenowskim. Schemat przykładowego eksperymentu pokazany jest na rysunku 12.20a. Wiązka XFEL jest tak intensywna, że nierzadko niszczy kryształ bezpowrotnie. Stąd też pochodzą angielskie nazwy tego typu metod pomiarowych – *serial crystallography* (krytalografia seryjna) lub *diffract and destroy* (dyfrakcja i zniszczenie). Utrata kryształu nie stanowi jednak większego problemu, przede wszystkim dlatego, że stosuje się wiązkę wysoce monochromatyczną, przez co

indeksowanie uzyskanych danych jest względnie łatwe. Wzory dyfrakcyjne można mierzyć oddzielnie dla kolejnych kryształów w strumieniu i na tej podstawie odtworzyć zmiany zachodzące w kryształach podczas wzbudzenia. Przykładem zastosowania opisanej techniki jest monitorowanie zmian strukturalnych zachodzących w bakteriorodopsynie, światłoczułym białku membranowym, będącym pompą protonową [99]. Warto także zwrócić uwagę na wysoką precyzję omawianej metody, która umożliwia śledzenie zmian zachodzących w obrębie wiązania wodorowego w cząsteczce makromolekuły związanych z przeniesieniem pojedynczego protonu (rys. 12.20b). Badania te wyjaśniły, w jaki sposób protony transportowane są przez błonę komórkową przeciwie do gradientu stężenia.



Rys. 12.20. a) Schemat zestawu pomiarowego stosowanego w tzw. seryjnej kryystalografii z zastosowaniem źródeł typu XFEL; b) mapy fotoróżnicowe otoczenia wiązania wodorowego pokazujące przeniesienie protonu w cząsteczce bakteriorodopsyny [rysunek zaczerpnięty z *Science* **2016**, *354*, 1552 [99]]

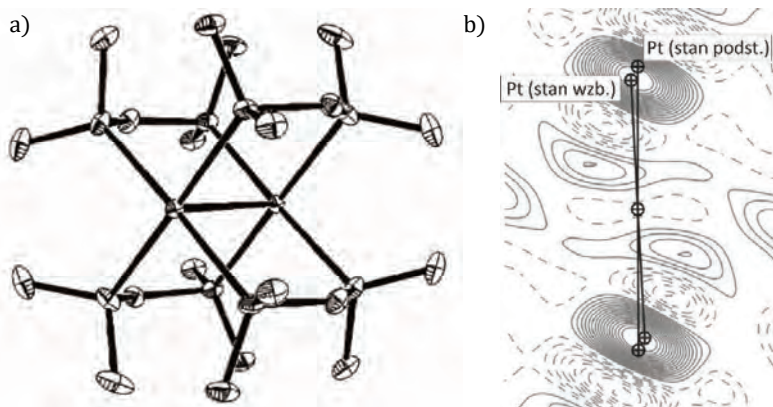
12.6.3. Metody monochromatyczne dla kryształów małych cząsteczek

Wszystkie omówione tutaj eksperymenty zostały wykonane za pomocą metod stroboskopowych albo pompa-sonda. Badania te mają zarówno wartość fundamentalną, jak i dotyczą istotnych problemów związanych z głębszym zrozumieniem procesów zachodzących w materiałach ważnych z praktycznego punktu widzenia, m.in. mających zastosowanie w optoelektronice.

Pierwszym znanym przykładem badań fotokrystalograficznych poświęconych kryształom małych cząsteczek jest praca dotycząca kryształu zawierają-

cego aniony $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)]^{4-}$ i kationy tetraetyloamoniowe [100]. Anion ma kształt klatki, wewnątrz której obecne jest oddziaływanie $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ (rys. 12.21a). Podczas wzbudzenia światłem lasera neodymowego o długości fali 355 nm układ przechodzi ze stanu singletowego do trypletowego, w którym, jak wskazują obliczenia teoretyczne, obsadzony zostaje wiązujący orbital cząsteczkowy zlokalizowany między atomami platyny. Taki stan wzbudzony ma czas życia ok. 50 μs w temperaturze 17 K. Warunki te umożliwiły zastosowanie metody stroboskopowej dostępnej wtedy na linii X3 na synchrotronie NSLS (*National Synchrotron Light Source*, obecnie nie funkcjonuje). Impulsy wiązki rentgenowskiej o czasie trwania 33 μs były generowane za pomocą obrotowej przesłony. Pozwalało to nasycić układ w stopniu wystarczającym do zaobserwowania struktury stanu wzbudzonego. Na rysunku 12.21b przedstawiona jest mapa fotoróżnicowa wraz z modelem struktury udokładnionym za pomocą programu *LASER*. Wiązanie między atomami platyny ulega skróceniu aż o 0,28(9) Å (późniejsze niezależne badania sugerowały wartość 0,24(3) Å [101]), co stoi w dużej zgodności z wartościami wyznaczonymi za pomocą innych metod [102–104] (w tym np. z metody EXAFS dającej wartość 0,31(5) Å w roztworze [103]). Tak duża zgodność różnych eksperymentów potwierdziła poprawność działania stosowanej metodologii (szczególnie w kontekście oszacowanej populacji stanów wzbudzonych wynoszącej jedynie ok. 2%), co poszerzyło istniejące możliwości poznawcze o badania struktury krótko żyjących stanów wzbudzonych.

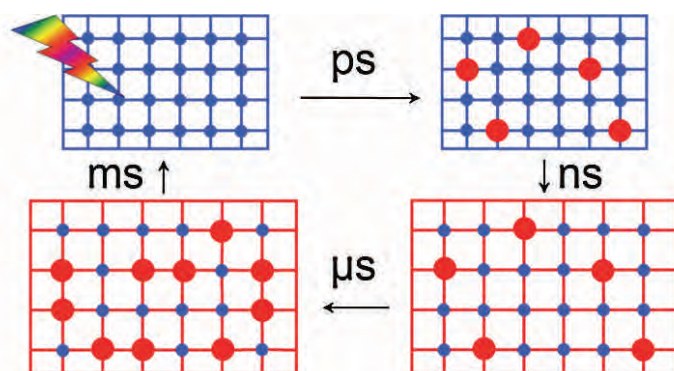
Metodę monochromatyczną można też z powodzeniem zastosować do badań z rozdzielczością czasową wynoszącą 100 ps. Przykładem są tutaj eksperymenty przeprowadzone na układach żelaza, w których mogą zachodzić procesy związane ze zmianą spinu elektronów (ang. *spin crossover*), a w szczególności



Rys. 12.21. a) Struktura anionu $[\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)]^{4-}$; b) mapa fotoróżnicowa centrum anionu wraz z udokładnionymi pozycjami atomów w stanie podstawowym i wzbudzonym [rysunek zaczerpnięty z *Acta Cryst. Sect. A* **2002**, *58*, 133 [100] i przetłumaczony]

LIESST (ang. *light-induced excited spin-state trapping*). Okazuje się, że stan spinowy centrum metalicznego może być tu kontrolowany światłem. Jest to zatem kolejny przykład układów przełączalnych, mających duże znaczenie praktyczne. Oczywiście wiązka monochromatyczna jest znacznie słabsza niż polichromatyczna, zatem pierwsze analizy nie były poświęcone wyznaczaniu geometrii stanów wzbudzonych, ale raczej wnioskowaniu na podstawie porównania wyników pomiarów uzyskanych metodą empiryczną ze znanymi geometriami stanów wysoko- i niskospinowych (ang. *high-/low-spin state*). Bardzo ważnym osiągnięciem było kompleksowe zbadanie dynamiki tych układów w różnej skali czasowej. W opisanym przypadku badano kompleks żelaza(III), w którym stan niskospinowy występował w niskiej temperaturze [105]. Pomiary przeprowadzono wobec tego w temperaturze 90 K na linii ID09 w ESRF, wzbudzając kryształ promieniowaniem laserowym o długości fali 800 nm. Na rysunku 12.22 pokazany jest schemat przemian zachodzących podczas wzbudzenia kryształu światłem. Na samym początku następuje zlokalizowane wzbudzenie poszczególnych cząsteczek do stanu wysokospinowego, a następnie kryształ dokonuje ekspansji temperaturowej. Wydaje się, że kolejnym etapem jest zwiększenie populacji stanów wysokospinowych w próbce, co może być spowodowane dwoma czynnikami: (i) zwiększeniem temperatury próbki i/lub (ii) zwiększeniem objętości próbki, co geometrycznie faworyzuje stany wysokospinowe. Na końcu zachodzi relaksacja cząsteczek do stanu niskospinowego. Każdy z tych procesów odbywa się w różnym tempie. Dokładne zmiany strukturalne zachodzące w cząsteczce udało się wyznaczyć po jakimś czasie w ramach dalszych badań nad tym układem, korzystając z programu *LASER* [106].

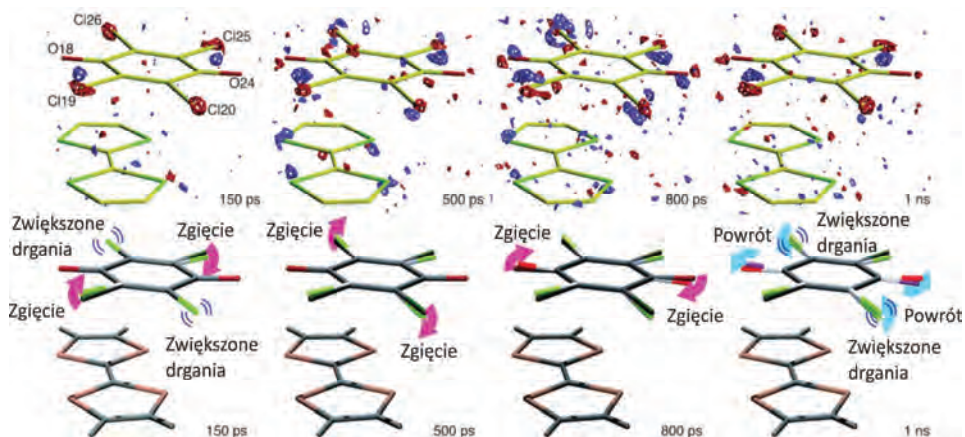
Przykładem badań dotyczących cząsteczek czysto organicznych jest czasowo-rozdzielcza dyfrakcja na kokryształach tetratiofulwalenu z chloranilem [107].



Rys. 12.22. Schemat ewolucji czasowej pod wpływem światła dla kryształu w procesie LIESST. Stany niskospinowe oznaczone są niebieskimi okręgami, wysokospinowe – czerwonymi [rysunek zaczerpnięty z *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 028301 [105]]

Analizowany układ jest typowym jednowymiarowym materiałem organicznym i wykazuje przejście fazowe ze stanu „neutralnego” (N) do „jonowego” (I) podczas obniżania temperatury. Fazy te różnią się stopniem przeniesienia ładunku pomiędzy komponentami kokryształu. Poprzez działanie światłem układ można również przeprowadzać ze stanu jonowego do neutralnego i odwrotnie, a dodatkowo otrzymana w ten sposób faza neutralna charakteryzuje się jeszcze mniejszym oszacowanym przepływem ładunku pomiędzy komponentami niż ten zanotowany dla stanu „neutralnego” N. Fazę tę w konsekwencji nazwano „ponadneutralną” (and. *over-neutralised*, N'). Badania przeprowadzono w temperaturze 90 K na linii NM14A w KEK z użyciem promieniowania monochromatycznego o długości fali 0,56366 Å. Przejście fazowe indukowano za pomocą lasera femtosekundowego o długości fali 800 nm, natomiast pomiary wykonano przy różnych opóźnieniach impulsów laserowych względem rentgenowskich. Obróbka danych pozwoliła na wykonanie map fotoróżnicowych zaprezentowanych na rysunku 12.23. Widać, że podczas tworzenia się fazy N' jeden z komponentów pozostaje w zasadzie bierny, natomiast znaczną aktywność wykazują tutaj atomy chloru. Przesuwają się one synchronicznie w stosunku do płaszczyzny cząsteczki, przy czym równocześnie zmianie ulegają także parametry temperaturowe opisujące ich drgania termiczne. Po pewnym czasie układ wraca do stanu wyjściowego. Dokładniejsza analiza, jaką również zaprezentowano w oryginalnym artykule, pokazuje, że faza N' jest metastabilna, o czasie życia wynoszącym ok. kilka setek ps.

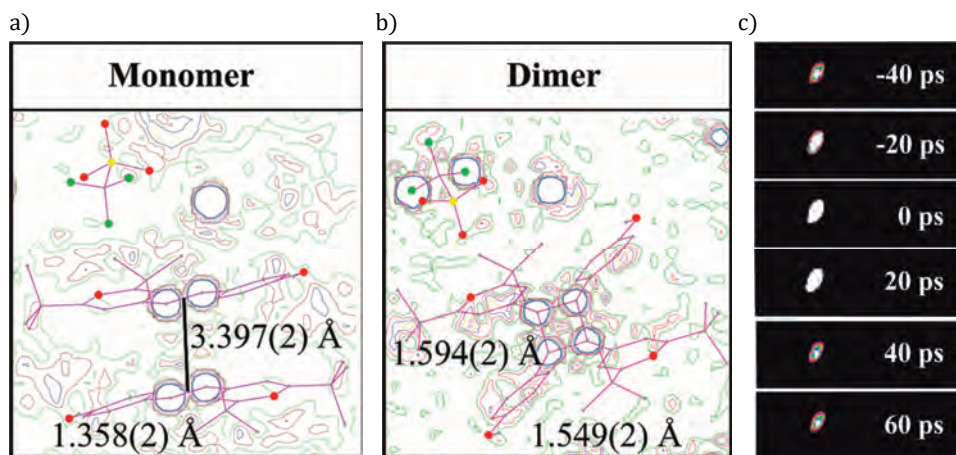
Bardzo ciekawy przykład stanowią badania reakcji fotocykloaddycji [2+2] w kryształach soli triflatowej α -styrylopirylu¹² [108]. Reakcja ta jest w temperaturze



Rys. 12.23. Mapy fotoróżnicowe pokazujące zmiany strukturalne na różnych etapach ewolucji układu, razem z modelami wskazującymi kierunek tych zmian [rysunek zaczerpnięty z *RSC. Adv.* 2013, 3, 16313 [107] i przetłumaczony]

¹² W oryginale angielskim: α -styrylopyrylium trifluoromethanesulfonate.

turze pokojowej odwracalna, co czyni ten związek świetnym obiektem do analizy reakcji chemicznej za pomocą metody pompa-sonda. Dodatkowo podczas reakcji związek zmienia swój kolor, więc jest to również obiecujący materiał do zastosowań w urządzeniach do holograficznego przechowywania danych. Pomiarы czasowo-rozdzielcze przeprowadzono na linii ID09 w ESRF, przy czym stosowano tutaj geometrię dyfrakcji pod bardzo małym kątem padania (ang. *grazing incidence diffraction*)¹³. W tym celu kryształy o grubości nieprzekraczającej 500 nm zostały wyhodowane na metalowej płytce poprzez rekrytalizację związku z heksanolu. Do pomiaru użyto promieniowania monochromatycznego o energii 16,5 keV, a impulsy promieniowania rentgenowskiego miały czas trwania ok. 50 ps. Próbkę wzbudzano za pomocą lasera szafirowego promieniowaniem o różnych długościach fali (520, 550 i 574 nm), ale o stałym czasie trwania impulsu równym 100 fs. Mapy rozkładu gęstości elektronowej wyznaczone dla stanu początkowego i końcowego przedstawiono na rysunku 12.24a, b. Znacznym osiągnięciem było tu monitorowanie reakcji z rozdzielczością 20 ps. Na rysunku 12.24c pokazano zmiany intensywności wybranego refleksu 012 w czasie, odzwierciedlające skalę czasową zachodzącej reakcji dimeryzacji i reakcji do niej odwrotnej. Jest to jeden z nielicznych przypadków, w którym udało się śledzić przebieg reakcji za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Innym i jedynym znanym przykładem analizy kinetyki przemiany metodami dyfrakcyjnymi są badania reakcji fotocyklizacji za pomocą femtosekundowej dyfrakcji elektronów [109]. Uważa się, że dzięki zastosowaniu promieniowania z laserów rentgenowskich, generujących impulsy femtosekundowe, uda się rozszerzyć to pole badań.



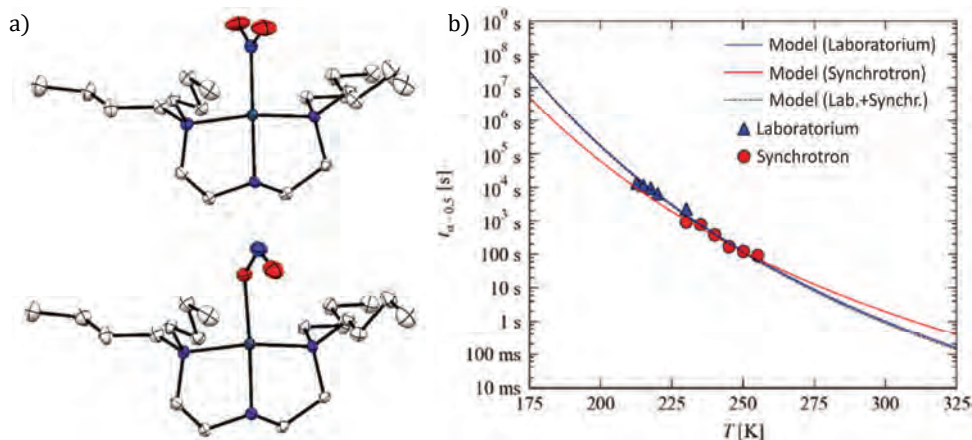
Rys. 12.24. Mapy zrekonstruowanej gęstości elektronowej a) przed i b) po reakcji dimeryzacji; c) ewolucja czasowa refleksu 012 [rysunek zaczerpnięty z *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15018 [108]]

¹³ Używa się też pojęcia geometrii poślizgu.

Ostatnim przykładem, o którym chcielibyśmy wspomnieć, jest zastosowanie promieniowania synchrotronowego do zbadania kinetyki reakcji izomeryzacji. Na tapet wzięto tutaj kryształy związku palladu, $[\text{Pd}(\text{Bu}_4\text{dien})\text{NO}_2][\text{BF}_4]$ ($\text{Bu}_4\text{dien} = N,N,N',N'$ -tetrabutylodietenotriamina), w którym do centrum metalicznego koordynuje grupa NO_2 poprzez atom azotu [110]. Podobnie jak to miało miejsce w jednym z poprzednio opisanych przykładów, naświetlanie światłem o długości fali 400 nm indukuje reakcję izomeryzacji połączeniowej grupy nitrowej (rys. 12.25a). Związek ten został poddany pomiarom na linii I19 na synchrotronie DLS, w celu wyznaczenia dynamiki procesu przełączenia. Zastosowano tutaj impulsowy laser helowy o długości fali 410 nm, częstości repetycji 10 Hz i długości trwania impulsu 5 ns. Eksperymentalnie obserwowane zależności wyjaśniono, stosując model Johnsona-Mehla-Avramiego-Kolmogorova (JMAK) [111], który, jak wykazano wcześniej, bardzo dobrze opisuje kinetykę przemian zachodzących w ciele stałym. Analiza teoretyczna oparta na modelu Arrheniusa prowadzi do zależności między czasem t_x potrzebnym, aby populacja stanów metastabilnych spadła do wartości α_x , a temperaturą postaci:

$$t_x(T) = \left[-\frac{1}{A} \ln(\alpha_x) \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{n}} \quad (12.22)$$

gdzie E_A jest energią aktywacji wyznaczaną z oddzielnych analiz. Na rysunku 12.25b pokazane jest dopasowanie modelu do danych pochodzących zarówno z synchrotronu, jak i tych uzyskanych w laboratorium. Warto zauważyć, że

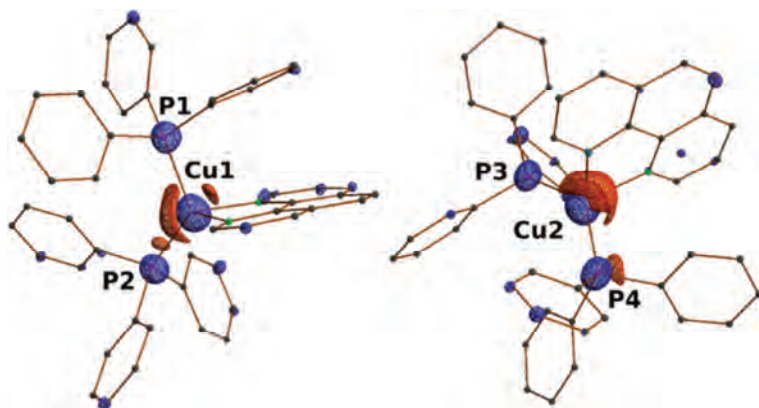


Rys. 12.25. a) Struktura stanu podstawowego (góra, forma nitro) i metastabilnego (dół, forma *endo*-nitrito) jonu $\text{Pd}(\text{Bu}_4\text{dien})\text{NO}_2^+$ w ciele stałym wyznaczone techniką dyfrakcyjną; b) przewidywana zależność między czasem zaniku stanu metastabilnego a temperaturą z zaznaczonymi wartościami eksperymentalnymi [rysunek zaczerpnięty z *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5874 [110] i przetłumaczony]

dzięki pomiarom synchrotronowym udało się rozszerzyć zakres temperatur (co nie jest możliwe na dyfraktometrze laboratoryjnym wobec niedostatecznej intensywności wiązki rentgenowskiej) i dokonać przez to walidacji postulowanego powyżej modelu. Jest to w chwili obecnej jedyny przykład tak precyzyjnego wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu przełączania ligandu NO_2 w ciele stałym. Badania w tym kierunku są kontynuowane, także z wykorzystaniem metody Lauego czy źródeł typu XFEL.

12.6.4. Metoda Lauego dla małych cząsteczek

Znamy jedynie kilka przykładów struktur stanu wzbudzonego małych cząsteczek wyznaczonych za pomocą metody Lauego. Pierwszym z nich jest struktura najniższego stanu trypletowego kompleksu miedzi(I) z ligandami 1,10-fenantrolinonami [112]. Badany związek jest w zasadzie solą $[\text{Cu}^{\text{I}}(1,10\text{-N,N}'\text{-fenantrolina})\text{bis}(\text{trifenylfosfina})]\text{BF}_4$, w której anion pełni bierną rolę w kontekście wzbudzenia światłem. Podczas naświetlania kryształu laserem w zakresie UV następuje przejście elektronowe typu MLCT (ang. *metal-to-ligand charge transfer*) i gęstość elektronowa z centrum metalicznego przesuwana się na ligand fenantrolinowy (formalnie następuje zmiana z miedzi(I) na miedź(II)). Związek ten krystalizuje z dwiema niezależnymi cząsteczkami w części asymetrycznej, co sugeruje, że będą się one zachowywać nieco inaczej, ze względu na różniące je otoczenie chemiczne. Rzeczywiście cząsteczki te wykazują czasy życia stanu trypletowego na poziomie odpowiednio ok. 10 μs i 107 μs w temperaturze 90 K, co znajduje swoje odzwierciedlenie na otrzymanych mapach fotoróżnicowych (rys. 12.26). Skupimy się tutaj na opisaniu danych zebranych w temperaturze 90 K.

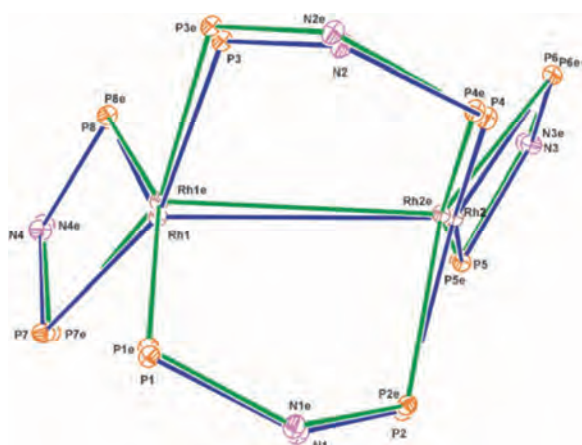


Rys. 12.26. Mapa fotoróżnicowa pokazująca zmiany strukturalne dwóch niezależnych cząsteczek kompleksu miedzi(I) [rysunek zaczerpnięty z *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3359 [112]]

Dane czasowo-rozdzielcze zostały zmierzone na linii 14-ID-B BioCARS na synchrotronie APS za pomocą promieniowania polichromatycznego o maksymalnej energii 15 keV. Do wzbudzenia w temperaturze 90 K używano lasera neodymowego o impulsach trwających ok. 4 ns i długości fali 420 nm. Próbkowano impulsami rentgenowskimi o długości ok. 100 ps, z opóźnieniem wynoszącym 2 ns.

Na podstawie geometrii stanu wzbudzonego udokładnionych za pomocą programu *LASER* stwierdzono, że wiązania Cu–P w obu cząsteczkach zachowują się inaczej. W przypadku jednej z cząsteczek zmiany długości tych wiązań wynoszą +0,029(12) Å i –0,016(16) Å, natomiast dla drugiej +0,038(14) i –0,017(14). Zarówno zmiany, jak i różnice są bardzo małe, ale jednocześnie dobrze odtwarzalne za pomocą metod obliczeniowych uwzględniających otoczenie obu typów cząsteczek w kryształach (np. metody QM/MM, ang. *quantum mechanics/molecular mechanics*) [113]. Późniejsze badania pozwoliły nawet przyporządkować poszczególne cząsteczki do odpowiednich czasów życia. Oceniono, że cząsteczka bardziej ograniczona przez oddziaływania w sieci krystalicznej (ang. *constrained/restrained*) wykazuje krótszy czas życia stanu wzbudzonego [114].

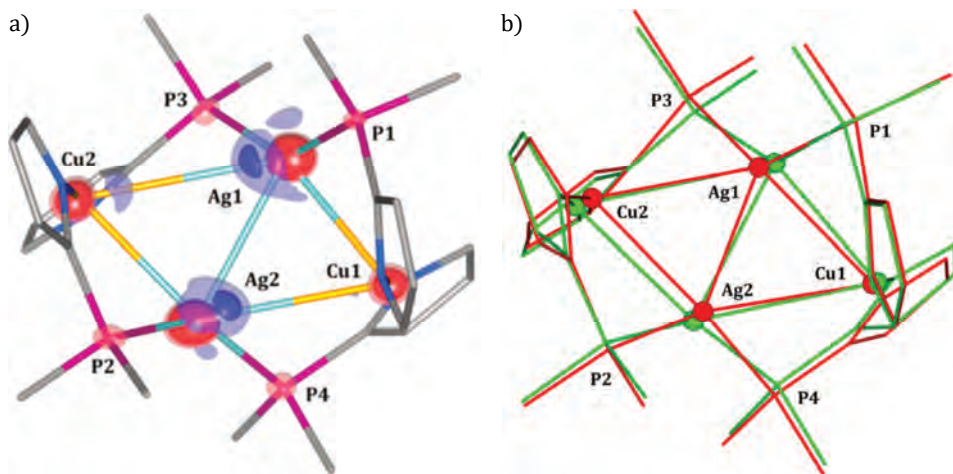
Drugim przykładem, dla którego zdołano zaobserwować zmiany strukturalne między stanem podstawowym a wzbudzonym, jest kompleks rodu z ligandami mostkowymi typu PNP ($\text{Rh}_2(\mu\text{-PNP})_2(\text{PNP})_2\text{BPh}_4$) [56, 68]. W tym przypadku dane metodą typu pompa-sonda zbierano na linii 14-ID-B BioCARS w temperaturze 225 K, używając promieniowania o maksimum energetycznym zarówno 12 keV, jak i 15 keV. Kryształy wzbudzano za pomocą światła o długości 390 nm z lasera szafirowego generującego impulsy o czasie trwania ok. 35 ps. Badany układ próbkowano zaś impulsami rentgenowskimi o długości ok. 100 ps, i z opóźnieniem wynoszącym również ok. 100 ps. Udokładnienie w programie *LASER* wskazało znaczne zmiany strukturalne w obrębie oddziaływania $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$, które w stanie wzbudzonym ulega skróceniu o 0,154(13) Å (rys. 12.27). Jest to bardzo precyzyjnie wyznaczona długość, pozostająca w doskonałej zgodności z obliczeniami teoretycznymi z użyciem podejścia QM/MM. Przykładowo obliczenia za pomocą programu ADF z wykorzystaniem funkcjonału BP86 i bazy TZP dają skrócenie równe 0,157 Å. Dla porównania, jeśli obliczenia wykonywane są dla cząsteczek w próżni, otrzymuje się wyniki znacznie przeszacowane. Mechanizm zmian strukturalnych w tym przypadku związany jest ze zlokalizowanym w centrum cząsteczki transferem ładunku z orbitali antywiązących na wyżej leżące orbitale wiążące. Jest to przykład przejścia typu CC (ang. *cluster-centred transition*). Warto tutaj zaznaczyć, że udokładniony parametr populacji stanów wzbudzonych wyniósł 6,6% dla pomiarów z użyciem wiązki rentgenowskiej o energii 12 keV, natomiast 4,7% dla 15 keV. Takie porównanie pokazuje, że nawet przy zastosowaniu różnych długości fali promieniowania rentgenowskiego wyniki są powtarzalne w granicy błędu.



Rys. 12.27. Zmiany strukturalne w kompleksie rodu. Struktura stanu wzbudzonego (kolor zielony) nałożona na strukturę stanu podstawowego (kolor niebieski) [rysunek zaczerpnięty z *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1704 [68]]

Ostatnim przykładem, w którym zastosowano metodę Lauego do badań cząsteczek kompleksów metali, jest praca poświęcona czterordzeniowemu kompleksowi miedzi(I) i srebra(I) o ogólnej strukturze $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{L}_4$ (gdzie $L = 2$ -difenylfosfino-3-metyloindol) [115]. Przykład ten jest o tyle ciekawy, że związek wykazuje bardzo duże przesunięcie Stokesa [116] i pod wpływem wzbudzenia światłem UV o długości fali 390 nm emituje światło pomarańczowe (maksimum emisji występuje przy 650 nm). Jest to też układ, w którym emisyjny stan trypletowy jest bardzo krótko żyjący w ciele stałym (ok. 1 μs). Eksperyment czasowo-rozdzielczy na linii 14-ID-B BioCARS wykonano w temperaturze 90 K z użyciem promieniowania o energii 15 keV. Pozostałe parametry były podobne, jak w przypadku kompleksu rodu. Otrzymana mapa fotoróżnicowa pokazana jest na rysunku 12.28a. Widać, że we wzbudzonym stanie trypletowym przesunięciom ulegają zarówno atomy srebra, jak i miedzi. Przy czym warto tutaj zwrócić uwagę na asymetrię sygnału szczególnie widoczną dla atomów miedzi. Można to wyjaśnić za pomocą niejednakowych oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach dla obu stron cząsteczki. Sygnał dla srebra jest oczywiście silniejszy ze względu na liczniejsze powłoki elektronowe niż w przypadku miedzi.

Ilościową informację na temat zmian geometrii otrzymano ponownie dzięki udokładnieniu w programie *LASER*. Na podstawie porównania geometrii stanu podstawowego i wzbudzonego stwierdzono, że wzbudzona cząsteczka staje się bardziej symetryczna. Dokładna analiza długości wiązań pokazała, że oddziaływanie $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ ulega znacznemu skróceniu, tj. o 0,38(3) Å (rys. 12.28b). Skrócenie to można wyjaśnić, korzystając z obliczeń teoretycznych. Okazuje się, że wzbudzenie zachodzi zgodnie z mechanizmem LMCT (ang. *ligand-to-metal*



Rys. 12.28. a) Mapa fotoróżnicowa dla kompleksu srebra(I)-miedzi(I); b) udokładniona struktura stanu wzbudzonego (kolor czerwony) nałożona na tę stanu podstawowego (kolor zielony) [rysunek zaczerpnięty z *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10594 [115]]

charge transfer), co powoduje, że gęstość elektronowa przesuwa się z ligandów na centra srebrne. Jest to kompleks srebra(I), zatem napływ gęstości elektronowej tworzy formalnie centra srebra(0), które z kolei odpychają się w mniejszym stopniu, a w konsekwencji wiązanie $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ ulega skróceniu oraz wzmocnieniu. Kolejny raz metoda QM/MM dobrze odzwierciedla wyniki eksperymentalne (np. obliczone skrócenie kontaktu $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ wyniosło 0,345 Å). Przykład ten jest również o tyle ważny, że udokładniona średnia populacja stanów wzbudzonych w kryształach jest tu na poziomie ok. jedynie 1%, co stanowi o niezwyklej czułości prezentowanej metody pomiarowej. Podobne badania wykonane dla modelowego kompleksu miedzi(I) z ligandami karboksyalonowymi, $[\text{Cu}_4(\text{PhCO}_2)_4]$ istotnie wsparte metodami teoretycznymi, pokazały, że da się wyjaśnić zjawisko termochromizmu w kryształach poprzez porównanie indukowanych światłem zmian geometrii cząsteczek w różnych temperaturach [117].

Wszystkie te przykłady są niezwykle ważne z kilku powodów. Przede wszystkim pokazują, że metoda Lauego może być z powodzeniem zastosowana do badań stanów wzbudzonych w kryształach molekularnych. Otrzymywane wyniki są bardzo precyzyjne i zgodne z obliczeniami teoretycznymi, jak również dają bardzo ważny wkład w badanie mechanizmów przeniesienia ładunku w materiałach fotoaktywnych. To z kolei, w dalszej perspektywie, przekłada się na bardziej świadome projektowanie układów mających zastosowania w urządzeniach światłoczułych. Badania te są także istotne, jako referencja do kalibracji metod teoretycznych, które to, w kontekście modelowania stanów wzbudzonych, w dalszym ciągu są w fazie rozwoju.

12.7. Podsumowanie

Fotokrytalografia jest obecnie bardzo dynamicznie rozwijającą się dziedziną nauki, w kontekście której zastosowanie promieniowania synchrotronowego otworzyło nowe, znacznie szersze możliwości. Obejmuje ona badania oddziaływania światła z materią za pomocą metod dyfrakcyjnych, od metod typowo statycznych do rozdzielczych w czasie. W rozdziale pokazaliśmy, że przy zastosowaniu nowoczesnych technik pomiarowych i analizy danych można otrzymać bardzo wiele ciekawych oraz ważnych informacji o badanych układach krystalicznych, począwszy od struktury reagentów w ciele stałym, poprzez informacje o cyklach biologicznych indukowanych światłem, a skończywszy na namacalnych przesłankach eksperymentalnych na temat geometrii bardzo krótko żyjących stanów wzbudzonych pojedynczych cząsteczek. Wiedza ta ma nie tylko znaczenie fundamentalne, ale też niesie bardzo duże konsekwencje praktyczne, dostarczając informacji niezbędnych przy projektowaniu nowych funkcjonalnych materiałów czy też leków fotoaktywnych. Ponadto wszystko wskazuje na to, że dzięki rozwojowi zarówno źródeł synchrotronowych, jak i laserów rentgenowskich na swobodnych elektronach, fotokrytalografia zyska dostęp do coraz to lepszej rozdzielczości czasowej, porównywalnej ze stosowaną obecnie ultraszybką spektroskopią optyczną.

Do zapamiętania

- ✓ Fotokrytalografia to zbiór technik łączących krytalografię ze spektroskopią, pozwalających na śledzenie zmian strukturalnych cząsteczek w kryształach zachodzących pod wpływem impulsu światła z zakresu UV-Vis.
- ✓ Fotokrytalografia umożliwia wyznaczanie struktur niestabilnych indywiduów chemicznych, o czasach życia w zakresie od godzin-dni do pikosekund (w przyszłości potencjalnie do femtosekund), z rozdzielczością atomową.
- ✓ Pomiary fotokrytalograficzne można przeprowadzać kilkoma metodami, tj. statyczną, kwasistatyczną, stroboskopową lub typu pompa-sonda. W tej kolejności zmienia się zakres możliwości badania procesów od wolniejszych (metoda statyczna) do szybszych (metoda pompa-sonda), ale także większego znaczenia nabiera zastosowanie rentgenowskich technik synchrotronowych (metoda pompa-sonda jest możliwa w zasadzie jedynie na źródłach synchrotronowych).
 - ✓ Wyposażenie linii synchrotronowych, które mają zastosowanie w badaniach fotokrytalograficznych, jest różnorakie. Najprostsze linie pozwalają na pomiary statyczne i doprowadzenie światła wzbudzają-

cego na próbkę. Najbardziej zaawansowane linie (najbardziej znane to ID09 w ESRF i 14-ID-B BioCARS w APS) wyposażone są w systemy izolowania pojedynczych impulsów rentgenowskich i pozwalają na ich synchronizację z impulsami laserowymi. W celu zwiększenia intensywności pojedynczego impulsu stosuje się tu promieniowanie polichromatyczne.

- ✓ Metody procesowania danych rentgenowskich zależą od ich rodzaju. Dane pochodzące ze źródeł monochromatycznych przetwarzają się podobnie do klasycznych danych krystalograficznych. Znaczne modyfikacje procedur niezbędne są w przypadku danych polichromatycznych. Tutaj stosuje się inne metody wyszukiwania sygnału w danych (np. podejście statystyczne) i inne metody indeksowania, pozwalające uniezależnić się od informacji o długości fali promieniowania rentgenowskiego.
- ✓ Przykłady zastosowania metod fotokryystalograficznych z użyciem źródeł synchrotronowych i XFEL obejmują w szczególności: (i) badania przemian fizykochemicznych małych cząsteczek w kryształach (badania struktury długo żyjących stanów metastabilnych, badania kinetyki procesów przełączania cząsteczek światłem, badania efektów relaksacji struktury kryształu uprzednio poddanego działaniu światła); (ii) wyznaczanie struktur krótko żyjących elektronowych stanów wzbudzonych (pierwsze udane próby wyznaczenia zmian geometrii związanych z procesami indukowanego światłem przeniesienia ładunku); (iii) badanie dynamiki procesów zachodzących w makromolekułach pod wpływem światła (procesy fotolizy i zmian w obrębie centrum aktywnego lub nawet procesy przeniesienia pojedynczego protonu).

Podziękowania

Chcielibyśmy podziękować Narodowemu Centrum Nauki (granty SONATA nr 2014/15/D/ST4/02856 i SONATA BIS nr 2020/38/E/ST4/00400) za finansowanie badań, dzięki którym mamy okazję uczestniczyć w rozwoju metod fotokryystalograficznych. Podziękowania należą się też wszystkim uczestnikom naszych dotychczasowych eksperymentów synchrotronowych w USA, Wielkiej Brytanii, Francji i Niemczech.

Bibliografia

W celu pogłębienia zagadnienia w pierwszej kolejności zachęcamy czytelników do zapoznania się z materiałami. Są to przede wszystkim artykuły naukowe

o numerach [4], [10], [17], [19], [21], [22], [39], [51] i [57], jak również znakomite książki wprowadzające do tematu: [118], [119], [120].

- [1] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, *Topochemistry. Part I. A survey*, *J. Chem. Soc.* (1964) 1996.
- [2] M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, F.I. Sonntag, *Topochemistry. Part II. The photochemistry of trans-cinnamic acids*, *J. Chem. Soc.* (1964) 2000.
- [3] G.M.J. Schmidt, *Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some trans-cinnamic acids*, *J. Chem. Soc.* (1964) 2014.
- [4] P. Coppens, *The dramatic development of X-ray photocrystallography over the past six decades*, *Struct. Dyn.* 4 (2017) 032102.
- [5] G.M.J. Schmidt, *Photodimerization in the solid state*, *Pure Appl. Chem.* 27 (1971) 647.
- [6] G. Wegner, *Solid-state polymerization mechanisms*, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 443.
- [7] M. Hasegawa, *Photopolymerization of diolefin crystals*, *Chem. Rev.* 83 (1983) 507.
- [8] S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Single-crystal-to-single-crystal E to Z isomerization of tiglic acid in a supramolecular framework*, *Acta Cryst. Sect. B* 63 (2007) 644.
- [9] S.-L. Zheng, O. Pham, C.M.L. Vande Velde et al., *Competitive isomerization and dimerization in co-crystals of 1,1,6,6-tetrahexaphenyl-2,4-diyne-1,6-diol and sorbic acid: a new look at stereochemical requirements for [2+2] dimerization*, *Chem. Commun.* (2008) 2538.
- [10] L.E. Hatcher, P.R. Raithby, *Solid-state photochemistry of molecular photo-switchable species: the role of photocrystallographic techniques*, *Acta Cryst. Sect. C* 69 (2013) 1448.
- [11] E. Trzop, I. Turowska-Tyrk, *Monitoring structural transformations in crystals. 12. Course of an intramolecular [4+4] photocycloaddition in a crystal*, *Acta Cryst. Sect. B* 64 (2008) 375.
- [12] J.B. Benedict, P. Coppens, *Kinetics of the single-crystal to single-crystal two-photon photo-dimerization of α -trans cinnamic acid to α -truxillic acid*, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 3116.
- [13] J. Harada, R. Nakajima, K. Ogawa, *X-ray diffraction analysis of photochromic reaction of fulgides: crystalline state reaction induced by two-photon excitation*, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7085.
- [14] S.K. Brayshaw, S. Schiffers, A.J. Stevenson et al., *Highly efficient visible-light driven photochromism: developments towards a solid-state molecular switch operating through a triplet-sensitised pathway*, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 4385.
- [15] J.M. Cox, I.M. Walton, D.G.D. Patel et al., *The temperature dependent photoswitching of a classic diarylethene monitored by in situ X-ray diffraction*, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015) 884.
- [16] K. Konieczny, J. Bąkiewicz, I. Turowska-Tyrk, *Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part 3. The pressure-induced structural changes versus the rate of the Norrish-Yang reaction in crystals*, *J. Photochem. Photobiol. A* 325 (2016) 111.
- [17] Z. Ren, D. Bourgeois, J.R. Helliwell, K. Moffat et al., *Laue crystallography: coming of age*, *J. Synchrotron Rad.* 6 (1999) 891.
- [18] Y. Ohashi, *Real-time in situ observation of chemical reactions*, *Acta Cryst. Sect. A* 54 (1998) 842.

- [19] P. Coppens, J.B. Benedict, M. Messerschmidt et al., Time-resolved synchrotron diffraction and theoretical studies of very short-lived photo-induced molecular species., *Acta Cryst. Sect. A* 66 (2010) 179.
- [20] H. Cailleau, M. Lorenc, L. Guérin et al., Structural dynamics of photoinduced molecular switching in the solid state, *Acta Cryst. Sect. A* 66 (2010) 189.
- [21] P. Coppens, Molecular excited-state structure by time-resolved pump-probe X-ray diffraction. What is new and what are the prospects for further progress?, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 616.
- [22] L.E. Hatcher, P.R. Raithby, Dynamic single-crystal diffraction studies using synchrotron radiation, *Coord. Chem. Rev.* 277-278 (2014) 69.
- [23] S.K. Brayshaw, J.W. Knight, P.R. Raithby et al., Photocrystallography – design and methodology for the use of a light-emitting diode device, *J. Appl. Cryst.* 43 (2010) 337.
- [24] R. Kamiński, J.B. Benedict, G. Nottingham, P. Coppens, An optical chopper for generation of short X-ray pulses to allow in-house time-resolved photocrystallography, *J. Appl. Cryst.* 47 (2014) 1765.
- [25] E. Trzop, B. Fournier, K. Jarzemska et al., Selective time-dependent changes of Cu(DPPE)(DMP)·PF₆ on photoexcitation, *Acta Cryst. Sect. A* 70 (2014) C776.
- [26] R. Kaminski, J. Benedict, E. Trzop et al., First steps towards time-resolved 'in-house' X-ray diffraction experiments, *Acta Cryst. Sect. A* 70 (2014) C775.
- [27] P. Coppens, L. Zhang, R. Thomas et al., Can we deconvolute electron density changes from the dominant influence of the atomic rearrangement on molecular excitation in time-resolved diffraction studies?, *Phys. Scr.* 91 (2016) 023003.
- [28] K. Basuroy, Y. Chen, S. Sarkar et al., Exploring the structural changes on excitation of a luminescent organic bromine-substituted complex by in-house time-resolved pump-probe diffraction, *Struct. Dyn.* 4 (2017) 024501.
- [29] N. Casaretto, D. Schaniel, P. Alle et al., In-house time-resolved photocrystallography on the millisecond timescale using a gated X-ray hybrid pixel area detector, *Acta Cryst. Sect. B* 73 (2017) 696.
- [30] W.H. Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals* (John Wiley, New York, 1945).
- [31] C.G. Darwin, The reflexion of X-rays from imperfect crystals, *Philos. Mag.* 43 (1922) 800.
- [32] R.F. Stewart, Generalized X-ray scattering factors, *J. Chem. Phys.* 51 (1968) 4569.
- [33] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding* (International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1997).
- [34] D. Schwarzenbach, S.C. Abrahams, H.D. Flack et al., Statistical descriptors in crystallography: Report of the IUCr Subcommittee on Statistical Descriptors, *Acta Cryst. Sect. A* 45 (1989) 63.
- [35] D. Watkin, The control of difficult refinements, *Acta Cryst. Sect. A* 50 (1994) 411.
- [36] D. Watkin, Structure refinement: some background theory and practical strategies, *J. Appl. Cryst.* 41 (2008) 491.
- [37] W.K. Fullagar, G. Wu, C. Kim et al., Instrumentation for photocrystallographic experiments of transient species, *J. Synchrotron Rad.* 7 (2000) 229.
- [38] M. Wulff, A. Plech, L. Eybert et al., Realisation of sub-nanosecond pump and probe experiments at the ESRF, *Farad. Discuss.* 122 (2002) 13.

- [39] P. Coppens, What can time-resolved diffraction tell us about transient species?: excited-state structure determination at atomic resolution, *Chem. Commun.* **12** (2003) 1317.
- [40] T. Graber, S. Anderson, H. Brewer et al., BioCARS: a synchrotron resource for time-resolved X-ray science, *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011) 658.
- [41] R. Kamiński, K.N. Jarzemska, S.E. Kutyla, M. Kamiński, A portable light-delivery device for in situ photocrystallographic experiments at home laboratory, *J. Appl. Cryst.* **49** (2016) 1383.
- [42] Y.-S. Chen, H. Brewer, M. Meron, J. Viccaro, Advanced crystallographic program at ChemMatCARS at Advanced Photon Source, *Acta Cryst. Sect. A* **70** (2014) C1727.
- [43] H. Nowell, S.A. Barnett, K.E. Christensen et al., I19, the small-molecule single-crystal diffraction beamline at Diamond Light Source, *J. Synchrotron Rad.* **19** (2012) 435.
- [44] M. Gembicky, P. Coppens, On the design of ultrafast shutters for time-resolved synchrotron experiments, *J. Synchrotron Rad.* **14** (2007) 133.
- [45] M. Gembicky, D. Oss, R. Fuchs, P. Coppens, A fast mechanical shutter for submicrosecond time-resolved synchrotron experiments, *J. Synchrotron Rad.* **12** (2005) 665.
- [46] T. Ejdrup, H.T. Lemke, K. Haldrup et al., Picosecond time-resolved laser pump/X-ray probe experiments using a gated single-photon-counting area detector, *J. Synchrotron Rad.* **16** (2009) 387.
- [47] D. Bachiller-Perea, Y.-M. Abiven, J. Bisou et al., First pump-probe-hard X-ray diffraction experiments with a 2D hybrid pixel detector developed at the SOLEIL synchrotron, *J. Synchrotron Rad.* **27** (2020) 340.
- [48] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Verl. der Kgl. Bayer. Akad. der Wiss.* **42** (1912) 303.
- [49] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Ann. Phys.* **346** (1913) 971.
- [50] S. Nozawa, S.-i. Adachi, J.-i. Takahashi et al., Developing 100 ps-resolved X-ray structural analysis capabilities on beamline NW14A at the Photon Factory Advanced Ring, *J. Synchrotron Rad.* **14** (2007) 313.
- [51] P. Coppens, B. Fournier, New methods in time-resolved Laue pump-probe crystallography at synchrotron sources, *J. Synchrotron Rad.* **22** (2015) 280.
- [52] M. Gembicky, S.-i. Adachi, P. Coppens, A kHz heat-load shutter for white-beam experiments at synchrotron sources, *J. Synchrotron Rad.* **14** (2007) 295.
- [53] M. Cammarata, F. Ewald, L. Eybert et al., Chopper system for single pulse experiments with synchrotron radiation, *Rev. Sci. Instrum.* **80** (2009) 015101.
- [54] M. Harmand, R. Coffee, M.R.B.M. Chollet et al., Achieving few-femtosecond time-sorting at hard X-ray free-electron lasers, *Nat. Photon.* **7** (2013) 215.
- [55] R. Kamiński, T. Graber, J.B. Benedict et al., Optimizing the accuracy and precision of the single-pulse Laue technique for synchrotron photo-crystallography, *J. Synchrotron Rad.* **17** (2010) 479.
- [56] A. Makal, E. Trzop, J. Sokolow et al., The development of Laue techniques for single-pulse diffraction of chemical complexes: time-resolved Laue diffraction on a binuclear rhodium metal-organic complex, *Acta Cryst. Sect. A* **67** (2011) 319.
- [57] K.A. Deresz, P. Łaski, R. Kamiński, K.N. Jarzemska, Advances in diffraction studies of light-induced transient species in molecular crystals and selected complementary techniques, *Crystals* **11** (2021) 1345.

- [58] E. Prat, P. Dijkstal, E. Ferrari, S. Reiche, Demonstration of large bandwidth hard X-ray free-electron laser pulses at SwissFEL, *Phys. Rev. Lett.* **124** (2020) 074801.
- [59] J.R. Helliwell, J. Habash, D.W.J. Cruickshank et al., The recording and analysis of synchrotron X-radiation Laue diffraction photographs, *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 483.
- [60] M.G. Rossmann, C.G. v. Beek, Data processing, *Acta Cryst. Sect. D* **55** (1999) 1631.
- [61] M.G. Rossmann, Processing oscillation diffraction data for very large unit cells with an automatic convolution technique and profile fitting, *J. Appl. Cryst.* **12** (1979) 225.
- [62] Z. Ren, K. Moffat, Structure refinement against synchrotron Laue data: strategies for data collection and reduction, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 461.
- [63] V. Šrajer, S. Crosson, M. Schmidt et al., J Extraction of accurate structure factor amplitudes from Laue data: wavelength normalization with wiggler and undulator X-ray sources, *J. Synchrotron Rad.* **7** (2000) 236.
- [64] J.W. Campbell, LAUEGEN, an X-windows-based program for the processing of Laue diffraction data, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 228.
- [65] A. Barty, R.A. Kirian, F.R.N.C. Maia et al., Cheetah: software for high-throughput reduction and analysis of serial femtosecond X-ray diffraction data, *Journal of Applied Crystallography* **47** (2014).
- [66] T.A. White, R.A. Kirian, A.V. Martin et al., CrystFEL: a software suite for snapshot serial crystallography, *Journal of Applied Crystallography* **45** (2012).
- [67] R. Bolotovskiy, M.E. White, A. Darovsky, P. Coppens, The 'seed-skewness' method for integration of peaks on imaging plates, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995) 86.
- [68] J.B. Benedict, A. Makal, J.D. Sokolow et al., Time-resolved Laue diffraction of excited species at atomic resolution: 100 ps single-pulse diffraction of the excited state of the organometallic complex $\text{Rh}_2(\mu\text{-PNP})_2(\text{PNP})_2\bullet\text{BPh}_4$, *Chem. Commun.* **47** (2011) 1704.
- [69] J.A. Kalinowski, A. Makal, P. Coppens, The LaueUtil toolkit for Laue photocrystallography: I. Rapid orientation matrix determination for intermediate size unit-cell Laue data, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 1182.
- [70] J.A. Kalinowski, B. Fournier, A. Makal, P. Coppens, The LaueUtil toolkit for Laue photocrystallography. II. Spot finding and integration, *J. Synchrotron Rad.* **19** (2012) 637.
- [71] D. Szarejko, R. Kamiński, P. Łaski, K. N. Jarzemska, Seed-skewness algorithm for X-ray diffraction signal detection in the time-resolved synchrotron Laue photocrystallography, *J. Synchrotron Rad.* **27** (2020) 405.
- [72] T. Straasø, D. Møter, H. O. Sørensen, J. Als-Nielsen, Objective algorithm to separate signal from noise in a Poisson-distributed pixel data set, *J. Appl. Cryst.* **46** (2013) 663.
- [73] S. Pierre, *Morphological Image Analysis. Principles and Applications* (Springer, 2003).
- [74] D. Waterman, G. Evans, Estimation of errors in diffraction data measured by CCD area detectors, *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 1356.
- [75] Y. Gevorkov, A. Barty, W. Brehm et al., pinkIndexer - a universal indexer for pink-beam X-ray and electron diffraction snapshots, *Acta Cryst. Sect. A* **76** (2020) 121.
- [76] R. Kamiński, D. Szarejko, M.N. Pedersen et al., Instrument-model refinement in normalised reciprocal-vector space for X-ray Laue diffraction, *J. Appl. Cryst.* **53** (2020) 1370.
- [77] P. Coppens, M. Pitak, M. Gembicky et al., The RATIO method for time-resolved Laue crystallography, *J. Synchrotron Rad.* **16** (2009) 226.

- [78] I.I. Vorontsov, P. Coppens, On the refinement of time-resolved diffraction data: comparison of the random-distribution and cluster-formation models and analysis of the light-induced increase in the atomic displacement parameters, *J. Synchrotron Rad.* **12** (2005) 488.
- [79] I. Vorontsov, S. Pillet, R. Kamiński, et al., LASER – a program for response-ratio refinement of time-resolved diffraction data, *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 1129.
- [80] P. Coppens, R. Kamiński, M.S. Schmökel, On R factors for dynamic structure crystallography, *Acta Cryst. Sect. A* **66** (2010) 626.
- [81] B. Fournier, P. Coppens, On the assessment of time-resolved diffraction results, *Acta Cryst. Sect. A* **70** (2014) 291.
- [82] J. Henn, On predicted R factors for dynamic structure crystallography, *Z. Kristallogr.* **233** (2018) 689.
- [83] P.V. Afonine, R.W. Grosse-Kunstleve, N. Echols et al., Towards automated crystallographic structure refinement with phenix.refine, *Acta Cryst. Sect. D* **68** (2012) 352.
- [84] G.N. Murshudov, P. Skubák, A.A. Lebedev et al., REFMAC5 for the refinement of macromolecular crystal structures, *Acta Cryst. Sect. D* **67** (2011) 355.
- [85] K.F. Bowes, J.M. Cole, S.L.G. Husheer et al., Photocrystallographic structure determination of a new geometric isomer of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\eta^1\text{-OSO})][\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3]_2$, *Chem. Commun.* (2006) 2448.
- [86] M.R. Warren, S.K. Brayshaw, A.L. Johnson et al., Reversible 100% linkage isomerization in a single-crystal to single-crystal transformation: photocrystallographic identification of the metastable $[\text{Ni}(\text{dppe})(\eta^1\text{-ONO})\text{Cl}]$ isomer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 5711.
- [87] S.E. Kutniewska, R. Kamiński, W. Buchowicz, K.N. Jarzemska, Photo- and thermoswitchable half-sandwich nickel(II) complex: $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{IMes})(\eta^1\text{-NO}_2)]$, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 16712.
- [88] L.E. Hatcher, P.R. Raithby, The impact of hydrogen bonding on 100% photo-switching in solid-state nitro-nitrito linkage isomers, *CrystEngComm* **19** (2017).
- [89] L.E. Hatcher, Raising the (metastable) bar: 100% photoswitching in $[\text{Pd}(\text{Bu}_4\text{dien})(\eta^1\text{-NO}_2)]^+$ approaches ambient temperature, *CrystEngComm* **18** (2016).
- [90] J. Hajdu, K. Raviacharya, D.I. Stuart et al., Time-resolved structural studies on catalysis in the crystal with glycogen phosphorylase b, *Biochem. Soc. Trans.* **14** (1986) 538.
- [91] J. Hajdu, P.A. Machin, J.W. Campbell et al., Millisecond X-ray diffraction and the first electron density map from Laue photographs of a protein crystal, *Nature* **329** (1987).
- [92] T.-Y. Teng, V. Šrajer, K. Moffat, Initial trajectory of carbon monoxide after photodissociation from myoglobin at cryogenic temperatures, *Biochemistry* **36** (1997) 12087.
- [93] S. Anderson, V. Srajer, R. Pahl et al., Chromophore conformation and the evolution of tertiary structural changes in photoactive yellow protein, *Structure* **12** (2004) 1039.
- [94] M. Schmidt, S. Rajagopal, Z. Ren, K. Moffat, Application of singular value decomposition to the analysis of time-resolved macromolecular X-ray data, *Biophys. J.* **84** (2003) 2112.
- [95] M. Schmidt, A short history of structure based research on the photocycle of photoactive yellow protein, *Struct. Dyn.* **4** (2017) 032201.
- [96] B.A. Yorke, G.S. Beddard, R.L. Owen, A.R. Pearson, Time-resolved crystallography using the Hadamard transform, *Nat. Methods* **11** (2014) 1131.

- [97] M. Harwit, N.J.A. Sloane, *Hadamard Transform Optics* (Academic Press, 1979).
- [98] M. Warren, D. Allan, P. Raithby et al., Time-resolved crystallographic developments utilising detector gating techniques, *Acta Cryst. Sect. A* **70** (2014) C166.
- [99] E. Nango, A.R.M. Kubo, T. Nakane et al., A three-dimensional movie of structural changes in bacteriorhodopsin, *Science* **354** (2016) 1552.
- [100] C.D. Kim, S. Pillet, G. Wu et al., Excited-state structure by time-resolved X-ray diffraction, *Acta Cryst. Sect. A* **58** (2002) 133.
- [101] Y. Ozawa, M. Terashima, M. Mitsumi et al., Photoexcited crystallography of diplatinum complex by multiple-exposure IP method, *Chem. Lett.* **32** (2003) 62.
- [102] S.F. Rice, H.B. Gray, Electronic absorption and emission spectra of binuclear platinum(II) complexes. Characterization of the lowest singlet and triplet excited states of $\text{Pt}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)_4^{4-}$, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4571.
- [103] R.M. van der Veen, C.J. Milne, A. El Nahhas et al., Structural determination of a photochemically active diplatinum molecule by time-resolved EXAFS spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 2711.
- [104] M. Christensen, K. Haldrup, K. Bechgaard et al., Time-resolved X-ray scattering of an electronically excited state in solution. Structure of the $^3\text{A}_{2u}$ state of tetrakis- μ -pyrophosphitodiplatinate(II), *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 502.
- [105] M. Lorenc, J. Hébert, N. Moisan et al., Successive dynamical steps of photoinduced switching of a molecular Fe(III) spin-crossover material by time-resolved X-ray diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 028301.
- [106] E. Collet, N. Moisan, C. Baldé et al., Ultrafast spin-state photoswitching in a crystal and slower consecutive processes investigated by femtosecond optical spectroscopy and picosecond X-ray diffraction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 6192.
- [107] M. Hoshino, S. Nozawa, T. Sato et al., Time-resolved X-ray crystal structure analysis for elucidating the hidden 'over-neutralized' phase of TTF-CA, *RSC Adv.* **3** (2013) 16313.
- [108] J. Hallmann, W. Morgenroth, C. Paulmann et al., Time-resolved X-ray diffraction of the photochromic α -styrylpyrylium trifluoromethanesulfonate crystal films reveals ultrafast structural switching, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 15018.
- [109] H. Jean-Ruel, R.R. Cooney, M. Gao et al., Femtosecond dynamics of the ring closing process of diarylethene: a case study of electrocyclic reactions in photochromic single crystals, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 13158.
- [110] L.E. Hatcher, J.M. Skelton, M.R. Warren et al., Monitoring photo-induced population dynamics in metastable linkage isomer crystals: a crystallographic kinetic study of $[\text{Pd}(\text{Bu}_4\text{dien})\text{NO}_2]\text{BPh}_4$, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** (2018) 5874.
- [111] M. Fanfoni, M. Tomellini, The Johnson-Mehl-Avrami-Kohnogorov model: a brief review, *Nouv. Cim. D* **20** (1998) 1171.
- [112] A. Makal, J. Benedict, E. Trzop et al., Restricted photochemistry in the molecular solid state: structural changes on photoexcitation of Cu(I) phenanthroline metal-to-ligand charge transfer (MLCT) complexes by time-resolved diffraction, *J. Phys. Chem. A* **116** (2012) 3359.
- [113] R. Kamiński, M.S. Schmökel, P. Coppens, Constrained excited-state structure in molecular crystals by means of the QM/MM approach: toward the prediction of photo-crystallographic results, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 2349.

- [114] P. Coppens, J. Sokolow, E. Trzop et al., On the biexponential decay of the photoluminescence of the two crystallographically-independent molecules in crystals of $[\text{Cu}(\text{I})(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]$, *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 579.
- [115] K.N. Jarzemska, R. Kamiński, B. Fournier et al., Shedding light on the photochemistry of coinage-metal phosphorescent materials: a time-resolved Laue diffraction study of an $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ tetranuclear complex, *Inorg. Chem.* **53** (2014) 10594.
- [116] I.O. Koshevoy, J.R. Shakirova, A.S. Melnikov et al., Coinage metal complexes of 2-diphenylphosphino-3-methylindole, *Dalton Trans.* **40** (2011) 7927.
- [117] K.N. Jarzemska, M. Hapka, R. Kamiński et al., On the nature of luminescence thermochromism of multinuclear copper(I) benzoate complexes in the crystalline state, *Crystals* **9** (2019) 36.
- [118] P. Coppens, D. Cox, E. Vlieg, I.K. Robinson, *Synchrotron Radiation Crystallography*, Academic Press, London, San Diego 1992.
- [119] J.A.K. Howard, H.A. Sparkes, P.R. Raithby, A.V. Churakov, *The Future of Dynamic Structural Science*, Springer, Dordrecht 2014).
- [120] U. Bergmann, V.K. Yachandra, J. Yano, *X-Ray Free Electron Lasers: Applications in Materials, Chemistry and Biology*, The Royal Society of Chemistry, London 2017).

Rozdział 13

Zastosowanie promieniowania synchrotronowego w krystalografii białek

ZBIGNIEW DAUTER

Synchrotron Radiation Research Section, Macromolecular Crystallography
Laboratory, NCI, Argonne National Laboratory, Argonne, USA

MARIUSZ JASKÓLSKI

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
i Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań

Słowa kluczowe: promieniowanie synchrotronowe, krystalografia białek, krystalografia makromolekuł, biologia strukturalna

Streszczenie: Promieniowanie rentgenowskie ze źródeł synchrotronowych stało się dostępne dla badań biostrukturalnych na początku lat 70. XX wieku. Jego wprowadzenie zrewolucjonizowało metodykę stosowaną w krystalografii białek i kwasów nukleinowych. W niniejszym rozdziale zaprezentowano najważniejsze fakty związane z początkami wykorzystania promieniowania synchrotronowego w krystalografii makromolekuł, kluczowe aspekty rewolucji naukowej, jaka się dzięki temu dokonała, oraz perspektywy dalszego rozwoju biologii strukturalnej opartej na promieniowaniu synchrotronowym jako podstawowym narzędziu badawczym. Omówione są również zagadnienia związane z krystalograficznymi pomiarami dyfrakcyjnymi prowadzonymi dla kryształów makromolekuł przy użyciu promieniowania synchrotronowego oraz, skrótowo, podstawy teoretyczne krystalografii białek. Podano też wybrane informacje o największych osiągnięciach współczesnej biologii strukturalnej, związane z genomiką strukturalną oraz badaniem kompleksów makromolekularnych o megadaltonowej wielkości.

13.1. Wstęp

Narodziny krystalografii rentgenowskiej przypadają na rok 1912 i mają związek z doświadczeniem wykonanym przez Waltera Friedricha i Paula Knippinga według wskazówek Maxa Lauego [1]. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na kryształach zapoczątkowała serię rewolucji w naukach przyrodniczych. Po okresie pionierskich badań niewielkich struktur nieorganicznych i organicznych, ważny postęp nastąpił pod koniec lat 50. XX wieku, kiedy to dzięki charyzmatycznemu uporowi takich badaczy, jak Max Perutz, udało się rozszyfrować pierwsze struktury białkowe, otwierając drogę do zrozumienia funkcjonowania cząsteczek życia na poziomie atomowym. Oczywiście jest, że sukces krystalografii białek byłby niemożliwy bez odpowiednich źródeł promieniowania rentgenowskiego. Początkowo używano klasycznych lamp rentgenowskich, co wiązało się z wielotygodniowym nieraz naświetlaniem kryształów białek. Przełom przyniósł początek lat 70. XX wieku, kiedy zwrócono uwagę na możliwość zastosowania znacznie silniejszych źródeł synchrotronowych promieniowania rentgenowskiego, które dodatkowo pozwalały na łatwą zmianę długości fali promieniowania. Nowoczesne źródła synchrotronowe nie tylko dawały sposobność wyrafinowanych metod rozwiązywania nowych struktur, ale też skróciły czas rutynowych pomiarów do sekund, a w szczególnych sytuacjach nawet do nanosekund, umożliwiając, co brzmi na pozór niewiarygodnie, śledzenie bardzo szybkich procesów chemicznych zachodzących w kryształach białek. Stało się także możliwe badanie struktury atomowej gigantycznych kompleksów makromolekularnych oraz wyznaczenie struktury cząsteczek życia z bezprecedensową rozdzielczością i dokładnością. Obecnie promieniowanie synchrotronowe jest niemalże rutynowym narzędziem w krystalografii makrocząsteczek.

W niniejszym rozdziale przy omawianiu roli promieniowania synchrotronowego w krystalografii białek podano także podstawowe informacje z rentgenografii i biologii strukturalnej. Więcej wiadomości na ten temat znajdzie czytelnik zarówno w przystępnych książkach [2, 3], jak i w bardziej wyczerpujących opracowaniach przedmiotu [4–7].

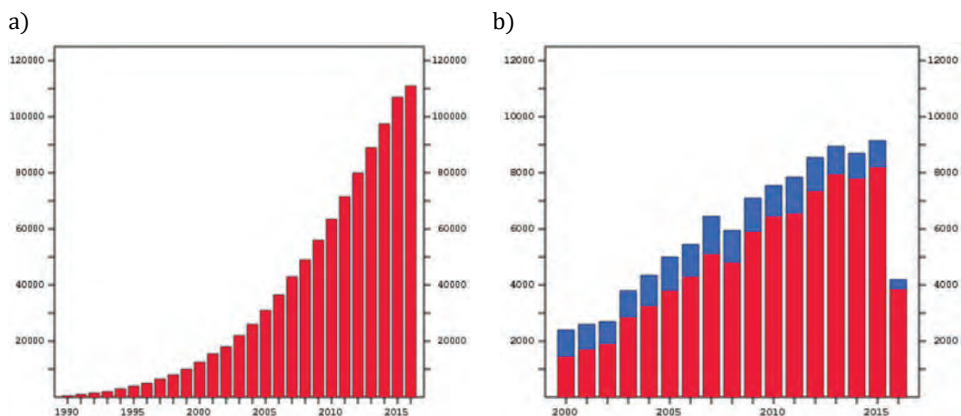
13.2. Rys historyczny

Krystalografia białek rozumiana jako nauka strukturalna pojawiła się w literaturze w roku 1958 wraz z opublikowaniem przez Johna Kendrew pierwszej w historii trójwymiarowej struktury białka, wyznaczonej dla mioglobiny wieloryba [8]. Choć był to początkowo model o bardzo niskiej rozdzielczości 6 Å, został on wkrótce ulepszony do rozdzielczości 2 Å [9]. Mniej więcej w tym sa-

mym czasie strukturę hemoglobiny opublikował Max Perutz [10], niekwestionowany pionier krystalografii białek. Warto pamiętać, że niemal wtedy, gdy w 1937 r. Perutz rozpoczynał swoje pionierskie badania struktury hemoglobiny, Tadeusz Baranowski na wschodnich rubieżach Polski, we Lwowie, z powodzeniem otrzymywał kryształy enzymów szlaku glikolitycznego [11] i wraz z krystalografem Ludwikiem Chrobakiem planował wspólne badania rentgenowskie [12], niezrealizowane z powodu wybuchu wojny. Pierwsze badania rentgenowskie monokryształów białek przeprowadzone w laboratorium Desmond Bernala z użyciem krystalicznej pepsyny [13] „ukazały bardzo duże komórki elementarne i bogactwo refleksów, obserwowanych również przy wysokich kątach rozproszenia odpowiadających rozdzielczości 2 Å, co z kolei dowodzi, że cząsteczki białka mają nie tylko z grubsza taki sam kształt i rozmiary, ale że posiadają one identyczną strukturę z dokładnością do wymiarów atomowych” [14]. Jednocześnie zorientowano się, że wrażliwe na wysychanie kryształy białek muszą zawierać w swoim wnętrzu ogromną ilość wody. Mimo obiecującego początku pierwsze dekady krystalografii białek były jednak bardzo trudne, a postęp niezwykle wolny, o czym świadczy okres 23 lat, jakich potrzebował Perutz na rozwiązanie struktury hemoglobiny. Z następnymi strukturami sytuacja była nieco lepsza, lecz mimo to w roku 1971, kiedy utworzono Bank Struktur Białkowych (*Protein Data Bank*, PDB) znalazło się w nim zaledwie siedem struktur [15]. Trzeba nadmienić, że w początkowym okresie biologii strukturalnej oprócz krystalografii ważną rolę odegrała również dyfrakcja rentgenowska na włóknach biopolimerów. Ikoniczne odkrycie biologii strukturalnej XX wieku – struktury podwójnej helisy DNA [16], bazowało między innymi na zdjęciach rentgenowskich włókien DNA rejestrowanych przez Rosalind Franklin i innych [17, 18]. Należy zauważyć, że popularny termin „krystalografia białek” obejmuje (w domyśle) również kwasy nukleinowe, w związku z czym poprawniej jest używać nazwy „krystalografia makromolekuł”.

Trudne początki krystalografii białek miały niewątpliwie swoją przyczynę w jaskrawej dysproporcji pomiędzy niebotycznymi celami i mniej niż skromnymi możliwościami ich realizacji. Wśród głównych niedomagań eksperymentalnych najważniejszy był chyba brak wystarczająco silnych źródeł promieniowania rentgenowskiego, wydłużający astronomicznie czas potrzebny do wykonania pomiarów dyfrakcyjnych, a najczęściej po prostu takie pomiary uniemożliwiający. Z początku postęp był stopniowy i wiązał się z udoskonaleniem lamp rentgenowskich, a potem z wprowadzeniem generatorów z rotującą anodą. W latach 70. XX wieku nastąpił jednak zaskakujący skok jakościowy, który całkowicie zmienił oblicze krystalografii białek. Opóźnione w czasie, bo widoczne od lat 80. XX stulecia konsekwencje tej zmiany odzwierciedla na przykład wykres ilustrujący tempo przyrostu zawartości PDB (rys. 13.1) [19]. Ten skok kwan-

towy wiązał się w pierwszym rzędzie z zastosowaniem synchrotronów jako źródeł promieniowania rentgenowskiego. W tym samym czasie nałożyły się też inne czynniki, które pomogły kryształografii białek nabrać tempa, takie jak postęp technologiczny w dziedzinie programowalnych maszyn cyfrowych oraz rozwój inżynierii genetycznej i biotechnologii. Zdecydowanie jednak dostęp do nowych źródeł promieniowania rentgenowskiego należy uznać za czynnik najważniejszy.



Rys. 13.1. Przyrost liczby struktur zdeponowanych w Banku Danych Białkowych PDB: a) zawartość PDB w poszczególnych latach, począwszy od roku 1990; b) rocznie deponowane struktury kryształograficzne w latach 2000–2016, z rozbiem na wyniki uzyskane przy pomocy promieniowania synchrotronowego (czerwony) i źródeł konwencjonalnych (niebieski)

Promieniowanie rentgenowskie ze źródeł synchrotronowych po raz pierwszy zastosowane zostało do dyfrakcyjnych badań biostrukturalnych w pierwszej połowie lat 70. XX stulecia [20] przez Kena Holmesa i Gerda Rosenbauma w ośrodku synchrotronowym DESY w Hamburgu w Niemczech [21] oraz przez grupę Keitha Hodgsona na Uniwersytecie Stanforda w USA [22]. Początkowo warunki do przeprowadzania eksperymentów były bardzo trudne, m.in. dlatego, że dla fizyków cząstek elementarnych, będących wówczas gospodarzami urządzeń synchrotronowych, użytkownicy promieniowania synchrotronowego stanowili uciążliwych sąsiadów, „pasożytujących” na energii pierścienia synchrotronowego. Z czasem sytuacja zmieniła się radykalnie i dziś istnieją ogromne ośrodki synchrotronowe stworzone wyłącznie jako źródła promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywanego głównie do badań dyfrakcyjnych, w tym do badania struktury kryształów makromolekularnych [23]. W 26 największych instalacjach synchrotronowych na świecie działa obecnie ponad 110 linii pomiarowych służących kryształografii białek (tabela 13.1).

Tabela 13.1. Linie synchrotronowe dla krystalografii makromolekuł działające w 2016 r., wg <http://biosync.sbk.org/>

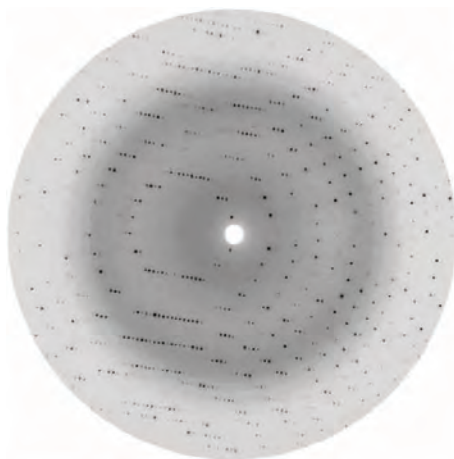
Synchrotron	Miejscowość	Liczba linii
ALBA	Barcelona, Hiszpania	1
BESSY	Berlin, Niemcy	3
DIAMOND	Didcot, Wielka Brytania	6
ELETTRA	Triest, Włochy	1
PETRA III	Hamburg, Germany	3
ESRF	Grenoble, Francja	14
SNC	Moskwa, Rosja	1
MAX-IV	Lund, Szwecja	1
SLS	Villigen, Szwajcaria	3
SOLEIL	Saint Aubin, Francja	3
ALS	Berkeley, USA	8
APS	Argonne, USA	16
CAMD	Baton Rouge, USA	1
CHESS	Ithaca, USA	5
NLS II	Brookhaven, USA	2
SSRL	Stanford, USA	7
LNLS	Campinas, Brazylia	2
AS	Melbourne, Australia	2
BSRF	Pekin, Chiny	2
SSRF	Szanghaj, Chiny	1
NSRRC	Hsinchu, Tajwan	5
PLS	Pohang, Korea Płd.	5
SPRING8	Hyogo, Japonia	11
Photon Factory	Tsukuba, Japonia	7
CLS	Saskatoon, Kanada	2
RRCAT	Indore, Indie	1
Razem		113^a

^a Zasłużone synchrotrony LURE (3 linie makromolekularne) w Orsay, Francja, SRS (5 linii) w Daresbury, Wlk. Brytania, DORIS (7 linii) w ośrodku DESY w Hamburgu, Niemcy, NLS (12 linii) w Brookhaven, USA, i MAX II (4 linie) w Lund, Szwecja, zostały zamknięte w 2003, 2007, 2012, 2014 i w 2015 r.

13.3. Główne problemy na drodze do struktury kryształu

Źródłem informacji w krystalografii strukturalnej jest niemal wyłącznie efekt rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez elektrony atomów i molekuł, z których zbudowane są kryształy. Istnieją co prawda także inne metody badawcze związane z rozpraszaniem np. elektronów czy neutronów, lecz wnoszą one niewiele do naszej wiedzy o strukturze makromolekuł. Kryształ zbu-

dowany jest z powtarzających się regularnie w trzech kierunkach przestrzeni komórek elementarnych, z których każda wypełniona jest w identyczny sposób zawartością materialną, tj. molekułami chemicznymi. Z tego powodu dobrze uformowany monokryształ może zachowywać się jak trójwymiarowa siatka dyfrakcyjna. Uginające się na niej promieniowanie rentgenowskie zostaje silnie wzmocnione tylko w wybranych kierunkach (definiowanych przez kąt θ), w pozostałych zaś ulega całkowitemu wygaszeniu (rys. 13.2). Za przestrzenny przebieg tego zjawiska odpowiada tylko geometria (tj. wymiary i kształt) komórki elementarnej oraz długość fali λ promieniowania rentgenowskiego, która powinna być porównywalna z odstępami międzyatomowymi, czyli z długościami



Rys. 13.2. Obraz dyfrakcyjny zarejestrowany przez dr. S. Krzywdę dla kryształu cytochromu c6 na linii EMBL X11 (obecnie już nieczynnego) synchrotronu DORIS w ośrodku synchrotronowym DESY w Hamburgu, odpowiadający 1° rotacji kryształu podczas naświetlania. Rozdzielczość refleksów rośnie w miarę oddalania się od środka zdjęcia (przez który przeszła wiązka pierwotna) i osiąga $d_{\min} = 2,4 \text{ \AA}$ na krawędzi detektora

wiązań w budujących kryształ cząsteczkach chemicznych. Jednakże efektywność interferencji promieni ugiętych w różnych kierunkach, a w konsekwencji intensywność każdej wiązki ugiętej (tradycyjnie zwanej refleksiem), zależy będzie od tego, jak rozłożone są atomy wewnątrz komórki elementarnej. Innymi słowy, struktura kryształu zakodowana jest w ugiętych promieniach dyfrakcyjnych, gdyż kształt i symetria komórki elementarnej determinują kierunki ugięcia, a położenia atomów w komórce decydują o intensywności ugiętych promieni. Im większa komórka elementarna (o objętości V), tym więcej powstanie wiązek ugiętych – refleksów. Ważne jest zrozumienie, że pozycja każdego atomu w komórce elementarnej wpływa na intensywności wszystkich

refleksów oraz że intensywność konkretnego pojedynczego refleksu zależy od wszystkich atomów w komórce elementarnej. Nie jest zatem możliwe wyznaczenie tylko wybranego fragmentu struktury kryształu z pominięciem reszty, jak to ma miejsce np. w metodach takich, jak spektroskopia NMR czy EXAFS.

Dla ilustracji głównych problemów napotykanym przy wyznaczaniu struktur krystalicznych metodą rentgenografii wystarczy przeanalizować dwa podstawowe wzory stanowiące parę transformat Fouriera, prostą i odwrotną. Podają one zależność pomiędzy strukturą kryształu, reprezentowaną przez trójwymiarową, periodyczną funkcję opisującą gęstość elektronową $\rho(x, y, z)$ w przestrzeni prostej (x, y, z) , a efektem dyfrakcyjnym promieniowania rentgenowskiego, reprezentowanym w przestrzeni odwrotnej (h, k, l) przez intensywności I_{hkl} (a ściślej mówiąc, przez odpowiadające im czynniki struktury F_{hkl}) promieni ugiętych na kryształach działającym jak trójwymiarowa siatka dyfrakcyjna:

$$\rho(x, y, z) = (1/V) \sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl}) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) \quad (13.1)$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j T_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (13.2)$$

Czynnik struktury $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\alpha_{hkl})$ reprezentuje rozpraszanie promieniowania w kierunku wyznaczonym przez trzy wskaźniki Millera h, k, l , co geometrycznie równoważne jest z odbiciem od płaszczyzn sieciowych zdefiniowanych przez te wskaźniki. Czynniki struktury jest wielkością zespoloną, ma więc amplitudę $|F_{hkl}|$ oraz fazę α_{hkl} . Atomowy czynnik rozpraszania f_j reprezentuje wkład atomu j do całkowitego efektu dyfrakcji, zaś czynnik Debye'a-Wallera $T_j = \exp[-B_j (\sin \theta/\lambda)^2]$ związany jest z parametrem przemieszczenia atomowego (ang. *atomic displacement parameter*; ADP) B_j (zwanym dawniej czynnikiem temperaturowym), który jest proporcjonalny do średniego kwadratu wychylenia drgającego atomu z położenia równowagi.

Najważniejszym dylematem w krystalografii strukturalnej, opartej na zjawisku dyfrakcji, jest problem fazowy. Wynika on z tego, że mierzone eksperymentalnie intensywności refleksów (tj. promieni ugiętych na kryształach) są proporcjonalne do kwadratu amplitudy czynnika struktury i nie zależą od jego fazy, $I_{hkl} \propto F_{hkl} F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2$. Gdyby fazy wszystkich refleksów dostępne były eksperymentalnie, można by od razu wyliczyć mapę gęstości elektronowej, czyli bez dalszego wysiłku poznać dokładną strukturę badanego kryształu.

Kolejny problem wynika z faktu, że atomowy czynnik rozpraszania f_j maleje ze wzrostem kąta rozpraszania θ . Spowodowane jest to przestrzennym rozmyciem elektronów zajmujących kolejne orbitale w atomie. Gdyby obiekt rozpraszający był bardzo mały w porównaniu z długością fali λ (jak to się dzieje, gdy promieniowanie neutronowe ugina się na jądrach atomów), czynnik atomowy nie zależałby od kąta rozproszenia. Osłabienie intensywności refleksów wyso-

kokątowych (a więc wysokorozdzielczych) jest spotęgowane przez efekt drgań atomów (T_j), gdyż oscylacje atomów dodatkowo rozmywają elektrony, obniżając jakość krystalicznej siatki dyfrakcyjnej. Efekt ten nie jest groźny dla dobrze upakowanych kryształów soli lub małych cząsteczek organicznych, lecz ma duże znaczenie dla kryształów względnie elastycznych białek, zawierających w dodatku zawsze znaczne obszary nieuporządkowanego roztworu wodnego. Niewielka intensywność refleksów wysokokątowych poważnie ogranicza ilość (oraz dokładność) wiarygodnie rejestrowanych refleksów, obniżając efektywną rozdzielczość zbioru danych dyfrakcyjnych w krystalografii makrocząsteczek. Jeszcze jeden efekt powoduje, że intensywności refleksów w krystalografii białek są słabe. Jeśli promieniowanie o tej samej intensywności ugina się na kryształach małej struktury (o niewielkiej objętości komórki elementarnej V) oraz na kryształach białka, który ma komórkę elementarną o liniowym wymiarze ponad dziesięciokrotnie większym, to białkowy kryształ wygeneruje ponad tysiąc razy więcej refleksów. Co za tym idzie, podobna ilość rozpraszanego promieniowania rozłoży się na dużo więcej, lecz dużo słabszych refleksów.

Wielka liczba refleksów generowanych przez kryształy dużych makrocząsteczek o odpowiednio dużych parametrach komórki elementarnej może powodować dodatkowe problemy w praktyce pomiarów dyfrakcyjnych, np. nakładanie się refleksów w przestrzeni odwrotnej, gdy ich kąty ugięcia θ są bardzo zbliżone. Jeśli promieniowanie padające na taki kryształ nie jest wystarczająco dobrze skolimowane i zogniskowane, refleksy rejestrowane na detektorze będą się nakładać, przez co prawidłowe oszacowanie ich intensywności może być niemożliwe.

W kontekście wszystkich wymienionych powyżej problemów, kluczową rolę odgrywa możliwość zastosowania promieniowania synchrotronowego. W ostatnich latach postęp w krystalografii białek jest ściśle związany z dostępem do coraz lepszych, intensywniejszych i stabilniejszych źródeł promieniowania rentgenowskiego na coraz bardziej zautomatyzowanych stacjach synchrotronowych.

13.4. Etapy rozwiązywania struktury kryształu w aspekcie pomiarów synchrotronowych

13.4.1. Otrzymywanie i własności kryształów białek

Oczywiste jest, że dla rozpoczęcia badania struktury białka metodą krystalografii strukturalnej konieczne jest dysponowanie kryształem o zadowalających własnościach dyfrakcyjnych. W tym celu białko musi być uzyskane z materiału naturalnego lub, dziś najczęściej, na drodze inżynierii genetycznej i bardzo dobrze oczyszczone. W następnym kroku należy znaleźć odpowiednie warunki krysta-

lizacyjne, przy czym konieczne jest zoptymalizowanie bardzo wielu możliwych parametrów, takich jak: stężenie białka, rodzaj i stężenie odczynnika strącającego, rodzaj i pH buforu, siła jonowa, temperatura itd. [24]. O ile dawniej związane z tym czasochłonne i mozolne czynności wykonywane były ręcznie, o tyle obecnie często używa się odpowiednio zaprogramowanych robotów, automatycznie przygotowujących dużą liczbę rozmaitych próbek. Próbkę te, zwykle w postaci maleńkich kropli (1 μl i mniej), pozostawiane są w celu ustalenia równowagi wobec znajdującego się w tym samym naczynku, lecz fizycznie oddzielnego roztworu strącającego. Można się spodziewać, że spośród wielu tak przygotowanych, różnych warunków krystalizacyjnych, niektóre doprowadzą do powstania odpowiednich kryształów. Wymienione czynności przeprowadzane są oczywiście w laboratorium (bio)chemicznym i w zasadzie stanowią etap przygotowania do właściwych badań krystalograficznych.

W odróżnieniu od kryształów wszelkich innych substancji, kryształy białek zawierają w swojej objętości ogromne ilości roztworu macierzystego (głównie wody). Zawartość wody wynosi zwykle ok. 50%, choć w skrajnych przypadkach może osiągnąć nawet 90% [25]. Obecność roztworu w kryształach białka ma z jednej strony dobroczynne skutki, zapewniając makromolekułom natywne środowisko wodne oraz umożliwiając dyfuzję pożądanych składników małocząsteczkowych, np. jonów metali czy substratów. Z drugiej jednak strony kanały wodne nie sprzyjają utrzymaniu idealnego uporządkowania w kryształach oraz, co gorsza, umożliwiają swobodną migrację wolnych rodników, które są zabójcze dla materii białkowej.

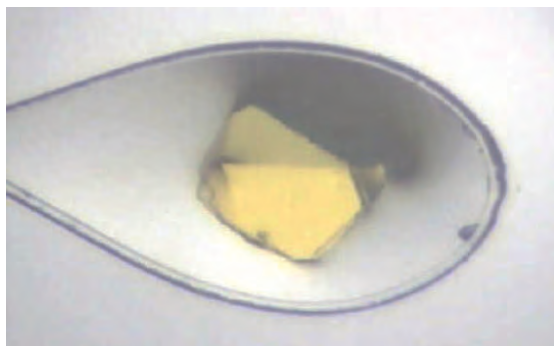
13.4.2. Techniki kriogeniczne w krystalografii białek

Do początku lat 90. XX wieku pomiary dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzano na kryształach białek umieszczonych w cienkościennych kapilarach szklanych zamkniętych, dla zapewnienia odpowiedniego stopnia wilgotności, z odrobiną roztworu macierzystego. Utrzymywane były one w temperaturze pokojowej lub co najwyżej schładzane o kilkanaście stopni przez nadmuch zimnego powietrza. Jednakże nawet przy użyciu względnie słabych laboratoryjnych źródeł promieniowania, kryształy ulegały szybkiej degradacji na skutek absorpcji kwantów promieniowania rentgenowskiego powodujących natychmiastowe rozrywanie wiązań chemicznych (uszkodzenia pierwotne) oraz podobne, lecz nieco opóźnione konsekwencje reakcji łańcuchowych z udziałem wolnych rodników, generowanych przez promieniowanie jonizujące i dyfundujących swobodnie wewnątrz kryształu (uszkodzenia wtórne).

Degradacja kryształów białek stała się szczególnie poważnym problemem wraz z wprowadzeniem do rutynowych pomiarów dyfrakcyjnych promienio-

wania synchrotronowego. Wskutek ogromnej intensywności promieniowania synchrotronowego często nie udawało się uzyskać pełnego zbioru danych dyfrakcyjnych z jednego kryształu, zaś łączenie danych z wielu próbek zazwyczaj wiązało się z pogorszeniem ich jakości. Na szczególnie szybką degradację i utratę zdolności dyfrakcyjnych narażone były delikatne kryształy dużych białek i najbardziej interesujących wieloskładnikowych kompleksów, takich jak rybosomy czy wirusy. Nierzadko jeden kryształ wytrzymywał zaledwie jedną bardzo krótką ekspozycję.

W kryształografii małych cząsteczek od dawna stosowano chłodzenie kryształów w czasie pomiaru strumieniem par azotu o temperaturze zbliżonej do jego temperatury wrzenia (77 K). Celem było nie tyle zabezpieczenie przed uszkodzeniami radiacyjnymi, ile obniżenie amplitudy drgań termicznych atomów i wzmocnienie dyfrakcji wysokokątowej. Pionierami zastosowania analogicznych warunków kriogenicznych dla kryształów białek byli Hakon Hope i Ada Yonath [26, 27], pracujący z kryształami rybosomów w latach 80. XX wieku. Kryształów białek nie umieszcza się w tej metodzie w kapilarach, lecz poddaje błyskawicznej witrifikacji poprzez przeniesienie ich w strumień zimnego azotu w mikroskopijnej pętelce z włókienka nylonowego (rys. 13.3), która służy jednocześnie do wyłowienia kryształu z kropli krystalizacyjnej [28].



Rys. 13.3. Kryształ żółto fluoryzującej proteiny (ang. *Yellow Fluorescent Protein*, YFP) zawieszony w zeszkłonej błonce roztworu krioprotektanta w pętelce z włókna nylonowego, widziany przez kamerę mikroskopu na synchrotronowej linii pomiarowej. Kryształ ma wielkość około 80 μm , szerokość pętelki ok. 100 μm

Roztwór, który jest schładzany wraz z kryształem białka, nie powinien utworzyć krystalicznego lodu, który zniszczyłby strukturę delikatnego kryształu białkowego oraz przez dodatkową dyfrakcję zakłócał obraz dyfrakcyjny białka. Dla zapewnienia amorficznej witrifikacji roztworu dodaje się doń odpowiednich krioprotektantów. Najpopularniejszymi są glicerol i glikol, ale stosuje

się także cukry, alkohole, sole kwasów organicznych i inne. Można również zabezpieczyć kryształ otoczką nieprzepuszczającą wilgoci poprzez chwilowe zanurzenie go w oleju.

13.4.3. Pomiar danych dyfrakcyjnych

W pierwszych dekadach krystalografii makromolekuł pomiar danych dyfrakcyjnych nawet dla kryształu niewielkiego białka trwał zwykle wiele dni. Wiązało to się z koniecznością długotrwałych naświetlań względnie słabym promieniowaniem z lamp rentgenowskich lub generatorów z rotującą anodą oraz z rejestracją obrazów dyfrakcyjnych na błonach fotograficznych, przy użyciu początkowo kamery precesyjnej, a później kamery oscylacyjnej (metodę niewielkich oscylacji kryształu stosuje się do dzisiaj). Bardzo czasochłonna była również digitalizacja setek naświetlonych filmów w skanerach optycznych, niezbędna dla późniejszej obróbki komputerowej. Używane już wtedy automatyczne dyfraktometry czterokołowe nie były praktycznie stosowane w krystalografii białek ze względu na to, że mierzyły refleksy sekwencyjnie, jeden po drugim, bardzo znacznie wydłużając czas naświetlania kryształu, a więc narażając go na nieuchronną degradację. Film zaś, jako detektor dwuwymiarowy, rejestruje wiele refleksów jednocześnie.

W pierwszych latach stosowania promieniowania synchrotronowego obrazy dyfrakcyjne rejestrowane były wciąż metodą fotograficzną, co wiązało się z koniecznością szybkiego ładowania kaset pakietami filmów, które po naświetleniu należało poddać obróbce fotograficznej. Sytuacja ta bez wątpienia przyspieszyła prace nad automatycznymi detektorami dwuwymiarowymi. W latach 80. ubiegłego wieku konstruowano detektory oparte na komorach jonizacyjnych z gazem obojętnym (ang. *Multi-Wire Proportional Chambers*, MWPC) oraz na technologii lampy ikonoskopowej, ale dopiero skanery wykorzystujące płyty obrazowe (ang. *Imaging Plate*, IP) jako odwracalne przetworniki fotochemiczne, zastosowane na szeroką skalę w latach 90. XX wieku, zrewolucjonizowały tok eksperymentu dyfrakcyjnego na liniach synchrotronowych. Skanery tych detektorów nie tylko zapisują obrazy dyfrakcyjne bezpośrednio na dysku komputera w postaci gotowej do dalszej obróbki, ale także zapewniają znacznie wyższą dokładność rejestrowanych intensywności refleksów w porównaniu z błoną fotograficzną. Jednakże po skonstruowaniu linii synchrotronowych trzeciej generacji, wytwarzających w wielobiegunowych magnesach zwanych wiglerami i undulatorami promieniowanie rentgenowskie o ogromnej intensywności (ponad 10^{12} fotonów/sek) i zogniskowane na bardzo niewielkim przekroju (mniej niż $1 \mu\text{m}^2$), czasy pojedynczych naświetleń kryształów skróciły się do ułamków sekundy. Detektory IP, w których odczyt obrazu trwa co naj-

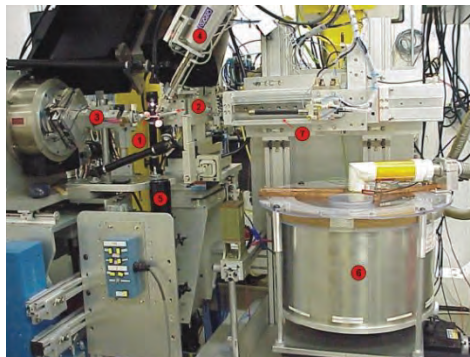
mniej kilkanaście sekund, okazały się zbyt powolne dla nowoczesnych linii synchrotronowych. Zostały one wyparte na XXI tego wieku przez szybsze detektory oparte na technologii CCD (ang. *Charge-Coupled Device*), tej samej, którą wykorzystują cyfrowe aparaty fotograficzne. Ostatnio wprowadzano do użytku super szybkie detektory pikselowe (ang. *Pixel Array Detector*, PAD), z milisekundowym czasem odczytu, co powoduje, że naświetlanie kryształu może być ciągłe, bez nieustannego otwierania i zamykania okna promieniowania, a poszczególne obrazy dyfrakcyjne odpowiadające wąskim zakresom obrotu kryształu rozdzielane są przez elektronikę detektora.

Każdy pomiar dyfrakcyjny wymaga źródła promieniowania, układu monochromatorów, systemu kolimującego i ogniskującego wiązkę, urządzenia odcinającego promieniowanie (shuttera), goniostatu obracającego kryształ z możliwością jego centrowania oraz detektora obrazów dyfrakcyjnych. Dodatkowo na każdej synchrotronowej stacji dla krystalografii białek znajdują się przystawki niskotemperaturowe, kamery wideo i inne urządzenia. Coraz częstszym elementem wyposażenia linii synchrotronowej jest skomplikowany robot, umożliwiający montowanie kryształów i prowadzenie pomiarów bez obecności człowieka. Zrobotyzowane linie synchrotronowe idealnie nadają się do prowadzenia pomiarów zdalnie, przy pomocy łączy internetowych [29], z wykorzystaniem kryształów dostarczonych do ośrodka synchrotronowego w specjalnym termosie przesyłką kurierską (krystalografia kurierska, ang. *Fedex crystallography*). O ile względnie proste systemy do użytku w laboratoriach instytutowych oferowane są przez kilka różnych firm, o tyle każda z ponad 110 makromolekularnych linii synchrotronowych na świecie projektowana i konstruowana była indywidualnie. Technologia budowy takich nowoczesnych linii jest bardzo skomplikowana, a ich koszt sięga kilkunastu milionów euro. Przykład nowoczesnej linii synchrotronowej ID22 w ośrodku synchrotronowym APS (ang. *Advanced Photon Source*) w Argonne w USA przedstawia rysunek 13.4, na którym poszczególne komponenty oznaczone są cyframi: 1 – główka goniometryczna z przecięciem zakończonym pętelką z kryształem; 2 – kolimator z okienkiem promieniowania (shutterem); 3 – system precyzyjnego obrotu i centrowania kryształu w skolimowanej wiązce promieniowania; 4 – dysza doprowadzająca strumień oziębnego gazowego azotu do chłodzenia kryształu; 5 – kamera o dużym powiększeniu „patrzająca” na kryształ od dołu; 6 – dewar z zapasem kryształów dla robota obsługującego linię pomiarową; w wypełnionym ciekłym azotem pojemniku dewara umieszczono szereg kryształów oczekujących w kolejce na eksperyment dyfrakcyjny; 7 – ramię robota przenoszącego kryształy (w pętelkach) z dewara na główkę goniometryczną; 8 – detektor CCD promieniowania rentgenowskiego; 9 – duży dewar zapasowy z ciekłym azotem, zasilającym dewar robota oraz nadmuchi gazowego azotu na kryształ.

a)



b)



Rys. 13.4. a) Widok ogólny; b) widok szczegółowy wyposażenia linii pomiarowej ID22 w ośrodku synchrotronowym APS (ang. *Advanced Photon Source*) w Argonne, USA

13.4.4. Problem fazowy w przypadku nowych struktur

Jak wspomniano wcześniej, zmierzenie intensywności (a zatem amplitud) kompletnego zestawu refleksów jest niezbędne, lecz niewystarczające dla rozwiązania struktury kryształu ze względu na niedostępność faz tych refleksów. W krystalografii białek są dwie główne metody pokonywania problemu fazowego. Trzecia możliwość, rutynowo stosowana w krystalografii małych cząsteczek – metody bezpośrednie, może być zastosowana jedynie wyjątkowo, gdyż wymaga bardzo wysokiej, atomowej rozdzielczości, rzadko uzyskiwanej w praktyce białkowej.

Gdy dostępny jest przybliżony model badanego białka, np. jego mutantu lub homologu, można zastosować metodę podstawienia cząsteczkowego (ang. *Molecular Replacement*, MR). W uproszczeniu polega ona na porównaniu dyfrakcji obserwowanej eksperymentalnie z teoretycznie obliczoną na podstawie przybliżonego modelu i w konsekwencji, mówiąc obrazowo, na umiejscowieniu modelu cząsteczki ze znanej struktury krystalicznej w nowej, nieznannej formie krystalicznej. W rzeczywistości porównuje się funkcję (mapę) Pattersona, której obliczenie nie wymaga faz, a jedynie amplitudy. Funkcja ta, która w sposób uwikłany reprezentuje model cząsteczki (matematycznie jest to funkcja autokorelacji). Przez odpowiednią rotację i translację modelowej funkcji Pattersona nakłada się ją w sposób optymalny na mapę wyznaczoną doświadczalnie i analogiczną rotację i translację stosuje się do znanego modelu atomowego, uzyskując w wyniku przybliżony model odpowiednio usytuowany w komórce elementarnej badanego kryształu. Oczywiście współczesne metody i algorytmy optymalizacji, jak również przygotowania teoretycznego modelu, są bardzo wyrafinowane. Obecnie metodą podstawienia cząsteczkowego rozwiązuje się około 50%

nowych struktur. Możliwe jest to dlatego, że PDB dysponuje ogromnym zasobem modeli białek o różnych strukturach.

Gdy nie jest dostępny żaden, nawet przybliżony model badanego białka, konieczne jest użycie jednego z wariantów podejścia, które można nazwać metodą atomów specjalnych. Atomem specjalnym może być albo atom ciężki (tj. o dużej liczbie elektronów) albo atom wykazujący efekt anomalnego rozpraszania. Takie atomy, wprowadzone do kryształu bez zaburzenia jego pozostałej struktury, służą jako znaczniki pozwalające na przybliżone oszacowanie faz i obliczenie wstępnej mapy gęstości elektronowej, a więc na zbudowanie przynajmniej przybliżonego modelu struktury, który może być następnie iteracyjnie ulepszany. Metoda posilająca się kilkoma (lub jednym) rodzajami ciężkich atomów nazywana jest metodą podstawienia izomorficznego (ang. *Multiple Isomorphous Replacement*, MIR, lub *Single Isomorphous Replacement*, SIR), natomiast metoda oparta na efekcie anomalnym zarejestrowanym w wyniku pomiarów przy kilku (ewentualnie jednej) odpowiednio dobranych długościach fali promieniowania, nazywana jest metodą dostrojonej dyfrakcji anomalnej (ang. *Multi-wavelength Anomalous Diffraction*, MAD, lub *Single-wavelength Anomalous Diffraction*, SAD).

Jak wykazał Perutz, nawet jeden, lecz ciężki atom w rodzaju rtęci, platyny, złota czy osmu, z około 80 elektronami, wobec dużej liczby atomów węgla, azotu i tlenu (składających się na natywne białko) daje już zauważalny efekt zmieniający intensywności poszczególnych refleksów. Zmiany te można wykorzystać dla umiejscowienia atomów ciężkich w komórce elementarnej kryształu, co daje możliwość wstępnego oszacowania faz. Pochodne z atomem ciężkim otrzymuje się albo przez nasączenie kryształów natywnych w roztworach odpowiednich odczynników, albo przez współkryształizację w ich obecności.

Już pionierzy krysztalografii białek zdawali sobie sprawę z obecności i potencjalnej użyteczności efektu rozpraszania anomalnego wykazywanego szczególnie przez metale ciężkie obecne w pochodnych izomorficznych. Efekt ten związany jest z rezonansową absorpcją promieniowania rentgenowskiego i jest największy, gdy energia kwantów promieniowania jest nieco wyższa niż próg absorpcji (energia przejścia elektronu z jednej powłoki na wyższą) pierwiastka obecnego w kryształach, zaś znika gdy jest ona mniejsza od progu absorpcji. Efekt anomalnego rozpraszania powoduje, że dla niecentrosymetrycznych kryształów zaburzone jest prawo Friedela, tzn. intensywności pary refleksów związanych relacją centrum symetrii (I_{hkl} oraz I_{-h-k-l}) przestają być sobie równe. O ile każdy atom metalu takiego jak Hg, Pt, Au dostarcza około 80 elektronów do całkowitego rozpraszania przez cząsteczkę białka, o tyle efekt anomalny przy krawędzi absorpcji tych metali jest na poziomie 5–8 elektronów. Niektóre pierwiastki (lantanowce czy tantal) wykazują szczególnie silny efekt anomalny dokładnie na krawędzi absorpcji; jest to biała linia (ang. *white line*). Relatywnie cięższe atomy występujące naturalnie w biopolimerach (siarka w białkach,

fosfor w kwasach nukleinowych) dają bardzo mały przyczynek do anomального rozpraszania, najwyżej 1–2% średniej intensywności refleksów przy użyciu długości fali większej niż 1,5 Å. Przy bardzo dokładnych pomiarach dyfrakcyjnych, możliwych przy użyciu promieniowania synchrotronowego, nawet tak znikomy efekt anomalny może stać się jednak użytecznym źródłem faz [30, 31].

Podobnie jak sygnał izomorficzny, czyli różnica pomiędzy amplitudami tego samego refleksu zmierzonego dla kryształu natywnego i pochodnej z atomami ciężkimi, do oszacowania faz może posłużyć również sygnał anomalny, czyli różnica pomiędzy amplitudami pary refleksów związanych poprzez centrum symetrii (zwana różnicą Bijvoeta lub Friedela). O ile użyteczne różnice izomorficzne mają wielkość około 20% mierzonych intensywności, o tyle efekt anomalny jest zwykle dużo mniejszy, około 3–5%. To spowodowało, że początkowo jedynie metoda MIR (oparta na pochodnych izomorficznych) była stosowana w praktyce, co najwyżej z dodatkowym udziałem efektu anomального (ang. *MIR with Anomalous Scattering*, MIRAS).

Sytuacja zmieniła się diametralnie, gdy linie synchrotronowe i automatyczne detektory umożliwiły mierzenie intensywności ze znacznie większą dokładnością. Głównie dzięki przełomowym pracom Wayne'a Hendricksona z początku lat 90. XX wieku [32], efekty rozpraszania anomального zostały uznane za podstawowe źródło informacji fazowej dla nowo rozwiązywanych struktur metodą MAD, gdzie dane dyfrakcyjne mierzone są przy kilku długościach fali w pobliżu krawędzi absorpcji odpowiedniego pierwiastka, zazwyczaj selenu. Obecnie częściej używa się metody SAD i mierzy dane tylko przy jednej długości fali. Wielka zaleta synchrotronu polega na możliwości dostrojenia długości fali do wybranej krawędzi absorpcji, co oczywiście nie jest możliwe przy klasycznych źródłach promieniowania rentgenowskiego.

13.4.5. Udokładnianie atomowych modeli struktur krystalicznych makromolekuł

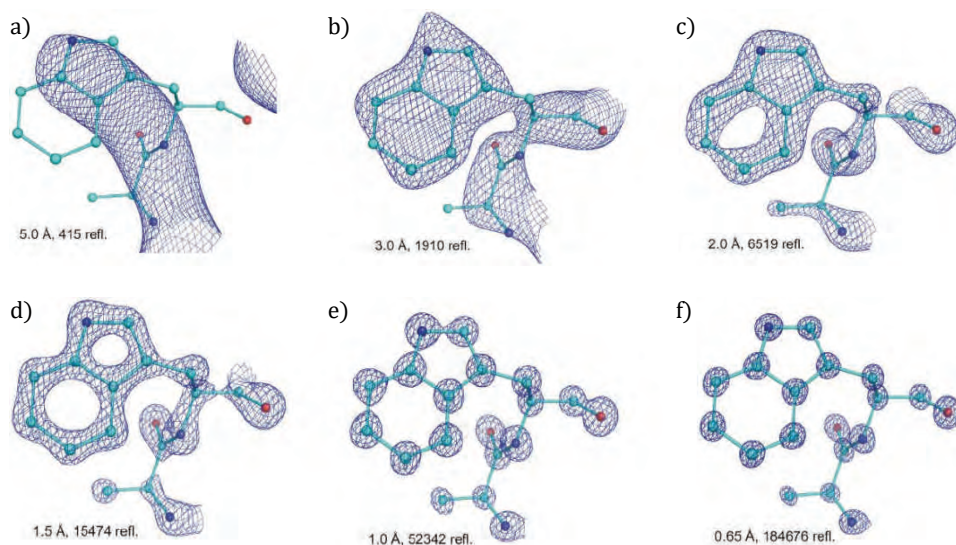
Pierwotnym produktem rentgenowskiej analizy strukturalnej jest mapa gęstości elektronowej. Dla interpretacji chemicznej wynik analizy rentgenowskiej przedstawiany jest jednak w postaci modelu zbudowanego z atomów, który oczywiście powinien jak najwierniej reprezentować badaną strukturę kryształu. Wbudowany w mapę gęstości elektronowej początkowy model atomowy poddaje się więc udokładnianiu, które w istocie polega na optymalizacji, tj. na takim dopasowaniu parametrów (pozycyjnych i ewentualnie temperaturowych) poszczególnych atomów, które zapewniłoby najlepsze podobieństwo mierzonych ($|F_{\text{obs}}|$) i obliczonych na podstawie modelu ($|F_{\text{calc}}|$) amplitud wszystkich refleksów, wyrażanych zwykle w formie wskaźnika rozbieżności R . W krytalografii

makromolekuł rozdzielczość mierzonych danych dyfrakcyjnych nie jest wysoka, szczególnie dla dużych białek lub kompleksów i nierzadko liczba zarejestrowanych refleksów jest niższa od liczby parametrów opisujących strukturę. Problem minimalizacji różnic między $|F_{\text{obs}}|$ i $|F_{\text{calc}}|$ jest wtedy matematycznie nierozwiązalny. Rutynowo korzysta się więc z uprzedniej informacji o dobrze znanych poszczególnych elementach struktury, czyli aminokwasach i peptydach (w białkach) lub nukleotydach (w kwasach nukleinowych) [33]. Znane wartości poszczególnych długości wiązań, kątów walencyjnych i niektórych innych parametrów stereochemicznych (np. planarność pierścieni aromatycznych, chiralność niektórych atomów), dostarczają użytecznych więzów stosowanych jako dodatkowe równania w procesie udokładniania [34, 35]. Równania więzów wprowadza się zwykle z odpowiednimi wagami, co tłumaczy określenie „więzy miękkie”. Tak wspomagany proces matematycznego udokładniania modelu prowadzi się metodą najmniejszych kwadratów lub (obecnie częściej) metodą największej wiarygodności (ang. *maximum likelihood*).

Automatyczne udokładnianie często dziesiątków tysięcy parametrów na podstawie jeszcze większej liczby refleksów odbywa się oczywiście przy użyciu komputerów. Ten numeryczny proces może jednakże prowadzić do lokalnego minimum zamiast do poprawnego rozwiązania problemu leżącego w minimum globalnym minimalizowanej funkcji. W krysztalografii białek konieczne jest zawsze sprawdzenie zgodności modelu z mapą gęstości elektronowej przy użyciu grafiki komputerowej i ewentualne manualne naniesienie niezbędnych poprawek przed dalszymi cyklami automatycznego udokładniania.

Zrozumiałe jest, że liczba szczegółów interpretowalnych na mapie gęstości elektronowej, i przez to wierność modelu atomowego badanej struktury krysztalicznej, zależy od ilości danych pomiarowych, czyli od ich rozdzielczości (rys. 13.5). Przy niskiej rozdzielczości danych, gorszej niż 3 Å (duże liczby odpowiadają niskiej, a małe wysokiej rozdzielczości), możliwe jest zbudowanie generalnie prawidłowo zwiniętego modelu białka, ale bez indywidualnych czynników temperaturowych atomów i bez modelowania cząsteczek rozpuszczalnika. Pośrednia rozdzielczość (3,0–2,0 Å) umożliwia lepsze modelowanie izotropowych czynników temperaturowych oraz pierwszej warstwy solwatujących białko cząsteczek wody. Wysoka rozdzielczość (2,0–1,2 Å) pozwala łatwo rozpoznać na mapach gęstości elektronowej kształt poszczególnych ugrupowań atomów (np. pierścieni aromatycznych, grup peptydowych), jak również wiele miejsc występujących w alternatywnych konformacjach o ułamkowym obsadzeniu. Dla danych o rozdzielczości lepszej niż 1,5 Å możliwa staje się anizotropowa reprezentacja przemieszczeń atomowych za pomocą symetrycznego tensora ADP o sześciu składowych. Dane o rozdzielczości wyższej niż 1,2 Å klasyfikowane są jako dane o rozdzielczości atomowej [36, 37], gdyż ukazują na mapach gęstości elektronowej dobrze rozdzielone maksima poszczególnych atomów, a przez to

dostarczają wiedzy o wielu szczegółach strukturalnych ważnych dla interpretacji chemicznych i biologicznych właściwości badanych cząsteczek. Atomowa rozdzielczość danych daje szansę na rozwiązanie struktury metodami bezpośrednimi oraz udokładnianie bez więzów geometrycznych. Niewiele białek tworzy kryształy rozpraszające promieniowanie rentgenowskie do ultraatomowej rozdzielczości (poza limit $0,8 \text{ \AA}$), ale są one szczególnie cenne w aspekcie metodycznym, na przykład dla obiektywnego kalibrowania parametrów stereochemicznych białek, które są używane jako więzy przy udokładnianiu modeli przy niższej rozdzielczości [38, 39].



Rys. 13.5. Jeśli fazy są poprawne, to wygląd mapy gęstości elektronowej (i ilość interpretowalnych szczegółów) zależy przede wszystkim od jej rozdzielczości, a tym samym od ilości danych użytych do jej obliczenia za pomocą syntezy Fouriera. Ilustruje to fragment mapy (F_{obs} , α_{calc}) lizozymu obliczonej z różną rozdzielczością. Przy każdym rysunku podana jest rozdzielczość i liczba użytych refleksów. Przykładowo, przy rozdzielczości 5 \AA (\AA) do syntezy Fouriera weszło zaledwie 415 refleksów, a przy $0,65 \text{ \AA}$ (\AA) 184.676 refleksów

Średnia rozdzielczość danych dla ponad 110 000 struktur zdeponowanych w PDB to około 2 \AA . Duża jest w tym zasługa synchrotronów, bez których w wielu przypadkach niemożliwe byłoby zmierzenie danych dyfrakcyjnych o wysokiej rozdzielczości, a na pewno nie danych o rozdzielczości atomowej. Oczywiście dla kryształów wielkich struktur rozpraszających bardzo słabo nie ma innej możliwości uzyskania użytecznych danych dyfrakcyjnych jak przez użycie silnej, dobrze skolimowanej i zogniskowanej wiązki promieniowania synchrotronowego.

13.4.6. Rola synchrotronów w genomice strukturalnej

Postęp w metodyce i technikach krystalografii makrocząsteczek, jak również w inżynierii genetycznej sprawił, że wiele struktur białkowych daje się wyznaczyć w sposób niemal rutynowy. W ostatnich latach odczytano sekwencje DNA kompletnych genomów wielu różnych organizmów, w tym człowieka [40, 41]. Stało się więc możliwe racjonalne wybieranie do badań strukturalnych tych białek kodowanych przez genom, które nie mają podobnych przedstawicieli wśród znanych depozytów w PDB. Od kilkunastu lat na świecie działa szereg konsorcjów genomiki strukturalnej, których zadaniem jest niejako katalogowanie struktur niemających odpowiedników wśród znanych białek lub ważnych z innych względów (np. białek z mikroorganizmów chorobotwórczych). Konsorcja takie są często finansowane na szczeblu rządowym lub międzynarodowym i zwykle obejmują kilka laboratoriów bardzo dobrze przygotowanych do eksperymentów z biologii molekularnej koniecznych do uzyskiwania znacznych (wielomiligramowych) ilości czystych białek do badań krystalograficznych (lub niekiedy metodą NMR). Do białek zwykle wprowadza się selenometioninę (zamiast zwykłej metioniny zawierającej siarkę) w celu użycia anomalnego sygnału selenu do fazowania ich struktury metodą SAD lub MAD.

Każde konsorcjum genomiki strukturalnej musi oczywiście mieć doskonały dostęp do promieniowania synchrotronowego. W praktyce duży odsetek czasu na wielu liniach synchrotronowych przeznaczony jest dla genomiki strukturalnej. Obecnie około 15% nowych depozytów w PDB pochodzi z tego strumienia badań.

13.4.7. Synchrotronowa krystalografia Lauego

Większość krystalograficznych pomiarów dyfrakcyjnych prowadzi się przy ściśle określonej (monochromatycznej) długości fali λ , co ogromnie upraszcza interpretację obrazu dyfrakcyjnego za pomocą równania Bragga, $n\lambda = 2d \sin \theta$. Jest jednak specjalny dział biokrystalografii – krystalografia Lauego, w której wykorzystuje się potężną intensywność polichromatycznego promieniowania synchrotronowego. W metodzie tej nieruchomy kryształ naświetlany jest błyskiem białego (tj. nie monochromatyzowanego) promieniowania rentgenowskiego, dzięki czemu możliwe jest zarejestrowanie niemal kompletnego obrazu dyfrakcyjnego (różne wartości λ w równaniu Bragga) w czasie zaledwie nanosekundowym. Pionierami tej metody są Keith Moffat [42], John Helliwell [43] i Janos Hajdu [44]. Można ją wykorzystać do badania struktury indywiduów o krótkim czasie życia (np. produktów pośrednich reakcji enzymatycznych) lub do monitorowania kinetyki przemian w kryształach białek, np. wiązania lub dysocjacji ligandów [45]. Jeśli uda się znaleźć sposób na uwolnienie reakcji wszystkich cząsteczek białka w kryształach w tym samym momencie (np. fotochemicz-

nie w wyniku błysku lasera optycznego), wówczas wykonując nanosekundowe zdjęcia w odstępach mikrosekund, można zarejestrować przebieg przemiany trwającej np. jedną milisekundę.

13.4.8. Uszkodzenia radiacyjne kryształów białek

Duża intensywność promieniowania rentgenowskiego generowanego na współczesnych liniach synchrotronowych jest nieoceniona dla zarejestrowania mierzalnych danych dla słabo rozprasających kryształów białek, lecz może również powodować w kryształach poważne uszkodzenia radiacyjne [46, 47]. Przy długości fali około 1 Å zaledwie 4% pochłoniętej przez kryształ energii promienistej wyemitowane jest w postaci elastycznego rozproszenia użytecznego w kryystalografii strukturalnej. Podobna ilość rozproszona jest jako nieelastyczny efekt Comptona, podczas gdy gros energii powoduje powstawanie elektronów Augera, które w reakcjach wtórnych mogą dodatkowo powodować powstawanie wolnych rodników, przede wszystkim hydroksylowych. Migrujące elektrony i wolne rodniki są w stanie wywoływać kaskadowe reakcje chemiczne rozrywające wiązania między atomami i przez to wpływające destrukcyjnie na stopień uporządkowania kryształu i jego zdolności dyfrakcyjne. Typowe uszkodzenia radiacyjne manifestują się rozrywaniem wiązań dwusiarczkowych, dekarboksylacją kwasu asparaginowego i glutaminowego, odrywaniem się grup hydroksylowych seryny, treoniny i tyrozyny oraz migracją cząsteczek wody hydratacyjnej i atomów ciężkich w pochodnych. Jak wspomniano wyżej, kriogeniczne oziębianie kryształów zapobiega w dużym stopniu uszkodzeniom wtórnym, wywołanym migrującymi elektronami i rodnikami, ale nie ma wpływu na uszkodzenia pierwotne, które są natychmiastowym efektem bezpośrednio absorpcji kwantów promieniowania jonizującego.

Uszkodzenia radiacyjne materiału biologicznego przez silne promieniowanie synchrotronowe jest poważnym problemem w kryystalografii białek. Niekiedy jednak efekt ten może być wykorzystany z pozytywnym skutkiem w celu rozwiązania struktury. Zanik (poprzez rozmycie w otoczeniu) uprzednio dobrze usytuowanych atomów siarki w mostku S-S [48] lub atomu ciężkiego w pochodnej rtęciowej [49] może być wykorzystany jako swego rodzaju znacznik izomorficzny do fazowania metodą RIP (ang. *Radiation-damage Induced Phasing*), analogiczną do klasycznej metody MIR.

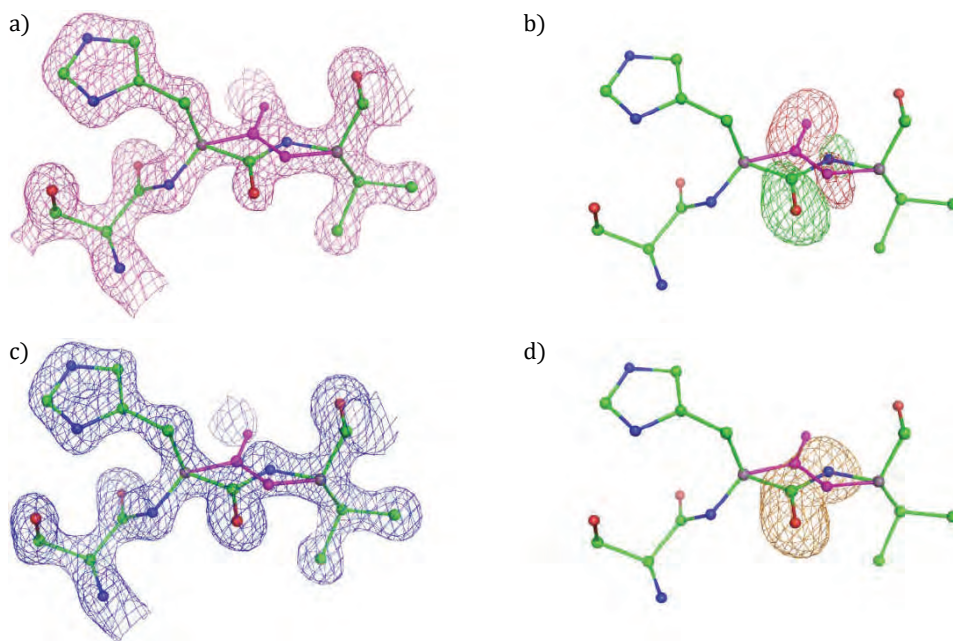
13.5. Mapy gęstości elektronowej i ich interpretacja

Mapa gęstości elektronowej jest pierwotnym produktem rentgenowskiej analizy strukturalnej, podczas gdy współrzędne atomów modelu są wtórnym wynikiem jej interpretacji. Choć zdarza się, że wstępne mapy analizowane są auto-

matycznie przez programy komputerowe, krystalograf lub każda inna osoba zamierzająca stosować metody krystalograficzne albo korzystać z ich wyników, powinna wiedzieć, jaką informację można z nich uzyskać.

Standardową mapę gęstości elektronowej można policzyć, poddając transformacji Fouriera zbiór doświadczalnych wartości amplitud czynników struktury $|F_{\text{obs}}|$ oraz przypisanych im faz (α). Ponieważ fazy nie pochodzą z bezpośredniego pomiaru, wylicza się je zwykle (α_{calc}) na podstawie aktualnie posiadanego modelu. Ulepszanie modelu struktury odbywa się więc iteracyjnie, gdyż fazy z aktualnego modelu łączy się z doświadczalnymi amplitudami, a na podstawie tak obliczonej mapy wprowadza się poprawki (używając grafiki komputerowej) i oblicza ulepszone fazy do następnego cyklu iteracji. Obliczanie faz jest zwykle połączone z automatycznym udoładnianiem parametrów atomów metodą najmniejszych kwadratów lub największej wiarygodności. Mapa ($F_{\text{obs}}, \alpha_{\text{calc}}$) jest tylko przybliżeniem prawdziwej struktury, tym lepszym, im dokładniejsze są fazy α_{calc} , tzn. im bliższy rzeczywistości jest model, na podstawie którego je policzono. Innym wariantem jest mapa różnicowa ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}, \alpha_{\text{calc}}$), wyliczona w oparciu o różnice pomiędzy doświadczalnymi i modelowymi amplitudami struktury, która ukazuje rozbieżności pomiędzy aktualnym modelem a rzeczywistością. W praktyce najczęściej używa się map ($2F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}, \alpha_{\text{calc}}$), które są zwykłą superpozycją (sumą) obu poprzednich map. Uwidocznione są na nich rejony wymagające korekty na tle gęstości elektronowej całego modelu. Rysunek 13.6 przedstawia różne rodzaje map gęstości elektronowej obliczone przy rozdzielczości 1,35 Å dla fragmentu struktury esterazy, w której umyślnie wprowadzono błąd polegający na odwróceniu wiązania peptydowego między resztami histydyny i waliny. Prawidłowy model peptydu ukazany jest za pomocą wiązań w kolorze zielonym, błędny – w kolorze fioletowym. Fazy użyte do konstrukcji map (z wyjątkiem przypadku d) obliczone były z modelu zawierającego ten błąd. a) Mapa ($F_{\text{obs}}, \alpha_{\text{calc}}$) ukazująca gęstość elektronową dla prawidłowej konformacji (ponieważ informacja o fazach pochodzi od w przewadze poprawnego modelu), ale również ukazująca gęstość nieprawidłową jako wynik „skażenia modelem” (model bias); b) mapa różnicowa ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}, \alpha_{\text{calc}}$), o dodatnim konturze (zielona) ukazująca fragment, którego nie było w modelu użytym do obliczenia faz, ale który istnieje w rzeczywistej strukturze, oraz o ujemnym konturze (czerwona) ukazująca fragment błędnie umieszczony w aktualnym modelu; c) mapa ($2F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}, \alpha_{\text{calc}}$), która jest sumą obu poprzednich map, dzięki czemu prawidłowy fragment (nieumieszczony w modelu) jest wzmocniony, zaś błędny fragment osłabiony; d) mapa różnicowa „omit” ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}, \alpha_{\text{calc}}$) wygenerowana na podstawie faz pochodzących z modelu, z którego usunięto kontrowersyjny fragment; mapa ta w sposób czytelny odtwarza brakującą część struktury.

W związku z tym, że wszystkie wielkości wchodzące do obliczania map (tak amplitudy jak i fazy) obarczone są większym lub mniejszym błędem, mapy te zawsze zawierają pewien poziom szumu. W praktyce mapy ($2F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$, α_{calc})



Rys. 13.6. Rodzaje map gęstości elektronowej używane do interpretacji modeli atomowych struktur krystalicznych makromolekuł. Objasnienia w tekście

konturuje się na poziomie 1σ a mapy ($F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$, α_{calc}) na poziomie $\pm 3\sigma$, gdzie σ jest średniokwadratowym odchyleniem (ang. *root-mean-square deviation*, rmsd) od wartości średniej, policzonym dla wartości gęstości elektronowej we wszystkich punktach mapy. Badacz może czasem podwyższyć poziom konturu, przy którym interpretuje mapę w celu wydobycia tylko najsilniejszych sygnałów, lecz praktyka odwrotna, polegająca na schodzeniu z konturem do poziomu szumu w celu ukazania (najczęściej fikcyjnych) nadzwyczajnych cech mapy – nie powinna mieć miejsca.

Doświadczeni krystalografowie dobrze wiedzą, że wygląd map fourierowskich bardziej zależy od faz niż od amplitud czynników struktury. W efekcie, jeśli nawet znamy, w wyniku skrupulatnych pomiarów dyfrakcyjnych, bardzo dokładne wartości amplitud, błąd wprowadzony na początku przez niedokładne fazy będzie później bardzo trudno usunąć na etapie udokładniania i iteracyjnej korekcji modelu. Dzieje się tak dlatego, że fałszywe fazy generują te same

błędy modelu, który z kolei odtwarza błędy faz. Poradzić sobie z tym problemem może mapa „omit”. Jest to rodzaj mapy różnicowej, z tym że korzystającej z wartości F_{calc} wyliczonych na podstawie modelu, z którego usunięto podejrzany fragment. Udokładnienie takiego okrojonego modelu powinno wymazać pamięć o błędnym fragmencie z wygenerowanych w następnym etapie wartości F_{calc} i α_{calc} . Mapa omit powinna zatem ukazać wolny od zafałszowań element struktury, który został właśnie usunięty z niedokładnego modelu.

Czytelność i interpretowalność map gęstości elektronowej, nawet liczonych z dokładnymi fazami, zależy od rozdzielczości, a tym samym od ilości użytych danych dyfrakcyjnych, co ilustruje rysunek 13.5. Pomimo że przy niskiej rozdzielczości nie można zlokalizować położenia indywidualnych atomów, wykorzystanie dostępnej wiedzy o budowie stereochemicznej aminokwasów i łączących je grup peptydowych pozwala na zbudowanie z tych klocków lego wiarygodnego modelu zawierającego współrzędne poszczególnych atomów białka.

Niemal w każdym białku znajdują się miejsca o podwyższonej elastyczności. W strukturach kryształów taka elastyczność może skutkować nieporządkiem dynamicznym lub statycznym. Nieporządek statyczny to efekt występowania różnej konformacji w różnych komórkach elementarnych kryształu. Nieporządek dynamiczny to zmienność konformacji (ruchliwość) danego fragmentu struktury w każdej komórce elementarnej. Ponieważ skala czasowa tych zmian konformacyjnych jest znacznie krótsza niż czas pomiaru dyfrakcyjnego, na mapach gęstości elektronowej widzimy obraz uśredniony ze wszystkich komórek elementarnych. W przypadku nieporządku statycznego uśrednienie zachodzi po przestrzeni, tj. po wszystkich komórkach elementarnych naświetlonych promieniowaniem rentgenowskim. W przypadku nieporządku dynamicznego zachodzi dodatkowo uśrednienie po czasie trwania pomiaru. W obu przypadkach gęstość elektronowa zostaje rozmyta na wszystkie stany konformacyjne nieuporządkowanego fragmentu struktury. Przy niskiej rozdzielczości ta rozmyta gęstość elektronowa może zniknąć pod poziomem szumu, co oznacza, że fragmentów takich nie uda się poprawnie zinterpretować. Jeśli rozdzielczość jest wysoka, to w przypadku nieporządku statycznego często udaje się uwzględnić w modelu kilka form konformacyjnych.

Szczególny przypadek nieporządku dotyczy obszaru rozpuszczalnika, który zawsze towarzyszy białku w kryształach. W obszarze tym dominują oczywiście cząsteczki wody, choć można tam niekiedy znaleźć również inne składniki roztworu macierzystego. Część cząsteczek wody, tworzących w pierwszej warstwie hydratacyjnej bezpośrednie wiązania wodorowe z atomami na powierzchni białka, jest dobrze zlokalizowana, ma pełne obsadzenie i może być uwzględniona w modelu z wysokim stopniem ufności. Cząsteczki wody położone w dalszej odległości często obsadzają alternatywne, niepełne pozycje i są

trudne w modelowaniu nawet przy dobrej rozdzielczości. Jeszcze dalej od białka znajduje się obszar chaotycznego rozpuszczalnika, przypominający sytuację w ciekłej wodzie. Wobec braku uporządkowania, nie można w tym obszarze doszukać się żadnej struktury metodami dyfrakcyjnymi. Kryształy o dużej zawartości wody zwykle rozpraszają promieniowanie rentgenowskie słabiej i z niższą rozdzielczością, co jest logiczne, jako że przy dużej ilości roztworu bezpośrednio, porządkujące oddziaływania między molekułami białka stają się sporadyczne, a prawdopodobieństwo ich nieporządku rośnie.

13.6. Ocena jakości struktur krystalicznych makromolekuł

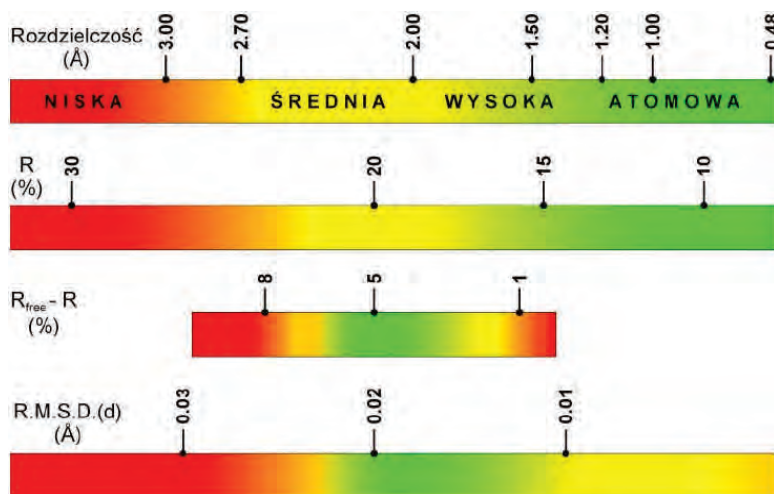
Jakość struktury wyznaczonej metodami krystalograficznymi jest w ostatecznym rozrachunku uzależniona od jakości danych dyfrakcyjnych. Najważniejszymi indykatorami jakości danych są rozdzielczość, kompletność, I/σ (stosunek sygnału do szumu) oraz R_{merge} , podawane dla całego zakresu, jak i w przedziale o najwyższej rozdzielczości. Ponadto jakość prezentowanych modeli można oceniać na podstawie ich zgodności z przyjętymi standardami stereochemicznymi właściwymi dla badanych związków chemicznych, białek, kwasów nukleinowych, ale też różnych ligandów, które bywają obecne w badanych kryształach.

Przytłaczająca większość modeli krystalograficznych zdeponowanych w PDB nie budzi większych zastrzeżeń co do ich jakości oraz poprawności metodologicznej stosowanych procedur. Ze względu na ogromną liczbę zgromadzonych modeli i ich coraz szybszą akumulację, mniejsze lub większe usterki są jednak nieuniknione. Niestety zdarzają się również (choć bardzo rzadko) modele z bardzo poważnymi błędami. Dlatego przy analizie modeli PDB zalecana jest zawsze zasada ograniczonego zaufania oraz niezależna, obiektywna ocena pobieranej informacji [50–52]. Szczególnie newralgiczny jest problem walidacji kompleksów makromolekularnych z małowiązującymi ligandami [53, 54].

13.6.1. Rozdzielczość danych dyfrakcyjnych

Ważnym kryterium przy ocenie jakości i wiarygodności struktury makromolekularnej jest rozdzielczość danych dyfrakcyjnych, które posłużyły do rozwiązania i udokładnienia struktury, nazywana często kolokwialnie i niezbyt poprawnie „rozdzielczością struktury”. Rozdzielczość mierzona jest w Å i może być zdefiniowana, zgodnie z równaniem Bragga $n\lambda = 2d_{\text{min}} \sin(\theta_{\text{max}})$, jako najmniejszy odstęp d_{min} w rodzinach płaszczyzn sieciowych (a przez to największy kąt dyfrakcji θ_{max}), dający jeszcze mierzalną intensywność w odbiciu braggowskim.

Jednocześnie, na mocy transformacji Fouriera wartość ta odpowiada minimalnej odległości punktów rozróżnialnych na mapie gęstości elektronowej. Im wyższa rozdzielczość, tj. im mniejsza wartość d_{\min} , tym lepiej, gdyż oznacza to oczywiście więcej refleksów w procesie udokładniania struktury i syntezy Fouriera. Rozdzielczość dzielimy zwykle na niską, średnią, wysoką i atomową (rys. 13.7). Najniższa rozdzielczość, przy której publikuje się jeszcze współrzędne atomowe, wynosi ok. 6 Å. Na tym poziomie udaje się zwykle rozpoznać poprawnie



Rys. 13.7. Diagram pokazujący jakimi wartościami R , R_{free} oraz odchyłen rmsd długości wiązań od standardów stereochemicznych powinny charakteryzować się rozwiązane i udokładnione struktury przy danych o różnej rozdzielczości. Rekordowa rozdzielczość struktury zdeponowanej w PDB to obecnie 0,48 Å

zarys zwoju makromolekularnego, szczególnie jeśli jest bogaty w helisy. Granicą średniej rozdzielczości jest 3,0 Å. Udaje się wówczas zlokalizować pierwsze cząsteczki wody, gdyż typowa długość tworzonych przez nie wiązań wodorowych to 2,7 Å. Coraz większy odsetek struktur charakteryzuje się obecnie wysoką rozdzielczością, powyżej 2 Å. Wartość 1,5 Å odpowiada z kolei typowym wiązaniom kowalencyjnym C–C. Osiągnięcie 1,2 Å odpowiada pełnej rozdzielczości atomowej. Rozdzielczość 0,77 Å odpowiada fizycznej granicy dyfrakcji z użyciem promieniowania $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,542$ Å) i jest bardzo rzadko osiągnięta w krystalografii makromolekuł. Rozdzielczość ultrawysoka pozwala na studiowanie deformacyjnej gęstości elektronowej, która ujawnia odstępstwa od prostego modelu sferycznego atomów oraz gęstość elektronową na orbitalach walencyjnych atomów oraz wzdłuż wiązań chemicznych.

13.6.2. Jakość eksperymentalnych danych dyfrakcyjnych

Bezpośrednim wynikiem pomiaru dyfrakcyjnego jest zestaw zapisanych w pamięci komputera obrazów dyfrakcyjnych niosących informację o intensywnościach refleksów. Większość refleksów, łącznie z ich odpowiednikami symetrycznymi, zmierzona jest wielokrotnie, co jest podstawą uśredniania, odbywającego się na etapie łączenia i skalowania danych. W ten sposób otrzymujemy zbiór refleksów niezależnych, zawierający uśrednione intensywności wraz z oszacowaniem ich błędów. Obserwacje wielokrotne są podstawą do identyfikacji i odrzucenia pomiarów obarczonych błędem grubym. Ich liczba powinna być jednak minimalna.

Jakość uśrednionych intensywności można oszacować na podstawie rozrzutu pojedynczych pomiarów, którego miarą jest R_{merge} . W najprostszej postaci $R_{merge} = \sum_h \sum_i | \langle I_h \rangle - I_{h,i} | / \sum_h \sum_i I_{h,i}$ (gdzie h przebiega wszystkie refleksy niezależne, a i ich indywidualne pomiary) wskaźnik ten jest niedoskonały, gdyż nie uwzględnia stopnia redundancji danych.

Dobry zbiór danych powinien charakteryzować się wartością R_{merge} poniżej 4–5%. Wartości przekraczające 10% wskazują na nieoptymalny przebieg pomiarów. W ostatnim przedziale rozdzielczości wskaźnik R_{merge} może osiągnąć 60–80% dla kryształów niskosymetrycznych i nawet ponad 100% przy wysokiej symetrii, kiedy to i redundancja jest większa. Lepszym wskaźnikiem rozbieżności, uwzględniającym wielokrotność pomiarów refleksów równoważnych n , jest $R_{meas} = \sum_h \sqrt{1/(n-1)} \sum_i (| \langle I_h \rangle - I_{h,i} | / \sum_h \sum_i I_{h,i})$ [55] lub jego wariant R_{pim} [56]. Wysoka redundancja pomiarów jest pożądana, gdyż poprawia dokładność zarówno zmierzonej intensywności, jak i jej błędu. W praktyce konieczny jest jednak umiar, gdyż przedłużanie pomiarów ponad miarę wiedzie do uszkodzeń radiacyjnych spowodowanych zbyt dużą dawką promieniowania jonizującego.

Zawartość informacyjną zbioru intensywności można lepiej oceniać na podstawie stosunku sygnału do szumu $\langle I/\sigma(I) \rangle$. Kryterium to nie zawsze jest w pełni wiarygodne, gdyż prawidłowe oszacowanie wariancji pomiaru intensywności ($\sigma^2(I)$) wcale nie jest łatwe. Zazwyczaj za granicę dyfrakcji przyjmuje się taką rozdzielczość, przy której $\langle I/\sigma(I) \rangle$ spada do 2,0.

Innym, niedawno wprowadzonym kryterium granicy rozdzielczości danych dyfrakcyjnych jest $CC_{1/2}$ – współczynnik korelacji intensywności pomiędzy dwoma osobno zeskalowanymi podzbiorami powstałymi przez przypadkowy podział całkowitego zbioru refleksów na pół [57]. Współczynnik ten jest miarą korelacji pomiędzy wartościami pomiarowymi a (nieznanymi) wartościami rzeczywistymi i lepiej odzwierciedla statystyczną relację pomiędzy jakością danych dyfrakcyjnych i dokładnością wyznaczonej struktury. Dane dyfrakcyjne zawierają użyteczną informację gdy $CC_{1/2}$ jest większe niż 0,3.

Jeśli pomiary prowadzono niewłaściwie lub kryształ uległ szybkiemu rozkładowi, zbiór danych może być daleki od 100% kompletności. Na mocy własności transformaty Fouriera każdy punkt na siatce mapy gęstości elektronowej ma poprawnie wyliczoną wartość tylko przy wkładzie wszystkich członów transformaty. Brak kompletności ma więc negatywny wpływ na jakość i interpretowalność map gęstości elektronowej. Oceniając jakość struktury makromolekularnej, należy i ten aspekt mieć na uwadze.

Jak wszędzie, i od tych reguł są wyjątki. Przykładowo ikozaedryczne kapsydy wirusów mają bardzo wysoką (niekrytalograficzną) symetrię własną, dramatycznie poprawiająca „redundancję” motywu strukturalnego, nawet dla niekompletnych zbiorów danych dyfrakcyjnych. Ilustruje to przypadek wirusa przyszycy rzekomej (ang. *Blue Tongue Virus*, BTV), dla którego zbiór danych zawierający ponad 21,5 miliona refleksów zarejestrowanych dla 980 oddzielnych kryształów miał tylko 53% kompletności (7,8% w ostatnim przedziale rozdzielczości). Niemniej dane te okazały się wystarczające do wyznaczenia struktury krystalicznej tego wirusa [58].

13.6.3. Wskaźniki rozbieżności R i R_{free}

Wskaźniki rozbieżności (wyrażane niekiedy w %) są miarą globalnej zgodności pomiędzy zmierzonymi doświadczalnie amplitudami czynników struktury $|F_{\text{obs}}|$, a wielkościami $|F_{\text{calc}}|$ wyliczonymi na podstawie modelu. Klasyczny wskaźnik rozbieżności R, definiowany jako $\sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|| / \sum |F_{\text{obs}}|$, zawiera zarówno nieuniknione błędy pomiarowe, jak i odstępstwa modelu od rzeczywistości. W świetle systematycznej poprawy jakości danych doświadczalnych, charakteryzujących się nierzadko wartościami R_{merge} (też wskaźnika rozbieżności, ale poszczególnych pomiarów intensywności) poniżej 4%, wskaźnik R staje się efektywnie miarą błędów modelu. Dobrze udokładnione struktury powinny mieć $R < 20\%$. Przypadki gdy R sięga 30% (rys. 13.7) należy traktować z dużą dozą nieufności, gdyż przynajmniej niektóre fragmenty modelu mogą być błędne. Najlepiej udokładnione struktury makromolekularne charakteryzują się wskaźnikiem rozbieżności R poniżej 10%. W udokładnionej z rozdzielczością 1 Å strukturze L-asparaginazy (kod PDB 107J) zlokalizowano ponad 20 000 atomów, a mimo to model udało się udokładnić do $R = 11\%$ [59].

W krytalografii małych cząsteczek, gdzie modele są znacznie prostsze, a dane dyfrakcyjne skrupulatnie koryguje się pod kątem błędów systematycznych, nierzadko widzi się wskaźniki rozbieżności R na poziomie 1–2%.

Ważnym parametrem służącym do walidacji udokładniania krystalograficznego jest wolny wskaźnik rozbieżności R_{free} [60], liczony podobnie jak R, ale dla podzbioru około tysiąca przypadkowo wybranych refleksów, które nigdy nie wzięły udziału w udokładnianiu modelu. Dzięki temu zabiegowi, jeśli matema-

tyczny model struktury stanie się ponad miarę złożony, tzn. opisany parametrami, dla których nie ma uzasadnienia w danych doświadczalnych, wskaźnik R_{free} nie poprawi się (choć zwykły wskaźnik R zazwyczaj zmaleje), wskazując, że dokonano nadinterpretacji danych. Dzieje się tak dlatego, że nadwyżkowe parametry posłużą przede wszystkim do modelowania struktury błędów przypadkowych w roboczym zbiorze refleksów, które zwykle nie są skorelowane z błędami w zbiorze testowym. Jako wskaźnik walidacji modelu R_{free} powinien włączyć sygnał alarmowy, jeśli jego wartość przewyższy R o więcej niż ok. 7% (rys. 13.7). Tak wysoka wartość może wskazywać na nadinterpretację lub poważny defekt modelu struktury. Przykładowo, dodanie do struktury zbyt wielu cząsteczek wody, modelowanych w szumach mapy, z reguły obniży wartość R , lecz nie R_{free} .

13.6.4. Odstępstwo od wzorców stereochemicznych

Zazwyczaj odstępstwo od wzorcowej stereochemii określa się przy pomocy wskaźnika średniokwadratowego odchylenia rmsd, który wskazuje, na ile model odbiega od przyjętych standardów geometrycznych, czyli zgromadzonej dotąd wiedzy stereochemicznej. Zwykle te same wzorce są podstawą więzów w udokładnianiu. Kryterium rmsd można zastosować do różnych parametrów geometrycznych, z których najbardziej popularnym są długości wiązań (bonds). Dobre jakościowo struktury o średniej czy wysokiej rozdzielczości powinny mieć rmsd (bonds) około 0,01–0,02 Å (rys. 13.7). Jeśli wartość ta niebezpiecznie wzrasta (powyżej 0,03 Å), to sygnał, że z modelem, a przynajmniej jego częścią, dzieje się coś niedobrego. Nie jest również dobrze zbijać ten parametr za wszelką cenę, bo i same wzorce stereochemiczne nie są wolne od błędów [38]. Przy bardzo wysokiej rozdzielczości wpływ więzów na model staje się niewielki (przynajmniej w dobrze zdefiniowanych fragmentach), gdyż udokładnianie jest zdominowane przez informację z eksperymentalnych danych dyfrakcyjnych.

Podobnie jak w przypadku R_{free} , gdzie używa się podzbioru refleksów niebiorących udziału w procesie budowy modelu, najskuteczniejszym kryterium oceny geometrii modelu są takie parametry, które nie zostały uprzednio użyte jako więzy w jego udokładnianiu. Takim kryterium jest wykres Ramachandrana [61]. Ukazuje on, czy kąty torsyjne łańcucha głównego białka leżą w dozwolonych granicach i nie prowadzą do kolizji pomiędzy atomami kolejnych reszt aminokwasowych.

13.6.5. Atomy wodoru w modelach makromolekuł

Atom wodoru nie posiada elektronów rdzenia, a w związkach organicznych jego pojedynczy elektron walencyjny uczestniczy w tworzeniu wiązań. Z tego powodu atomy wodoru rozpraszają promieniowanie rentgenowskie bardzo

słabo, a ich lokalizacja rentgenograficzna, nawet w kryształach małych cząsteczek jest często problematyczna. Najlepszym sposobem ich wizualizacji jest mapa różnicowej gęstości elektronowej, wyliczona gdy model pozostałych atomów został kompletnie udokładniony na podstawie wysokorozdzielczych danych dyfrakcyjnych. W praktyce, nawet w przypadku kryształów białek rozpraszających promienie Rentgena z wysoką rozdzielczością, zwykle udaje się to tylko dla części atomów wodoru białka.

Te trudne do zlokalizowania atomy poprzez udział w wiąźaniach wodorowych często odgrywają kluczową rolę w strukturze i funkcji takich molekuł, jak białka, cukry czy kwasy nukleinowe. Ich położenie w strukturach tych cząsteczek można zazwyczaj przewidzieć z dobrą dokładnością na podstawie geometrii szkieletu pozostałych atomów. Dlatego zaleca się uwzględnienie wygenerowanych geometrycznie atomów wodoru w modelach makromolekuł i traktowanie ich w udokładnianiu na wzór „cienia”, podążającego za swoim „właścicielem”. Dzięki temu trikowi unikamy wprowadzenia do modelu niezależnie udokładnianych parametrów atomów wodoru, uwzględniając jednocześnie ich drobny wkład do rozpraszania. Co więcej, redukujemy przez to niekorzystny efekt pęcznienia szkieletu polegający na tym, że zaniedbanie atomów wodoru przesuwa ich wkład na sąsiednie atomy, których pozycje udokładniają się wtedy w środku ciężkości obu składników, powodując drobne deformacje tak uzyskanej geometrii cząsteczki. Niestety metoda ta nie nadaje się do lokalizacji najbardziej ruchliwych atomów wodoru, np. w grupach hydroksylowych OH lub w krótkich mostkach wodorowych, które często są najważniejsze dla zrozumienia funkcji chemicznej biomolekuł.

13.7. Postęp krystalografii makromolekuł na przestrzeni ostatnich lat

Krystalografia białek jest stosunkowo młodą dyscypliną. Pojawiła się wraz z opublikowaniem pierwszych struktur makromolekularnych przez Johna Kendrew (mioglobina) [8, 9] i Maxa Perutza (hemoglobina) [10]. Na początku lat 90. XX wieku wydawało się, że krystalografia białek już niczym nie zaskoczy. Nieoczekiwanie nastąpiło jednak jej odrodzenie, widoczne choćby w bezprecedensowej eksplozji liczby wyznaczanych struktur. Szybki postęp odnotowywany jest w metodach krystalizacji, w rozwoju kriokrystalografii, w wykorzystaniu potężnych urządzeń synchrotronowych jako źródeł promieniowania rentgenowskiego, w konstrukcji coraz szybszych i bardziej czułych detektorów, w zastosowaniu coraz szybszych komputerów i coraz lepszych algorytmów oraz w automatyzacji i robotyzacji kolejnych etapów eksperymentalnych.

Na renesans krystalografii białek złożyło się kilka czynników, wśród których jednym z ważniejszych było zainicjowanie szeroko zakrojonych programów genomiki strukturalnej. Potrzeba masowej produkcji informacji strukturalnej pojawiła się jako efekt sukcesu projektów sekwencjonowania genomów, w tym genomu człowieka [40, 41] dostarczających niemal z dnia na dzień astronomicznych ilości danych, których nie umiemy zinterpretować. W tej sytuacji celem genomiki strukturalnej jest określenie w zautomatyzowanym i wysokoprzepustowym trybie struktury wszystkich białek kodowanych w genomie danego organizmu w nadziei, że pomoże to zrozumieć ich funkcję. W przeciwieństwie do klasycznej biochemii, genomika strukturalna stawia poznanie struktury białka na pierwszym miejscu, zanim jeszcze podda się je szczegółowej analizie biochemicznej. Metodą tą bada się obecnie liczną grupę patogennych mikroorganizmów w nadziei szybkiego znalezienia molekularnych celów terapeutycznych.

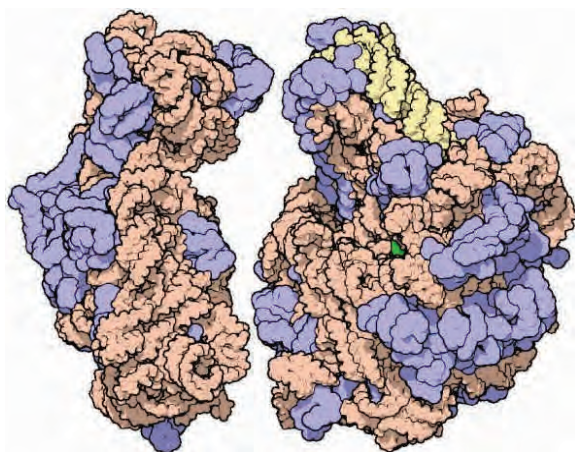
Krystalografia białek zmieniła bowiem radykalnie nasze podejście do tworzenia leków poprzez precyzyjną definicję na poziomie atomowym celów makromolekularnych przeciwko którym farmakolodzy projektują idealnie dopasowane i skuteczne „pociski”. Ilustruje to bardzo dobrze przykład struktury proteazy retrowirusa HIV, która wkrótce po jej opublikowaniu [62] stała się najlepiej rozpracowanym celem terapeutycznym. W rezultacie, w ciągu zaledwie jednej dekady, infekcja HIV zmieniła się z globalnego zagrożenia, a w wymiarze indywidualnego pacjenta – z nieodwołalnego wyroku śmierci, w chorobę, którą można skutecznie leczyć. Istnieje obecnie kilkanaście inhibitorów proteazy HIV zaprojektowanych w ten sposób, które zostały dopuszczone do użytku jako leki przeciwko infekcji HIV [63]. Zajęto się też innymi białkami wirusa HIV jako potencjalnymi celami terapeutycznymi.

Postęp metodologiczny zaindukowany rozwojem genomiki strukturalnej trafia także do innych obszarów krystalografii białek. Przykładowo, coraz lepsze narzędzia badawcze przyczyniają się do stałego wzrostu liczby struktur wyznaczonych z rozdzielczością atomową, która obecnie wynosi ponad 3000. Te nadzwyczaj dokładnie określone struktury pozwalają na zupełnie inne, chemicznie głębsze spojrzenie na molekuły życia.

Na koniec warto wymienić kilka niezwykłych osiągnięć biologii strukturalnej, możliwych jedynie dzięki wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego. Dla przykładu, możliwe było zarejestrowanie obrazu dyfrakcyjnego dla kryształów o gigantycznych wymiarach komórki elementarnej, 1255 Å (tj. 0,1255 μm) w przypadku rdzenia cząstki reowirusowej [64] i 1135 Å w przypadku adaptora klatryny [65]. Stosując mikrowiązkę synchrotronową, zarejestrowano dane dyfrakcyjne o rozdzielczości 2 Å dla naturalnych krystalitów o wielkości 2 μm zawierających cypowirus, wydobytych z komórek owadzych [66]. Badanie budowy atomowej kapsydów wirusów (mających rozmiary do 1000 Å = 0.1 μm) stało się dziś niemal rutynowe, a liczba ich struktur w banku PDB idzie w setki.

Innym rekordowym osiągnięciem jest zarejestrowanie danych dyfrakcyjnych od kryształu białka z rozdzielczością $0,38 \text{ \AA}$ [67].

I wreszcie badania z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego uwieńczyły Nagrodą Nobla. W 2009 r. nagrodę w dziedzinie chemii uzyskali Venkatraman Ramakrishnan, Thomas Steitz i Ada Yonath za wyjaśnienie na podstawie badań krystalograficznych struktury atomowej i funkcji rybosomu, [68–71], gigantycznej maszyny molekularnej zbudowanej z ponad 200 000 atomów (nie uwzględniając wodoru). Ada Yonath przez 30 lat, a dwie pozostałe grupy przez kilkanaście lat zmagają się z kryształami rybosomów, wykorzystując w tym celu niemal każdą synchrotronową linię białkową na świecie. Rysunek 13.8 przedstawia strukturę bakteryjnego rybosomu złożonego z około 200 000 atomów (nie licząc atomów wodoru), olbrzymiej (w skali atomowej)



Rys. 13.8. Struktura krystaliczna bakteryjnego rybosomu złożonego z dwóch podjednostek, małej (z lewej strony), gdzie zachodzi dekodowanie informacji genetycznej, i dużej (z prawej strony), gdzie zachodzi reakcja syntezy wiązań peptydowych

maszyny molekularnej odpowiedzialnej za syntezę wszystkich białek we wszystkich komórkach wszystkich organizmów żywych na Ziemi przez kilka miliardów lat, zgodnie z zapisem kodu genetycznego. Rybosom złożony jest z dwóch podjednostek, na rysunku pokazanych oddzielnie dzięki trickowi komputerowemu, który odsłania komplementarne powierzchnie styku podjednostek. To właśnie na styku podjednostek zachodzi biosynteza nowych wiązań peptydowych z szybkością 20–40 reakcji na sekundę. Obie podjednostki złożone są zarówno z białek (kolor niebieski), jak i z kwasu rybonukleinowego RNA (kolor pomarańczowy i żółty). Dla naukowców było całkowitym zaskoczeniem, gdy na podstawie struktury krystalograficznej okazało się, że centrum katalityczne

rybosomu (kolor zielony) mieści się, nie jak się spodziewano w komponencie białkowym, lecz w kwasie nukleinowym. Nieaktywne rybosomy pozostają rozdzielone na podjednostki (tak jak na rysunku). Podjednostki łączą się w kompletną maszynę, dopiero gdy osiadają na „taśmie kodującej” mRNA, aby podjąć biosyntezę białka. Każdy rybosom jest w stanie odczytać każdą taśmę kodującą z sensownym zapisem sekwencji białkowej. Dlatego rybosom jest maszyną uniwersalną. W kompletnym rybosomie mała podjednostka (lewa) jest „mózgiem” tej maszyny; tu bowiem zachodzi dekodowanie informacji zapisanej na taśmie mRNA. Duża podjednostka (prawa) jest centrum katalitycznym – tu zachodzą reakcje syntezy wiązań peptydowych. Rysunek uzyskano dzięki uprzejmości dr. Davida Goodsell.

Również wcześniejsze Nagrody Nobla uhonorowały badania z użyciem promieniowania synchrotronowego, poczynając od Johna Walkera (1997), który wyjaśnił mechanizm syntezy ATP [72]. Dane rejestrowano dla ogromnej liczby nietrwałych kryształów, montowanych w kapilarach i chłodzonych do 4°C. Kolejne związane z promieniowaniem synchrotronowym Nagrody Nobla otrzymali Roderick MacKinnon (2003) – za określenie struktury i działania błonowego kanału potasowego [73], oraz Roger Kornberg (2006) – za wyjaśnienie podstaw strukturalnych transkrypcji DNA [74].

W roku 2012 Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii otrzymali Brian Kobilka i Robert Lefkowitz za określenie struktury receptorów komórkowych sprzężonych z białkami G (ang. *G-protein coupled receptor*; GPCR) [75, 76]. Receptory GPCR zakotwiczone są w błonie komórki. Sygnał odebrany na zewnątrz komórki przekazują do jej wnętrza poprzez transformację sprzężonego z nimi białka G. GPCR to niezwykle uniwersalne receptory. Aktywującymi je ligandami (sygnałami) mogą być molekuly światłoczułe (np. retinol), odoranty, feromony, hormony, peptydy, opioidy, neuroprzekazniki itp. W genomie człowieka zakodowanych jest przeszło 1000 białek GPCR. O doniosłości odkrycia Kobilki i Lefkowitza świadczy też to, że ponad połowa nowoczesnych leków ukierunkowana jest na receptory GPCR. W tej dziedzinie zasłużył się również Krzysztof Palczewski, który określił pierwszą strukturę receptora GPCR, rodopsyny z siatkówki oka [77].

13.8. Perspektywy zastosowań promieniowania synchrotronowego w krystalografii białek

13.8.1. Źródła synchrotronowe nowej generacji

W latach 90. XX wieku postęp naukowy i techniczny doprowadził do powstania źródeł synchrotronowych trzeciej generacji charakteryzujących się większą średnicą pierścienia (~ 1 km) oraz znacznie wyższą jasnością i stabilnością promieniowania. Urządzenia takie zbudowano (lub przebudowano) w Grenoble

(ESRF), Chicago (APS) i w Japonii (Spring8), a nieco później w Szwajcarii (SLS), Wielkiej Brytanii (DIAMOND), Francji (SOLEIL) oraz w Niemczech (PETRA III). W ten sposób liczba linii synchrotronowych do badań dyfrakcyjnych makromolekuł przekroczyła 110 (tabela 13.1), a źródła synchrotronowe są dziś podstawowym źródłem danych dyfrakcyjnych dla krysztalografii białek (rys. 13.1). Nastąpił też ogromny postęp w rozwiązaniach elektronicznych sterujących pracą źródła synchrotronowego oraz w osiągniętej precyzji mechanicznej i optycznej elementów linii synchrotronowych. Przykładem takich awangardowych rozwiązań jest nowy synchrotron MAX-IV uruchomiony w szwedzkim Lund.

13.8.2. Lasery rentgenowskie na swobodnych elektronach (XFEL)

Pojawiły się urządzenia czwartej generacji o charakterze akceleratorów liniowych typu laserowego. Trzy takie urządzenia działają już w USA (LCLS w Stanford), Japonii (Sacla) i w Hamburgu. Jasność dostarczanego przez nie promieniowania rentgenowskiego jest o ponad 10 rzędów wielkości większa niż w przypadku synchrotronów, umożliwiając badanie ogromnych kompleksów makromolekularnych, całych komórek biologicznych, oraz nanomateriałów nieperiodycznych i pojedynczych makromolekuł [78, 79]. W laserze rentgenowskim na swobodnych elektronach (ang. *X-ray free electron laser*, XFEL), strumień elektronów nie krąży w pierścieniu lecz jest przyspieszany do prędkości podświetlnych w akceleratorze liniowym o długości do kilku kilometrów, przechodząc przez szereg wnęk rezonansowych pracujących w reżimie mikrofalowym. Europejski laser XFEL budowany w ośrodku DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) w Hamburgu ma nadprzewodzące wnęki wykonane z niobu zanurzone w ciekłym helu (2 K). Po opuszczeniu akceleratora uporządkowane w paczki relatywistyczne elektrony przechodzą przez kilkusetmetrowy undulator, w którym następuje emisja SASE (ang. *Self-Amplified Spontaneous Emission*) przypominająca akcję laserową w optyce. Akcja laserowa, czyli amplifikacja światła, jest możliwa, ponieważ dochodzi do rezonansu pomiędzy elektronami, a polem elektromagnetycznym przez nie wywołanym. Poziom energii generowanego w tych urządzeniach promieniowania rentgenowskiego jest tak ogromny, że badacze mieli poważne obawy, czy umieszczone w nim makromolekuły biologiczne przeżyją wystarczająco długo, aby eksperymentator zdążył zarejestrować swoje dane. Ilustruje to oszacowana na ~ 700 MGy ilość energii zaabsorbowana przez próbkę w zestawieniu z maksymalną dawką 30 MGy, jaką jest w stanie pochłoniąć materiał biologiczny. Doświadczenia przeprowadzone z użyciem femtosekundowych impulsów promieniowania lasera XFEL w Stanford, w Hamburgu i w Japonii pokazują jednak, że przy tak krótkim czasie naświetlenia można zarejestrować użyteczny obraz dyfrakcji od nanokryształu (o kra-

wędzi ~ 200 nm, na którą składa się zaledwie kilka komórek elementarnych), gdyż czas błysku jest krótszy niż wywołane nim zjawiska uszkodzeń (dyfrakcja przed destrukcją). Co więcej, bada się w ten sposób nie jeden nanokryształ, ale całą ich serię, wprowadzaną do wiązki rentgenowskiej np. w cieniutkim strumieniu wodnej zawiesiny. W ten sposób przeprowadzono pilotowe badanie struktury fotosystemu I, ogromnego kompleksu (o masie 1 miliona daltonów) białek membranowych dokonującego konwersji energii słonecznej w procesie fotosyntezy oraz zbadano strukturę szeregu nowych białek, w tym również membranowych. Czynniki struktury uwzględniane w tych obliczeniach uzyskuje się przez złożenie dziesiątków tysięcy zatrzymanych (*still*) obrazów dyfrakcyjnych zarejestrowanych w trakcie kilku milionów błysków [80]. Eksperyment taki, określony mianem szeregowej (użycie serii kryształów wprowadzanych do wiązki jeden po drugim) femtosekundowej (czas błysku) nanokrystalografii (rozmiar kryształów) rentgenowskiej (promieniowanie X), w skrócie SFX [81], dosłownie zapiera dech w piersiach i przenosi nas do świata, którego nie potrafiliśmy sobie wyobrazić, szkicując wcześniej ten rozdział o perspektywach biokrystalografii. Znamienne jest także to, że w tych awangardowych doświadczeniach badano białka membranowe. Są to najtrudniejsze obiekty, z jakimi zmagają się krystalografia białek, a liczba ich struktur w banku PDB liczona jest ciągle w setkach.

13.8.3. Synchrotronowa krystalografia szeregową (SSX)

Doświadczenia z pomiarami szeregowymi SFX przy źródłach laserowych, w których kompletny obraz dyfrakcyjny odtwarza się z ogromnej liczby ujęć zarejestrowanych dla nieruchomych (z punktu widzenia femtosekundowego czasu trwania błysku laserowego) kryształów, w połączeniu z dostępnością coraz jaśniejszych klasycznych źródeł synchrotronowych, nasunęły badaczom pomysł wykorzystania techniki szeregowej również w eksperymentach synchrotronowych. Ten tryb pomiarowy, nazywany SSX, został już wdrożony w kilku ośrodkach synchrotronowych [82]. W klasycznym podejściu najpierw starannie wybiera się (zwykle jeden) najlepszy, w miarę duży (~ 100 μm) obiekt krystaliczny i rejestruje dla niego kompletny zbiór danych dyfrakcyjnych. W trybie SSX rejestruje się setki, a nawet tysiące fragmentarycznych kadrów obrazu dyfrakcyjnego, a następnie metodami obróbki komputerowej składa się je na „film pełnometrażowy”. Kryształy do metody SSX [82] nie muszą być duże. Mogą pochodzić wprost z komórek, które produkowały badane (najczęściej rekombinowane) białko [83]. Dobrą jakość wynikowych danych uzyskuje się dzięki uśrednieniu informacji z bardzo wielu (nawet kiepskich) obrazów. Wprowadzenie kryształów do wiązki odbywa się albo metodą iniekcji [84–86]

(w strumieniu zawiesiny sterowanej nadmuchem gazu, lub w formie pasty – szczególnie wygodnej w przypadku faz LCP i białek membranowych), albo zamontowanych w oczkach specjalnej siateczki lub membrany z dołkami, wykonanej np. z krzemu lub azotku krzemu (Si_3N_4) [87–89]. Również grafen, jako najcieńszy dostępny materiał, jest atrakcyjnym nośnikiem [90–92]. Kryształy mogą być nanoszone na nośnik lub otrzymywane bezpośrednio na nim, np. z wykorzystaniem układów mikrofluidyki do wzrostu kryształów [93]. Możliwe jest też skanowanie metodą SSX całych płytek krystalizacyjnych [94–96]. Zaletą wariantu ze skanowaniem nośnika z kryształami w ściśle określonych miejscach jest wysokie prawdopodobieństwo uzyskania dyfrakcji w każdym punkcie pomiarowym. Stosując tryb SSX, można badać procesy zachodzące w kryształach z rozdzielczością czasową rzędu milisekundy [97].

13.8.4. Rewolucja trwa...

Rewolucja, którą zapoczątkowało wprowadzenie promieniowania synchrotronowego jako narzędzia badawczego w biologii strukturalnej, dopiero się zaczęła. Bez wątplenia czekają nas jeszcze odkrycia, o jakich nam się nawet nie śniło, prowadzące do lepszego zrozumienia struktur i mechanizmów atomowych, które określamy jako życie. Lepsze zrozumienie to nie tylko satysfakcja intelektualna uczonych, ale również postęp cywilizacyjny, szczególnie w obszarach takich jak zdrowie, a więc dotyczących nas wszystkich.

Do zapamiętania

- ✓ Kryształy białek zawierają dużo roztworu macierzystego, stąd ich dyfrakcja jest zwykle słaba, a korzyść z użycia intensywnego promieniowania synchrotronowego duża.
- ✓ Obraz dyfrakcji promieni rentgena jest transformatą Fouriera rozkładu gęstości elektronowej $\rho(x, y, z)$ w kryształach.
- ✓ Mierząc intensywności refleksów, wyznaczamy amplitudy $|f_{hkl}|$, lecz nie fazy czynników struktury; uniemożliwia to wyliczenie $\rho(x, y, z)$ wprost z obrazu dyfrakcyjnego.
- ✓ Problem fazowy można rozwiązać, posiłkując się podobnym modelem w metodzie podstawienia cząsteczkowego (mr) lub rozpraszaniem przez atomy specjalne, ciężkie w metodzie podstawienia izomorficznego (mir) i anomalne w metodzie dostrojonej dyfrakcji anomalnej (mad).
- ✓ Zastosowanie metody mad (szczególnie dla atomu se) wymaga promieniowania synchrotronowego, gdyż konieczne jest dostrojenie długości fali do progów absorpcji.

- ✓ Źródła synchrotronowe nowej generacji skróciły czas pomiarów dyfrakcyjnych dla monokryształów białek do sekund; błyski promieniowania z lasera xfel umożliwiają rejestrację obrazu dyfrakcyjnego od nanokryształów w czasie femtosekundowym.
- ✓ Bezpośrednim wynikiem oznaczenia struktury kryształu jest mapa gęstości elektronowej; model atomowy jest jej interpretacją.
- ✓ Choć mierzy się dziesiątki i setki tysięcy refleksów, niejednokrotnie może zabraknąć danych do pełnego zdefiniowania wszystkich parametrów modelu atomowego białka; zwykle są to trzy współrzędne x, y, z i jeden parametr termiczny b (opisujący drgania) dla każdego atomu.
- ✓ Udokładnienie modelu (np. metodą najmniejszych kwadratów lub metodą największej wiarygodności) jest możliwe dzięki nałożeniu więzów na geometrię cząsteczki.
- ✓ Jakość struktury zależy przede wszystkim od rozdzielczości danych; od 2 Å rozpoczyna się rozdzielczość wysoka, od 1,2 Å – atomowa, pozwalająca na rozdzielenie poszczególnych atomów.
- ✓ Dobrze udokładnione struktury mają wskaźnik rozbieżności $r < 20\%$, r_{free} maksymalnie o 7% wyższe i geometrię walencyjną w granicach 0,01–0,02 Å poprawności stereochemicznej.
- ✓ Dzięki promieniowaniu synchrotronowemu można badać gigantyczne kompleksy makromolekularne, takie jak wirusy i rybosomy, oraz bardzo małe kryształy; w przypadku promieniowania laserowego (xfel) możliwe jest nawet badanie pojedynczych makromolekuł.
- ✓ Synchrotronowa krystalografia białek jest podstawową metodą badawczą genomiki strukturalnej, mającej za cel wyznaczenie struktury wszystkich białek kodowanych przez kolejno odczytywane genomy.
- ✓ Krystalograficzne pomiary synchrotronowe prowadzi się w temperaturze 100 K, aby przeciwdziałać uszkodzeniom radiacyjnym wywołanym przez wolne rodniki.
- ✓ W metodzie Lauego wyjątkowo nie monochmatyzuje się promieniowania synchrotronowego, co umożliwia zarejestrowanie całego obrazu dyfrakcyjnego w czasie poniżej 1 ns oraz wizualizację poklatkową przemian chemicznych zachodzących w kryształach w czasie rzeczywistym.
- ✓ W pomiarach szeregowych z użyciem promieniowania laserowego (sfx) lub synchrotronowego (ssx) rejestruje się fragmentaryczną dyfrakcję od tysięcy nano- lub mikrokryształów wprowadzanych do wiązki na czas błysku, by później odtworzyć z nich komputerowo kompletny obraz dyfrakcyjny.

Literatura uzupełniająca ułożona w zależności od stopnia trudności:

[2], [3], [101], [53], [98], [100] [99], [20], [5], [6], [7]

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować współpracownikom i kolegom, przede wszystkim prof. Zofii Kosturkiewicz oraz dr. Alexandrowi Włodawerowi, za inspirujące dyskusje i zachętę do propagowania krystalografii makromolekuł.

Bibliografia

- [1] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen*, Sitzungsber. k. Bayer. Akad. Wiss. München 1912, s. 303–322.
- [2] M. Jaskólski, *Krystalografia dla biologów*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2010.
- [3] G. Rhodes, *Crystallography Made Crystal Clear*, Academic Press, Burlington 2006.
- [4] J.R. Helliwell, *Macromolecular Crystallography with Synchrotron Radiation*, Cambridge University Press, Cambridge 1992.
- [5] B. Rupp, *Biomolecular Crystallography*, Garland Science, New York 2009.
- [6] D. Sherwood, J. Cooper, *Crystals, X-rays and Proteins*, Oxford University Press, Oxford 2011.
- [7] J. Drenth, *Principles of Protein X-ray Crystallography*, Springer-Verlag, New York 1999.
- [8] J.C. Kendrew, G. Bodo, H.M. Dintzis et al., *A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by x-ray analysis*, Nature 181 (1958), s. 662–666.
- [9] J.C. Kendrew, R.E. Dickerson, B.E. Strandberg et al., *Structure of myoglobin. A three-dimensional Fourier synthesis at 2 Å resolution*, Nature 185, s. 422–427 (1960).
- [10] M.F. Perutz, M.G. Rossmann, A.F. Cullis et al., *Structure of Haemoglobin. A three-dimensional Fourier synthesis at 5.5-Å resolution, obtained by X-ray analysis*, Nature 185, 416–421 (1960).
- [11] T. Baranowski, *Die Isolierung von kristallisierten Proteinen aus Kaninchenmuskel*, Z. Physiol. Chem. 260, 43–55 (1939).
- [12] L. Chrobak, T. Baranowski, *Über verschiedene hexagonale Kristalle des A-Myogenes aus Kaninchenmuskulatur*, Compt. Rend. Acad. Sci. URSS 28, 724–725 (1940).
- [13] J.D. Bernal, D. Crowfoot, *X-Ray photographs of crystalline pepsin*, Nature 133, 794 (1934).
- [14] J.D. Bernal, *Structure of proteins*, Nature 143, 663–667 (1939).
- [15] Protein Data Bank, Acta Cryst. B29, 1749 (1973).
- [16] J.D. Watson, F.H.C. Crick, *Molecular structure of nucleic acids: a structure for deoxyribose nucleic acid*, Nature 171, 737–738 (1953).
- [17] M.H.F. Wilkins, A.R. Stokes, H.R. Wilson, *Molecular structure of nucleic acids: molecular structure of deoxypentose nucleic acids*, Nature 171, 738–740 (1953).
- [18] R.E. Franklin, R.G. Gosling, *Molecular configuration in sodium thymonucleate*, Nature 171 740–741 (1953).
- [19] H.M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng et al., *The Protein Data Bank*, Nucleic Acids Res. 28, 235–242 (2000).
- [20] Z. Dauter, M. Jaskolski, A. Włodawer, *Impact of synchrotron radiation on macromolecular crystallography: A personal view*, J. Synchrotron Rad. 17, 433–444 (2010).
- [21] G. Rosenbaum, K.C. Holmes, J. Witz, *Synchrotron radiation as a source for X-ray diffraction*, Nature 230, 434–437 (1971).

- [22] J.C. Philips, A. Wlodawer, M.M. Yevitz, K.O. Hodgson, *Applications of synchrotron radiation to protein crystallography: preliminary results*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 73, 128–132 (1976).
- [23] E.M.H. Duke, L.N. Johnson, *Macromolecular crystallography at synchrotron radiation sources: current status and future developments*, Proc. R. Soc. A466, 3421–3452 (2010).
- [24] A. McPherson, *Crystallization of Biological Macromolecules*, Cold Spring Harbor Laboratory NY, Cold Spring Harbor Laboratory Press (1999).
- [25] B.W. Matthews, *Solvent content of protein crystals*, J. Mol. Biol. 33, 491–497 (1968).
- [26] H. Hope, *Cryocrystallography of biological macromolecules: a generally applicable method*, Acta Cryst. B44, 22–26 (1988).
- [27] H. Hope, F. Frolow, K. von Bohlen et al., *Cryocrystallography of ribosomal particles*, Acta Cryst. B45, 190–199 (1989).
- [28] T.-Y. Teng, *Mounting of crystals for macromolecular cryocrystallography in a free-standing thin film*, J. Appl. Cryst. 23, 387–391 (1990).
- [29] M. Gilski, *Automation and remote synchrotron data collection*, Acta Phys. Polon. A114, 331–338 (2008).
- [30] W.A. Hendrickson, M.M. Teeter, *Structure of the hydrophobic protein crambin determined directly from the anomalous scattering of sulphur*, Nature 290, 107–113 (1981).
- [31] U.A. Ramagopal, M. Dauter, Z. Dauter. *Phasing on anomalous signal of sulfur: what is the limit?*, Acta Cryst. D59, 1020–1027 (2003).
- [32] W.A. Hendrickson, *Determination of macromolecular structures from anomalous diffraction of synchrotron radiation*, Science 254, 51–58 (1991).
- [33] J.H. Konnert, W.A. Hendrickson, *A restrained-parameter thermal-factor refinement procedure*, Acta Cryst. A36, 344–350 (1980).
- [34] R.A. Engh, R. Huber, *Accurate bond and angle parameters for X-ray protein structure refinement*, Acta Cryst. A47, 392–400 (1991).
- [35] R.A. Engh, R. Huber, *Structure quality and target parameters*, w: „International Tables for Crystallography”, Vol. F, pp. 382–392. Kluwer Academic Publishers (2001).
- [36] G.M. Sheldrick, *Phase annealing in SHELX-90: direct methods for larger structures*, Acta Cryst. A46, 467–473 (1990).
- [37] R.J. Morris, G. Bricogne, *Sheldrick's 1.2 Å rule and beyond*, Acta Cryst. D59, 615–617 (2003).
- [38] M. Jaskolski, M. Gilski, Z. Dauter, A. Wlodawer, *Stereochemical restraints revisited: how accurate are refinement targets and how much should protein structures be allowed to deviate from them?*, Acta Cryst. D63, 611–620 (2007).
- [39] M. Jaskolski, *Structure refinement at atomic resolution*, Methods Mol. Biol. In press (2017).
- [40] International Human Genome Sequencing Consortium, „Initial sequencing and analysis of the human genome”, Nature 409, 860–921 (2001).
- [41] J.C. Venter, M D Adams, E.W. Myers et al., *The sequence of the human genome*, Science 291, 1304–1351 (2001).
- [42] K. Moffat, D. Szebenyi, D. Bilderback, *X-ray Laue diffraction from protein crystals*, Science 223, 1423–1425 (1984).

- [43] J.R. Helliwell, *Protein crystallography with synchrotron radiation*, J. Mol. Struct. 130, 63–91 (1985).
- [44] J. Hajdu, P.A. Machin, J.W. Campbell et al., *Millisecond X-ray diffraction and the first electron density map from Laue photographs of a protein crystal*, Nature 329, 178–181 (1987).
- [45] M. Milani, M. Nardini, A. Pesce et al., *Hemoprotein time-resolved X-ray crystallography*, IUBMB Life 60, 154–158 (2008).
- [46] E.F. Garman, *Radiation damage in macromolecular crystallography: what is it and why should we care?*, Acta Cryst. D66, 339–351 (2010).
- [47] R.B. Ravelli, E.F. Garman, *Radiation damage in macromolecular crystallography*, Curr. Opin. Struct. Biol. 16, 624–629 (2006).
- [48] R.B. Ravelli, H.K. Leiros, B. Pan et al., *Specific radiation damage can be used to solve macromolecular crystal structures*, Structure 11, 217–224.
- [49] U.A. Ramagopal, Z. Dauter, R. Thirumuruhan et al., *Radiation-induced site-specific damage of mercury derivatives: phasing and implications*, Acta Cryst. D61, 1289–1298 (2005).
- [50] Z. Dauter, A. Wlodawer, W. Minor et al., *Avoidable errors in deposited macromolecular structures: an impediment to efficient data mining*, IUCr 1, 179–193 (2014).
- [51] W. Minor, Z. Dauter, J.R. Helliwell et al., *Safeguarding structural data repositories against bad apples*, Structure 24, 216–220 (2016).
- [52] B. Rupp, A. Wlodawer, W. Minor et al., *Correcting the record of structural publications requires joint effort of the community and journal editors*, FEBS J. 283, s. 4452–4457 (2016).
- [53] B. Rupp, *Only seeing is believing: the power of evidence and reason*, Postępy Biochemii 62, s. 250–256 (2016).
- [54] M.C. Deller, B. Rupp, *Models of protein-ligand crystal structures: trust, but verify*, J. Comput. Aided Mol. Des. 29, 817–836 (2015).
- [55] K. Diederichs, P.A. Karplus, *Improved R-factors for diffraction data analysis in macromolecular crystallography*, Nature Struct. Biol. 4, 269–275 (1997).
- [56] M.S. Weiss, R. Hilgenfeld, *On the use of the merging R-factor as a quality indicator for X-ray data*, J. Appl. Cryst. 30, 203–205 (1997).
- [57] P.A. Karplus, K. Diederichs, *Linking crystallographic model and data quality*, Science 336, 1030–1033 (2012).
- [58] J.M. Grimes, J.N. Burroughs, P. Gouet et al., *The atomic structure of the bluetongue virus core*, Nature 395, 470–478 (1998).
- [59] J. Lubkowski, M. Dauter, K. Aghaiypour et al., *Atomic resolution structure of Erwinia chrysathemi asparaginase*, Acta Cryst. D59, 84–92 (2003).
- [60] A.T. Brunger, *Free R value: a novel statistical quantity for assessing the accuracy of crystal structures*, Nature 355, 472–475 (1992).
- [61] G.N. Ramachandran, V. Sasisekharan, „Conformation of polypeptides and proteins“, Adv. Protein Chem. 23, 283–438 (1968).
- [62] A. Wlodawer, M. Miller, M. Jaskolski et al., *Conserved folding in retroviral proteases: crystal structure of a synthetic HIV-1 protease*, Science 245, 616–621 (1989).
- [63] M. Jaskólski, *Proteazy retrowirusowe po 20 latach: reminiscencje*, Postępy Biochemii 55, 15–20 (2009).

- [64] K.M. Reinisch, M.L. Nibert, S.C. Harrison, *Structure of the rheovirus core at 3.6 Å resolution*, Nature 404, 960–967 (2000).
- [65] E. Heldwein, E. Macia, J. Wang et al., *Crystal structure of the clathrin adaptor protein 1 core*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 101, 14108–14113 (2004).
- [66] F. Coulibali, E. Chiu, K. Ikeda et al., *The molecular organization of cypovirus polyhedra*, Nature 446, 97–101 (2007).
- [67] G. Rosenbaum, S. Ginell, J.C. Chen, *Energy optimization of a regular macromolecular crystallography beamline for ultra-high-resolution crystallography*, J. Synchrotron Radiat. 22, 172–174 (2015).
- [68] F. Schluenzen, A. Tocilj, R. Zarivach et al., *Structure of functionally activated small ribosomal subunit at 3.3 Å resolution*, Cell 102, 615–623 (2000).
- [69] M. Selmer, C.M. Dunham, F.V. Murphy et al., J.R. Weir, V. Ramakrishnan, "Structure of the 70S ribosome complexed with mRNA and tRNA", Science 313, 1935–1942 (2006).
- [70] N. Ban, P. Nissen, J. Hansen et al., *The complete atomic structure of the large ribosomal subunit at 2.4 Å resolution*, Science 289, 905–920 (2000).
- [71] B.T. Wimberly, D.E. Brodersen, W.M. Clemons Jr. et al., *Structure of the 30S ribosomal subunit*, Nature 407, 327–339 (2000).
- [72] J.P. Abrahams, A.G. Leslie, R. Lutter, J.E. Walker, *Structure at 2.8 Å resolution of F1-ATPase from bovine heart mitochondria*, Nature 370, 621–628 (1994).
- [73] Y. Zhou, J.H. Morais-Cabral, A. Kaufman, R. MacKinnon, *Chemistry of ion coordination and hydration revealed by a K⁺ channel-Fab complex at 2.0 Å resolution*, Nature 414, 43–48 (2001).
- [74] A.L. Gnatt, P. Cramer, J. Fu et al., *Structural basis of transcription: RNA polymerase II at 2.8 Å resolution*, Science 292, 1876–1882 (2001).
- [75] M.P. Bokoch, Y. Zou, S.G.F. Rasmussen et al., *Ligand-specific regulation of the extracellular surface of a G-protein-coupled receptor*, Nature 463, 108–112 (2010).
- [76] H. Wei, S. Ahn, S.K. Shenoy et al., *Independent β-arrestin 2 and G protein-mediated pathways for angiotensin II activation of extracellular signal-regulated kinases 1 and 2*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 100, 10782–10787 (2003).
- [77] K. Palczewski, T. Kumasaka, T. Hori et al., *Crystal structure of rhodopsin: A G protein-coupled receptor*, Science 289, 739–745 (2000).
- [78] D. Sayre, *Single-particle Imaging, w: Evolving Methods for Macromolecular Crystallography*. Read, R.J., Sussman, J.L. (red.), Springer, Dordrecht 2007.
- [79] J. Hajdu, *Single-molecule X-ray diffraction*, Curr. Opin. Struct. Biol. 10, 569–573 (2000).
- [80] H.N. Chapman, P. Fromme, A. Barty et al., „Femtosecond X-ray protein nanocrystallography”, Nature 470, 73–76 (2011).
- [81] I. Schlichting, *Serial femtosecond crystallography: the first five years*, IUCr] 2, 246–255 (2015).
- [82] K. Diederichs, M. Wang, *Serial synchrotron X-ray crystallography (SSX)*, Methods Mol. Biol. In press (2017).
- [83] C. Gati, G. Bourenkov, M. Klinge et al., *Serial crystallography on in vivo grown microcrystals using synchrotron radiation*, IUCr] 1, 97–94 (2014).
- [84] W. Liu, A. Ishchenko, V. Cherezov, *Preparation of microcrystals in lipidic cubic phase for serial femtosecond crystallography*, Nature Prot. 9, 2123–2134 (2014).

- [85] D.P. DePonte, U. Weierstall, K. Schmidt et al., *Gas dynamic virtual nozzle for generation of microscopic droplet streams*, J. Phys. D Appl. Phys. 41, 195505 (2008).
- [86] U. Weierstall, D. James, C. Wang et al., *Lipidic cubic phase injector facilitates membrane protein serial femtosecond crystallography*, Nature Commun. 5, 3309 (2014).
- [87] M.S. Hunter, B. Segelke, M. Messerschmidt et al., *Fixed-target protein serial microcrystallography with an x-ray free electron laser*, Sci. Rep. 4, 6026 (2014).
- [88] A.E. Cohen, S.M. Soltis, A. González et al., *Goniometer-based femtosecond crystallography with X-ray free electron lasers*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 111, 17122–17127 (2014).
- [89] K. Hirata, K. Shinzawa-Itoh, N. Yano et al., *Determination of damage-free crystal structure of an X-ray-sensitive protein using an XFEL*, Nature Methods 11, 734–736 (2014).
- [90] J.L. Wierman, J.S. Alden, C.U. Kim et al., *Graphene as a protein crystal mounting material to reduce background scatter*, J. Appl. Cryst. 46, 1501–1507 (2013).
- [91] A.J. Warren, A.D. Crawshaw, J. Trincão et al., *In vacuo X-ray data collection from graphene-wrapped protein crystals*, Acta Cryst. D71, 2079–2088 (2015).
- [92] S. Sui, Y. Wang, K.W. Kolewe et al., *Graphene-based microfluidics for serial crystallography*, Lab Chip 16, 3082–3096 (2016).
- [93] L. Li, R.F. Ismagilov, *Protein crystallization using microfluidic technologies based on valves, droplets, and SlipChip*, Annu. Rev. Biophys. 39, 139–158 (2010).
- [94] L. Jacquemet, J. Ohana, J. Joly et al., *Automated analysis of vapor diffusion crystallization drops with an X-ray beam*, Structure 12, 1219–1225 (2004).
- [95] R. Bingel-Erlenmeyer, V. Olieric, J.P.A. Grimshaw et al., *SLS crystallization platform at beamline X06DA – a fully automated pipeline enabling in situ X-ray diffraction screening*, Cryst. Growth Des. 11, 916–923 (2011).
- [96] D. Axford, R.L. Owen, J. Aishima et al., *In situ macromolecular crystallography using microbeams*, Acta Cryst. D68, 592–600 (2012).
- [97] R. Schubert, S. Kapis, Y. Gicquel et al., *A multicrystal diffraction data-collection approach for studying structural dynamics with millisecond temporal resolution*, IUCrJ 3, 393–401 (2016).
- [98] A. Wlodawer, W. Minor, Z. Dauter, M. Jaskolski, *Protein crystallography for non-crystallographers, or how to get the best (but not more) from published macromolecular structures*, FEBS J. 275, 1–21 (2008).
- [99] M. Jaskolski, *From atomic resolution to molecular giants: an overview of crystallographic studies of biological macromolecules with synchrotron radiation*, Acta Phys. Polon. A117, 257–263 (2009).
- [100] W. Minor, Z. Dauter, M. Jaskolski, *The young person's guide to the PDB*, Postępy Biochemii 62, 242–249 (2017).
- [101] A. Wlodawer, W. Minor, Z. Dauter, M. Jaskolski, *Protein crystallography for aspiring crystallographers or how to avoid pitfalls and traps in macromolecular structure determination*, FEBS J. 280, 5705–5736 (2013).

Rozdział 14

Promieniowanie synchrotronowe w zastosowaniach biomedycznych

JERZY B. PEŁKA

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa

Słowa kluczowe: promieniowanie synchrotronowe, laser na swobodnych elektronach, uszkodzenia radiacyjne, zastosowania biomedyczne

Streszczenie: Przedstawiono pokrótce istotne dla badań biomedycznych właściwości promieniowania synchrotronowego oraz podstawowe metody korzystania z tych źródeł. Szczególną uwagę poświęcono uszkodzeniom radiacyjnym, nakładającym konieczność modyfikacji technik i procedur badań synchrotronowych w biologii w stosunku do podejścia w klasycznym materiałoznawstwie. Omówiono zasady i rozwój klasycznych i nowszych technik synchrotronowych, takich jak obrazowanie, badania dynamiki ultraszybkich procesów czy specyficzne dla laserów na swobodnych elektronach sposoby wyznaczania struktury. Specjalny rozdział poświęcono najnowszym badaniom wykorzystującym promieniowanie terahercowe do wykrywania patogenów jako przykład możliwych zastosowań badawczych technologii synchrotronowych. Czułość i selektywność wykrywania wirusów osiągnięte tymi metodami są porównywalne z klasycznymi technikami bioanalitycznymi. Niniejsze opracowanie przeznaczone jest dla badaczy reprezentujących różne dyscypliny nauki i techniki, zainteresowanych współpracą w zakresie zastosowania promieniowania synchrotronowego do zagadnień biologii i medycyny.

14.1. Wstęp

Metody wykorzystujące promieniowanie synchrotronowe (PS) w zastosowaniach biologicznych i medycznych rozwijane są intensywnie od ponad półwiecza. Od początku XXI wieku udział badań synchrotronowych w tych dziedzinach systematycznie rósł i dzisiaj stanowi już ponad połowę całego czasu pomiarowego dostępnego na średnich i dużych źródłach synchrotronowych – pierście-

niach akumulacyjnych (synchrotronach) i laserach na swobodnych elektronach (FEL). Już sam ten fakt, zważywszy na znaczny wzrost liczby i wydajności dostępnych linii pomiarowych, wskazuje na znaczenie źródeł synchrotronowych dla rozwoju badań związanych z naukami przyrodniczymi.

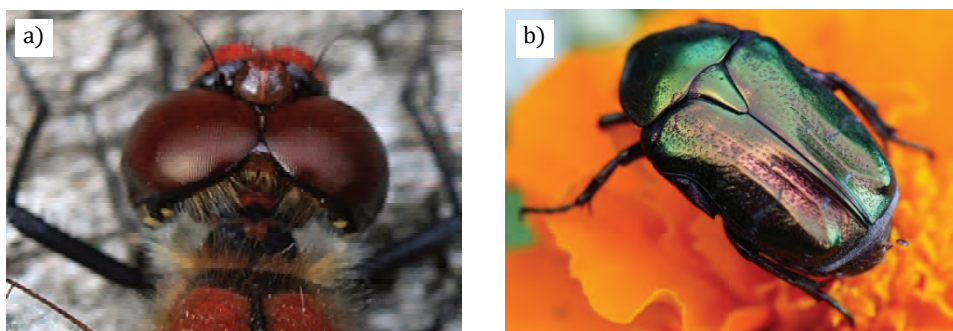
Niemal każdą z synchrotronowych technik pomiarowych stosowanych do niebiologicznej materii skondensowanej można wykorzystać, przy pewnych modyfikacjach, do badania obiektów biologicznych. Zasady pomiaru, stojąca za nimi fizyka i metody interpretacji są analogiczne dla zagadnień niebiologicznych i biologicznych. Żywe organizmy i elementy, z których są zbudowane, ze swej natury różnią się jednak istotnie od innych rodzajów materii. Ich specyficzne właściwości wymagają zachowania szczególnej staranności w trakcie przeprowadzania eksperymentu i przygotowania materiału badawczego. Wprowadzają ostre ograniczenia na wielkość dopuszczalnych dawek i wymuszają stosowanie precyzyjnych procedur ochrony radiologicznej badanych obiektów, by ograniczyć do niezbędnego minimum zagrożenie, jakie niosą silne wiązki promieniowania synchrotronowego mogące z łatwością modyfikować i niszczyć obiekty, z którymi oddziałują.

Zakres tematyczny tego rozdziału został jednak z konieczności wydatnie ograniczony. Nie zmieściło się w nim wiele ciekawych zagadnień z pokrewnych dyscyplin, jak np. medycyny regeneracyjnej wraz z inżynierią tkankową i poszukiwaniem materiałów pozwalających zastąpić zniszczone fragmenty kości, stawy czy niektóre tkanki miękkie [1]. Zabrakło też miejsca dla dziedzin tak z pozoru odległych, jak archeometria wspierająca badania dziedzictwa kulturowego metodami nauk przyrodniczych. Coraz śmielej czerpie ona z zastosowań synchrotronowych w zakresie analizy artefaktów bioorganicznych, a więc tego wszystkiego, co jest zbudowane z materii organicznej pochodzenia naturalnego lub takową oryginalnie było [2–3]. Podejmowane są np. udane próby odczytywania starożytnych zwojów papirusów bez konieczności ich rozwijania, przy pomocy synchrotronowej mikrotomografii z kontrastem fazowym [4–6].

Niektóre przykłady biomedycznych zastosowań promieniowania synchrotronowego znajdzie Czytelnik w innych rozdziałach książki. To naturalna konsekwencja interdyscyplinarności tej dziedziny badań, gdzie sukces badawczy można osiągnąć, łącząc współpracę i doświadczenie fizyków, biologów, lekarzy, inżynierów różnych specjalności i informatyków.

Organizmy żywe składają się głównie z pierwiastków lekkich [7–10]. Określono na przykład, że zawartość pierwiastków śladowych – metali przejściowych oraz cynku w fitoplanktonie i w bakteriach spełnia zwykle prostą formułę stechiometryczną: $\text{Fe}_1\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,26}\text{Cu}_{0,03}\text{Co}_{0,03}\text{Mo}_{0,03}$ [11]. Średnia gęstość właściwa większości z tych mikroskopijnych organizmów jest bliska gęstości wody. Gęstość komórki zależy nieco od fazy cyklu życiowego. Największa jest w fazie między replikacją DNA a podziałem jądra [12–13]. Średnią gęstość DNA ssaków

określono na $1,705 \text{ g/cm}^3$, a białek na $1,35\text{--}1,43 \text{ g/cm}^3$ [14]¹. Układy biologiczne cechuje m.in. olbrzymia złożoność struktur i powiązań między poszczególnymi elementami składowymi. Uporządkowanie strukturalne, z jakim mamy do czynienia np. w przypadku kryształu krzemu, spotykane jest w żywych organizmach wyjątkowo, choć znane są przykłady organów zwierząt o zaskakująco wysokim stopniu uporządkowania. Warto tu wspomnieć mikrosoczewki, których setki rozmieszczone są na całej powierzchni węzowidła *Ophiocoma wendtii*, zbudowane z kryształów kalcytu w taki sposób, że oś optyczna każdej soczewki pokrywa się z osią *c* kryształu kalcytu, dzięki czemu znika problem dwójłomności [15]. Innym przykładem uporządkowania, w większej skali, jest heksagonalne rozmieszczenie ommatidiów w oczach owadów, np. w oku ważki *Sympetrum sanguineum* (szablak krwisty, rys. 14.1a) [16–17]. Z reguły jednak nawet tam, gdzie można dostrzec wyraźne uporządkowanie strukturalne, nie jest ono doskonałe. Charakterystycznym przykładem jest tu quasi-fotoniczna struktura skrzydeł niektórych motyli, np. z rodziny *Morpho* – odpowiedzialna za powstawanie intensywnych, zależnych od kąta widzenia niebieskozielonych barw, czy warstwowa struktura opalizujących pokryw skrzydłowych niektórych chrząszczy (zob. rys. 14.1b) [18–21]. Uporządkowanie w biologii wykształca się na tyle, na ile wspiera funkcję danej struktury, komórki, tkanki czy narządu.



Rys. 14.1. a) Oczy złożone samca szablaka krwistego (ważka, *Sympetrum sanguineum*) o niezwykle regularnym ułożeniu heksagonalnych ommatidiów; b) chrząszcz kruszczyca złotawka (*Cetonia aurata*); mieniące się barwy jego pokryw skrzydłowych są wynikiem rozpraszania światła na złożonej wielowarstwowej strukturze, w której poszczególne warstwy są dość nieregularne przy zachowaniu średniej grubości. Pokrywy skrzydłowe tego chrząszcza odbijają światło spolaryzowane wyłącznie kołowo lewoskrętnie (zdjęcia autora)

Tkanki złożone są z wielu rodzajów materiałów. Materiały „miękkie” obejmują włókna, błony (membrany), żele oraz molekuly organiczne różnych rodzajów i wielkości. Częsteczki nieorganiczne, takie jak krzemiany, węglany,

¹ Rozbieżności spowodowane metodą wyznaczania.

fosforany i tlenki stanowią budulec rusztowania wzmacniającego i stabilizującego struktury tkankowe (np. kości). Występują również jako materiały służące specjalnym celom, np. w postaci mikrostruktur magnetycznych stanowiących podstawę jednego z dwóch rodzajów zmysłów służących orientacji zwierząt w ziemskim polu magnetycznym [22–25]². Część z tych materiałów realizuje swe funkcje bezpośrednio w postaci nanostruktur. Przykładem może być kodowanie i przechowywanie informacji genetycznej przez DNA czy mobilność komórek realizowana poprzez polimeryzację i depolimeryzację aktywny. Elementy o rozmiarach submikronowych łączą się w większe jednostki wypełniające tę samą funkcję, jak mięśnie i ścięgna czy ścianki komórek roślinnych. We wszystkich tych przykładach nanoskala odgrywa zasadniczą rolę. Struktury powszechnie spotykane w organizmach żywych można sobie wyobrazić jako poskładane z elementarnych cegiełek o rozmiarach rzędu nanometrów: białek, nanowłókien, membran czy cząsteczek minerałów, zawierających mnogość interfejsów i interfaz. Te bionanostruktury spełniają wiele podstawowych funkcji w żywych organizmach, od konwersji energii do syntezy chemicznej i stabilizacji mechanicznej, łącząc się w większe struktury funkcjonalne, takie jak: komórki, tkanki i narządy. Przy tej złożoności wyłania się potrzeba właściwej identyfikacji struktur i procesów odnoszących się do tej funkcji bądź własności obiektu, która ma być przedmiotem badania. Zadanie to jest nieporównanie trudniejsze w stosunku do stopnia komplikacji spotykanej w obiektach zbudowanych z materii nieożywionej.

Promieniowanie synchrotronowe wnosi tu wiele nowych możliwości badawczych. Związek między strukturą i funkcją można z jego pomocą określać metodami *in situ*, badając z pikosekundową, a od niedawna i z femtosekundową rozdzielczością dynamikę reakcji biochemicznych, przejść fazowych, czy reakcji na zewnętrzny bodziec, jak zmiana temperatury, pola magnetycznego, atak toksyny czy obciążenie mechaniczne.

Badanie związków między funkcją, strukturą i dynamiką procesów biologicznych na różnych poziomach ich uorganizowania należy do najważniejszych zastosowań PS. Różnorodność i dynamika procesów życiowych charakteryzuje się wyjątkowym bogactwem. Typowe skale czasowe tych procesów rozciągają się od dziesiątek femtosekund dla szybkich reakcji fotosyntezy, poprzez pikosekundy potrzebne np. do przyłączenia tlenu, aż do szerokiego zakresu od nanosekund do setek sekund charakteryzujących trwanie niektórych oddziaływań sterujących procesami życiowymi. Względnie powolne procesy, jak endocytoza,

² Nowsze badania wskazują na powszechność drugiego rodzaju zmysłu magnetycznego, opartego na procesach zachodzących w parach rodników utworzonych przez kryptochromy; mają one występować również w królestwie roślin. Niedawno pojawiły się doniesienia podważające tradycyjny pogląd na rolę mikrokryształów magnetycznych umieszczonych w uchu środkowym ptaków (np. Malkemper et al. [25]).

apoptoza czy mitoza składają się zwykle z sekwencji szybszych podprocesów, jak reakcje enzymatyczne, dyfuzja molekuł, czy tworzenie/rozpad wiązań białko-ligand. Oznacza to, że precyzyjne zbadanie wielu z nich wymaga stosowania technik pozwalających uchwycić ich przebieg w bardzo krótkich odcinkach czasu. Synchrotrony, jako impulsowe źródła promieniowania, stanowią doskonałe narzędzie badania dynamiki procesów w różnych zakresach energii fotonów z rozdzielczością czasową sięgającą kilkudziesięciu pikosekund [26].

Jeszcze niżej przesuwają tę skalę najbardziej dzisiaj zaawansowane i najsilniejsze źródła jonizującego promieniowania elektromagnetycznego, jakimi są krótkofalowe lasery na swobodnych elektronach (ang. *Free Electron Lasers*, FEL). Emitują one ultrakrótkie impulsy monochromatycznych fotonów o czasie trwania rzędu kilku lub kilkudziesięciu fs i o mocy szczytowej dochodzącej nawet do kilkunastu GeV. Podstawowymi technikami badania dynamiki procesów są metody pompa-sonda (ang. *pump and probe*, P&P). Korzysta się w nich z dwóch impulsów światła (w ogólności jeden z tych impulsów może być innej natury, np. impuls elektryczny, ciśnieniowy itp.) precyzyjnie ze sobą zsynchronizowanych. Pierwszy z nich inicjuje w próbce badane zjawisko (np. przemianę fazową, fotoreakcję itp.). Drugi służy do zarejestrowania chwilowego stanu układu po czasie, jaki upłynął od wzbudzenia. Zastosowanie w eksperymencie P&P silnego, monochromatycznego i stabilnego źródła synchrotronowego, łatwo przy tym przestrajalnego, pozwala precyzyjnie badać zmiany np. metodami spektroskopowymi, zarejestrować obraz lub sekwencję filmową, ukazując modyfikacje jego struktury, kompozycji czy składu fazowego w ściśle określonych odstępach czasu. Zastosowanie PS znacznie pogłębiło nasze rozumienie wielu zjawisk biologicznych rozwijających się np. na granicy pomiędzy organizmem a materią nieożywioną (środowisko wodne/mikroorganizm, minerał/mikroorganizm, gleba/roślina itp.). Na rysunku 14.8 przedstawiono cztery przykładowe układy pomiarowe do badań typu pompa-sonda.

Promieniowanie synchrotronowe wydatnie wspiera zgłębianie strategii syntezy, adaptacji i naprawy stosowanych przez naturę do budowy, obsługi i reparacji tych zwykle bardzo złożonych układów. Badania z jego pomocą mają także bezpośrednie implikacje medyczne. Wielkim wyzwaniem jest stworzenie sztucznych układów odtwarzających w swym działaniu funkcje komórek lub nawet całych organów („sztuczne życie”), implantowanych *in vivo* biosensorów czy nośników leków. Badania synchrotronowe z zakresu biologii przyczyniają się także do rozwoju inżynierii materiałowej. Wraz z zakrojonymi na szeroką skalę wysiłkami nad rozwojem nowych kierunków medycyny regeneracyjnej konieczne staje się opracowanie niezawodnych materiałów, które mogłyby być bezpiecznie hybrydyzowane z układami żywymi. Wnoszą również znaczny wkład do rozwoju biomimetyki materiałowej, opartej w całości na znajomości budowy i działania systemów naturalnych.

Białka są podstawowym składnikiem suchej masy komórki (zależnie od rodzaju od 40% do 70%) [27]. W ciągu ostatniej dekady świat białek o znanej sekwencji gwałtownie się rozszerzył. Obecnie w bazach danych UniProtKB/TrEMBL zgromadzono dane o sekwencjach aminokwasów dla milionów białek lub ich charakterystycznych fragmentów, z czego ponad 500 tys., opisanych i wstępnie zweryfikowanych zamieszczono w wyodrębnionej bazie Swiss-Prot [28]. Do tej pory poznano struktury przestrzenne ponad 200 tys. z tych białek, gromadząc je w bazie PDB³. Podstawowym narzędziem badania struktury białek jest dzisiaj promieniowanie synchrotronowe. Korzystając z linii dyfrakcyjnych MX synchrotronów, głównie trzeciej generacji, wyznaczono ponad 86% tych struktur. Ta wielka dysproporcja między liczbą białek o znanej sekwencji i tych o znanej strukturze obrazuje ogrom pracy do wykonania.

Niestety, szacuje się, że około 40% białek nie poddaje się krystalizacji żadnym znanym sposobem lub w jej wyniku otrzymuje się jedynie niewielkie nanokrystalły, zbyt małe, by wyznaczyć z nich strukturę konwencjonalnymi metodami krystalografii. Do tych niezwykle trudnych do krystalizacji i oczyszczania, należą prawie wszystkie białka błonowe (membranowe, ang. *membrane proteins*, MP), kluczowe m.in. dla obsługi granicy między komórką a światem zewnętrznym, czy w transporcie leków do wnętrza komórek. Przełom w badaniu struktury tych trudno krystalizujących biomolekuł nadszedł dopiero przed kilku laty, po uruchomieniu pierwszych rentgenowskich laserów na swobodnych elektronach (X-FEL). Pod koniec roku 2016 w bazie PDB znalazły się pierwsze 64 struktury wyznaczone dzięki pomiarom na tych najbardziej zaawansowanych źródłach. Na początku roku 2021 było ich już kilkaset.

W ostatniej dekadzie określono sekwencje genomów wielu organizmów. Dzięki temu wiadomo, że przynajmniej 30–40% wszystkich kodowanych białek stanowią metaloproteiny [29–31]. Stanowią one podstawę wielu fundamentalnych procesów metabolicznych, takich jak konwersja energii w fotosyntezie i oddychaniu, czy procesy sygnalizacji molekularnej, które zarządzają ekspresją i regulacją genów. Wyłoniły się nowe, postgenomiczne obszary nauki – metalomika i metaloproteomika zajmujące się analizą całości zagadnień związanych z obecnością i aktywnością metali w komórkach i tkankach [20, 32–34]. W tego rodzaju badaniach szczególną rolę odgrywają synchrotronowe metody pomiaru absorpcji rentgenowskiej które pozwalają określić nie tylko rozkład atomów danego pierwiastka z niezwykłą czułością i rozdzielczością przestrzenną w komórce czy tkance, lecz także zbadać ich wartościowość i otoczenie chemiczne.

Najważniejszym z zastosowań promieniowania synchrotronowego w biologii jest dziś krystalografia makromolekuł MX (ang. *Macromolecular Crystallography*). Możliwość wykorzystania silnych i stabilnych wiązek monochroma-

³ Stan na początek stycznia 2023 r.

tycznego promieniowania rentgenowskiego o energii fotonu precyzyjnie dopasowanej do potrzeb odgrywa dla współczesnej biologii strukturalnej rolę podstawową. Ze względu na znaczenie metody MX i na specyficzne dla niej techniki pomiaru i opracowania rezultatów, poświęcono jej oddzielny rozdział, do którego odsyłamy zainteresowanych czytelników (rozdział 13, Z. Dauter i M. Jaskólski).

Zastosowania PS daleko wykraczają poza badania struktury i roli białek jako kluczowych cegiełek życia. Badanie ich funkcji w wielopoziomowych strukturach żywych organizmów i w kontroli procesami metabolicznymi wymaga wszechstronnego poznania ich własności chemicznych, elektronowych, optycznych i wielu innych. Zgromadzona wiedza wykorzystywana jest bezpośrednio m.in. w farmacji, wspomagając projektowanie i produkcję nowych leków. W różnych fazach opracowania są nowe, specyficzne dla SR techniki diagnostyczne i terapeutyczne, przeznaczone dla klinicznych zastosowań na żywych pacjentach [35].

Wielość synchrotronowych metod biologii i medycyny wymusza konieczność wyboru w tym krótkim opracowaniu zagadnień szczególnie istotnych, wspólnych dla specyfiki eksperymentu ze strukturami pochodzącymi z żywych organizmów. W dalszej części skoncentrujemy się na podstawach oddziaływania silnych wiązek promieniowania synchrotronowego z materią biologiczną, dokonamy charakterystyki poszczególnych zakresów widmowych PS w kontekście technik eksperymentalnych użytecznych dla biologii i medycyny oraz zajmiemy się kluczowym zagadnieniem wykorzystania PS w naukach biologicznych, którym są uszkodzenia radiacyjne. Opiszemy również pokrótce najnowsze źródła PS – lasery na swobodnych elektronach, które przynoszą przewrót w metodach badań biologicznych. Na koniec zajmiemy się bardziej szczegółowo kilkoma wybranymi zagadnieniami badanymi eksperymentalnie z zastosowaniem PS.

Natura eksperymentu synchrotronowego z zakresu nauk o życiu lub medycyny wymaga łączenia wiedzy i doświadczenia zawodowego przedstawicieli wielu specjalności. Z jednej strony biologów i lekarzy, z drugiej fizyków, bioinformatyków, inżynierów. Warunkiem wydajnej współpracy wszystkich uczestników interdyscyplinarnego projektu badawczego jest wzajemne zrozumienie podstaw merytorycznych i stosowanych metod badawczych. Niniejsze opracowanie powstało, aby wspierać ten cel.

14.2. Oddziaływanie PS z obiektami biologicznymi

Zakres widmowy promieniowania synchrotronowego wytwarzanego przez dzisiejsze źródła (magnesy zakrzywiające, *wiggler*y i undulatory zainstalowane w pierścieniach akumulujących oraz lasery na swobodnych elektronach) rozciąga się od fal terahercowych ($\lambda = 1000 \mu\text{m}$, $\nu = 3 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$, $E = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$) aż do twar-

dego promieniowania rentgenowskiego ($\lambda = 2,48 \cdot 10^{-3}$ nm, $\nu = 1,208 \cdot 10^{20}$ Hz, $E = 500$ keV) [36]. W pierwszym przybliżeniu oddziaływanie promieniowania z materią skondensowaną opisać można w sposób syntetyczny za pomocą współczynnika absorpcji, lub jego odwrotności – długości absorpcji (głębokości penetracji)⁴.

Na współczynnik absorpcji substancji przy danej długości fali wpływa suma wielu mechanizmów oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z próbką. W różnych zakresach widmowych dominują różne mechanizmy oddziaływania promieniowania z materią. Podstawowe czynniki wpływające na absorpcję, oprócz składu atomowego/molekularnego oraz gęstości materiału, mogą obejmować również wewnętrzne uporządkowanie strukturalne (i orientację próbki względem wiązki padającej), temperaturę próbki (jak w przypadku wody i lodu w zakresie promieniowania terahercowego (woda jako rozpuszczalnik polarny bardzo silnie absorbuje promieniowanie w tym zakresie, lód jako substancja niepolarna jest prawie przezroczysty) czy natężenie wiązki. Jeśli tego specjalnie nie zaznaczymy, w tym rozdziale będziemy zwykle zakładać, że wiązka padająca jest na tyle słaba, iż nieistotne są nieliniowe efekty związane z jej natężeniem.

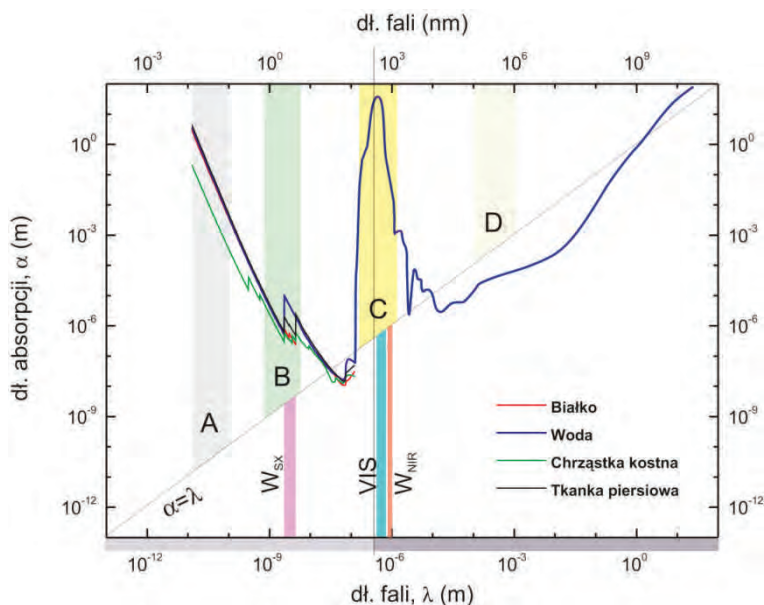
Podstawowe mechanizmy rozpraszania/absorpcji: Rayleigha, efekt fotoelektryczny, Comptona, tworzenie par, oraz zakresy widmowe, gdzie wnoszą one znaczący wkład nie są specyficzne dla zagadnień biologicznych. Ich dokładne omówienie można znaleźć w licznych podręcznikach i pracach dotyczących interakcji promieniowania elektromagnetycznego z materią skondensowaną.

Do badań z zakresu biologii i medycyny można wykorzystać w zasadzie całe dostępne widmo promieniowania wytwarzanego przez synchrotrony – od fal najdłuższych w zakresie promieniowania terahercowego, poprzez podczerwień, obszar widzialny, ultrafiolet, aż po twarde promieniowanie rentgenowskie. Z przyczyn praktycznych rzadziej wykorzystuje się promieniowanie synchrotronowe o długościach fali, które stanowią domenę laserów optycznych – są one i mniejsze i tańsze. Czasem jednak wygodnie jest skorzystać ze źródła synchrotronowego także i w tym zakresie długości fali, np. ze względu na względną łatwą przestrajalność synchrotronów.

Jako podstawę charakterystyki wykorzystania poszczególnych zakresów promieniowania w zastosowaniach biomedycznych przyjmiemy zależność głębokości penetracji promieniowania w wodzie od długości fali, przedstawioną na rysunku 14.2 [37]⁵. Wodę wybrano ze względu na jej powszechność i pod-

⁴ Mamy tu na myśli liniowy współczynnik absorpcji, którym w większości przypadków będziemy się posługiwać w tym rozdziale, o ile z kontekstu nie wynika inaczej.

⁵ Idea takiego przedstawienia pochodzi z cytowanej tu pracy (D. Sayre, H.N. Chapman 1995 [37]), gdzie została wykorzystana do wskazania zakresów długości fali optymalnych dla metod mikroskopowych.



Rys. 14.2. Zakresy długości fali o największym znaczeniu dla metod badania obiektów biologicznych za pomocą fotonów z określonym podziałem na część jonizującą (jaśniejszy prostokąt pod dolną osią) i niejonizującą (ciemniejszy prostokąt). Komentarz w tekście

stawową rolę w żywych organizmach. Zależność absorpcji wody od długości fali ma przebieg typowy dla materiałów biologicznych z wyjątkiem niezwyklej przezroczystości w zakresie widzialnym i bardzo silnej absorpcji w zakresie terahercowym. Krzywa oznaczona na rysunku 14.2 kolorem niebieskim przedstawia głębokość penetracji promieniowania w wodzie w funkcji długości fali [38–40]. W zakresie fal rentgenowskich zamieszczono na rysunku dla porównania typowy przebieg długości absorpcji dla białka oraz dwóch tkanek: tkanki piersiowej i chrząstki. Ukośna prosta $\alpha = \lambda$ wyznacza granicę, na której długość absorpcji jest równa długości fali. Poniżej tej linii zaznaczono trzy zakresy długości fali: obszar okna wodnego w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego SX (W_{SX}), zakres promieniowania widzialnego (VIS) oraz zakres okna wodnego w bliskiej podczerwieni (W_R). Zostaną one omówione w dalszej części tego rozdziału.

Można przyjąć, że zakresy użyteczne dla obrazowania w modach transmisyjnych (dotyczy to również zagadnień niebiologicznych) to te, w których głębokość penetracji jest znacząco większa od długości fali⁶.

⁶ O modzie transmisyjnym mówimy, gdy obrazowana próbka znajduje się pomiędzy źródłem światła a detektorem. Gdy detektor rejestruje promieniowanie odbite od powierzchni mamy do czynienia z modem odbiciowym.

Na rysunku 14.2 wyróżniono dwa takie obszary odpowiednie dla obrazowania substancji biologicznych, B – w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego, oraz C – obejmujący zakres długości fali wokół pasma widzialnego (VIS) od nadfioletu (UV) aż do bliskiej podczerwieni (NIR). Zbyt duża głębokość penetracji sprawia, że próbki stają się zbyt przezroczyste, co nawet przy stosunkowo niewielkiej głębi ostrości prowadzi do nakładania się obrazów z różnych głębokości, zmniejszając pionową rozdzielczość obrazowania. Optymalne zakresy długości fali to te, dla których głębokość penetracji mieści się w granicach gdzieś między 10^2 a 10^4 λ (podane tu wartości należy traktować jedynie orientacyjnie; wiele zależy również od głębokościowej struktury próbki i jej całkowitej grubości). Z tego punktu widzenia obszar B w zakresie SX 1–5 nm okazuje się z grubsza optymalny dla absorpcyjnej mikroskopii rentgenowskiej. Długości absorpcji w tym obszarze dla preparatów biologicznych odpowiadają grubościom próbki rzędu kilku μm .

Dla krystalografii rentgenowskiej, która wymaga większych grubości próbki dla uzyskania odpowiedniej rozdzielczości, tak aby w pełni skorzystać z periodyczności uporządkowania komórek elementarnych, optymalne głębokości penetracji są większe, rzędu 10^8 – 10^{10} długości fali; obszar ten jest oznaczony jako A. Obszar D jest zlokalizowany w zakresie promieniowania terahercowego. W przypadku wody, która jest cieczą polarną, nie spełnia on podanego kryterium dla „dobrego” zakresu obrazowania. jednak dla materiałów bezwodnych, w tym rozpuszczalników niepolarnych, zakres ten jest w pełni użyteczny zarówno dla metod obrazowania jak i spektroskopii.

14.2.1. Charakterystyka i zastosowania poszczególnych zakresów promieniowania synchrotronowego

Przegląd zakresów promieniowania zaczniemy od krótkofalowej, jonizującej części widma. Z punktu widzenia zastosowań promieniowania synchrotronowego w biologii i medycynie zakres HX, wraz z zakresem miękkiego promieniowania rentgenowskiego SX należą do najczęściej eksploatowanych.

Znaczna część biomedycznych zastosowań PS wymaga silnych wiązek o długościach fali z zakresu rentgenowskiego. Dotyczy to zwłaszcza diagnostyki obrazowej grubszych warstw tkankowych. Najlepiej spełniają te wymagania synchrotrony o energii wiązki elektronów co najmniej 2 GeV i o jak największym prądzie. Dodatkowo, by zwiększyć natężenie promieniowania, jako źródła stosowane są wigglerzy lub przestrajalne undulatory z silnym polem magnetycznym. Maksymalizacja natężenia wiązki fotonów pozwala osiągnąć moce dawki przekraczające 30 000 Gy/s.

Energia fotonów promieniowania rentgenowskiego w rentgenodiagnostyce medycznej zawiera się w zakresie 10–300 keV. Ludzkie ciało jest w zasadzie

nieprzezroczyste dla fotonów o energii niższej od 10 keV, jednak zakres widmowy poniżej tej energii jest stosowany w licznych metodach diagnostyki na preparatach tkankowych i komórkach. W rentgenoterapii klinicznej powszechnie stosowane są również wiązki fotonów o energii dochodzącej do 30 MeV wytwarzane za pomocą niewielkich akceleratorów elektronów, niedostępnej za pomocą synchrotronów. Typowe wartości energii fotonów w wybranych metodach radiologii klinicznej zebrano w tabeli 14.1.

Tabela 14.1. Własności radiologiczne wybranych tkanek dla fotonów o energii 40 keV [41]

Materiał	Z/A	Gęstość, ρ [g/cm ³]	Współczynnik absorpcji masowej [μ/ρ , cm ² /g]			Długość absorpcji [α , cm]		
			@ 40 keV	@100 keV	@300 keV	@ 40 keV	@100 keV	@300 keV
Tkanka tłuszczowa	0,5558	0,950	0,2396	0,1688	0,1187	4,3933	6,23597	8,8680
Woda	0,5551	1,000	0,2683	0,1707	0,1186	3,7272	5,85823	8,4317
Tkanka piersiowa	0,5520	1,020	0,2530	0,1688	0,1179	3,8751	5,80801	8,3155
Tkanka mózgowa	0,5524	1,040	0,2702	0,1701	0,1181	3,5586	5,65278	8,1417
Tkanka płucna	0,5505	1,050	0,2699	0,1695	0,1177	3,5286	5,61877	8,0916
Mięsień szkieletowy	0,5500	1,050	0,2685	0,1693	0,1176	3,5470	5,6254	8,0985
Krew	0,5500	1,060	0,2715	0,1695	0,1176	3,4748	5,56576	8,0221
Kość – istota zbita	0,5148	1,920	0,6655	0,1855	0,1113	0,7826	2,80773	4,6795

14.2.1.1. Zakres twardego promieniowania rentgenowskiego (HX, 0,25–0,00248 nm, 5–500 keV)

Dolna granica zakresu energii fotonów twardego promieniowania rentgenowskiego nie jest ustalona jednoznacznie i zależy od przyjętego kryterium. Tu podano najniższą granicę wynikającą z ograniczeń absorpcji przez okno berylowe i z możliwości pomiaru w powietrzu.

Podstawowe procesy osłabiania wiązki rentgenowskiej w zakresie HX to efekt fotoelektryczny, rozpraszanie Comptona oraz rozpraszanie Rayleigha. Dwa pierwsze są procesami nieelastycznymi, w wyniku których dochodzi do zmiany energii rozproszonego fotonu. Należy do tego jeszcze dodać efekty wtórne, takie jak efekt Augera, rezonansowe rozpraszanie rentgenowskie (RIXS) oraz rentgenowskie rozpraszanie Ramana (XRS). Nieelastyczne zjawiska rozpraszania stanowią podstawę licznych metod spektroskopii rentgenowskiej, pozwalających sondować strukturę elektronową materiałów, takich jak XPS, spektroskopia Augera, szereg spektroskopii absorpcyjnych. Niektóre z metod wykorzystujących rozproszenie nieelastyczne dają również informację o uporządkowaniu bliskiego zasięgu (EXAFS).

Trzeci z wymienionych efektów, rozpraszanie Rayleigha, jest efektem elastycznym, w którym energia fotonu pozostaje stała. Spośród metod wykorzystujących rozpraszanie elastyczne należy wymienić dyfrakcję rentgenowską (XRD, MX) oraz techniki takie, jak niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS), rozpraszanie przy wysokich kątach (WAXS, przy $2\theta > 5^\circ$), reflektometria rentgenowska (ang. *Grazing-Incidence X-ray Reflectometry*, GIXR) i wiele innych. Większość z nich ma szerokie zastosowanie w badaniach biologicznych, a ich bardziej szczegółową dyskusję czytelnik znajdzie w innych rozdziałach tego opracowania.

Zakres długości fali najczęściej stosowany w metodach dyfrakcyjnych biologii rozciąga się od ok. 1,1 nm do ok. 0,05 nm. W krystalografii białek stosunkowo często stosowane są długości fali pomiędzy 0,1 nm a 0,09 nm. Zakresy energii promieniowania dostępne w kilku wybranych liniach MX synchrotronów europejskich zebrano w tabeli 14.2 (pełniejsze dane na ten temat czytelnik znajdzie w rozdziale 13.4 tej książki, w całości poświęconym dyfrakcji MX). Wybór długości fali jest zwykle powiązany z przyjętą metodą wspomagającą rozwiązanie zagadnienia fazy. Często stosowane jest podstawienie cięższych atomów w badanych cząsteczkach białka i wyznaczanie struktury metodami dyfrakcji anomalnej. Wykorzystuje się w tym celu pomiary przy długościach fali poniżej i powyżej krawędzi absorpcji podstawionego atomu. Typowy przykład to podstawianie atomów selenu w miejsce siarki w częstym składniku białek – metioninie. Powstała w ten sposób selenometionina (Se-met lub Sem) jest wbudowywana w zamian za metioninę do badanego białka. Selen i siarka sąsiadując z sobą w grupie chalcogenów, mają bardzo zbliżone właściwości chemiczne. Dlatego taka zamiana nie ma zwykle wpływu na strukturę i funkcje białka⁷. Badanie anomalnego rozpraszania wokół krawędzi absorpcyjnej selenu doprowadziło do rozwiązania *ab initio* struktury wielu białek. Użycie jako podstawnika selenu narzuca zastosowanie do dyfrakcji długości fali w pobliżu 0,098 nm, określającej położenie krawędzi absorpcji K tego pierwiastka. Oprócz selenu stosowane są jako podstawniki atomy innych pierwiastków, jak brom czy jod (bromo- i jodourydyna). W strukturę kryształu wprowadza się także atomy metali ciężkich metodą nasączania kryształu, (ang. *heavy atom Soaks*). Lokują się one w specyficznych miejscach cząsteczek białka. Należą do nich: ołów, platyna (łączy się z Met, His i Cys), rtęć (Cys i His, mostki dwusiarczkowe), osm (łączy się specyficznie z końcem 3' RNA), pierwiastki ziem rzadkich, uran, a także lantanowce (np. samar łączy się z fosforanami szkieletu białkowego), kadm oraz gazy szlachetne ksenon i krypton, które lokują się w kieszeniach hydrofobowych (ang. *hydrophobic pockets*). Oczywiście z obecnością atomów

⁷ Innym aminokwasem, w którym atom siarki może być zastąpiony przez selen, jest cysteina (tworząca selenocysteinę).

tych pierwiastków wiąże się konieczność zastosowania do badań długości fal określonych przez odpowiednie krawędzie absorpcji.

W medycznych zastosowaniach PS dominują dzisiaj przede wszystkim badania naukowe. Ich celem jest poznanie zjawisk towarzyszących fizjologii i patologii procesów życiowych. Synchrotronowe źródła promieniowania są szczególnie przydatne dla tego rodzaju zastosowań. Coraz częściej promieniowanie synchrotronowe wykorzystywane jest także w diagnostyce medycznej i w opracowywaniu nowych procedur diagnostycznych. Oprócz różnorodnych metod obrazowania rentgenowskiego, stosowane są techniki w innych zakresach widmowych, w szczególności mikroskopia i spektroskopia w podczerwieni. W kilku ośrodkach synchrotronowych (w Europie m.in. W ESRF – w Grenoble i ELETTRZE w Trieście) pracuje się intensywnie nad nowymi terapiami onkologicznymi. Jako najbardziej obiecujące metody wymienia się tu mikrowiązkową terapię rentgenowską, MRT (*Microbeam Radiation Therapy*) [42] oraz radioterapie aktywowane fotonami PAT (*Photon Activation Therapy*) i SSRT (*Synchrotron Stereotactic Radiation Therapy*) [43]. Wykazano na zwierzętach, że w przypadku guzów mózgu terapia MRT umożliwia selektywne zniszczenie komórek rakowych przy jednoczesnym oszczędzaniu zdrowych komórek mózgu i tkanki łącznej. Pozwala to uniknąć nekrozy i znacznie zmniejsza ryzyko zaburzenia strukturalnej integralności mózgu.

Tabela 14.2. Wybrane Linie MX – zakresy dł. fali/energii

Synchrotron	Stacja	Dł. fali [nm] (energia [keV])	Uwagi
ESRF	ID14 (1-3)	0,093 (13,392)	stała długość fali
ESRF	ID29	0,07-0,29 (6-20)	
ESRF	ID13	0,25-0,073 (5-17)	optymalizowana dla 12,5 keV
Diamond	I02	0,25-0,069 (5-18)	
Diamond	I03	0,25-0,054 (5-23)	
Diamond	I04	0,086-0,103 i 0,155-0,190 (6,5-8,0 i 12,0-14,5)	
Diamond	I04-1	0,09163 (13,53)	stała długość fali
Diamond	I23	0,15-0,4 (3,1-8,265)	Long wavelength MX

Promieniowanie synchrotronowe oferuje ulepszone metody diagnostyczne. Wspomaga charakteryzację m.in. zmian nowotworowych skóry, mózgu, nerek i sutka [44]. Zastosowanie technik spektroskopowych i dyfrakcyjnych pozwala zgłębić mechanizmy rozprzestrzeniania się nowotworów. Jednak najważniejszym zastosowaniem PS w diagnostyce medycznej jest nadal obrazowanie w zakresie rentgenowskim.

Ze względu na sposób formowania się kontrastu metody obrazowania (w tym i mikroskopii) dzielą się na dwie główne grupy: metody absorpcyjne, w których kontrast obrazu formuje się wskutek lokalnych różnic we współczynniku absorpcji badanego obiektu, oraz metody kontrastu fazowego wykorzystujące w tym samym celu lokalne różnice dróg optycznych.

W zakresie rentgenowskim zespolony współczynnik załamania materiału przy danej długości fali wygodnie jest przedstawić w postaci $n = 1 - \delta + i\beta$, gdzie wyraz w części rzeczywistej, δ , jest małą liczbą dodatnią określaną jako dekrement współczynnika załamania, natomiast β określa absorpcję. Wartość δ jest proporcjonalna do $1/E^2$, gdzie E – energia fotonu. W przypadku ogólnym, obejmującym materiały złożone z różnych rodzajów atomów wartości δ oraz β dane są przez:

$$\delta = \frac{R_c \lambda^2}{2\pi V} \sum (Z_p + f_p') \quad \beta = \frac{R_c \lambda^2}{2\pi V} \sum f_p'' \quad (14.1)$$

gdzie: $R_c = 2,82 \cdot 10^{-13}$ cm jest klasycznym promieniem elektronu, $Z_p + f_p'$ i f_p'' odpowiednio częścią rzeczywistą i urojoną czynnika rozpraszania p-tego rodzaju atomu.

Powyższy wzór jest spełniony, jeśli gęstość materiału, ρ , wyrazimy w g/cm^3 , a długość fali, λ , w Å . Związek między współczynnikiem absorpcji, μ , a wartością β dany jest przez:

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda} \beta \quad (14.2)$$

Dla dużych energii fotonu i daleko od krawędzi absorpcji spełnione są w przybliżeniu zależności: $\delta \propto \lambda^2$ oraz $\beta \propto \lambda^3$. Wyrażenie $N = \delta/2\pi\beta$ definiuje maksymalne opóźnienie fazowe w materiale ze względu na ograniczenie absorpcją, przy czym $N \propto 1/\lambda$. Osiąga ono większe wartości dla krótszych fal [45].

Zakres twardego promieniowania do ok. 30 keV jest szczególnie dogodny dla metod obrazowania obiektów biologicznych wykorzystujących kontrast fazowy. Względna czułość kontrastu fazowego (określona jako $\varepsilon = \frac{\delta}{\beta}$) dla próbki złożonej z lekkich pierwiastków jest tu do kilkuset razy większa w stosunku do kontrastu absorpcyjnego [46], a długość absorpcji stanowi kompromis między koniecznością przeniknięcia przez grubość tkanki żywych pacjentów a warunkami dogodnymi dla optymalizacji dawki i rozdzielczości. Wartości stałych optycznych dla zakresu energii fotonów 50 eV–30 keV można znaleźć w tablicach Henkego [24], natomiast współczynniki absorpcji dla wybranych czterdziestu substancji w zakresie energii fotonów 1 keV–20 MeV w pracy Hubble'a [47].

Oprócz wymienionych wyżej dwóch podstawowych grup metod obrazowania i mikroskopii – opartych na absorpcji i na kontraście fazowym, istnieje

również metoda, która nie należy do żadnej z tych grup. Jest to koherentne obrazowanie dyfrakcyjne CDI (*Coherent Diffraction Imaging*). CDI wykorzystuje dyfrakcję koherentnej wiązki światła w mikroskopowych obiektach, które nie muszą wykazywać uporządkowania periodycznego. W zastosowaniu do zagadnień biomedycznych szczególne znaczenie ma odmiana tej metody obrazowania, CXDI (*Coherent X-ray Diffraction Imaging*) wykorzystująca promieniowanie rentgenowskie. Więcej uwagi poświęcimy tej metodzie w części dotyczącej laserów na swobodnych elektronach.

Tabela 14.3. Typowe energie fotonów stosowane w różnych metodach radiologii i radioterapii

Zastosowanie	Energie fotonów (keV)
Mammografia	17–24
Stomatologia	60–70
Radiografia klatki piersiowej	50–70
Koronarografia	50 (z kontrastem Gd)
Radioterapia	30–10 000
Radioterapia MRT	27–600

Zakres twardego promieniowania synchrotronowego aż do granicy z zakresem miękkiego promieniowania wykorzystywany jest często do badania koncentracji i rozkładu pierwiastków śladowych w komórkach i tkankach. Rola pierwiastków śladowych i mineralnych składników odżywczych jest w świecie zwierząt i roślin nie do przecenienia. Każda metaloproteina musi zawierać co najmniej jeden atom metalu, bez którego nie będzie spełniać prawidłowo swoich życiowych funkcji. Szacuje się, że w średniej komórce organizmu ssaków, zależnie od jej funkcji znajdować się może ok. 10^9 białek, z których mniej więcej co trzecie jest metaloproteiną. Możemy więc spodziewać się, że liczba atomów wszystkich pierwiastków metalicznych zgromadzonych w jednej komórce człowieka wynosi, ostrożnie szacując, co najmniej rzędu 10^9 . Jest ich z pewnością więcej, ponieważ nie uwzględniono w tym rozumowaniu np. jonów metali – sodu, wapnia czy magnezu – krążących w miarę swobodnie gdzieś w cytoplazmie⁸. Znając objętość takiej średniej komórki (jest ona rzędu $3 \cdot 10^{-9}$ cm³) lub jej masę (około $3,5 \cdot 10^{-9}$ g), a także zakładając konkretny udział atomów konkretnego pierwiastka w oszacowanej liczbie atomów metali,

⁸ Powyższe oszacowania oparto na danych zawartych w cytowanej już wcześniej książce Romana Milo i Roba Phillipsa *Cell Biology by the Numbers* z 2016 r. str. 104 i nast. [10], która może być znakomitym wprowadzeniem w zagadnienia biologii dla osób przyzwyczajonych do patrzenia na świat przez filtr liczbowych konkretów.

można łatwo ocenić niezbędną czułość metody jego wykrywania. (Zainteresowanym pozostawiamy to zadanie do samodzielnego wykonania).

Aby utrzymać stan organizmu w odpowiedniej kondycji, jego komórki muszą zawierać komplet pierwiastków śladowych (nie tylko metali!) w pewnych fizjologicznych zakresach koncentracji, zależnie od gatunku biologicznego, rodzaju komórek i ich funkcji. Dane dotyczące roli poszczególnych pierwiastków i ich prawidłowych koncentracji w organizmach różnych gatunków są starannie zbierane i można je znaleźć w wielu podręcznikach (zob. np. [48–52]). Opracowano także rodzaj biologicznego układu pierwiastków chemicznych systematyzującego ich występowanie i rolę w organizmach. Posłużono się nim głównie do uzasadnienia hipotezy „chemicznej ewolucji” wiążącej rolę pierwiastków śladowych z ich obecnością w otoczeniu [53–54]. Wyjście poza ten fizjologicznie przydatny zakres koncentracji w górę lub w dół może być sygnałem, że w organizmie rozwija się jakiś stan patologiczny, mogący doprowadzić do poważnych konsekwencji ze śmiercią włącznie. Stąd określanie koncentracji pierwiastków śladowych w komórkach i tkankach organizmu oraz badania ich rozkładu, dynamiki zmian i powiązań z procesami metabolicznymi ma podstawowe znaczenie tak dla diagnostyki i terapii, jak i pogłębienia wiedzy z zakresu fizjologii i procesów metabolicznych zwierząt i roślin.

W literaturze przedmiotu wyróżnia się kilkadziesiąt laboratoryjnych metod oznaczania pierwiastków śladowych. Jeśli zależy nam jednak na dobrej rozdzielczości (niskim progu wykrywalności) i wysokiej selektywności pomiaru, to możliwość wyboru znacznie się zawęża. Granice wykrywalności pierwiastków śladowych i osiągalne rozdzielczości różnego rodzaju mikrosond wyraźnie wskazują na przewagę dwóch technik pomiarowych: mikrosondy protonowej (ang. *Particle Induced X-ray Emission*, PIXE) oraz fluorescencyjnej synchrotronowej mikrosondy rentgenowskiej (SRXRF) [55]. W przypadku metody PIXE/BS wspomaganej przez pomiar wstecznego rozpraszania (ang. *Back Scattering*, BS) granicę wykrywalności określono na 1–10 $\mu\text{g/g}$, rozdzielczość przestrzenną na 0,2–2 μm , i jest to metoda w pełni ilościowa. Synchrotronowa fluorescencyjna mikrosonda rentgenowska, dla porównania, charakteryzuje się granicą wykrywalności na poziomie 0,1 $\mu\text{g/g}$ i nieznacznie lepszą rozdzielczością przestrzenną dochodzącą do 0,1 μm .

O analizie za pomocą mikrowiązki protonowej nie będziemy tutaj mówić, zainteresowanych odsyłamy do bogatej literatury w tym zakresie (zob. np. [56] i prace tam cytowane). Skoncentrujemy się dalej na najbardziej dzisiaj zaawansowanej technice synchrotronowej – fluorescencyjnej mikroanalizie rentgenowskiej. Podobnie jak w przypadku PIXE, zasada XRF opiera się na detekcji promieniowania rentgenowskiego emitowanego z atomów próbki wskutek wzbudzenia promieniowaniem o wyższej energii. Analiza XRF jest ilościowa i wielopierwiastkowa. Natężenie fluorescencji jest wprost proporcjonalne do

koncentracji pierwiastków w próbce. Analiza śladowych pierwiastków metali o wysokiej wartości Z w cienkich próbkach biologicznych stanowiących matrycę złożoną z atomów lekkich o niskich wartościach Z , nie nastęrcza większych trudności; nie ma zwykle potrzeby wprowadzania korekt na absorpcję promieniowania fluorescencyjnego w próbce. Taka korekcja musi jednak być brana pod uwagę przy dokonywaniu ilościowej analizy pierwiastków lekkich, zwykle z $Z \leq 17$, lżejszych od argonu. Źródła synchrotronowe trzeciej generacji są od niedawna wystarczająco jasne, aby wygenerować mikrowiązki o dostatecznie wysokim natężeniu do mapowania rozkładu pierwiastków śladowych w próbkach biologicznych w skali pojedynczej komórki. Ostatnio znacznie ulepszono optykę wiązek o energiach fotonu w zakresie miękkiego i twardego promieniowania rentgenowskiego (od 1 keV wzwyż), uzyskując submikronową rozdzielczość przestrzenną. Wiązka XRF dostępna w ESRF (Grenoble), umożliwia np. zogniskowanie fotonów za pomocą strefowych płytek Fresnela do rozmiarów rzędu kilkunastu–kilkudziesięciu nm [57]. Taka subkomórkowa rozdzielczość przestrzenna w połączeniu z wysoką jasnością umożliwia obrazowanie rozkładu pierwiastków chemicznych z niespotykaną dotychczas czułością w zakresie attogramów ($1 \text{ ag} = 10^{-18} \text{ g}$). Pomiar możliwy jest również w otoczeniu gazowym. Można także, dzięki dużej głębokości penetracji promieni rentgenowskich, badać głębokościowe rozkłady pierwiastków śladowych bez konieczności mechanicznej lub jonowej ingerencji w badany materiał, w ich naturalnym, uwodnionym stanie, bez stosowania kontrastującego barwienia.

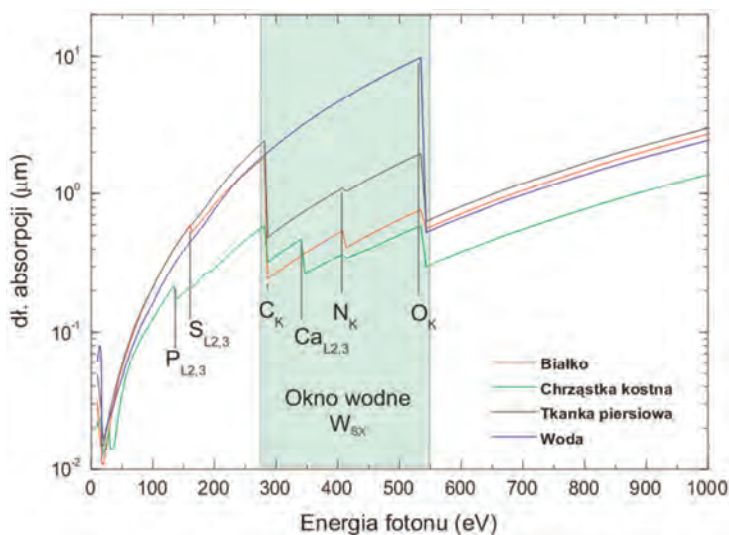
14.2.1.2. Zakres miękkiego promieniowania rentgenowskiego (SX, 0,83–24,8 nm, 50–1500 eV)

Szczególne znaczenie dla badań biomedycznych ma zakres miękkiego promieniowania rentgenowskiego, SX, pozwalającego wzbudzać elektrony powłok wewnętrznych większości pierwiastków. Stanowi to podstawę szeregu metod spektroskopowych. W zakresie SX znajduje się tzw. okno wodne, zakres długości fal pomiędzy krawędziami absorpcji tlenu (2,34 nm, 543 eV) i węgla (4,4 nm, 284 eV), który charakteryzuje się niewielką absorpcją dla promieniowania rentgenowskiego przez wodę. Zakres okna wodnego jest z powodzeniem używany w mikroskopii rentgenowskiej. Umożliwia uzyskanie naturalnego kontrastu przy obrazowaniu próbek (tkanek lub komórek) z dużą rozdzielczością przestrzenną.

Spektroskopia miękkiego promieniowania rentgenowskiego w zakresie okna wodnego jest wysokorozdzielczą metodą obrazowania biologicznego dającą możliwość badania względnie grubych obiektów tkankowych i całych komórek w środowisku wodnym. W mikroskopach pracujących w tym zakresie

obraz absorpcyjny jest formowany przy wykorzystaniu różnic pomiędzy niewielkim tutaj współczynnikiem absorpcji wody a wyższymi wartościami tego współczynnika dla substancji zawierających powszechnie występujące w komórkach pierwiastki lekkie, jak węgiel, azot, wapń czy krzem. Przebieg zależności długości absorpcji od energii fotonów w pobliżu okna wodnego dla wody, białka i dwóch przykładowych tkanek zestawiono na rysunku 14.3.

Stosowanie w zakresie SX metod kontrastu fazowego nie jest tak wydajne, jak w przypadku twardszego promieniowania ze względu na niewielkie różnice wartości części rzeczywistej (dekrementu) i urojonej współczynników optycznych (δ/β) dla lekkich pierwiastków.



Rys. 14.3. Okno wodne w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego, W_{SX} . Między dwiema krawędziami absorpcji OK i CK tlen jest prawie przezroczysty dla promieniowania, podczas gdy węgiel silnie absorbuje. Dzięki temu wytwarza się naturalny kontrast między wodą lub lodem otaczającymi próbkę biologiczną a węglem zawartym w strukturach tworzących komórki

14.2.1.3. Zakresy skrajnego nadfioletu (EUV) i nadfioletu próżniowego (VUV)

Oba zakresy zajmują pasmo pomiędzy miękkim promieniowaniem rentgenowskim a zakresem optycznym. Charakteryzuje je bardzo wysoki współczynnik absorpcji dla większości materiałów (zob. rys. 14.2), co ogranicza ich użyteczność do metod badania powierzchni materiałów umieszczonych w próżni. Z tego względu zakresy EUV i VUV są rzadko stosowane w badaniach materiałów biologicznych. We wczesnej fazie zastosowań źródeł FEL, gdy nie istniały

jeszcze lasery emitujące twarde promieniowanie rentgenowskie, z powodzeniem zastosowano promieniowanie XUV lasera na swobodnych elektronach do sprawdzenia techniki obrazowania CXDI (zob. rozdział 14.4.2).

14.2.1.4. Zakres optyczny

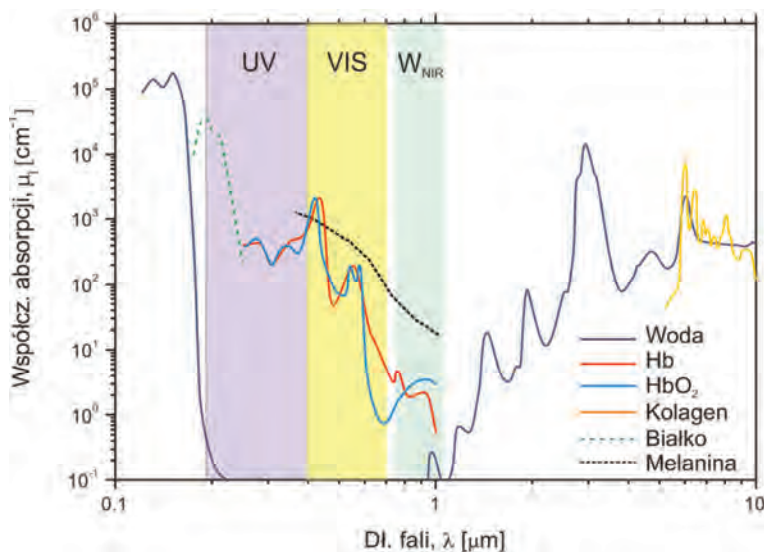
Z definicji **promieniowanie niejonizujące** to takie, które nie powoduje wybijania elektronów w materiale, z którym to promieniowanie oddziałuje. Energia fotonu niejonizującego promieniowania elektromagnetycznego (NPE) jest niewystarczająca do wybicia elektronu z atomu lub cząsteczki ośrodka, przez który przechodzi. Jest to więc promieniowanie o długościach fali większych od promieniowania wywołującego skutki w postaci jonizacji. Określenie dolnej granicy długości fali (górną granicy energii fotonu) dla NPE nie jest jednak oczywiste, zawiera arbitralność zależną od przyjętych kryteriów definicyjnych czy środowiskowych zwyczajów. Warto o tym pamiętać, zwłaszcza zagłębując do starszych prac i podręczników. Wśród pierwiastków najniższą energię jonizacji, 3,89 eV (318,73 nm) ma cez [58]. Wykazano jednak istnienie cząsteczek z zamkniętymi orbitalami molekularnymi, dla których energia jonizacji jest niższa, np. w przypadku cząsteczki $W_2(hpp)_4$ energię jonizacji określono na 3,51 eV [59]. W naukach biologicznych zwykle przyjmuje się, że promieniowanie niejonizujące rozciąga się od fal subterahercowych aż do 380–320 nm (3,26–3,87 eV), powyżej zakresu widma światła widzialnego, w ultrafiolecie. Przyjmując tę konwencję, widać, że zakres optyczny mieści się w całości w niejonizującej części widma.

Absorpcja tkanek i substancji biologicznych w zakresie optycznym jest kształtowana przez własności elektronowe, wibracyjne i rotacyjne składających się na nie biomolekuł. W przypadku materiałów niemętnych transmitancja T określona jest przez prawo Lamberta-Beera:

$$T = \left[\frac{I}{I_0(1 - R_S)} \right] = 10^{-\varepsilon cl} = \exp(-\mu_a l) \quad (14.3)$$

gdzie R_S określa współczynnik odbicia zwierciadlanego od próbki, I oraz I_0 natężenie światła odpowiednio przechodzącego i padającego na próbkę, ε – jest współczynnikiem ekstynkcji (absorpcją molową) materiału absorbującego, c – jego koncentracją, l – drogą optyczną światła w absorberze, a μ_a linowym współczynnikiem absorpcji⁹. W ogólności własności absorpcyjne tkanek i ko-

⁹ W dziedzinie optyki biomedycznej do opisu własności absorpcyjnych tkanek używa się zwykle współczynnika absorpcji, podczas gdy w odniesieniu do własności poszczególnych wyizolowanych molekuł stosuje się współczynnik ekstynkcji molowej.



Rys. 14.4. Współczynniki absorpcji wybranych substancji i wody w zakresach UV, VIS oraz IR. Wyodrębniono również zakres określany czasem jako okno wodne w bliskiej podczerwieni, W_{NIR} (na podstawie [60])

mórek zwierzęcych w zakresie optycznym zdominowane są przez absorpcję białek, DNA, hemoglobiny, melaniny oraz wody. Zmiany własności absorpcyjnych z długością fali przebiegają dla tych substancji różnie. Zilustrowano to na rysunku 14.4.

14.2.1.4.A. Zakres nadfioletu (UV, 180–400 nm; 6,5–3,1 eV)

Zakres ten jest od lat przedmiotem zainteresowania fotobiologii. Energia fotonów w zakresie UV jest dostatecznie wysoka, by wzbudzać przejścia pomiędzy orbitalami molekularnymi $n \rightarrow \sigma^*$ oraz $\pi \rightarrow \pi^*$. Zakres UV leży w całości w obszarze małej absorpcji wody, która przy falach krótszych, poniżej 170 nm, gwałtownie wzrasta, aż o 6 rzędów wielkości. Do głównych absorbentów (chromoforów) w zakresie UV spośród składników tkankowych należą białka, DNA oraz melaniny. W zakresie fal krótszych UV najważniejszym chromoforem jest wiązanie peptydowe ($O=C-N-H$), które występuje w szkielecie każdego białka. Związany z nim pik absorpcyjny obserwowany jest w okolicy $\lambda = 190$ nm i powstaje dzięki przejściu $n \rightarrow \sigma^*$ [61]. Zakładając, że białka stanowią najważniejszy składnik ludzkiej tkanki zaraz po wodzie, współczynniki absorpcji tych tkanek, które zawierają duże ilości kolagenu (np. rogówka, skóra, tkanka łączna), są bardzo wysokie w zakresie długości fali bliskich 190 nm, osiągając wartości

μ_a rzędu 10^4 cm^{-1} . Absorpcja związana z wiązaniem peptydowym następnie znacznie spada, chociaż wykazuje jeszcze znaczące wartości aż do $\lambda = 240 \text{ nm}$. Przy większych długościach fali z zakresu UV istotnymi chromoforami stają się DNA, aromatyczne reszty aminokwasów, a także melanina. Zarówno purynowe jak i pirymidynowe zasady należą do związków aromatycznych i dają wkład do piku absorpcyjnego DNA przy $\lambda = 260 \text{ nm}$. Ze względu na ten pik, absorpcja DNA jest 10–20 razy większa od absorpcji białek w zakresie $\lambda = 240\text{--}290 \text{ nm}$ [62]. W ogólności absorpcja tkanek miękkich zawierających duże ilości kolagenu znacznie spada w zakresie UV ze wzrostem długości fali. Długość absorpcji ($1/\mu_a$) dla tych tkanek zmienia się typowo od $< \sim 0,5 \mu\text{m}$ przy $\lambda = 190 \text{ nm}$ do $\sim 200\text{--}400 \mu\text{m}$ przy $\lambda = 400 \text{ nm}$.

Chociaż DNA wykazuje również silną absorpcję przy $\lambda = 210 \text{ nm}$, to jego wkład do absorpcji tkanki jest pomijalny w porównaniu z przekrojem na absorpcję i koncentracją wiązania peptydowego białek obecnych w tkance. Aminokwasy aromatyczne: tryptofan, tyrozyna i fenyloalanina wykazują również szerokie piki absorpcyjne skupione w zakresie $\lambda = 250\text{--}280 \text{ nm}$, które są spowodowane przejściami między orbitalami molekularnymi. Należy jednak zauważyć, że tkanka łączna zawiera względnie mało komórek i ma tym samym niewielką zawartość DNA. Ponadto jedynie 3% reszt aminokwasowych w kolagenie należy do związków aromatycznych. Dlatego nawet w zakresie widmowym, gdzie spodziewamy się absorpcji zarówno aromatycznych aminokwasów, jak i DNA, absorpcja tkanek zawierających głównie kolagen jest co najmniej 100 razy mniejsza dla $\lambda = 240\text{--}290 \text{ nm}$ niż w zakresie $\lambda = 190 \text{ nm}$.

Absorpcja melaniny jest istotna, gdy bierze się pod uwagę własności absorpcji tkanek zawierających pigment, takich jak skóra, źrenica, czy warstwę pigmentową siatkówki. Warto pamiętać, że pojęcie melaniny odnosi się do szerokiej klasy pigmentów biologicznych, których barwa w widzialnym zakresie widma zmienia się w zakresie od żółtej i czerwono-brązowej do brązowej i czarnej. Dla ludzkiej skóry absorpcja melaniny w zakresie optycznym staje się istotna przy około $\lambda = 300 \text{ nm}$ i po osiągnięciu maksimum przy $\lambda = 335 \text{ nm}$ jej widmo absorpcyjne opada monotonicznie z długością fali od UV aż do IR.

14.2.1.4.B. Zakres widzialny (VIS, 380–780 nm)

Optyczne własności tkanek zwierzęcych w zakresie światła widzialnego są zdominowane przez absorpcję melaniny i hemoglobiny. Hemoglobina występuje w tkankach zawsze w swoich dwóch formach: nieutlenionej (Hb) i utlenionej (HbO₂). Chociaż obydwie formy wykazują absorpcję w nadfiolecie, to staje się ona znacząca w porównaniu z absorpcją innych chromoforów dopiero w zakresie

widzialnym. Hb i HbO₂ mają swe najbardziej wyraźne piki w zakresie fioletu, odpowiednio przy $\lambda = 433$ i 414 nm. Ich absorpcja spada o ponad rząd wielkości w zakresie fioletu, by następnie znów wzrosnąć w zakresie zieleni, gdzie HbO₂ wykazuje piki przy $\lambda = 542$ i $\lambda = 576$ nm, a Hb przy $\lambda = 556$ nm. Absorpcja obydwu tych chromoforów spada ponownie o ponad rząd wielkości w zakresie żółci i czerwieni. Pomimo faktu, że wszystkie biomolekuły wykazują niewielką absorpcję w zakresie czerwieni i bliskiej podczerwieni, zarówno HbO, jak i HbO₂ dają znaczący wkład do całkowitej absorpcji unaczynionych tkanek w zakresie bliskiej podczerwieni. W tkankach zawierających pigmenty, takich jak skóra, włosy czy tkanki oka, melanina odgrywa dużą rolę w określaniu optycznych własności absorpcyjnych. Widmo absorpcyjne melaniny jest w zakresie widzialnym pozbawione struktury, opadając monotonicznie wraz ze wzrostem długości fali w taki sposób, że wartość jej absorpcji przy $\lambda = 780$ nm jest aż dziesięciokrotnie mniejsza niż przy $\lambda = 400$ nm. Taki przebieg absorpcji jest dość zaskakujący i może być wyjaśniony przez fakt, że barwnik ten rozmieszczony jest w tkance w postaci cząstek (granul) o średnicy około 150 nm. W ten sposób wkład rozpraszania optycznego na samych cząstkach do mierzonego współczynnika ekstynkcji melaniny nie może być łatwo oddzielony od czystej absorpcji samej melaniny. Ostatnie prace wskazują, że współczynnik ekstynkcji melaniny jest wynikiem przede wszystkim wysokiej wartości współczynnika rozpraszania, który w obszarze widzialnym dominuje nad absorpcją stukrotnie.

14.2.1.4.C. Zakres bliskiej i dalekiej podczerwieni (780 nm–6 μ m i 6–15 μ m)

Oprócz hemoglobiny, która daje znaczący wkład do absorpcji optycznej unaczynionych tkanek aż do mniej więcej $\lambda = 1000$ nm, do podstawowych chromoforów w zakresie podczerwieni należą woda i białka. Woda staje się najważniejszym chromoforem już od około $\lambda > \sim 900$ nm, dając znaczny wkład do absorpcji tkanek. Na widmo absorpcyjne wody wpływają przede wszystkim rezonanse jej symetrycznych i asymetrycznych modów rozciągających, umiejscowionych odpowiednio przy $\lambda = 2,74$ μ m ($\nu_1 = 3651$ cm⁻¹) oraz przy $\lambda = 2,66$ μ m ($\nu_3 = 3755,8$ cm⁻¹), a także rezonanse symetrycznego modu zginającego przy $\lambda = 6,27$ μ m ($\nu_2 = 1595$ cm⁻¹). Te mody wibracyjne oraz ich kombinacje dają wkład do pików absorpcyjnych wody zlokalizowanych przy $\lambda = 0,96, 1,44, 1,95, 2,94, 4,68, \text{ i } 6,1$ μ m. Absorpcja optyczna wody w bliskiej podczerwieni, początkowo całkiem słaba, szybko wzrasta z długością fali. W stosunku do zakresu widzialnego absorpcja ta wzrasta o 6 rzędów wielkości i osiąga maksimum przy $\lambda = 2,94$ μ m, współczynnik absorpcji wynosi wówczas $\mu_a = 12\,000$ cm⁻¹.

Jest ona i tak prawie trzykrotnie mniejsza od absorpcji optycznej tkanek bogatych w kolagen w zakresie UV przy $\lambda = 190$ nm. Absorpcja optyczna wody pozostaje nadal wysoka ($\mu_a > 500$ cm⁻¹) w dalekiej podczerwieni, gdzie występuje jeszcze jedno maksimum przy $\lambda = 6,1$ μm ($\mu_a = 2740$ cm⁻¹).

Innym ważnymi chromoforami w zakresie IR są białka. Widma IR białek są kształtowane przez różne mody wibracyjne wiązania peptydowego (O=C-N-H). Najważniejsze z nich, to (i) rozciągające C=O, określane również jako pasmo amid I, które dla kolagenu jest ulokowane przy $\lambda = 6,02$ – $6,1$ μm (1640–1660 cm⁻¹); (ii) deformacja koplanarna wiązania N-H z rozciągnięciem C-N, określana jako amid II, ulokowana w kolagenie przy $\lambda = 6,45$ – $6,51$ μm (1535–1550 cm⁻¹), oraz (iii) rozciąganie C-N z koplanarną deformacją N-H, określane jako amid III, ulokowane w kolagenie przy $\lambda = 7,87$ – $8,13$ μm (1230–1270 cm⁻¹). Kolagen i woda mają piki w tym samym paśmie przy $\lambda = 6,1$ μm , gdzie absorpcja kolagenu jest większa ponad dwukrotnie od absorpcji wody. W zakresie piku amid II przy $\lambda = 6,45$ μm absorpcja kolagenu jest około sześć razy większa od absorpcji wody.

Powyższe dane odnoszą się przede wszystkim do komórek i tkanek zwierzęcych. W przypadku roślin mamy do czynienia z innymi substancjami wpływającymi na ich własności absorpcyjne. Pasma absorpcyjne najważniejszych chromoforów roślinnych znajdują się w zakresach: chlorofil A: 435, 670–680 i 740 nm; chlorofil B: 480, 650 nm; α -karoten: 420, 440, 470 nm; β -karoten: 425, 450, 480 nm; antocyjaniny: 400–550 nm; luteina: 425, 445, 475 nm; wiolaksantyna: 425, 450, 475 nm. Liście i inne zielone części roślin zawierają zwykle kombinację chromoforów. Wskutek tego ich widmo absorpcyjne nie wykazuje jasno określonych pików. Współczynnik absorpcji w zakresie podczerwieni przybiera ogólnie niskie wartości z wyjątkiem pików absorpcyjnych wody [63]. Szerokie piki absorpcyjne widoczne są zwykle w zakresie VIS/NIR przy 400–500 nm (absorpcja antocyjaniny), 660–680 i 740 nm (absorpcja chlorofilu), 970 i 1450 nm (absorpcja wody) [64]. U roślin oprócz absorpcji obserwuje się także fluorescencję. Fluorescencja chlorofilu jest zależna wprost od fotosyntezy.

Współczynniki odbicia części roślin i zwierząt zależą nie tylko od obecności chromoforów, lecz również od struktury powierzchni i samych komórek. Jest to szczególnie istotne w zakresie widmowym bliskiej podczerwieni. Absorpcja w tym zakresie widma może łatwo doprowadzić do uszkodzenia rośliny. Współczynnik odbicia roślin jest silnie zwiększony przez rozpraszanie na nieciągłościach współczynnika załamania struktury liści, np. na granicy ściany komórkowej ($n = 1,4$) i międzykomórkowej przestrzeni wypełnionej powietrzem ($n = 1$) lub wodą ($n = 1,3$) [65]. Znajomość tych faktów jest istotna przy projektowaniu, przeprowadzaniu i interpretacji rezultatów eksperymentów z materiałem roślinnym w optycznym zakresie widma.

14.2.1.5. Zakres promieniowania terahercowego¹⁰ ($\lambda = 10\text{--}1000 \mu\text{m}$; $\nu = 0,3 \text{ THz--}30 \text{ THz}$)

Zarówno synchrotrony, jak i lasery na swobodnych elektronach stanowią silne źródła promieniowania THz. Absorpcja wody w zakresie fal terahercowych jest bardzo wysoka (obszar D na rysunku 14.2), z maksimami obserwowanymi przy 6 THz i 19,5 THz. Absorpcja w paśmie terahercowym jest głównie wynikiem rotacyjnego ruchu dipoli elektrycznych w materiale. Stąd rozpuszczalniki polarne, takie jak woda, wykazują bardzo wysoką absorpcję. Substancje takie jak lód, uformowane z zestalonych rozpuszczalników polarnych, są jednak znacznie bardziej przezroczyste, ponieważ rotacja dipoli jest w nich silnie ograniczona. Promieniowanie THz łatwo penetruje plastik, włókna, ceramikę, cegłę, rozpuszczalniki niepolarne, tkanki o minimalnej zawartości wody (np. kości, tłuszcz, zęby, ścięgna). Nie jest przepuszczane przez metale. W wielu zastosowaniach istotny jest fakt, że promieniowanie terahercowe penetruje wiele powszechnie spotykanych opakowań i ubrań z typowych tkanin, pozwalając wykryć ukryte niebezpieczne przedmioty i zidentyfikować potencjalnie groźne materiały. Szereg substancji chemicznych i biologicznych (np. bakterie) wykazuje charakterystyczne sygnatury widmowe w zakresie THz, dzięki czemu można łatwo wykrywać ich obecność i mapować ich rozkład w próbce z rozdzielczością porównywalną z długością fali za pomocą metod spektroskopii i obrazowania. W przeciwieństwie do promieniowania penetrującego stosującego wyższe energie fotonów, w zakresie THz są one rzędu 1–10 meV, daleko od progów jonizacji jakichkolwiek materiałów. W porównaniu z promieniowaniem podczerwonym, w którym obserwuje się również wysoką czułość widmową na wiele substancji chemicznych i biologicznych, promieniowanie THz penetruje znacznie więcej materiałów [66].

Częstości rezonansowe cząsteczek mieszczą się w zakresie fal promieniowania niejonizującego. Stosunkowo małe biocząsteczki, takie jak węglowodany i wiele leków, zbudowane z kilkunastu – kilkudziesięciu atomów wewnątrzcząsteczkowe stany wibracyjne przejawiają w zakresie fal krótszych, aż do środkowej podczerwieni (MIR). W przeciwieństwie do nich wibracje makromolekuł takich jak białka czy DNA, zbudowanych z tysięcy atomów, mieszczą się w zakresie terahercowym. Ta część widma daje więc możliwość spektroskopowego badania zmian na poziomie molekularnym. Na dodatek są one ekstremalnie czułe na obecność wody i na zmiany w dynamice jej cząsteczek.

Wiele materiałów biologicznych można łatwo identyfikować w zakresie THz na podstawie ich współczynnika załamania $n(\omega)$. Dla danej substancji $n(\omega)$ definiuje opóźnienie czasowe, jakiemu podlega wiązka promieni teraher-

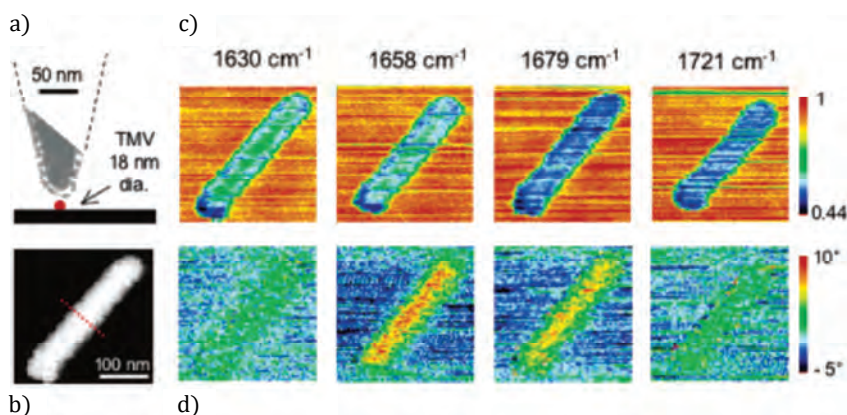
¹⁰ Zwane dawniej promieniowaniem T (T-rays) lub falami submilimetroowymi.

cowych o danej częstotliwości. Na tej podstawie działa spektroskopia TDS (ang. *Time Domain Spectroscopy*, THz-TDS).

Rozdzielczość obrazowania w dalekim polu ograniczona jest dyfrakcją. Kryterium Rayleigha nie zezwala na uzyskanie rozdzielczości lepszej niż $\approx \lambda/2$. W zakresie THz, gdzie długości fali osiągają wartości rzędu kilkudziesięciu – kilkuset mikrometrów, możliwe do osiągnięcia rozdzielczości są dalekie od spotykanych w zakresie widzialnym. Poprawa tego stanu rzeczy wymaga więc sięgnięcia do technik pozwalających złamać ograniczenie nakładane przez limit dyfrakcyjny, wykorzystujących zjawiska zachodzące w bliskim polu.

Dzięki obrazowaniu w bliskim polu, stosując technikę SNOM (ang. *Scanning Near-field Optical Microscopy*), osiąga się rozdzielczości wielokrotnie mniejsze od długości fali; w przypadku zastosowania bezaperturowej SNOM (ang. *apertureless SNOM*, ASNOM) z rozpraszaniem na ostrzu i rejestracji przy pomocy mikroskopu AFM z użyciem interferometru Michelsona można osiągnąć rozdzielczość rzędu kilkunastu–kilkudziesięciu nm, a nawet mniejszą.

Mikroskopię SNOM łączy się często z jednoczesnym pomiarem absorpcji obrazowanego materiału. Wykazano, że za pomocą tej techniki (mikroskopii s-SNOM) można oznaczyć spektralne „sygnatury” wirusów o rozmiarach rzędu 18 nm (rys. 14.5 [67]; zob. też [68], s. 250–253). Widma amplitudy i fazy okazały się niespodziewanie silne nawet przy objętościach tak niewielkich jak 10^{-20} l,



Rys. 14.5. Pojedynczy wirus mozaiki tytoniowej TMV (o średnicy ok. 18 nm) na krzemie zobrazony za pomocą spektroskopii w podczerwieni s-SNOM przy różnych długościach fali. a) szkic TMV pod ostrzem sondy z nałożoną (w tej samej skali) mikrografią TEM faktycznie użytego ostrza Si pokrytego Pt. W topografii b) wirus zdaje się większy ze względu na konwolucję z ostrzem (tip), które w tym przypadku ma promień $a \approx 30$ nm. Zarejestrowane jednocześnie w podczerwieni przy różnych długościach fali obrazy c), d) kontrast w bliskim polu odpowiednio amplitudy, i fazy zarejestrowane przy różnych częstotliwościach. W centralnej części wirusa wyraźnie widoczne zmiany amplitudy, jak również kontrastu fazowego w odniesieniu do krzemowego substratu, wykazują to samo poszerzenie w wyniku konwolucji (cyt. za [67])

w stosunku do rozmiaru badanych cząstek i substratu. W przypadku białek umożliwia to identyfikację struktury drugorzędowej. Koncentrując pola terahercowe do jeszcze mniejszych rozmiarów i stosując ultraszybką wysokorozdzielczą skaningową mikroskopię tunelową (THz-STM), uzyskano niedawno rozdzielczość przestrzenną ~ 2 nm [69]. Im większa koncentracja wiązki, tym dokładniejsza nanoskopia i lepsze wykrywanie niewielkiej liczby cząsteczek za pomocą fal THz.

Chociaż promieniowanie w paśmie THz jest coraz częściej stosowane w zakresie nauk biomedycznych, to do niedawna szerszemu wykorzystaniu metod spektroskopii i obrazowania na szerszą skalę na przeszkodzie stał tutaj brak odpowiednio silnych, niewielkich i tanich źródeł. Do interesujących zastosowań w medycynie można zaliczyć terahercowe obrazowanie biomedyczne, bezpieczne ze względu na brak jonizacji, w sytuacjach diagnostycznych, gdzie wystarczające są względnie niewielkie rozdzielczości (np. zdjęcia zębów w stomatologii, obrazowanie skóry i preparatów tkankowych celem wykrycia wczesnych zmian patologicznych itp.) [70]. Stosuje się je również w spektroskopii białek i DNA [71–72], w pomiarach zawartości wody w tkankach i w badaniach żywności [73].

Niewielka energia kwantu, niewystarczająca do rozerwania silnych wiązań chemicznych, jak wiązania kowalencyjne, pozwala jednak zrywać wiązania słabsze – takie jak wiązanie wodorowe i Van der Waalsa [74]. Proces selektywnego zrywania tylko słabszych wiązań pod wpływem oddziaływania wiązki THz z materiałem przyjęto nazywać miękką lub słabą ablacją (ang. *soft ablation* lub *mild ablation*). Procesy miękkiej ablacji zachodzą także pod wpływem promieniowania podczerwonego w zakresach FIR i MIR, o energiach fotonu wyższych od fal THz, również niejonizujących. W rezultacie zastosowania jej do ablacji dużych cząsteczek biologicznych, np. białka czy DNA, rozrywane są tylko te wiązania, które definiują jej konformację, pozostawiając całą jej strukturę sekwencyjną nienaruszoną. W wielu przypadkach cząsteczka zachowuje nawet aktywność biologiczną. Ta specyficzna miękka ablacja znajduje zastosowania w coraz liczniejszych technologiach biologicznych.

Wykazano np., że promieniowanie THz z lasera FEL o dużej mocy w zakresie rzędu $150 \mu\text{m}$ wzbudza oscylacje międzymolekularnych wiązań O–H...O i O–H...N. W ten sposób dochodzi do selektywnej dysocjacji tych wiązań i jest możliwe przeniesienie biomakromolekuły do fazy gazowej z zachowaniem wewnątrz-molekularnych wiązań kowalencyjnych. Z fazy tej można je przenieść i osadzić np. na biochipie, by poddać dalszym procesom. Brak małowielkościowych frakcji w rozkładzie wielkości, obserwowany eksperymentalnie dla aerozoli makrocząsteczkowych, a także korelacja między wielkością cząstki i jej masą cząsteczkową (dla białek) lub długością cząsteczki (dla DNA) wskazuje na efekt nieniszczącej ablacji przy napromieniowaniu falami terahercowymi o długości fali $128 \mu\text{m}$ za pomocą lasera THz-FEL [75].

Zimne odparowanie (ang. *cold vaporization*) tkanek za pomocą pikosekundowego lasera IR lub desorpcja przez impulsowe wzbudzenie drgań oscylacyjnych to oparte na analogicznej zasadzie procesy, które można łatwo wzbudzać za pomocą odpowiednio dostrojonej wiązki lasera THz-FEL. Mogą być z powodzeniem stosowane np. do ekstrakcji białek z tkanek. Jest to kluczowy krok w sekwencji proteomicznych procedur badawczych. Ponieważ błony komórkowe są niszczone podczas konwencjonalnej homogenizacji mechanicznej, uwalniane są różne enzymy, które mogą degradować i przekształcać inne białka. W rezultacie podczas mechanicznej homogenizacji pierwotna kompozycja molekularna zmienia się *in vitro*, co daje fałszywy obraz proteomu. Za pomocą odpowiedniego lasera FEL lub pikosekundowego lasera na podczerwień (PIRL) tkankę można odparować i zhomogenizować w kilka sekund. W prawie jednorodnym aerozolu tkankowym białka rozpuszczają się. Wykazano, że chociaż metoda ta powoduje zwiększoną proteolizę, to kompozycja molekularna białek wyekstrahowanych w ten sposób z tkanki jest bardziej zbliżona do oryginalnej kompozycji *in vivo*, degradacja enzymatyczna jest mniejsza, a wydajność procesu wyższa w porównaniu z klasycznymi metodami ekstrakcji [76–77].

14.3. Uszkodzenia radiacyjne

Uszkodzenia radiacyjne są nieuchronną konsekwencją oddziaływania promieniowania z materią.

Dla wszystkich materiałów, długości fali i natężeń wiązki istotnym zagadnieniem jest wpływ promieniowania na czułość oraz rozdzielczość przestrzenną i czasową danej metody pomiaru. Należy zawsze mieć na uwadze, że obiekt badań może się zmieniać wskutek oddziaływania z wiązką promieniowania, np. może dojść do naruszenia jego struktury, reakcji chemicznej indukowanej przez wolne rodniki lub fotony, przejścia fazowego, a nawet do całkowitego zniszczenia. Wszelkie metody wykorzystujące wiązki promieniowania synchrotronowego muszą uwzględniać powstawanie uszkodzeń radiacyjnych jako nieodłączną część eksperymentu.

Z punktu widzenia mechanizmów uszkodzeń generowanych w próbce przez wiązkę fotonów całe widmo promieniowania elektromagnetycznego można podzielić na dwie części: zakres promieniowania jonizującego, o energii fotonów wyższej od kilku eV, wystarczającej do wybicia elektronu z atomu do kontinuum stanów, oraz zakres promieniowania niejonizującego, w którym energie fotonu są zbyt małe, by tego dokonać; mogą one jednak wzbudzić elektrony na wyższe poziomy energetyczne¹¹. Wskutek absorpcji fotonu o energii

¹¹ Zobacz uwagi dotyczące granicy zakresu niejonizującego w rozdziale 14.2.1.4.

z zakresu niejonizującego w materiale może dojść do zmian wskutek np. zainicjowania przez fotony chemicznej fotoreakcji, uszkodzeń termicznych, a nawet, przy dostatecznie dużej fluencji, do ablacji. Istnieją również przypadki pośrednie, przy energiach fotonu bliskich, lecz poniżej progów jonizacji. Szczegółowe badania mechanizmów i realnego znaczenia tych niskoenergetycznych uszkodzeń rozwijane są dopiero od niedawna.

Pojęcie uszkodzeń radiacyjnych często stosowane jest w wąskim sensie, jedynie do przypadku uszkodzeń przez promieniowanie jonizujące. Pamiętajmy, że w szerszym znaczeniu odnosi się ono również do uszkodzeń lub modyfikacji generowanych przez promieniowanie niejonizujące, np. widzialne, podczerwone czy terahercowe. W tym rozdziale zajmiemy się jednak przede wszystkim uszkodzeniami radiacyjnymi w węższym sensie, generowanymi przez promieniowanie jonizujące.

Dawka (depozycja energii) jest zdefiniowana jako ilość energii promieniowania jonizującego zaabsorbowana przez próbkę na jednostkę masy:

$$E_d \left(\frac{J}{kg} \right) = E_i \left(\frac{\mu_e}{\rho} \right) \quad (14.4)$$

gdzie E_i energia promieniowania padającego na próbkę określona przez:

$$E_i = k \cdot E \cdot t \left(\frac{I}{A} \right) \quad (14.5)$$

tutaj $k = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}$; E (eV) – energia fotonu, t (s) – czas ekspozycji, I/A (fotony/s/mm²) – fluencja, μ_e/ρ – współczynnik masowy absorpcji.

Jednostką dawki zaabsorbowanej w układzie SI jest 1 Gy = 1 J/kg.

Jest ona miarą ilości energii pochłoniętej przez dany obiekt na jednostkę jego masy. Kryształy białka zazwyczaj otrzymują miliony Gy, więc MGy jest bardziej praktyczną jednostką, przynajmniej w krystalografii białek. Notabene gęstości strumienia (wyrażane w liczbie fotonów $\times \mu\text{m}^{-2} \times \text{s}^{-1}$) dzisiejszych rentgenowskich wiązek synchrotronowych mogą się różnić o cztery i więcej rzędów wielkości [78]. Stopień uszkodzeń radiacyjnych będzie zależeć od liczby zaabsorbowanych fotonów, ale nie tyle same fotony, ile energia, którą tracą, wyzwała procesy prowadzące do zniszczeń [79–80]. Dlatego najbardziej odpowiednie i użyteczne jest opisanie zniszczeń w odniesieniu do dawki. Zauważmy, że fluencja (fotony padające na μm^2 powierzchni próbki, lub energia, jaką niosą) jest czasami niepoprawnie nazywana dawką. Definicja dawki oznacza energię pochłoniętą, a nie energię padającą!

Przyjmujemy, że uszkodzenia radiacyjne są proporcjonalne do dawki promieniowania pochłoniętej przez próbkę. Założenie to jest spełnione do pewnej granicznej gęstości strumienia fotonów, którą określono jako nie mniejszą niż

$3 \cdot 10^{15}$ ph/s/mm² [81]. Dla większych gęstości strumienia zaczynają odgrywać rolę nieliniowe efekty zależne od dawki, których wynikiem jest zniszczenie struktury próbki.

Szczególnie daleko idące konsekwencje niosą z sobą uszkodzenia radiacyjne materiałów biologicznych. W odniesieniu do metod stosowanych na żywych organizmach lub ich częściach (np. hodowlach tkankowych) dopuszczalny poziom irradacji jest daleko niższy w porównaniu z irradacją większości nieorganicznych materiałów litych.

Musimy tu rozróżnić dwa podstawowe przypadki. Pierwszy dotyczy badania *in vitro* przy pomocy wiązek promieniowania synchrotronowego preparatów biologicznych, komórkowych, tkankowych, czy biomolekuł, np. w postaci zawiesiny, kryształu białkowego czy izolowanych.

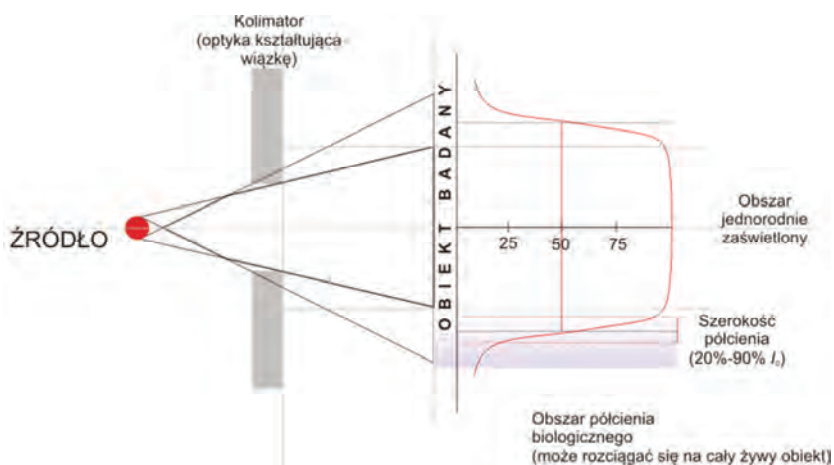
Drugi przypadek dotyczy oddziaływania wiązek *in vivo* na żywe organizmy wielokomórkowe, w tym wyżej zorganizowane ssaki włącznie z człowiekiem. Kumulowanie uszkodzeń radiacyjnych w tkankach żywych organizmów nie tylko jest w stanie doprowadzić do istotnej zmiany struktury, składu chemicznego, czy morfologii obiektów. Zwykle wcześniej dochodzi do upośledzenia funkcji życiowej, co w konsekwencji doprowadzić może do śmierci całego organizmu, nawet wiele dni po irradacji. Tutaj dopuszczalne dawki promieniowania są nieporównanie niższe w stosunku do przypadku pierwszego. Z wyjątkiem bardzo ściśle określonych i uzasadnionych przypadków nie wolno ich przekraczać, jeśli chcemy uniknąć poważnych komplikacji zdrowotnych badanych organizmów¹².

Z oczywistych powodów w badaniach *in vivo* nie można także posługiwać się metodami powszechnie stosowanymi dla ograniczania uszkodzeń radiacyjnych w przypadku preparatów *in vitro*, np. schładzać do temperatur azotowych. Dodajmy, że wpływ promieniowania jonizującego na żywe organizmy nie ogranicza się do dawki bezpośrednio zaabsorbowanej. Istotne jest również chemiczne oddziaływanie reaktywnych związków i wolnych rodników generowanych przez wiązkę synchrotronową w ośrodku otaczającym żywy organizm (zwykle jest to woda lub powietrze). Mogą one wnikać do wnętrza organizmu/komórek poprzez np. respirację i poczynić tam znaczne szkody.

Z nadejściem źródeł PS trzeciej i ostatnio czwartej generacji¹³ ponownie wzrosło zainteresowanie problematyką uszkodzeń radiacyjnych indukowanych

¹² Jednym z takich przypadków jest np. rozwijana na synchrotronach terapia mikrowiązkowa guzów nowotworowych (MRT), w której dawki terapeutyczne promieniowania wielokrotnie przekraczają dawki dopuszczalne w klasycznej radioterapii.

¹³ Źródłami światła czwartej generacji przyjęto nazywać źródła, których co najmniej jeden z istotnych parametrów charakteryzujących wiązkę, jak np. jasność, emitancja, koherencja czy długość impulsu, osiąga wartości co najmniej o 1–2 rzędy wielkości większe niż w źródłach trzeciej generacji. Wcześniej termin ten stosowano na określenie krótkofalowych laserów FEL. Od niedawna określa się w ten sposób przede wszystkim synchrotrony najnowszej konstrukcji (np. MAX IV).



Rys. 14.6. Strefy oddziaływania promieniowania z badanym obiektem. Kąt rozwarcia wiązki padającej oraz wielkość źródła znacznie przerysowane. W praktyce nawet w przypadku ogniskowania za pomocą zwierciadeł rentgenowskich kąty rozwarcia/zbieżności wiązki nie przekraczają kilku stopni

przez silne wiązki promieniowania [82–84]. Donoszono początkowo o większej częstości uszkodzeń radiacyjnych, co przypisywano większym fluencjom wiązek. W starannie zaprojektowanych doświadczeniach nie zaobserwowano jednak znaczącego wzrostu uszkodzeń od samej mocy dawki. Obawiano się także, że duże natężenie promieniowania będzie źródłem ogrzewania elementów kontaktujących się z wiązką, co pośrednio doprowadzi do podgrzania samej próbki. Doświadczalnie wykazano jednak, stosując najsilniejsze źródła, że efekt ten jest znikomy (przynajmniej w przypadku krystalografii białek). Duże natężenie wiązki pozwala dostarczyć określoną dawkę w krótszym czasie. Wydaje się, że istotną część tych rozbieżności można wyjaśnić przez niedostateczne kontrolowanie dawki oraz, wspomnianym w innym miejscu tego rozdziału, wpływem jonizacji nie samej próbki, lecz jej otoczenia. Efekt ten należy mieć zawsze na uwadze, pracując z silnymi źródłami synchrotronowymi i próbkami umieszczonymi w powietrzu lub w wodzie. Szczególnie wówczas, gdy korzystamy z podajnika (dozownika) zawierającego wiele próbek, umieszczonego w pobliżu wiązki. Łączny czas narażenia na uszkodzenia spowodowane np. zjonizowanym powietrzem może być wówczas równy sumie czasu otwartej wiązki przy badaniu wszystkich próbek. Aby wpływ tego czynnika zminimalizować, warto np. zadbać o odpowiednio wydajną wymianę powietrza w okolicy próbek lub zaprojektować eksperyment w taki sposób, by przebywały one w izolowanej strefie, gdzie nie migrują wolne rodniki wytwarzane w otoczeniu wiązki.

Należy również zwrócić szczególną uwagę na procedurę justowania próbek w wiązce rentgenowskiej przed właściwym pomiarem. Czas takich operacji powinien być zminimalizowany, a sama wiązka osłabiona do niezbędnego mi-

nimalnego poziomu, np. przez wprowadzenie między źródłem a próbką odpowiednich atenuatorów, co nie powinno zmieniać geometrii wiązki. Aby uniknąć zniszczeń radiacyjnych przed właściwym pomiarem, warto, o ile to tylko możliwe, przeprowadzać justowanie przy zamkniętej wiązce, stosując np. skalibrowane optyczne znaczniki pozycji lub korzystać z próbki zastępczej (uwaga: gdy do justowania stosowane są silne źródła światła, np. lasery, warto sprawdzić, czy próbka nie degraduje pod ich wpływem).

Zagadnienie zniszczeń radiacyjnych staje się jakościowo inne w przypadku najsilniejszych synchrotronowych źródeł jonizującego promieniowania synchrotronowego, jakim są krótkofalowe lasery na swobodnych elektronach. Zajmiemy się tym w rozdziale 14.5.

14.3.1. Uszkodzenia radiacyjne biomolekuł

Promieniowanie jonizujące uszkadza wszystkie biomolekuły (włącznie z DNA) w podobny sposób. Zrywanie wiązań i inne rodzaje uszkodzeń następują bezpośrednio, w wyniku jonizacji samej molekuly (atomu) oraz pośrednio, poprzez jonizację cząsteczek otaczających biomolekułę (przede wszystkim wody) i niszczące działanie utworzonych wskutek tego reaktywnych cząstek. Najważniejszymi z nich są: rodnik wodoronadtlenkowy, rodnik hydroksylowy oraz anionorodnik ponadtlenkowy. Niektóre proste substancje chemiczne masowo generowane podczas irradacji mogą powodować liczne uszkodzenia. Oprócz wymienionego H_2O_2 (jest on odpowiedzialny za $2/3$ wszystkich uszkodzeń biologicznych) należą do nich także tlen atomowy, O, oraz ozon, O_3 . Bezpośrednie mechanizmy uszkodzeń obejmują zarówno zerwanie wiązania w wyniku oddziaływania z pierwotnym fotonem, jak i uszkodzenia wywołane wskutek kaskady jonizacji wywołanej powstającymi w wyniku pierwotnej jonizacji fotoelektronami i elektronami Augera.

Struktura zniszczeń zależy tu od budowy chemicznej. W przypadku białek najbardziej narażone na uszkodzenia są wiązania S-S, a także wiązania grup karboksylowych i innych reszt obdarzonych ładunkiem. Zrywanie wiązań prowadzi do wielu innych skutków, jak zmiana lokalnego ładunku cząsteczki i jej otoczenia, czy modyfikacje konformacji.

Uszkodzenia radiacyjne nie są lokalne. Wprawdzie pierwotna jonizacja dotyczy konkretnego, zlokalizowanego przestrzennie atomu, jednak energia zdeponowana w jej wyniku ulega szybkiemu przemieszczeniu wraz z uwolnionymi fotoelektronami i elektronami Augera. Przykładowo, fotoelektrony powstające w wyniku oddziaływania z próbką biologiczną fotonu o energii 12,4 keV ($\lambda = 0,1$ nm) przenoszą $\sim 95\%$ zaabsorbowanej energii fotonu, średnio na odległość rzędu $\sim 2,8$ μm . Ich energia jest tracona w kolejnych aktach jonizacji,

generując kaskadowo uszkodzenia. Na każdy akt nieelastycznego rozproszenia na kolejnych atomach przypada średnio kilkanaście–kilkadziesiąt eV traczonej energii, reszta wystarcza z nawiązką do generowania kolejnych jonizacji. Średnio jedynie 5% energii fotonu pozostaje zaabsorbowana w promieniu rzędu 0,5 nm od miejsca oddziaływania. Zdelokalizowane są również wtórne uszkodzenia radiacyjne. Migracja wolnych rodników może odbywać się na znacznie większe odległości, a jej szybkość i zasięg zależą od temperatury, składu chemicznego i struktury próbki. Tak więc uszkodzenia radiacyjne dotyczą również obszarów bezpośrednio nie napromieniowanych.

14.3.2. Uszkodzenia radiacyjne krystalicznych próbek biologicznych

Zwięzłe informacje dotyczące podstawowych mechanizmów uszkodzeń radiacyjnych kryształów białek zawarto w części poświęconej zastosowaniu PS w krytalografii białek (rozdział 13, Z. Dauter i M. Jaskólski). Zainteresowanym warto również polecić praktyczny przewodnik po zagadnieniach uszkodzeń radiacyjnych w krytalografii białek opublikowany przez M. Holtona [85] oraz zwięzłą pracę przeglądową M. Jaskólskiego na temat badań strukturalnych makromolekuł biologicznych [86].

Oprócz zniszczeń radiacyjnych omówionych wcześniej, w kryształach białkowych obserwuje się inne, specyficzne dla nich uszkodzenia. Należą do nich m.in. redukcja centrów metalicznych, wzrost objętości komórki elementarnej i parametru sieciowego wskutek kumulacji uszkodzeń, spadek natężenia pików dyfrakcyjnych, a także podwyższenie wartości czynnika temperaturowego.

Rozdzielczość metod dyfrakcji i obrazowania wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie ograniczona jest w sposób fundamentalny przez uszkodzenia radiacyjne. W przypadku obrazowania obiektów aperiodycznych, np. za pomocą jednej z metod mikroskopii rentgenowskiej, badane próbki ulegają zwykle zniszczeniu wskutek irradacji zanim zarejestrowana liczba fotonów pozwoli uzyskać obraz o rozdzielczości porównywalnej z długością fali. W przypadku klasycznej dyfrakcji rentgenowskiej omija się tę trudność dzięki zwielokrotnieniu obiektu badań – komórki elementarnej – w periodycznej strukturze kryształu. Przy odpowiednio dużym kryształku pozwala to odtworzyć przestrzenne ułożenie atomów bazy. Dla danego kryształu białkowego i długości fali promieniowania można w zasadzie określić minimalny rozmiar niezbędny do pełnego odtworzenia struktury z zadaną rozdzielczością przestrzenną. J.M. Holton i K.A. Frankel obliczyli, że dla kulistego kryształu lizozymu przy założeniu idealnych warunków pomiaru, w tym doskonałego dyfraktometru, stabilnej czasowo i przestrzennie wiązki oraz zastosowaniu doskonałego detektora o dużym kącie zbierania, najmniejszy rozmiar wynosi 1,2 μm , zakładając pomiar w próżni [87]. Należy podkreślić, że jest to granica teoretyczna. W prak-

tyce kryształa musi mieć o 2–4 rzędów wielkości większą objętość, aby mógł być w pełni scharakteryzowany strukturalnie z rozdzielczością atomową. W przypadku kryształu lizozymu jajka kurzego o strukturze tetragonalnej (objętość komórki elementarnej wynosi $239,2 \text{ nm}^3$) odpowiada to ok. 10^{10} – 10^{11} komórek elementarnych i daje wynik zbliżony do starszych obliczeń metodą Monte Carlo i danych eksperymentalnych wskazujących, że minimalna objętość kryształu, przy której można uzyskać dobrej jakości dane dyfrakcyjne zawiera się w granicach od ok. $15 \mu\text{m}^3$ aż do ok. $35 \mu\text{m}^3$ [33,88]. Te wartości należy również traktować orientacyjnie. Różnice przy szacowaniu wielkości minimalnej biorą się przede wszystkim z zastosowania różnych założeń co do rozdzielczości i dopuszczalnej granicy zniszczeń.

Tabela 14.4. Nieożywione układy biomolekularne – kryształy makromolekularne

Typowe graniczne dawki niszczące w Gy (DD)			
Krystalografia makromolekularna (MX)	SR, lampy rtg.	$5 \cdot 10^5$	kryształy @RT
(MX)	SR	$3 \cdot 10^7$	kryształy @77–100 K
(MX)	SR	$\sim 3 \cdot 10^7$	kryształy @RT ekspozycja < 100 ms
Bakteriorodopsyna (MX)	SR, lampy rtg.	$6 \cdot 10^5$	kryształy @ 100 K początek zmian strukt.
SAXS	SR	$4 \cdot 10^2$	@RT
SAXS	SR	$1 \cdot 10^8$	@100 K
Krystalografia szeregowa (SFX)	XFEL fs pulses	$3\text{--}7 \cdot 10^8$	pojedyncze nanokryształy 0,1–1 μm
Dyfrakcja na pojedynczych molekułach	XFEL fs pulses	$1 \cdot 10^9$	(przewidywana), pojedynczy impuls

14.3.3. Uszkodzenia radiacyjne DNA

Kluczowe dla procesów życiowych są uszkodzenia DNA. Ze względu na ich znaczenie zarówno dla ochrony radiologicznej organizmów, jak i optymalizacji efektów radioterapii uszkodzenia radiacyjne i ich wpływ na funkcjonowanie całego organizmu były przedmiotem wszechstronnych badań. Z punktu widzenia umiejscowienia, uszkodzenia DNA dzieli się na uszkodzenia bazy (para zasad między niciami DNA, ang. *base damage*), przyłączenie zewnętrznego białka do szkieletu DNA zbudowanego z fosforanu i deoksyrybozy (ang. *DNA-protein cross-links*), przerwanie pojedynczej nici helisy, SSB (ang. *DNA Single-Strand Break*), oraz przerwanie obydwu nici helisy, DSB (ang. *DNA Double-Strand Break*). Wśród tych ostatnich rozróżnianie są ponadto przerwania bliskie oraz odległe, zależnie od odległości między uszkodzeniami na poszczególnych niciach. Opis całej złożo-

ności wymienionych tu procesów zniszczeń radiacyjnych przekracza ramy niniejszego opracowania. Zainteresowany czytelnik znaleźć może dokładniejsze dane na ten temat w licznych pracach oryginalnych [89–96] i zamieszczonych w nich odnośnikach, a także w innych cytowanych w tym rozdziale publikacjach.

Elektrony o energii poniżej 15 eV mogą przyłączyć się bezpośrednio do molekuly, tworząc tzw. rezonanse. Wykazano, że może to prowadzić do powstawania w DNA uszkodzeń typu SSB i DSB już przy energiach elektronu rzędu 3 eV [97]. Odkrycie to zaprzecza tradycyjnemu pogładowi, że uszkodzenia DNA mogą indukować tylko wtórne elektrony o energiach powyżej progu jonizacji. Stawia ono również w nowym świetle zagadnienie genotoksyczności promieniowania o względnie niskich energiach fotonu z zakresu UV-VIS.

Zniszczenia radiacyjne DNA niosą dla komórki trzy możliwe skutki: (i) skuteczna reparacja, w wyniku której komórka może w pełni dalej funkcjonować; (ii) nieskuteczna reparacja, w wyniku której komórka może zginąć lub zmutować. Część takich mutacji może prowadzić do komórki patologicznej, w tym do transformacji nowotworowej; (iii) komórka nie może być naprawiona. Prowadzi to do jej śmierci.

Śmierć komórki może nastąpić w wyniku kilku różnych mechanizmów. Jednym z nich jest apoptoza, spotykana w organizmach wielokomórkowych. Jest to zorganizowany proces uśmiercania komórki objawiający się kurczeniem wskutek utraty przez nią wody. Możliwe są dwa warianty apoptozy – wczesny (dotyczy np. limfocytów) oraz opóźniony. Intensywna apoptoza zwykle jest związana z czułością organizmu na promieniowanie jonizujące. W odróżnieniu od apoptozy śmierć poprzez nekrozę następuje w wyniku autolizy pod wpływem działania własnych enzymów i nie jest kontrolowana przez mechanizmy komórkowe czy tkankowe. W procesie tym dochodzi do stopniowej degradacji struktur komórkowych spowodowanej przez chaotyczne procesy wewnątrz komórki, m.in. denaturację białek, rozpad błon oraz dezorganizację szlaków sygnałowych. W przeciwieństwie do apoptozy zawartość komórek nekrotycznych wydostaje się na zewnątrz do przestrzeni międzykomórkowej. Jeszcze innym powszechnie występującym mechanizmem śmierci komórki jest opóźniona śmierć w czasie mitozy; może ona nastąpić nawet kilka-kilkanaście cykli po napromieniowaniu (dwa rodzaje: katastrofa mitotyczna, mitoza poronna). Innym mechanizmem jest przyśpieszenie procesu starzenia się komórki prowadzące do jej szybszej śmierci.

14.3.4. Gatunkowe i tkankowe aspekty uszkodzeń radiacyjnych

Podatność na uszkodzenia radiacyjne żywych organizmów zależy od wielu czynników, jak wielkość i redundancja genomu, zdolność do reparacji, zawartość wody i tlenu w okolicy DNA a także np. od długości telomerów [98].

W ogólności komórki ssaków są znacznie bardziej podatne na uszkodzenia radiacyjne od komórek mikroorganizmów. Dawka graniczna podana jednorazowo na cały organizm, po której 50% osobników ginie wynosi dla psa ok. 3,5 Gy, dla człowieka ok. 5 Gy, szczura, myszy i królika ok. 8–9 Gy. Dla karaczanów, podobnie jak dla bakterii *E. Coli* jest ona ok. 7 razy większa (60–64 Gy). Drożdże wytrzymują dawki ok. 450–500 Gy, *Drosophila melanogaster* nieco większe, do 640 Gy, natomiast struktura wirusa zarazy ziemniaczanej „przeżywa” dawki kilkakrotnie większe.

Mianem IRRO (*Ionizing-Radiation-Resistant Organisms*) określa się organizmy, dla których dawka promieniowania jonizującego powodująca 90% redukcję populacji (D10) przewyższa 1000 Gy. Należą do nich: ameby (korzeniówki, ponad 1000 Gy), niektóre prymitywne osy z rodziny męczelkowatych (*Braconidae*), zwłaszcza gatunek *Habrobracon hebetor*, 1800 Gy (ale sterylność rozwija się już po przyjęciu dawki ok. 50 Gy) [99], i niesporczaki (*Tardigrada*), typ mikroskopijnych zwierząt bezkręgowych, szczególnie gatunek *Milnesium tardigradum*, u którego wyjątkową odporność na irradację (dawka letalna ok. 5 kGy, lecz po przyjęciu dawki 1 kGy stają się sterylne) odkryto dopiero niedawno [100]. Największą odporność na promieniowanie jonizujące odkryto jak dotąd u bakterii *Deinococcus radiodurans*, 15 kGy, oraz u należących do archeonów ekstremofilów *Thermococcus gammatolerans*, dla którego dawkę letalną określono na 30 kGy [101].

Coraz więcej danych świadczy o anomalnych efektach powstających w żywych tkankach nawet przy bardzo małych dawkach promieniowania jonizującego. Wymienia się tu przede wszystkim trzy zjawiska: nadwrażliwość na małe dawki promieniowania (ang. *low dose hypersensitivity*), odpowiedź adaptacyjną (ang. *adaptive response*) oraz efekt sąsiada (ang. *bystander effect*) [102–104]. Nadwrażliwość dawki objawia się nieoczekiwanie dużą odpowiedzią biologiczną na niewielkie pojedyncze dawki promieniowania, charakterystyczną dla dawek znacząco wyższych. Odpowiedź adaptacyjna polega na zwiększonej odporności na promieniowanie aplikowane w kolejnych dawkach nabytej w wyniku napromieniowania pierwszą, niewielką dawką. Efekt sąsiada powoduje, że komórki bezpośrednio nienapromieniowane są dotknięte pośrednimi skutkami irradacji. Częściowo odpowiedzialna za to jest dyfuzja reaktywnych cząstek powstałych w wyniku wtórnych uszkodzeń radiacyjnych. Ważną rolę odgrywa tu jednak kontaktowanie się sąsiednich komórek napromieniowanych i nienaruszonych (w sensie przekazu informacji i materiału biologicznego), którego skutkiem może być również znacznie zwiększona odporność tkanki na skutki napromieniowania. Przypuszcza się, że efekt sąsiada odgrywa podstawową rolę w mechanizmach towarzyszących synchrotronowej terapii MRT (ang. *Microbeam Radiation Therapy*). Zjawiska tego rodzaju są zależne od rodzaju komórek, dawki promieniowania, sposobu jej podawania i od szeregu innych czynników

fizykochemicznych, których rola w tych procesach nie jest jeszcze dobrze rozpoznana. Te niezbadane do końca zjawiska mogą kryć istotne implikacje dla zrozumienia i przewidzenia skutków biologicznych irradiacji nie tylko małymi dawkami.

14.3.5. Sposoby zmniejszania uszkodzeń radiacyjnych

Jak już wspomniano, uszkodzenia radiacyjne są nieodłączną częścią każdego eksperymentu polegającego na naświetlaniu próbki promieniowaniem jonizującym. Najbardziej znaną metodą zmniejszenia tempa kumulacji uszkodzeń radiacyjnych jest **schładzanie próbki** do temperatur kriogenicznych. Jest to **skuteczne jedynie w stosunku do wtórnych procesów zniszczeń**. Niska temperatura spowalnia dyfuzję reaktywnych cząsteczek, głównie wolnych rodników i produktów radiolizy wody wytworzonych w wyniku interakcji z promieniowaniem oraz obniża szybkości reakcji indukujących przez te cząsteczki kolejne zniszczenia. Schłodzenie kryształu białkowego do temperatury 100 K powoduje, że wtórne uszkodzenia przestają się praktycznie rozprzestrzeniać. W wyniku tego poprawia się tolerancja kryształu na promieniowanie (tolerancja dawki) i jego „przeżywalność” rośnie około 50–100-krotnie w stosunku do próbek napromieniowanych w temperaturze pokojowej. Wykazano, że maksymalna dawka promieniowania dla kryształów białkowych schłodzonych do temperatury 77 K (wrzenia azotu), poddawanych dyfrakcji wynosi około 35 MGy (czasem podawana jest podobna wartość dawki, przy której natężenie pików dyfrakcyjnych spada do połowy, $I_{1/2}$ dose = $4 \cdot 10^7$ Gy). Dalsze obniżanie temperatury, aż do temperatury ciekłego helu, nie zmienia istotnie tej wartości, co potwierdza, że już w temperaturze 100 K praktycznie wszystkie reaktywne rodniki są „zamrożone” [105–106].

Zależność dawki zaabsorbowanej od grubości kryształu. Dla bardzo cienkich kryształów dawka zaabsorbowana jest znacząco mniejsza [107]. Mechanizm tego zjawiska polega na wspomnianej wcześniej nielokalności pierwotnych uszkodzeń radiacyjnych, rozprzestrzenianych przez kolejne fotoelektrony w kryształach. Pierwotne uszkodzenia radiacyjne wywoływane są przez bezpośrednie oddziaływanie z fotonem lub z wyemitowanym fotoelektronem. Zaabsorbowana energia wystarczająca do wielu kolejnych jonizacji unoszona jest przez kolejne fotoelektrony i elektrony Augera, rozprzestrzeniając się w kryształach na odległości kilku mikrometrów. Dla kryształów o porównywalnych rozmiarach część tej energii może wraz z elektronami opuścić kryształ, przez co nie będzie brała udziału w dalszej jonizacji. Może to doprowadzić do obniżenia uszkodzeń radiacyjnych w kryształach. Zmniejszania kryształu nie można jednak kontynuować dowolnie, ponieważ ilość elastycznie rozproszonych fotonów,

dających wkład do pików dyfrakcyjnych, również będzie spadać. Nadal niedocenianym czynnikiem wpływającym na wielkość dawki jest dokładne zaplanowanie eksperymentu pod względem radiologicznym. Pozwala to zminimalizować dawkę zaabsorbowaną do poziomu niezbędnego dla osiągnięcia precyzji określonej przez statystykę fotonów. Rozrzutne stosowanie dostępnego strumienia fotonów jest charakterystyczne zwłaszcza dla użytkowników źródeł trzeciej generacji, czego skutkiem może być nadmierna ekspozycja próbek na promieniowanie. Optymalizację ekspozycji ułatwia korzystanie z oprogramowania do obliczania dawki. Do najbardziej rozpowszechnionych, nie tylko w środowisku krystalografów białek, należy program o nazwie RADDOSE stworzony przez J.W. Murraya [108–109], a następnie zmodyfikowany przez K.S. Paithankara [110–111]. Pozwala on utworzyć jednowymiarowy model zaabsorbowanej dawki promieniowania w przypadku nieruchomego (nierotującego) kryształu makromolekularnego i określić czas jego przetrwania w danej wiązce, porównując z doświadczalnie wyznaczoną dawką graniczną. Zakłada się przy tym, że kryształ jest w całości oświetlony jednorodną wiązką rentgenowską. Dzięki temu można przewidzieć, np. po jakim czasie kryształ zaabsorbuje maksymalną, niszczącą dawkę promieniowania w danych warunkach eksperymentalnych i odpowiednio zaprojektować eksperyment korzystając chociażby z oprogramowania BEST służącego do optymalizacji pomiaru [112].

Wzrastające od kilku lat zapotrzebowanie na badania kryształów molekularnych za pomocą silnych mikrowiązek o rozmiarach od setek nm do 20–30 μm doprowadziło do konieczności opracowania nowego oprogramowania do wyznaczania dawek w związku z faktem że te mikrowiązki mają z reguły silnie niejednorodne rozkłady natężeń. W wyniku tego powstała nowa wersja kodu RADDOSE-3D, pozwalająca na trójwymiarowe wyznaczanie rozkładu dawki w badanym kryształku [113–116]. Dostęp do oprogramowania RADDOSE-3D można znaleźć na stronie internetowej [117].

Nie zawsze docenianym środkiem poprawiającym statystykę zliczeń jest obniżenie tła rejestrowanego przez detektory. Uzyskuje się to przez zmniejszenie rozpraszania na materiałach otaczających próbkę (w tym skrócenie drogi wiązki w powietrzu), unikanie atomów o dużym Z na drodze wiązki, szczególnie w uchwycie próbki, czyste i szybkie zamrażanie, zapobiegające tworzeniu się dużych kryształów lodu. Zamiast azotu do schładzania można użyć par helu o małej liczbie atomowej, co zmniejsza rozpraszanie w obszarze wiązki i tym samym obniża tło rejestrowane przez detektor. Na obniżenie dawki promieniowania wpływ ma także zastosowanie odpowiedniej elektroniki rejestrującej wraz z detektorami o możliwie dużym zakresie dynamicznym zliczeń i jak najmniejszym stosunku szumu do sygnału. Istotny jest również możliwie krótki czas odczytu. Ponieważ w czasie odczytu detektor nie rejestruje fotonów, a wiązka jest włączona, zwiększa to bezproduktywnie poziom uszkodzeń radia-

cyjnych. Dla przykładu, jeśli odczyt detektora odbywa się co 1 sekundę, a czas odczytu wynosi 100 ms, oznacza to, że aż 10% zaabsorbowanej dawki pracuje jedynie na uszkodzenia radiacyjne.

Często nie jest możliwe schładzanie badanych próbek do temperatury wrzenia azotu, czemu towarzyszy zestalenie wody z wszelkimi konsekwencjami, jakie niesie ten fakt dla badanego materiału. W takich przypadkach nie da się uniknąć wpływu wtórnych uszkodzeń radiacyjnych, można jedynie je ograniczać. W odróżnieniu od uszkodzeń pierwotnych, zależnych jedynie od dawki promieniowania, ten rodzaj uszkodzeń zależy także od czasu i temperatury. Jedną z godnych rozważenia strategii doświadczalnych prowadzących do zmniejszania uszkodzeń może tu być zwiększenie natężenia promieniowania i skrócenie ekspozycji. W przypadku części preparatów biologicznych warto również rozważyć zastosowanie krioprotektantów pozwalających na obniżenie temperatury zamrażania próbki. Wykorzystywanie tego rodzaju metod jest jednak ograniczone i nie będzie tu szerzej dyskutowane.

Stosowanie, tam gdzie to możliwe, promieniowania monochromatycznego jest podstawowym sposobem zmniejszania uszkodzeń radiacyjnych gdy mamy np. do czynienia z rentgenowskim obrazowaniem medycznym metodami kontrastu absorpcyjnego. Monochromatyczne wiązki rentgenowskie pozwalają uniknąć efektu utwardzania (ang. *hardening effect*). Polega on na zwiększonej absorpcji miękkich składowych promieniowania wiązki polichromatycznej w objętości próbki w stosunku do składowych o mniejszej długości fali. Ze względu na relatywnie większą absorpcję, fotony o mniejszej energii dają mniejszy wkład w formowanie obrazu (dawka bez informacji). Z kolei wysokoenergetyczne fotony przyczyniają się do degradacji kontrastu obrazu ze względu na podwyższone rozpraszanie. W przypadku mammografii wykazano, że zastosowanie promieniowania synchrotronowego o energii fotonów ok. 17–33 keV znacząco obniża dawkę promieniowania przy formowaniu obrazu, który charakteryzuje się wyższym kontrastem i rozdzielczością w stosunku do rezultatów uzyskiwanych za pomocą urządzeń stosujących filtrowane promieniowanie rentgenowskie z klasycznej lampy do mammografii.

14.4. Lasery na swobodnych elektronach i ich zastosowanie w biologii i medycynie

Do najbardziej zaawansowanych źródeł promieniowania należą lasery na swobodnych elektronach (ang. *Free Electron Laser*, FEL). W największym skrócie urządzenia te stanowią połączenie akceleratora (zwykle linaka) relatywistycznych elektronów i undulatora. Podstawowe własności promieniowania FEL i laserów optycznych są do siebie podobne, lecz sposób generacji impulsu świa-

tła jest w tych urządzeniach całkiem odmienny. W przypadku FEL rolę ośrodka czynnego i proces pompowania energii przejmują relatywistyczne paczki swobodnych (niezwiązanych) elektronów. W istocie lasery na swobodnych elektronach należą do źródeł promieniowania synchrotronowego.

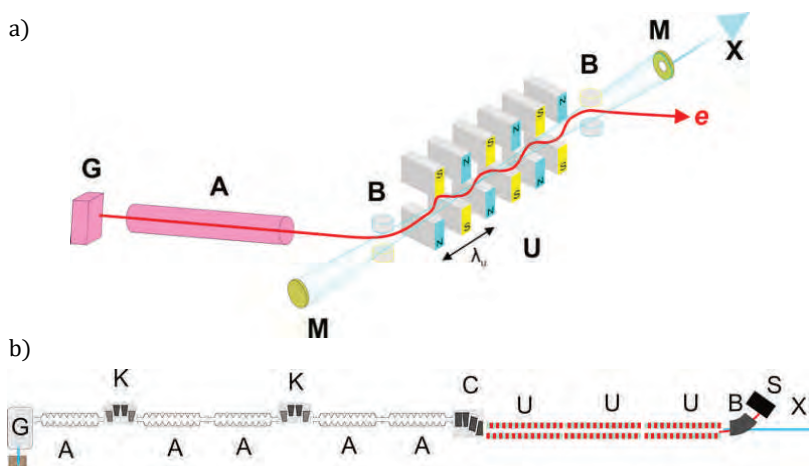
Długość fali światła emitowanego przez FEL, λ_{ph} , określa, analogicznie jak dla undulatora, zależność:

$$\lambda_{ph} = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left[1 + \left(\frac{eB_u\lambda_u}{2\pi m_e c} \right)^2 \right] \quad \text{gdzie} \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{m_e c^2}{E_e} \quad (14.6)$$

gdzie: e – ładunek elektronu, m_e masa spoczynkowa elektronu, E_e – energia elektronu, λ_u – okres magnetyczny undulatora, B_u – pole magnetyczne w jego wnętrzu, wyłącznie od tych trzech ostatnich wielkości zależy λ_{ph} .

Oznacza to, że długość fali emitowanej przez FEL można łatwo przestrajać w sposób ciągły zmieniając np. E_e .

Wyróżniamy dwa podstawowe typy FEL. Historycznie pierwszym był skonstruowany w 1976 r. przez Johna Madeya FEL o małym wzmacnieniu. Do wywołania akcji laserowej zastosowano w nim, podobnie jak w przypadku tradycyjnych laserów, optyczną wnękę rezonansową opartą na zwierciadłach półprzepuszczalnych. Wprowadza to ograniczenie na maksymalną energię emitowanych fotonów do nadfioletu próżniowego (VUV). Źródła tego typu stosowane są w większości w zakresie promieniowania podczerwonego (IR-FEL) i THz.



Rys. 14.7. a) Schemat FEL o małym wzmacnieniu, z wnęką rezonansową; b) zakres emisji: FIR-UV.

Zakres emisji: (FIR)-EUV-HX G – działo elektronowe; A – moduły akceleratora elektronów; U – sekcje undulatora; B – magnes zakrzywiający; M – zwierciadła wnęki rezonansowej; S – pochłaniacz wiązki elektronów; X – wiązka laserowa; K – kompresor wiązki elektronów; C – kolimator wiązki elektronów

Drugi typ FEL, w którym wykorzystuje się proces SASE (ang. *Self-Amplified Spontaneous Emission*), nie wymaga zastosowania wnęki rezonansowej. Dzięki temu, a także dzięki zastosowaniu specjalnej konstrukcji akceleratora elektronów wraz z optyką kształtującą wiązkę elektronową, lasery SASE-FEL są w stanie emitować światło również w zakresie widmowym od nadfioletu próżniowego (VUV) aż do twardego promieniowania rentgenowskiego w postaci silnych impulsów o czasie trwania rzędu 10–100 fs, krótszym od stałych czasowych większości procesów związanych ze zmianą struktury atomowej i transportem energii. Promieniowanie to jest monochromatyczne, spolaryzowane, o wysokiej koherencji. Szczytowa moc emisji w impulsie może przekraczać 10 GW, a osiągnięte dzisiaj za pomocą ogniskowania wartości natężenia promieniowania, dochodzą do 10^{19} W/cm². Jasność widmowa tych źródeł przewyższa o ponad 8 rzędów wielkości najjaśniejsze znane rentgenowskie źródła promieniowania synchrotronowego trzeciej generacji. Pojedyncze impulsy powodują ablację w każdym materiale i pozwalają na wzbudzenie ekstremalnych stanów materii, włącznie ze stanem tzw. cieplej gęstej plazmy. SASE-FEL tworzą nową klasę źródeł promieniowania synchrotronowego¹⁴.

Ta szczególna kombinacja parametrów umożliwia rozwój nowych metod badania struktury i dynamiki procesów materii skondensowanej z niespotykaną dotąd czułością, rozdzielczością czasową i przestrzenną, nieosiągalną przy użyciu innych znanych źródeł. Dla biologii i medycyny stwarza to perspektywę przełomu prowadzącego do głębszego rozumienia podstaw życia.

Opis zasady działania, przegląd własności laserów na swobodnych elektronach i prowadzonych z ich pomocą badań znaleźć można w wielu pracach (np. [118–122]). W dalszej części omówimy przykładowo kilka z coraz liczniejszych zastosowań FEL w biologii i medycynie.

14.4.1. Zastosowania FEL do ablacji tkanek

Jednym z pierwszych zagadnień, do których w ostatnich latach ubiegłego stulecia wykorzystano FEL o małym wzmocnieniu w zakresie podczerwieni, było oddziaływanie intensywnych wiązek laserowych z tkanką. Nowe źródła ze swą przestrajalnością, dużym natężeniem i kontrolowaną strukturą czasową impulsów w istotny sposób przyczyniły się do rozwoju biomedycznych technik laserowych, znacznie ułatwiając systematyczne prace nad optymalizacją parametrów ablacji. Badano mechanizmy i skutki ablacji w funkcji dawki, długości fali oraz struktury energetycznej i czasowej impulsów dla różnych rodzajów tkanek [123].

¹⁴ Lasery SASE-FEL emitujące w zakresie XUV i rentgenowskim są często niewłaściwie uważane za jedynych przedstawicieli laserów na swobodnych elektronach.

Optymalna ablacja laserowa tkanki charakteryzuje się wysoką wydajnością przy jak najmniejszych skutkach ubocznych. Najważniejsze z nich to towarzyszące ablacji nieodwracalne uszkodzenia okolicznych tkanek i przegrzanie tkanek w odleglejszej strefie. Do podstawowych parametrów optymalizujących proces ablacji należy wybór długości fali, przy której promieniowanie ma możliwość małą głębokość penetracji w tkance. Zwiększa to gęstość deponowanej energii i pozwala ograniczyć proces do małych objętości (głębokości). Optymalna długość fali zależy przede wszystkim od względnej (różnicowej) absorpcji głównych składników tkanki, jakimi są zwykle woda (solanka – sól fizjologiczna), specyficzne białka oraz, w przypadku niektórych tkanek, jak np. kości, składniki mineralne. Równie istotne jest także odizolowanie termiczne objętości naświetlonej, by ograniczyć przestrzenny zasięg dyfuzji cieplnej z tej objętości, a tym samym wzrost temperatury wokół niej. Ogranicza się przy tym rozległość pola naprężeń, co prowadzi do zwiększenia wydajności procesu ablacji. Potwierdzono doświadczalnie, że skutkuje to obniżeniem objętościowej gęstości energii potrzebnej do ablacyjnego usunięcia materiału. Przegląd tych zagadnień można znaleźć np. w pracach A. Vogla [60] oraz G. Edwardsa [124] i w pracach, do których się odnosi.

Na podstawie widma absorpcyjnego tkanki można zwykle typować pewne długości fali, związane z charakterystycznymi maksimami w widmie absorpcyjnym, jako potencjalnie optymalne dla ablacji. Co ważne, rzeczywista złożoność procesów absorpcji i transportu energii towarzyszących fotoablacji określonego typu tkanek powoduje konieczność eksperymentalnego doboru wszystkich istotnych parametrów. Stosując laser IR-FEL w zakresie długości fali 1–10 μm (NIR i mid-IR), zidentyfikowano w różnych tkankach kilka charakterystycznych pasm absorpcyjnych potencjalnie istotnych z punktu widzenia optymalizacji ablacji. Należą do nich pasma wody (OH, mod rozciągający), 2,94 μm , białka (pasmo amid-II), 6,45 μm , oraz (C=O, rozciągające), 8,525 μm , wody (H–O–H, zginające), a także białka (pasmo amid-I), 6.10–6.12 μm , cholesterolu (C–O, rozciągające), 7,01 μm (P–O–P, antysymetryczne rozciągające), 8,17 μm . Wiele uwagi poświęcono zbadaniu mechanizmów ablacji i uszkodzeń okołoablacyjnych, które, jak już wspomniano, zależą zarówno od długości fali, jak i od struktury czasowej oraz energii impulsów. Zależność od długości fali związana jest z konkurencją dwóch dynamicznych procesów towarzyszących ablacji – wybuchowego odparowywania solanki i denaturacji specyficznych białek struktury tkankowej [125–127].

Ablację chirurgiczną określonych tkanek twardych i miękkich badano również przy różnych długościach fali, określając w wielu przypadkach optymalne parametry procesu. Dla kości zbitnej optymalną ablację osiągnięto przy 6,1 μm [128]. Długości fali optymalne do laserowego leczenia próchnicy powierzchni korzenia określono na 9,0 μm oraz w pobliżu 9,7 μm , co odpowiada pikowi

absorpcji spowodowanemu rozciąganiu wiązań P–O w zębinie [129]. Badano także m.in. wydajność i parametry ablacji tkanek oka oraz tkanki nerwowej, jak również fototermlizę tkanek bogatych w lipidy. Eksperymenty ablacji kory mózgowej przeprowadzone na mózgach szczurów pozwoliły określić długości fal z zakresu Mid-IR optymalne dla zabiegów neurochirurgicznych [130].

Nieliczne eksperymenty zorientowane na fotoablację chirurgiczną przeprowadzono również w zakresie UV i VUV za pomocą lasera FEL OK-4 Uniwersytetu Duke w Durham (NC, USA), korzystającego z pierścienia akumulującego jako akceleratora przyspieszającego elektrony do energii 750 MeV. Pozwala to uzyskiwać wiązki promieniowania o długości fali do 217 nm [131]. Należy jednak podkreślić, że badania w zakresie mniejszych długości fali są w fazie początkowej. Naświetlanie fotonami o energiach wywołujących jonizację w tkankach prowadzi do specyficznych mechanizmów ablacji z istotnym udziałem uszkodzeń radiacyjnych wywoływanych przez promieniowanie jonizujące. Zaletą stosowania wyższych energii fotonów jest fakt, iż są one w stanie bezpośrednio zrywać silne wiązania chemiczne. Na odmiennosć mechanizmów zniszczeń wpływa również inna zależność współczynnika absorpcji promieniowania w materiale, co pociąga za sobą odrębne procesy depozycji i rozpraszania energii impulsu w tkankach.

Aby sprawdzić rzeczywiste możliwości laserów IR-FEL w praktyce chirurgicznej, przeprowadzono ograniczoną liczbę zabiegów chirurgicznych na ludziach. W tym celu zbudowano salę operacyjną w centrum FEL Uniwersytetu Vanderbilta w Nashville. Lasera FEL pracującego w zakresie środkowej podczerwieni (MIR) użyto z powodzeniem do operacji neurochirurgicznych, onkologicznych i w oftalmologii [132–134].

Istotną przeszkodą, z jaką spotyka się implementacja konwencjonalnych laserów optycznych w chirurgii, zwłaszcza w neurochirurgii, jest różnorodność tkankowa pola operacyjnego. Powoduje ona trudności w dobraniu i dostrojeniu lasera do lokalnie optymalnych parametrów ablacji, w tym przede wszystkim długości fali. Przy zabiegach neurochirurgicznych skutkuje to powstawaniem nieprzewidywalnych efektów w otaczających strukturach tkankowych, np. w głębszych obszarach mózgu, czy w nerwach czaszkowych. Innym problemem jest zależność efektów cięcia laserowego od stopnia unaczynienia tkanki. Tak więc np. w obszarach mózgu unaczynionych gęściej (kora mózgowa) i rzadziej (istota biała) ablacja laserowa zachodzi inaczej. Ponadto efekt karbonizacji tkanki nerwowej towarzyszący ablacji utrudnia i spowalnia zabiegi z użyciem laserowego skalpela.

Idealny laser jako instrument dla neurochirurgii musi być doskonałym, wysoce precyzyjnym bezkrwawym skalpelem, który pozwala na selektywne usuwanie tylko patologicznych tkanek (np. guza). Najczęściej spotykane guzy mózgu przerastają do sąsiadujących tkanek w taki sposób, że ich operacyjne

usunięcie w całości konwencjonalnymi technikami neurochirurgii nie jest często możliwe. Lasery na swobodnych elektronach ze względu na swoje unikatowe własności mogą dać istotny wkład w szczegółowe poznanie mechanizmów uszkodzeń i ablacji tkanek i ich zależności od parametrów wiązki, takich jak długość fali, fluencja oraz długość i struktura czasowa impulsów. W konsekwencji mogą być rozwijane nowe, zoptymalizowane techniki chirurgii laserowej w oparciu o lasery konwencjonalne. Bezpośrednie wykorzystanie w codziennej praktyce chirurgicznej laserów FEL wydaje się, jak dotąd, nierealne ze względu na duże rozmiary i szczególne wymagania tych urządzeń, utrudniające tanią i prostą implementację opartych na nich technik chirurgicznych w środowisku sali operacyjnej.

14.4.2. Metody bioobrazowania i dyfrakcji z użyciem X-FEL

Do metod, które zaczynają odgrywać przełomową rolę w bioobrazowaniu i wyznaczaniu przestrzennej struktury makromolekuł, w tym także białek, należy koherentne obrazowanie dyfrakcyjne CXDI (ang. *Coherent X-ray Diffraction Imaging*) wykorzystujące rentgenowskie lasery na swobodnych elektronach (X-FEL).

W odróżnieniu od przypadku dyfrakcji braggowskiej na kryształach, w wyniku której rejestruje się szereg wąskich pików, rozpraszanie monochromatycznej wiązki rentgenowskiej na obiekcie nie wykazującym uporządkowania krystalicznego, o aperiodycznym układzie atomów, prowadzi do powstania „ziarnistego”, nieregularnego rozkładu słabych natężeń. Ten typ rozpraszania jest również zaliczany do dyfrakcji, a uzyskany rozkład natężeń nazywany obrazem dyfrakcyjnym. Ten ziarnisty układ plamek wiąże się ściśle z przestrzennym rozmieszczeniem atomów rozpraszających w aperiodycznej próbce. W przypadku wiązki koherentnej rozkład natężeń $I(\mathbf{Q}, t)$ można przedstawić jako:

$$I(\mathbf{Q}, t) = A \cdot \mathbf{S}_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, t) = A \cdot \left| \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(t)} \right|^2 \quad (14.7)$$

gdzie f_j – czynnik rozpraszania j -tego atomu; \mathbf{Q} – wektor dyfrakcji, \mathbf{R}_j – wektor położenia j -tego atomu, A – współczynnik proporcjonalności. Sumowanie rozciąga się na wszystkie atomy w obszarze koherencji $V_c = \xi_x^2 \xi_y^2$ (ξ_x oznacza koherencję poprzeczną, a ξ_y – podłużną).

Powyższa zależność pozwala wyznaczyć pozycje atomów, jeśli znane są fazy [135]. W przypadku oświetlenia wiązką o niedostatecznej spójności, gdy obszar koherencji V_c jest mniejszy od oświetlonej objętości próbki V , rejestrowane są natężenia uśrednione:

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}, t) = \langle \mathbf{S}_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, t) \rangle_V \gg V_c \quad (14.8)$$

co nie pozwala na odtworzenie położenia atomów. Ponieważ natężenie takiego rozkładu aperiodycznej dyfrakcji jest bardzo niskie, do jego zarejestrowania i odtworzenia na tej podstawie obrazu badanego obiektu niezbędna jest monochromatyczna wiązka z dostatecznie dużą liczbą koherentnych fotonów.

Metoda CXDI została zademonstrowana doświadczalnie na synchrotronach trzeciej generacji po raz pierwszy przez Miao w 1999 r. [136], który rozszerzył wcześniejsze eksperymenty dotyczące rekonstrukcji obrazu z dyfrakcji w zakresie optycznym na zakres promieniowania rentgenowskiego [137]. Pierwsze eksperymenty CXDI wykonano, posługując się undulatorową stacją RIKEN (*beamline*) BL29XUL synchrotronu Spring-8. Zastosowano długość fali $\lambda = 0,2$ nm. Badanymi obiektami były niewielkie bakterie *Escherichia coli*, o typowych rozmiarach rzędu $0,4 \times 2$ μm i o względnie prostej strukturze wewnętrznej. Bakterie zostały zabarwione za pomocą KMnO_4 . Zrekonstruowany obraz miał rozdzielczość około 30 nm, czyli 150 razy gorszą w porównaniu z długością fali oświetlenia [138].

Uzyskiwane rozdzielczości w eksperymentach CXDI na synchrotronach trzeciej generacji nie były szczególnie wysokie. Ze względu na parametry wytwarzanych przez nie wiązek trudno byłoby je znacząco poprawić. Ten stan rzeczy radykalnie się zmienił z chwilą uruchomienia, na początku tego wieku, pierwszych krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach. Do najbardziej obiecujących nowych metod wykorzystujących te niezwykle silne impulsowe źródła promieniowania rentgenowskiego, należy przede wszystkim koherentne rentgenowskie obrazowanie dyfrakcyjne CXDI.

Uszkodzenia radiacyjne, które rozwijają się podczas eksperymentu dyfrakcyjnego z użyciem klasycznych źródeł synchrotronowych, w sposób fundamentalny ograniczają rozdzielczość metod dyfrakcyjnych. Jak już wcześniej wspomniano, kryształ białkowy jest w stanie zaabsorbować maksymalną dawkę ok. 35 MGy, po której praktycznie ulega zniszczeniu. Uzyskanie atomowej rozdzielczości przestrzennej na podstawie obrazu dyfrakcyjnego jest możliwe tylko wówczas, gdy kryształ jest odpowiednio duży, co pozwala osiągnąć statystykę danych niezbędną do wyznaczenia struktury z założoną precyzją. Tak więc stosując konwencjonalne metody obrazowania i dyfrakcji, nie można osiągnąć rozdzielczości atomowej dla struktur biologicznych aperiodycznych lub zawartych w zbyt małych nanokryształach. Przełom, jaki wprowadza zastosowanie rentgenowskich laserów na swobodnych elektronach, polega na złamaniu ograniczenia związanego z istnieniem granicznej dawki promieniowania.

Teoria przewiduje, że oświetlając obiekt o rozmiarach rzędu 1–1000 nm za pomocą ultrakrótkich, intensywnych impulsów spójnego promieniowania rentgenowskiego, można zarejestrować obraz dyfrakcyjny tego obiektu (np. cząsteczki wirusa lub komórki), zanim dojdzie do jego zniszczenia (Neutze [139]). Gdy impuls jest dostatecznie krótki (< 50 fs), energia fotonów jest wprawdzie

absorbowana przez obiekt, lecz atomy, z których się składa, nie zdążą się znacząco przemieścić ze swych położeń równowagi, zanim impuls zgaśnie. Dopiero po wyłączeniu impulsu następuje eksplozja kulombowska, która prowadzi do całkowitej dezintegracji obiektu. Dzięki temu użyteczne dawki promieniowania mogą wzrosnąć aż do ok. 600–1000 MGy.

Realizacja tej nowej odmiany metody CXDI wprowadzonej przez Miao jest możliwa wyłącznie przy zastosowaniu opisanego wcześniej krótkofalowego rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach wykorzystującego efekt SASE [140]. Do osiągnięcia rozdzielczości atomowej źródło X-FEL musi emitować impulsy o długości fali rzędu 0,1 nm, i o czasie trwania rzędu 10 fs. Energia impulsu powinna się koncentrować na badanym obiekcie, co oznacza, że w przypadku dyfrakcji na pojedynczych molekułach białka, niezbędne jest zogniskowanie wiązki do rozmiarów rzędu 100 nm. Rzeczywisty obraz obiektu jest obliczany na podstawie dyfraktogramu przy zastosowaniu algorytmów odzyskujących informację o fazach. Do wyznaczenia struktury przestrzennej białka wystarczy strumień niezwiązanych z sobą molekuł. Trójwymiarową strukturę białka można określić, rejestrując $> 10^4$ dyfraktogramów, z których każdy powstaje w wyniku interakcji z nową, identyczną, inaczej zorientowaną w przestrzeni cząsteczką. Nie jest więc wymagany materiał badawczy w postaci skryształowanej. Nie jest również niezbędne podstawianie ciężkich atomów celem odtworzenia informacji fazowej. Obydwie te cechy mają kluczowe znaczenie w badaniach biologicznych [141–142].

Do najważniejszych własności laserów X-FEL, które pozwalają zrealizować ideę przedstawioną przez Neutzego, należy ilość koherentnych fotonów w impulsie. Jak wiadomo, szczytowa jasność widmowa FEL jest większa od jasności klasycznych źródeł synchrotronowych trzeciej generacji 10^9 razy. W przybliżeniu tyle razy więcej fotonów znajduje się w obszarze koherencji w stosunku do najlepszych źródeł synchrotronowych trzeciej generacji (gdzie liczba koherentnych fotonów w tym obszarze jest rzędu 1).

W ostatnich kilkunastu latach potwierdzono eksperymentalnie zasadnicze założenia technik obrazowania i nanokrytalografii opartych na CXDI, korzystając m.in. z laserów na swobodnych elektronach XUV-FLASH w Hamburgu oraz LCLS na Uniwersytecie Stanforda, a następnie przenosząc eksperymenty na lasery XFEL emitujące promieniowanie aż do długości fali rzędu 0.1 nm. Już w pierwszych eksperymentach na tych urządzeniach uzyskano rozdzielczość porównywalną z długością fali źródła. Doskonałą ilustrację metody CXDI z zastosowaniem XFEL znaleźć można w rozdziale poświęconym dyfrakcji białek, gdzie opisano niedawny, przełomowy eksperyment, w którym odtworzono strukturę molekuly białka na podstawie obrazów dyfrakcyjnych dużej ilości naświetlanych kolejno pojedynczych nanokryształów. Metodę tę określa się jako krytalografię szeregową lub seryjną. Zamiast strumienia pojedynczych

molekuł rejestruje się w niej dyfrakcję z tysięcy kolejno oświetlanych nanokryształów, a następnie dokonuje się złożonej analizy polegającej na wyborze dobrych dyfraktogramów, ich orientowaniu, a następnie wyznaczeniu fazy i scalaniu rezultatów. W bazie PDB znaleźć można dzisiaj już kilkaset struktur wyznaczonych w ten sposób. Na obrazowanie pojedynczych makromolekuł z rozdzielczością atomową nadal jeszcze czekamy [143].

14.4.3. Metody spektroskopowe z wykorzystaniem krótkofalowych laserów FEL

Chociaż zastosowania krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach do zagadnień obrazowania dyfrakcyjnego i rozwoju nowych metod krystalografii zdają się dziś dominować, trwają również prace nad wykorzystaniem tych unikatowych źródeł do badania lokalnej struktury elektronowej metodami spektroskopowymi [144]. Dla spektroskopii w zakresie rentgenowskim lasery XFEL stanowią najjaśniejsze przestrajalne źródła monochromatycznych ultrakrótkich impulsów promieniowania. Innymi słowy, w niezwykle krótkim czasie do badanej próbki można dostarczyć wielką liczbę koherentnych i spolaryzowanych fotonów. Pozwala to badać np. dynamikę zjawisk z rozdzielczością femtosekundową nawet bardzo szybkich reakcji biochemicznych. Należą do nich np. reakcje z udziałem biologicznie aktywnych centrów metalicznych, np. towarzyszące fotosyntezie, czy tworzenie i rozpad wiązań molekularnych [145, 146]. Femtosekundowa skala czasu zdecydowanie, aż o trzy rzędy wielkości, przesuwa granice rozdzielczości czasowej w badaniach kinetyki reakcji w porównaniu z pikosekundową rozdzielczością osiągalną na konwencjonalnych liniach wiązek synchrotronowych.

Metodykę pomiarów komplikuje fakt, że wskutek wielkiej jasności źródeł musimy się liczyć ze zniszczeniem próbki pojedynczym impulsem¹⁵. Można wprawdzie osłabić wiązkę, stosując odpowiedni atenuator, którym zamiast metalowego absorbera jest w przypadku FEL komora wypełniona gazem o odpowiednim ciśnieniu. Takie rozwiązanie nie zaburza koherencji wiązki, lecz oczywiście zmniejsza liczbę fotonów, co nie zawsze jest akceptowalne. W przypadku gdy dojdzie do ablacji, aby kontynuować badanie, zniszczony materiał

¹⁵ Zauważmy, że wartości charakteryzujące zniszczenia materiałów w przypadku pomiaru spektroskopowego i dyfrakcji na kryształach nie są tożsame, chociaż nie powinny się znacznie od siebie różnić. Jakościowo, wystarczy wyobrazić sobie materiał monomolekularny złożony z fazy amorficznej i krystalicznej. Sygnał dyfrakcyjny generowany jest wyłącznie przez fazę uporządkowaną, sygnał spektroskopowy „widzi” wszystkie molekuly, te „zamorfizowane” i te „krystaliczne”. W miarę gromadzenia defektów faza krystaliczna zanika i niknie sygnał dyfrakcyjny, lecz molekuly nie ulegają tak łatwo destrukcji i sygnał spektroskopowy od nich nadal jest generowany.

należy zastąpić innym, identycznym. Opracowano jak dotąd wiele sposobów „odświeżania” materiału pomiarowego. Najprostszym z nich jest zmiana miejsca kolejnego „strzału” na powierzchni substratu, gdzie umieszczono badaną substancję lub, gdy jest ona w postaci płynnej lub gazowej, skorzystanie z infuzora „wstrzykującego” świeże porcje materiału (np. białka w roztworze) do przestrzeni oddziaływania z impulsami lasera. Szczegółów tych metod należy szukać w publikacjach poświęconych konkretnym badaniom.

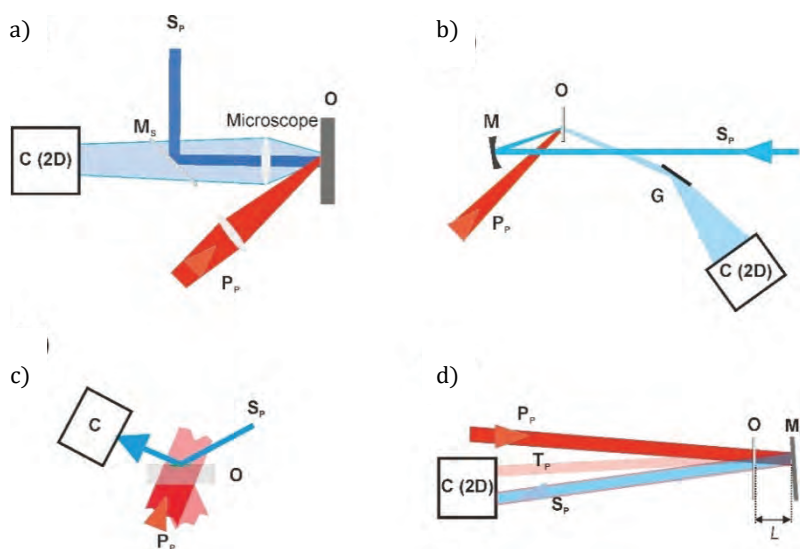
Dodatkową zaletą metod spektroskopowych na XFEL jest fakt, że w trakcie pomiaru nie ma potrzeby utrzymywania warunków kriogenicznych. Próbkę można mierzyć w ich natywnej postaci w otoczeniu gazowym lub wodnym. W cytowanej wyżej pracy Alonso-Mori [144] po raz pierwszy z powodzeniem zastosowano technikę XFEL-XES do zbadania stanów ładunku oraz spinu, a także otoczenia, ligandów kompleksów Mn (II) i dwujądrowych kompleksów Mn₂ (III–IV) w temperaturze pokojowej. Uzyskane widma K $\beta_{1,3}$ XES okazały się zgodne z widmami zarejestrowanymi przy niskich, nieniszczących dawkach promieniowania przy użyciu promieniowania synchrotronowego. Co ciekawe, jak pokazują Kern i współpracownicy, pomiar XAS za pomocą źródła XFEL można wykorzystać do zbadania krawędzi L metali przejściowych 3d bez konieczności stosowania ultrawysokiej próżni. Warto zauważyć, że zastosowany spektrometr nowej konstrukcji o wysokiej transmisji, wyposażony w płytki strefowe Fresnela, umożliwił odróżnienie krawędzi Mn_L od silnego tła krawędzi tlenu [147]. Mierząc wydajność parcjnalnej fluorescencji XAS, uzyskano informacje o stanach utlenienia, symetrii i kowalencyjności rozcieńczonego wodnego roztworu Mn, sugerujące zastosowanie tego układu do badania metaloenzymów.

Niektórzy badacze uważają, że niszczenie próbek stanowi poważne ograniczenie metod, takich jak XFEL-XAS w zastosowaniach biologicznych, powiększając niezbędną ilość często trudno dostępnych substancji i utrudniając łączenie pomiaru spektroskopowego z obrazowaniem rentgenowskim. Ultrakrótkie femtosekundowe impulsy rentgenowskie umożliwiają jednak m.in. specjację przejściowych stanów chemicznych, np. utlenienia w reakcjach redoks, czego nie można osiągnąć za pomocą wiązek rentgenowskich na klasycznych synchrotronach.

Po stronie niewątpliwych zalet jest natomiast wspomniana wcześniej możliwość badania dynamiki różnorodnych procesów z femtosekundową rozdzielczością czasową. Często stosuje się w tym celu jedną z technik określanych wspólnym mianem pompa-sonda (ang. *Pump and Probe*, P&P). Ogólna zasada jest prosta: proces, którego dynamikę zamierzamy zbadać, wzbudzamy krótkim impulsem w momencie czasu τ_0 , a następnie w pewnych interwałach czasowych $\Delta\tau_i$ od impulsu wzbudzającego rejestrujemy wartość parametru, obraz czy widmo charakteryzujące stan procesu. Impuls wzbudzający nie musi być impulsem świetlnym, lecz dalej będziemy rozważać jedynie tego rodzaju pom-

powanie układu. Impulsem próbkującym, pomiarowym, jest odpowiednio dobrany krótki impuls światła wyemitowany ściśle w momentach $\Delta\tau_i$.

Trudności eksperymentalne są względnie niewielkie, gdy dysponujemy źródłami stabilnymi, o natężeniu na tyle małym, by nie było ryzyka zniszczenia wszystkiego, co znajduje się na drodze optycznej wiązek, przede wszystkim optyki, a interwały czasowe $\Delta\tau_i$ nie muszą być zbyt krótkie – znajdują się w zakresie co najmniej pikosekund. Na rysunku 14.8 przedstawiono poglądowo cztery z wielu technik P&P stosowanych m.in. na klasycznych źródłach synchrotronowych.



Rys. 14.8. Schematy przykładowych układów pomiarowych do badań typu pompa-sonda (P&P, *pump and probe*): a) układ mikroskopowy do badań powierzchni; b) układ spektrografu; c) układ do interferometrii; d) jednokolorowy układ P&P

O – badany obiekt; M_s – zwierciadło półprzepuszczalne/rozdzielacz wiązek; M – zwierciadło wklęsłe; M_D – zwierciadło opóźniające; C – detektor; P_p – Impulsy pompujące; S_p – Impulsy próbkujące; T_p – odbicie impulsu pompującego rejestrowane na detektorze 2D

Krótkofalowe lasery FEL i stałe czasowe procesów w zakresie fs-ps narzucają szereg ograniczeń. Na początku warto uświadomić sobie, że front falowy związany z impulsem lasera FEL pokonuje w ciągu 10 fs drogę ok. 3 μm (szybkość światła $c = 300 \text{ nm/fs}$). Technika P&P wymaga synchronizacji impulsu lub impulsów pompujących z impulsami próbkującymi lub przynajmniej możliwości pomiaru odstępu między tymi impulsami z odpowiednio dużą precyzją. Zwykle nie wystarczy więc raz zainicjować proces, a następnie rejestrować jego przebieg w urządzeniu typu kamera smugowa (*streak camera*), tak jak w przy-

padku źródeł klasycznych z synchrotronami włącznie. Ponieważ każdy pomiar niszczy próbkę, to każdy następny musi nastąpić po kolejnym odświeżeniu materiału badanego, a więc mamy tyle samo impulsów pompujących, co próbkujących, zmienia się jedynie w znany sposób czas między nimi¹⁶. Oczywiście możemy zmniejszyć energię impulsu wiązek poprzez np. zastosowanie atenuatorów (w przypadku FEL stosuje się atenuatory gazowe) lub rozkolimowanie wiązki, lecz prowadzi to do zmniejszenia liczby fotonów oddziałujących z próbką i w konsekwencji pogarsza mierzony sygnał. Może także wprowadzać poważne modyfikacje kształtu frontu falowego, wpływającego na rezultat pomiarów (pamiętajmy, że światło emitowane przez FEL charakteryzuje się bardzo wysoką koherencją, z czego korzysta wiele metod pomiarowych). Zwróćmy także uwagę na trudności związane z powtarzalnością impulsów i precyzją ich synchronizacji. Krótkofalowe lasery FEL wykorzystują proces SASE (zob. rozdz. 14.4), co oznacza, że generacja i amplifikacja impulsu promieniowania następuje spontanicznie, rozpoczyna się od przypadkowego zaburzenia w przypadkowym miejscu w undulatorze. Skutkiem tego energia, jaką gromadzi impuls w czasie przejścia przez undulator, zmienia się stochastycznie. Wartość energii poszczególnych impulsów, ściśle rzecz biorąc, jest nieprzewidywalna. W dzisiejszych konstrukcjach SASE-FEL szerokość rozkładu energii tych impulsów nie jest wielka, lecz po konkretne wartości odesłać musimy czytelnika do danych publikowanych dla poszczególnych maszyn; można je znaleźć w internecie. Istnieje wprawdzie metoda stabilizacji energii impulsu SASE, znana jako zarodkowanie (ang. *seeding*), lecz jej dostosowywanie do przypadku FEL wymaga jeszcze dopracowania i rozpowszechnienia (zob. np. [148]). Jak na razie musimy więc mierzyć energię każdego impulsu i nie możemy jej ani przewidzieć ani zaplanować. Analogicznie występuje także zjawisko losowego odchylenia czasu między kolejnymi impulsami (określane niekiedy jako losowy jitter czasu) ma bardziej złożone przyczyny. W przypadku badania bardzo szybkich procesów musimy także brać pod uwagę losowe i systematyczne wahania synchronizacji pomiędzy impulsami wzbudzającym i próbkującym. Gdy jednym ze źródeł impulsu jest FEL, a drugim zsynchronizowany z nim laser optyczny, co jest typową konfiguracją w eksperymentach P&P, jitter interwału czasu między tymi impulsami często poważnie ogranicza praktycznie osiągalną rozdzielczość czasową pomiaru. Aby wpływ tego zjawiska ograniczyć i poprawić jakość uzyskanych rezultatów, stosuje się różne sposoby organizacji eksperymentu i analizy danych. Jedno z takich podejść, dotyczących lasera FLASH w Hamburgu, zaprezentowano w pracy [149].

Stopień złożoności przygotowania i wykonania eksperymentu typu P&P z rozdzielczością femtosekundową ze źródłem w postaci FEL, a następnie analizy

¹⁶ Pomijamy tu dyskusję oczywistego założenia: przebieg procesu musi być za każdym razem identyczny, jeśli zmieniałby się przypadkowo, mielibyśmy poważny problem.

danych doświadczalnych jest na tyle wysoki, że celem ułatwienia zadania mniej doświadczonym eksperymentatorom publikowane są czasem opisy procedur poszczególnych metod i czynności, wraz z modelowym eksperymentem na konkretnym urządzeniu. Jako przykład może tu posłużyć publikacja dotycząca badań ultraszybkiego procesu fotochemicznego w cząsteczkach fazy gazowej za pomocą obrazowania jonowego wykonanych na XUV-FLASH w Hamburgu [150]. Ze względu na złożoność konfiguracji eksperymenty P&P z laserami na swobodnych elektronach wymagają doświadczenia, starannego przygotowania i współpracy z zespołami technicznymi obsługującymi FEL, laser optyczny i stację pomiarową zarówno przed, jak i podczas eksperymentu. W ramach pomiarów niezbędna jest dokładna kontrola przestrzennej i czasowej korelacji impulsów oraz monitorowanie systemów diagnostycznych i sprzęgających poszczególne elementy. Mimo tych komplikacji liczba badań ultraszybkich procesów z użyciem źródeł FEL lawinowo wzrasta, przynosząc wiele przełomowych odkryć, także w zakresie biologii i medycyny.

14.4.4. Wykrywanie i identyfikacja wirusów z wykorzystaniem promieniowania niejonizującego

Lasery FEL operujące w zakresie promieniowania niejonizującego o małej długości fali należą dzisiaj do najmniej znanych źródeł promieniowania synchrotronowego. Wygląda to na paradoks, jeśli zważymy, że pierwsze tego typu urządzenie, opatentowane przez Johna Madeya, powstało ćwierć wieku przed skonstruowaniem krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach [151–152], które w krótkim czasie zajęły poczesne miejsce wśród źródeł światła niezbędnych nauce. Główną przyczyną tego stanu rzeczy był zapewne fakt, że wiązki wytwarzane przez te długofalowe lasery stały się konkurencyjne przede wszystkim w zakresie fal terahercowych. Niemal do końca ubiegłego stulecia była to, z braku dostatecznie silnych laboratoryjnych źródeł promieniowania, najmniej poznana część widma elektromagnetycznego. Generowało to zapóźnienie związane z brakiem odpowiednich technologii pomiarowych, dostatecznie czułych detektorów itp., co z kolei spowalniało rozwój zastosowań nawet wówczas, gdy laser na swobodnych elektronach stworzony przez Madeya okazał się niezwykle silnym i stabilnym źródłem. Dopiero ostatnie lata przyniosły radykalną zmianę. Konstrukcja silniejszych laboratoryjnych źródeł terahercowych oraz zmniejszenie kosztów laserów THz-FEL wpłynęła na szybki wzrost zastosowań praktycznych i badań naukowych, dając silny impuls do rozwoju eksperymentalnej technologii terahercowej.

W Polsce nie ma jak dotąd żadnego lasera FEL. Inicjatywa konstrukcji krajowego źródła zrodzona ponad dziesięć lat temu zaczyna jednak przynosić efek-

ty i jest realna szansa, że w krótkim czasie uda się uruchomić pierwszą taką maszynę pracującą w zakresie od ultrafioletu próżniowego po teraherce. Aby zapoznać czytelnika z możliwościami badawczymi tego typu źródeł, wybraliśmy jedną dziedzinę, intensywnie dzisiaj rozwijaną ze względu na wybuch wirusowej pandemii COVID-19. Jest nią poszukiwanie wysoko czułych metod rozpoznawania patogenów przy zastosowaniu promieniowania w zakresie niejonizującym – teraherców i podczerwieni. Tylko niewielką część z cytowanych dalej prac wykonywano, korzystając ze źródeł synchrotronowych, jednak jest oczywiste, że lasery pracujące w zakresie THz-FEL świetnie nadają się do opracowania tego rodzaju technologii diagnostycznych, a następnie dostosowywania ich do trudnych warunków codziennej praktyki medycznej.

Szybkie wykrywanie i charakteryzacja wirusów stają się w ostatnich latach szczególnie istotne ze względu na fakt, że są źródłem poważnych chorób, takich jak ciężki ostry zespół oddechowy (SARS), bliskowschodni zespół oddechowy, (MERS), grypa A (podtyp wirusa H1N1), zespół ZIKA, chorób przenoszonych przez żywność [153–154] czy wielu innych. W ostatnich kilku dekadach rozwinięto i rozpowszechniono szereg technik wykrywania wirusów, w tym reakcję łańcuchową polimerazy (PCR) i test DNA o rozgałęzionym łańcuchu (bDNA) [155–157]. Metoda PCR jest powszechnie stosowana, ponieważ umożliwia dokładną identyfikację poprzez amplifikację substancji docelowych, ale jej szybkość wykrywania jest ograniczona [158]. Amplifikacja jest niczym innym, jak powieleniem, namnożeniem molekuly będącej przedmiotem badania poprzez zaprzężenie do pracy odpowiednich enzymów, by stała się wykrywalna w dalszej części procesu metodami analitycznymi. Test bDNA jest z kolei metodą wykrywania DNA lub RNA przy użyciu rozgałęzionego DNA [159]. Ma tę zaletę, że jest kwantyfikowalny, ale charakteryzuje się niższą czułością wykrywania niż metoda PCR. Techniki bioanalityczne są czasochłonne i pracochłonne; dlatego poszukiwana jest alternatywa, która umożliwiłaby szybkie, *in situ* i czułe wykrywanie patogenów w nanoskali [160].

Głównym kierunkiem poszukiwania dla technologii terahercowej jest tu bezpośrednie wykrycie wirusa za pomocą jego charakterystycznych sygnatur absorpcyjnych ujawniających się w zakresie THz lub związanie aptamerów z wymaganą liczbą linkerów i z odpowiednim substratem, aby umożliwić bezpośrednie i selektywne wykrywanie kompleksów wirus-aptamer. Aptamery to oligonukleotydy zaprojektowane do wiązania się z określonymi cząsteczkami [161]. Mają one jednocześnie wysokie powinowactwo do targetu, do którego wiążą analizowane cząsteczki, lepszą selektywność i stabilność niż przeciwciała, są bardziej opłacalne i można je poddać recyklingowi, co pozwala na wielokrotne użycie czujnika.

Wykazano, że sygnały terahercowe o długości fali rzędu 300 μm zapewniają w zastosowaniach biologicznych dobry kompromis między głębokością pe-

netracji a rozdzielczością przestrzenną [162–163]. Dzisiejsze plazmoneczne struktury terahercowe i struktury mikrofluidyki, wraz z falowodami terahercowymi, można łatwo wytworzyć za pomocą fotolitografii $3\ \mu\text{m}$ i rutynowych etapów produkcji. Przy energiach fotonów w zakresie rzędu meV (mamy $4,14\ \text{meV}$ przy $1\ \text{THz}$) fale terahercowe mogą wzbudzać niektóre wewnętrzne stopnie swobody w cząsteczkach biologicznych i pokrewnych, takich jak H_2O i CO_2 [164–165]. Glukozę, drożdże [166–167], białka [168–170], oligonukleotydy [171–172], również wirusy [67–68, 160] bada się przy użyciu spektroskopii terahercowej. W większości dzisiejszych zastosowań do amplifikacji sygnału terahercowego w czujnikach stosowane są struktury w postaci anteny motylkowej (muskowej) lub struktury plazmoneczne. DNA wirusów, może być wykrywane za pomocą reakcji łańcuchowej polimerazy (PCR). Opracowano także inne techniki z udziałem przeciwciał i aptamerów, które wraz z fluorescencyjnymi mechanizmami odczytu zapewniają, tak jak w przypadku analitycznej metody PCR, krótszy czas wykrywania.

Detekcja i analiza widma absorpcji w paśmie częstotliwości THz związanej z modami wibracji, skręceń (*torsion*) i libracji (*libration*), a także stanów związanych (*binding states*) biomolekuł będących przedmiotem zainteresowania, jest więc atrakcyjną alternatywną metodą badawczą. Do jej niewątpliwych zalet należy możliwość identyfikacji molekuł bez użycia znaczników (markerów) [173–174]. Zademonstrowano to już w pierwszych latach XXI wieku [71, 175–177]. Względnie duże długości fal THz ($300\ \mu\text{m}$ przy $1\ \text{THz}$) w porównaniu z rozmiarem biomolekuł (zwykle $< 100\ \text{nm}$) silnie ograniczały jednak próg czułości metod spektroskopowych w zakresie THz (podwyższając minimalną liczbę biomolekuł niezbędnych do detekcji). Istotnego postępu dokonano wykazując, że zastosowanie powierzchni selektywnych częstotliwościowo (Frequency Selective Surfaces, FSS) o częstotliwościach rezonansowych w zakresie THz może znacznie zwiększyć czułość [178]. FSS opierają się na układzie periodycznych rezonansowych struktur metalicznych, metaatomów, pozwalającej wytworzyć ostry rezonans w wąskim zakresie częstotliwości [179]. Wprowadzenie do FSS obciążenia dielektrycznego w postaci biomolekuły zmienia częstotliwość rezonansową w porównaniu z nieobciążonym (pustym) FSS. W biosensingu THz ten czuły mechanizm może służyć do wykrywania biomolekuł nawet bez amplifikacji i bez stosowania znaczników fluorescencyjnych [178, 180–181].

Czułość wykrywania wirusów próbowano poprawić także za pomocą metamateriału złożonego z terahercowych rezonatorów (metaatomów) z pierścieniem dzielonym, o różnych szerokościach szczelin pojemnościowych [160]. Wykrywano w ten sposób dwa typy wirusów o wielkości od $60\ \text{nm}$ (*Pseudomonas virus*, bakteriofag PRD1, DNA) do $30\ \text{nm}$ (*Escherichia virus*, bakteriofag MS2, RNA) umieszczonych na powierzchni metamateriału. Stałe dielektryczne

warstw wirusa w zakresie częstotliwości THz określono uprzednio, potwierdzając ich wysokie wartości, dogodne do wykrycia. Nałożenie na powierzchnię warstewki wirusów o niskiej gęstości powodowało przesunięcie częstotliwości rezonansowej metamateriału zależne od rodzaju wirusa. Było ono wyższe dla wirusa MS2, który ma stosunkowo dużą stałą dielektryczną. Przesunięcie częstotliwości rosło wraz z gęstością powierzchniową aż do nasycenia, a czułość metody wyznaczono z początkowego nachylenia. Co istotne, czułość wzrosła kilkanaście razy, gdy szerokość szczeliny w metamateriałach zmniejszono z 3 μm do 200 nm. Wynika to z kombinacji czynników geometrycznych prowadzących do wzmocnienia pola elektrycznego towarzyszącego jego silnej lokalizacji.

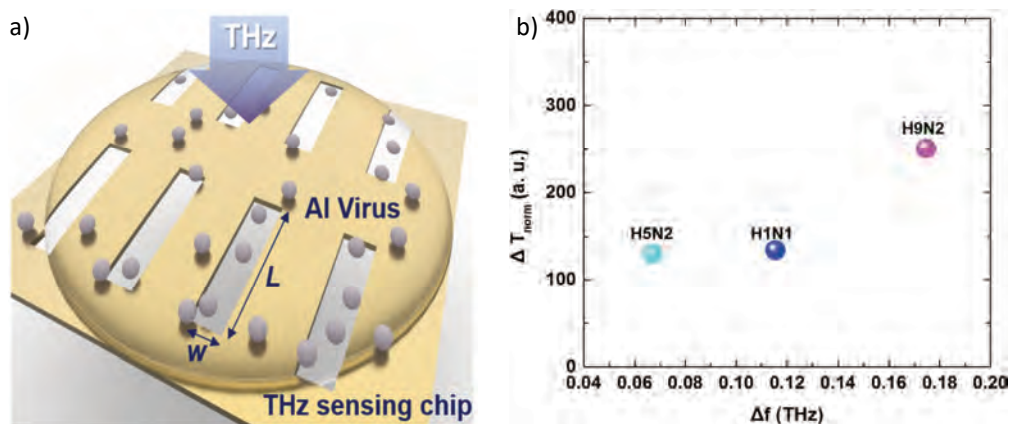


Fig. 14.9. a) Schemat koncepcyjny wykrywania w zakresie THz próbek wirusa w cieczy przy użyciu biosensora opartego na matrycy nanoanten szczelinowych; b) mapa ukazująca jak trzy badane podtypy wirusa wykazują charakterystyczne dla nich przesunięcia częstotliwości rezonansowej oraz zmiany transmitancji (znormalizowane względem na ich mas cząsteczkowych) [182]

W podobny sposób badano trzy różne wirusy ptasiej grypy (*Avian Influenza*, AI): H5N2, H1N1 oraz H9N2, stosując czuły system spektroskopii THz wspomagany przez chipy detekcyjne zawierające metamateriały [161]. Zastosowany układ podwyższył 50 razy natężenie pola THz, prowadząc do znacznej poprawy czułości i rozdzielczości pomiaru. Różne próbki wirusa AI pozwoliły to wyraźnie rozróżnić pod względem ich parametrów optycznych.

Pomiary za pomocą spektroskopii w domenie czasowej THz (TDS) prowadzono również, aby wykazać możliwości wykrywania wirusów bakteriofagowych PRD1 (60 nm) i MS2 (30 nm). Ich rozmiary wahają się od $\lambda/5000$ do $\lambda/10000$ padających fal THz. Metamateriały wytwarzano z mikro- i nanoszczelinami, a zmiany rezonansu metamateriałów obserwowano jako funkcję gęstości powierzchniowej wirusa. Wykorzystanie metamateriałów THz pozwala

budować układy pomiarowe skutecznie i powtarzalnie wykrywające nawet niewielkie koncentracje wirusów takich, jak PRD1 i MS2, które są reprezentantami, odpowiednio, dwuniciowych wirusów DNA i jednoniciowych RNA.

Terahercową spektroskopię odbiciową, bez plazmoniki, zastosowano także do wykrywania wirusa Zika z użyciem aptameru zaprojektowanego do łączenia się z białkami kapsydu [183]. Aptamer tworzył z wirusem kompleksy aptamer-Zika i umożliwiał wychwytywanie go na cienkowarstwowych metalicznych podłożach w celu bardziej wydajnego badania przy użyciu sygnałów terahercowych. Skonstruowany czujnik terahercowy nastawiony na wykrywanie tego wirusa miał czułość 63 Hz/Zika i dawał minimalny wykrywalny sygnał przy ok. 16×10^3 wirusów. Badano również inne podłoża, takie jak grafen na politereftalanie etylenu (PET), złota folia o grubości 50 nm na poliwęglanie, cienkie szkło szklane (o grubości 30 mm) i teflon. Stwierdzono, że podłoże grafenowe umożliwia bezpośrednie wykrywanie Zika bez żadnych aptamerów. Autorzy tej pracy sugerują, że tego rodzaju czujniki można łatwo zaadaptować do wykrywania innych wirusów, takich jak koronawirus, za pomocą odpowiednich aptamerów lub przeciwciał.

Pomimo widocznych postępów czułość technik wykrywania w zakresie THz była do niedawna wciąż o kilka rzędów wielkości mniejsza w porównaniu z czułością wykrywania najnowocześniejszych technik bioanalitycznych. Techniki THz nadal wymagały znacznych ulepszeń, aby osiągnąć odpowiednie czułości wykrywania potrzebne do rzeczywistych zastosowań. W licznych pracach na temat analiz THz zmierzono biomolekuły o porównywalnej masie cząsteczkowej (MW) w roztworze wodnym i wykazano, że czułość jest silnie od niej zależna. Wraz ze wzrostem MW minimalne wykrywalne stężenie maleje, ponieważ łatwiejsze jest wykrywanie cięższych i większych biocząsteczek.

DNA złożony z czterech 16-merowych sekwencji o MW około 19527 g/mol i stężeniu 4×10^{-6} mol/l można zmierzyć w roztworze wodnym za pomocą spektroskopii THz [184], a dla większych nici DNA złożonych z 133 par zasad (pz) o MW około 80 942 g/mol odnotowano minimalne stężenie $1,23 \times 10^{-9}$ mol/l [185]. W przypadku białek albuminę surowicy bydłowej (BSA, masa cząsteczkowa 66 400 g/mol i stężenie $7,5 \times 10^{-5}$ mol/l) wykryto za pomocą spektroskopii THz w roztworze wodnym [186]. Dla porównania, powszechnie stosowane narzędzia bioanalityczne, takie jak testy immunoenzymatyczne (ELISA), wykrywają albuminę surowicy ludzkiej (HSA) (masa cząsteczkowa 66 437 g/mol) w stężeniach tak niewielkich jak $3,16 \times 10^{-12}$ mol/l, jednak poprzez zastosowanie wzmocnionego sygnału [187–189]. W jednej z prac zastosowano pomiary THz do markera guza wątroby przy użyciu chipa opartego na FSS ze strukturą mikroprzepływową do ładowania próbek [190]. Przed samym pomiarem autorzy usunęli kanał mikroprzepływowy ze struktury FSS i osuszili próbki za pomocą N_2 . Przeciwciała i antygen fetoproteiny anty-alfa 1 mierzono przy MW

wynoszącej około 150 000 g/mol i stężeniu $14,6 \times 10^{-9}$ mol/l. Ten wynik oznacza zwiększenie czułości, które uzyskano dzięki chipom opartym na FSS w porównaniu z klasycznymi terahercowymi metodami spektroskopowymi. Pomimo takich postępów granice wykrywalności w zakresie THz nadal były około 4000 razy mniej czułe niż w przypadku innych uznanych technik bioanalitycznych.

W pracy Weisensteina opublikowanej w 2020 r. [181] autorzy donoszą o osiągnięciu w zmodyfikowanym przez siebie układzie eksperymentalnym dolnej granicy wykrywalności na poziomie $1,55 \times 10^{-12}$ mol/l dla MIA cDNA. Odpowiada to $4,64 \times 10^{-18}$ mol cząsteczek. Jest to aż o sześć rzędów wielkości lepsza czułość od uzyskiwanej w innych pomiarach stosujących promieniowanie terahercowe, porównywalna z rezultatami najlepszych badań bioanalitycznych. Co istotne, tak wysoka czułość pomiaru została osiągnięta bez amplifikacji PCR i bez wspomagania znacznikami. W połączeniu z zaobserwowaną w tym samym eksperymencie bardzo wysoką selektywnością, toruje to drogę do szerszego zastosowania technik bioczuJNIków THz w diagnostyce biomedycznej.

14.5. Podsumowanie

Źródła promieniowania synchrotronowego, synchrotrony i lasery na swobodnych elektronach, stosowane w badaniach z zakresu biologii i medycyny zaliczane są w większości do klasy urządzeń wielkiej skali (ang. *Large Scale Facilities*, LSF). Ze względu na swoje rozmiary, jak i na wysokie koszty eksploatacji są zwykle rzadko wykorzystywane do rutynowych, masowych zadań, jak wykonywanie standardowych testów, zabiegów, czy do masowej produkcji czegokolwiek. Ich zaletą są niespotykane w innych typach źródeł właściwości emitowanych wiązek, stabilność pracy i elastyczność wyrażająca się w możliwości łatwego dostosowania do potrzeb parametrów, takich jak długość fali, polaryzacja, kształt i repetycja impulsów, moc i wielu innych. W stosunku do konwencjonalnych laboratoryjnych źródeł promieniowania łatwiejsze jest także precyzyjne wyznaczenie natężenia i dawki promieniowania. Z tych powodów zarówno synchrotrony, jak i lasery FEL nadają się szczególnie do badań podstawowych oraz do prac badawczo-rozwojowych mających na celu rozwój nowej metody, urządzenia, precyzyjne ustalenie warunków niezbędnych do optymalizacji działania instrumentu lub technologii. Nauki biologiczne i medyczne zawdzięczają promieniowaniu synchrotronowemu znaczny postęp w takich dziedzinach, jak: określanie struktury biomolekuł, kinetyka reakcji biochemicznych, opracowywanie nowych i doskonalenie klasycznych metod obrazowania biomedycznego, badanie mechanizmów uszkodzeń radiacyjnych i wiele innych. W niektórych obszarach, takich jak badanie struktury i dynamiki białek czy rozwój nowych metod radioterapii fotonowej, wpływ SR jest znaczący i niewątpliwie będzie rósł w nadchodzących latach.

Do zapamiętania

- ✓ Uszkodzenia radiacyjne nieuchronnie towarzyszą oddziaływaniu z materią fotonów o wszystkich energiach, nie tylko w zakresie jonizującym, ale także niejonizujących. Mechanizmy zniszczeń w tych dwóch przypadkach są jednak różne.
- ✓ Promieniowanie jonizujące uszkadza wszystkie biomolekuły w podobny sposób: zrywa wiązania chemiczne i generuje liczne cząsteczki reaktywne, które mogą migrować indukując uszkodzenia wtórne. Schładzanie próbki do temperatur kriogenicznych zmniejsza tempo kumulacji wtórnych uszkodzeń radiacyjnych, zmniejszając ruchliwość wolnych rodników.
- ✓ Obrazowanie metodą kontrastu fazowego materiałów biologicznych z przewagą pierwiastków lekkich jest czulsze od metod absorpcyjnych do prawie tysiąca razy w zakresie energii fotonu do 30 keV. Można więc także zmniejszać w ten sposób dawkę niezbędną do formowania czytelnego obrazu.
- ✓ Istnieją dwa typy laserów na swobodnych elektronach: pierwszy, o słabym wzmocnieniu, zaopatrzony w znaną z laserów optycznych wnękę rezonansową, oraz drugi, oparty na zasadzie samowzmocnionej emisji spontanicznej (SASE). Wnęka wyklucza wytwarzanie wiązek o wyższych energiach fotonu, stąd tylko SASE-FEL, które jej nie potrzebują, mogą emitować także w zakresie rentgenowskim. Wymagają jednak liniowego źródła silnie skompresowanych paczek ultrarelatywistycznych elektronów.
- ✓ Postulat Neutzego mówi, że oświetlając obiekt o rozmiarach rzędu 1–1000 nm za pomocą ultrakrótkich, intensywnych impulsów spójnego promieniowania rentgenowskiego, można zarejestrować obraz dyfrakcyjny tego obiektu (np. cząsteczki wirusa lub komórki), zanim dojdzie do jego zniszczenia. Stanowi on podstawę rozwoju metod koherentnego rentgenowskiego obrazowania obiektów (CXDI), także aperiodycznych z rozdzielczością atomową, wykonalnych dzisiaj jedynie na źródłach XFEL.
- ✓ Jedną z rozwijanych intensywnie technik wywodzących się z CXDI jest dyfrakcja (krystalografia) szeregową pozwalająca wyznaczyć struktury makromolekuł upakowanych w nanokryształach, zbyt małych do analizy klasycznymi metodami krystalografii.
- ✓ Rozdzielczość obrazowania w dalekim polu jest ograniczona przez kryterium Rayleigha do $\approx \lambda/2$. Ten limit dyfrakcyjny można złamać, stosując skaningowe metody obrazowania w bliskim polu, takie jak SNOM. Dzięki temu w zakresie fal THZ rozdzielczość można poprawić wielokrotnie, aż do rzędu nanometrów.

Dalsze lektury

- Cell Biology by the Numbers*. R. Milo and R. Phillips (2016) – zob. [10].
- X-Ray Free Electron Lasers. Applications in Materials, Chemistry and Biology*, U. Bergmann, et al. (2017) – zob. [152].
- Protein Crystallography, Methods and Protocols*. New York, Springer, ed. A. Wlodawer, Z. Dauter, and M. Jaskolski (2017), DOI: 10.1007/978-1-4939-7000?-1
- Protein crystallography: challenges and practical solutions*, K. Beis, G. Evans, Cambridge, Royal Society of Chemistry (2018).
- Applications of Synchrotron Radiation. Micro Beams in Cell Micro Biology and Medicine*, A. Ide-Ektessabi, Springer Berlin Heidelberg New York (2007).
- Understanding Radiation Biology. From DNA Damage to Cancer and Radiation Risk*, K.H. Chadwick, CRC Press (2020).
- Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers*, ed. E.J. Jaeschke, S. Khan, J.R. Schneider & J. B. Hastings, Springer International Publishing (2020).
- Terahertz Biomedical Science and Technology*, ed. J.-H. Son, CRC PRESS (2020).

Dodatek. Słowniczek nazw i akronimów

Rozwinięcie akronimów spotykanych w ważniejszych metodach badań biomedycznych z zastosowaniem PS oraz terminów synchrotronowych

Skrót	Rozwinięcie w j. angielskim	Termin polski
AFM	Atomic Force Microscope	Mikroskop sił atomowych
ASNO	Apertureless SNOM	Bezaperturowa optyczna mikroskopia skaningowa w bliskim polu
Bio XAS	Biological X-ray Absorption Spectroscopy	Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna do zastosowań biologicznych
BM	Bending Magnet	Magnes zakrzywiający
bp	Base Pair	Para zasad (podstawowa jednostka elementów budulcowych podwójnej helisy DNA)
CAI	Conventional Absorption Imaging	Konwencjonalny obraz absorpcyjny, Kontrast absorpcyjny
CT	Computed Tomography	Tomografia komputerowa
DAFS	Diffraction Anomalous Fine Structure	Subtelna struktura anomalnej dyfrakcji
EDXA	Energy Dispersive X-ray Analysis	Analiza rentgenowska z dyspersją energii
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure	Rozciągnięta subtelna struktura absorpcji promieniowania X
FEL	Free Electron Laser	Laser na swobodnych elektronach
FELIX	Free-Electron Laser for Infrared Experiments (także nazwa lasera w Nijmegen)	Laser na swobodnych elektronach do badań w podczerwieni
FSS	Frequency Selective Surface	Powierzchnia selektywna częstotliwościowo

Skrót	Rozwinięcie w j. angielskim	Termin polski
KES	K-edge Subtraction = Dichromography	Dichromografia
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization	Desorpcyjna jonizacja laserowa wspomagana matrycą
MIR	Multiple Image Radiography	Radiografia wieloobrazowa, Wielokrotne podstawienie izomorficzne wspomagane anomalnym rozpraszaniem
MM	Metamaterial	Metamateriał
MRT	Microbeam Radiation Therapy, Microbeam RadioTherapy	Radioterapia mikrowiązkowa
NEXAFS	Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure	Struktura subtelna w pobliżu krawędzi absorpcji rentgenowskiej
NSOM	→ SNOM	
PAT	Photon Activated Therapy	Terapia aktywowana fotonami
PCI	Phase Contrast Imaging	Obrazowanie z kontrastem fazowym, Kontrast fazowy
PCR	Polimerase Chain Reaction	Reakcja łańcuchowa polimerazy
PIRL	Picosecond-Infrared Laser	Pikosekundowy laser podczerwony
P&P	Pump nad Probe, Pump-Probe technique	Technika pompa-sonda
RT-PCR	Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction	Reakcja łańcuchowa polimerazy z odwrotną transkrypcją
SAD	Single Anomalous Diffraction	Anomalna dyfrakcja monochromatyczna
SASE	Self Amplified Spontaneous Emission	Samowzmocniona emisja spontaniczna
SAXS	Small Angle X-ray Scattering	Niskokątowe rozpraszanie prom. rtg.
SCW	Superconducting Wiggler	Wiggler nadprzewodzący
SFX	Serial Femtosecond Crystallography	Szeregowa krystalografia femtosekundowa
SNOM	Scanning Near-Field Optical Microscopy	Optyczna mikroskopia skaningowa w bliskim polu
SR	Synchrotron Radiation	Promieniowanie synchrotronowe
SR-μCT	SR - X-ray Computed Microtomography	Synchrotronowa rentgenowska miktotomografia komputerowa
TDS	Time-Domain Spectroscopy	Spektroskopia w domenie czasu
U	Undulator	Undulator (zalecane) lub ondulator
USAXS	Ultra-Small Angle X-ray Scattering	Ultra-niskokątowe rozpraszanie rentgenowskie
W	Wiggler	Wiggler
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering	Rentgenowskie rozpraszanie szerokokątowe
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure	Subtelna struktura absorpcji rentgenowskiej
XANES	X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy	Absorpcja promieniowania rtg. w pobliżu krawędzi absorpcji
μCT	Micro-CT	Miktotomografia komputerowa

Zobacz także: Słownik terminów krystalograficznych pod redakcją Marka Głównki [191]

Bibliografia i odnośniki

- [1] *Advanced High-Resolution Tomography in Regenerative Medicine*, red. A. Giuliani, A. Cedola, Springer International Publishing, 2018.
- [2] D.C. Creagh, *Radiation in art and archeometry* Amsterdam, New York, Elsevier Science, 2000.
- [3] G. Artioli, *Scientific methods and cultural heritage : an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*, Oxford University Press, Oxford, New York 2010.
- [4] I.I. Bukreeva, G. Ranocchia, V. Formoso, M. Alessandrelli, M. Fratini, L. Massimi, A. Cedola, Investigation of Herculaneum Papyri by X-Ray Phase-Contrast Tomography, in: *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage*, Elsevier, 2019, s. 299–324.
- [5] V. Mocella, E. Brun, C. Ferrero, D. Delattre, *Revealing letters in rolled Herculaneum papyri by X-ray phase-contrast imaging*, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015)
DOI: 10.1038/ncomms6895
- [6] H.-E. Mahnke et al., Virtual unfolding of folded papyri *J. Cult. Herit.* **41**, 264–269 (2020)
DOI: 10.1016/j.culher.2019.07.007
- [7] R. Chang, K. Goldsby, *Chemistry* 12th ed., NY, McGraw-Hill Education, 2015, s. 49.
- [8] E.P. Solomon, L.R. Eldra-Berg, D.W. Linda-Martin *Biology*, 9th ed, Ca., USA, Brooks/Cole, 2010.
- [9] D.R. White, J. Booz, R.V. Griffith et al., ICRU Report 44, *Tissue substitutes in radiation dosimetry and measurement* (Bethesda, Md., USA, SAGE Publications, 1989
DOI: 10.1093/jicru/os23.1.report44
- [10] R. Milo, R. Phillips, *Cell Biology by the Numbers*, Taylor & Francis Ltd., 2016, p. 69 et. seq
- [11] L.L. Barton, F. Goulhen, M. Bruschi et al., The bacterial metallome: composition and stability with specific reference to the anaerobic bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* *Biometals* **20**, 291–302 (2007)
DOI: 10.1007/s10534-006-9059-2
- [12] L.H. Hartwell, Periodic Density Fluctuation During the Yeast Cell Cycle and the Selection of Synchronous Cultures; *J Bacteriol.* **104**, 1280–1285 (1970) PMID: 16559104.
- [13] A.K. Bryan, A. Goranov, A. Amon, S.R. Manalis, Measurement of mass, density, and volume during the cell cycle of yeast, *PNAS* **107**, 999–1004 (2010)
DOI: 10.1073/pnas.0901851107
- [14] M.L. Quillin, B.W. Matthews, Accurate calculation of the density of proteins; *Acta Cryst.* **D56**, 791–794 (2000).
DOI: 10.1107/s090744490000679x
- [15] J. Aizenberg, A. Tkachenko, S. Weiner et al., Calcitic microlenses as part of the photoreceptor system in brittlestars; *Nature* **412**, 819–822 (2001)
DOI: 10.1038/35090573
- [16] W.E. Harris, D.W. Forman, R.D. Battell et al., Odonata colour: more than meets the eye? *Int J Odonatol.* **14**, 281–289 (2011)
DOI: 10.1080/13887890.2011.623981

- [17] T.E. Sherk, Development of the compound eyes of dragonflies (odonata). III. Adult compound eyes. *J. Exp. Zool.*, **203**, 61–79 (1978)
DOI: 10.1002/jez.1402030107
- [18] S. Kinoshita, S. Yoshioka, J. Miyazaki, Physics of structural colors. *Rep. Prog. Phys.*, **71**, 76401 (2008)
DOI: 10.1088/0034-4885/71/7/076401
- [19] S. Zhu, D. Zhang, Z. Chen et al., A simple and effective approach towards biomimetic replication of photonic structures from butterfly wings *Nanotechnology*, **20**, 315303 (2009)
DOI: 10.1088/0957-4484/20/31/315303
- [20] H. Arwin, T. Berling, B. Johs, K. Järrendahl, Cuticle structure of the scarab beetle *Cetonia aurata* analyzed by regression analysis of Mueller-matrix ellipsometric data *Opt. Express*, **21**, 22645 (2013)
DOI: 10.1364/oe.21.022645
- [21] H. Arwin, A. Mendoza-Galván, R. Magnusson et al., Structural circular birefringence and dichroism quantified by differential decomposition of spectroscopic transmission Mueller matrices from *Cetonia aurata*. *Opt. Lett.*, **41**, 3293 (2016)
DOI: 10.1364/ol.41.003293
- [22] H. Mouritsen, *The Magnetic Senses. Neurosciences – From Molecule to Behavior: a university textbook* Berlin, Heidelberg, Springer (2013), s. 427–443
DOI: 10.1007/978-3-642-10769-6_20
- [23] D. Heyers, D. Elbers, M. Bulte et al., The magnetic map sense and its use in fine-tuning the migration programme of birds. *J. Comp. Physiol. A* **203**, 491–497 (2017)
DOI: 10.1007/s00359-017-1164-x
- [24] R. Wiltschko, W. Wiltschko, Magnetoreception in birds. *J R Soc Interface*, **16**, 20190295 (2019)
DOI: 10.1098/rsif.2019.0295
- [25] E.P. Malkemper, D. Kagerbauer, L. Ushakova et al., No evidence for a magnetite-based magnetoreceptor in the lagena of pigeons. *Curr. Biol.*, **29**, R14–R15 (2019)
DOI: 10.1016/j.cub.2018.11.032
- [26] Nie mówimy tu o rzadko stosowanej technice zwanej „femtosing”, pozwalającej otrzymywać na zwykłych synchrotronach femtosekundowe impulsy promieniowania o bardzo małym natężeniu (rzędu 100–1000 fotonów/sek).
- [27] A.J. Cozzone, Proteins: Fundamental Chemical Properties, in: *Encyclopedia of Life Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd. (2002), p. 1–100 (20198–20208).
- [28] <http://www.uniprot.org> lub <http://www.ebi.ac.uk/uniprot> (dostęp: maj, 2021).
- [29] Y. Lu, Biosynthetic Inorganic Chemistry. *Angew. Chem. – Int. Ed.*, **45**, 5588–5601 (2006)
DOI: 10.1002/anie.200600168
- [30] R.W. Strange, M. Ellis, S.S. Hasnain, Atomic resolution crystallography and XAFS. *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 197–208 (2005)
DOI: 10.1016/j.ccr.2004.03.019
- [31] M.A.Z. Arruda (red.), *Metallomics* Springer International Publishing (2018)
DOI: 10.1007/978-3-319-90143-5
- [32] R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. *Chem. Rev.* **96**, 2239–2314 (1996)
DOI: 10.1021/cr9500390

- [33] Y. Gao, C. Chen, Z. Chai, Advanced nuclear analytical techniques for metalloproteomics. *J. Anal. At. Spectrom.*, **22**, 856 (2007)
DOI: 10.1039/b703323k
- [34] I. Ascone, R. Strange, Biological X-ray absorption spectroscopy and metalloproteomics *J. Synchrotron Radiat.*, **16** (2009), 413–421
DOI: 10.1107/s0909049509010425
- [35] R. Meuli, Y. Hwu, J. Je, G. Margaritondo, Synchrotron radiation in radiology: radiology techniques based on synchrotron sources. *Eur Radiol.*, **14**, 1550–1560 (2004)
DOI: 10.1007/s00330-004-2361-x
- [36] Np. linia P07 HEMS na synchrotronie Petra III emituje fotony w zakresie 50–200 keV (aż do 0.0062nm). Zakres emisji energii Linia ID15A w ESRF obejmuje fotony o energii 20–500 keV (www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID15A.html dostęp 5.05.2021). W starszych źródłach dla tej samej linii podawano nawet zakres 30.1–750 keV.
- [37] D. Sayre, H.N. Chapman, X-ray Microscopy *Acta Cryst.* **A51**, 237–252 (1995)
DOI: 10.1107/s0108767394011803
- [38] J.D. Jackson; *Classical Electrodynamics*, New York, John Wiley (1975), p. 291.
- [39] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50\text{--}30\,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$,” *Atom. Data and Nucl. Tables* **54**, 181–342 (1993)
DOI: 10.1006/adnd.1993.1013
- [40] G.M. Hale, M.R. Querry, Optical Constants of Water in the 200-nm to 200 μm Wavelength Region; *Appl. Opt.* **12**, 555–563 (1973), 555–563
DOI: 10.1364/ao.12.000555
- [41] Tabelę opracowano, korzystając z: J.H. Hubbell and S.M. Seltzer, Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements $Z = 1$ to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest, *NIST*, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab4.html> (dostęp: maj 2021).
- [42] M.A. Grotzer, E. Schültke, E. Bräuer-Krisch, J.A. Laissue, Microbeam radiation therapy: Clinical perspectives. *Phys. Medica*, **31**, 564–567 (2015)
DOI: 10.1016/j.ejmp.2015.02.011
- [43] E. Bräuer-Krisch, J.-F. Adam, E. Alagoz et al., Medical physics aspects of the synchrotron radiation therapies: Microbeam radiation therapy (MRT) and synchrotron stereotactic radiotherapy (SSRT). *Phys. Medica*, **31**, 568–583 (2015)
DOI: 10.1016/j.ejmp.2015.04.016
- [44] G. Falzon, S. Pearson, R. Murison, C.J. Hall et al., Wavelet-based feature extraction applied to small angle X-ray scattering patterns from breast tissue: a tool for differentiating between tissue types, *Phys. Med. Biol.* **51** (2006), 2465–2477.
- [45] E. Spiller; X-ray optics; *Adv. X-ray Analysis* **42** (2000), 297–307.
- [46] T. Takeda, Phase-contrast and fluorescent X-ray imaging for biomedical researches; *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **548**, 38–46 (2005)
DOI: 10.1016/j.nima.2005.03.063
- [47] J.H. Hubbell, Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients, *Int. j. appl. radiat. isot.* **33**, 1269–1290 (1982)
DOI: 10.1016/0020-708x(82)90248-4

- [48] Z. Alfassi, *Determination of trace elements* Rehovot, Weinheim, New York, Balaban Publishers VCH (1994).
- [49] A. Kabata-Pendias, A.B. Mukherjee, *Trace Elements from Soil to Human* Springer-Verlag GmbH (2007).
- [50] K. Chojnacka, *Recent Advances in Trace Elements*, John Wiley & Sons, Inc., Newark 2018.
- [51] A.M. Roussel, R.A. Anderson, A.E. Favier (Eds.), *International Symposium on Trace Elements in Man and Animals* (10th: 1999: Evian-les-Bains, France), New York, Kluwer Academic (2000).
- [52] M. Malavolta, E. Mocchegiani (red.), *Trace Elements and Minerals in Health and Longevity* Springer International Publishing (2018)
DOI: 10.1007/978-3-030-03742-0
- [53] B. Markert, The Biological System of the Elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes), *Sci. Total Environ.* **155**, 221–228 (1994)
DOI: 10.1016/0048-9697(94)90501-0
- [54] B. Markert, S. Fränzle, S. Wünschmann, *Chemical Evolution – The Biological System of the Elements* Springer International Publishing (2015)
DOI: 10.1007/978-3-319-14355-2
- [55] R. Ortega, G. Devès, A. Carmona, Bio-metals imaging and speciation in cells using proton and synchrotron radiation X-ray microspectroscopy *J.R. Soc. Interface*, **6**, S649–S658 (2009)
DOI: 10.1098/rsif.2009.0166.focus
- [56] A. Carmona, G. Devès, R. Ortega, Quantitative micro-analysis of metal ions in subcellular compartments of cultured dopaminergic cells by combination of three ion beam techniques *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 1585–1594 (2008)
DOI: 10.1007/s00216-008-1866-6
- [57] C.J. Fahrni, Biological applications of X-ray fluorescence microscopy: exploring the subcellular topography and speciation of transition metals. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **11**, 121–127 (2007)
<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2007.02.039>
- [58] L.H. Ahrens, *Ionization potentials: some variations, implications, and applications* Oxford, Oxfordshire, New York, Pergamon Press (1983).
- [59] F.A. Cotton, Closed-Shell Molecules That Ionize More Readily Than Cesium *Science*, **298**, 1971–1974 (2002)
DOI: 10.1126/science.1078721
- [60] A. Vogel, V. Venugopalan, Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues. *Chem. Rev.*, **103**, 577–644 (2003)
DOI: 10.1021/cr010379n
- [61] D.B. Wetlaufer; Ultraviolet Spectra of Proteins and Amino Acids; In: *Advances in Protein Chemistry, Vol. 17*; Anfinsen, C.B., Jr., Anson, M.L., Bailey, K., Edsall, J.T., Eds.; Academic Press: New York, 1962.
- [62] J. Jagger, *Introduction to Research in Ultraviolet Photobiology*; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1967).
- [63] M.E. Bauer; Spectral inputs to crop identification and condition assessment; *Proc. IEEE* **73**, 1071–1085 (1985)
DOI: 10.1109/proc.1985.13238

- [64] R.B. Myneni, I.U. Ross (red.), *Photon vegetation interactions: Applications in optical remote sensing and plant ecology*, Springer (1991)
DOI: 10.1007/978-3-642-75389-3
- [65] T.C. Vogelmann, L.O. Björn, Measurement of light gradients and spectral regime in plant tissue with a fiber optic probe; *Physiol. Plant.*, **60**, 361–368 (1984)
DOI: 10.1111/j.1399-3054.1984.tb06076.x
- [66] F.C. De Lucia, *Spectroscopy in the terahertz spectral region*, in: *Sensing with Terahertz Radiation*, ed. D. Mittleman, Springer, Berlin (2003), pp. 39–115
DOI: 10.1007/978-3-540-45601-8_2
- [67] M. Brehm, T. Taubner, R. Hillenbrand, F. Keilmann, Infrared Spectroscopic Mapping of Single Nanoparticles and Viruses at Nanoscale Resolution *Nano Lett.*, **6**, 1307–1310 (2006)
DOI: 10.1021/nl0610836
- [68] A. Zayats, D. Richards, *Nano-optics and near-field optical microscopy* Boston, London, Artech House (2009)
- [69] J.W. Bowen, *Terahertz Sensing at the Nanoscale* in *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics* Springer, Netherlands (2017), pp. 223–234
DOI: 10.1007/978-94-024-0850-8_10
- [70] B.S. Ferguson, H. Liu, S. Hay et al., *In vitro osteosarcoma biosensing using THz time domain spectroscopy* in *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* **5275**, 304 (2004)
DOI: 10.1117/12.527880
- [71] A.G. Markelz, A. Roitberg, E.J. Heilweil, Pulsed Terahertz Spectroscopy of DNA, Bovine Serum Albumin and Collagen between 0.1 and 2.0 THz, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 42–48 (2000)
DOI: 10.1016/s0009-2614(00)00227-x
- [72] T.R. Globus, D.L. Woolard, T. Khromova et al., THz-Spectroscopy of Biological Molecules *J. Biol. Phys.* **29**, 89–100 (2003)
DOI: 10.1023/a:1024420104400
- [73] Z. Yan, Y. Ying, H. Zhang, H. Yu, *Research progress of terahertz wave technology in food inspection* in *Terahertz Physics, Devices, and Systems*, Mehdi Anwar, Anthony J. DeMaria, Michael S. Shur (Eds.), *Proc. SPIE* **6373**, 63730R-1-10 (2006)
DOI: 10.1117/12.686840
- [74] S.E. Peltek, T.N. Goryachkovskaya, V.A. Mordvinov et al., *FEL THz irradiation approach for the biochip production standardization* 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, IEEE (2008)
DOI: 10.1109/icimw.2008.4665685
- [75] G. Kulipanov, N. Gavrilov, B. Knyazev et al., Research Highlights from the Novosibirsk 400 W average power THz FEL *Terahertz Sci. Technol.* **1**, 107–125 (2008).
- [76] M. Kwiatkowski, M. Wurlitzer, A. Krutilin et al., Homogenization of tissues via picosecond-infrared laser (PIRL) ablation: Giving a closer view on the in-vivo composition of protein species as compared to mechanical homogenization. *J. Proteomics*, **134**, 193–202 (2016)
DOI: 10.1016/j.jprot.2015.12.029
- [77] M. Kwiatkowski, M. Wurlitzer, M. Omidy et al., Ultrafast Extraction of Proteins from Tissues Using Desorption by Impulsive Vibrational Excitation. *Angew. Chem. – Int. Ed.* **54**, 285–288 (2014).

- [78] Dane pozyskane na podstawie informacji dostępnych w witrynie w BioSync, poświęconej liniom synchrotronowym do badania biologicznych makromolekuł (<http://biosync.sbk.kb.org>, Dostęp: maj 2021).
- [79] M. Dole (red.), *Radiation chemistry of macromolecules* New York, Academic Press (1973), Vol. 2.
- [80] H. Box, *Radiation effects: ESR and ENDOR analysis* New York, Academic Press (1977)
- [81] R. Glaeser, M. Facciotti, P. Walian et al., Characterization of Conditions Required for X-Ray Diffraction Experiments with Protein Microcrystals *Biophys. J.* **78**, 3178–3185 (2000)
DOI: 10.1016/s0006-3495(00)76854-8
- [82] H. Winick, Synchrotron Radiation Sources – Present Capabilities and Future Directions; *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 168–175 (1998)
DOI: 10.1107/s0909049597018761
- [83] H. Winick, Fourth generation light sources Proceedings of the 1997 Particle Accelerator Conference (Cat. No.97CH36167), IEEE, (1997), pp. 37–41
DOI: 10.1109/pac.1997.749539
- [84] M.E. Couprie, Panorama of new generation of accelerator based short wavelength coherent light sources *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **364**, 4–15 (2015)
DOI: 10.1016/j.nimb.2015.08.084
- [85] J.M. Holton, A beginner's guide to radiation damage; *J. Synchr. Radiat.* **16** (2009), 133–142
DOI: 10.1107/s0909049509004361
- [86] M. Jaskolski, From Atomic Resolution to Molecular Giants: an Overview of Crystallographic Studies of Biological Macromolecules with Synchrotron Radiation, *Acta Phys Polonica A* (2010) **117**, 257–263
DOI: 10.12693/aphyspola.117.257
- [87] J.M. Holton, K.A. Frankel, The minimum crystal size needed for a complete diffraction data set, *Acta Cryst. D* **66**, 393–408 (2010)
DOI: 10.1107/S0907444910007262
- [88] T. Teng, K. Moffat, Radiation damage of protein crystals at cryogenic temperatures between 40 K and 150 K; *J. Synchrotron Radiat.* **9**, 198–201 (2002)
DOI: 10.1107/s0909049502008579
- [89] H. Nikjoo, D.T. Goodhead, Track structure analysis illustrating the prominent role of low-energy electrons in radiobiological effects of low-LET radiations *Phys. Med. Biol.* **36**, 229–238 (1991)
DOI: 10.1088/0031-9155/36/2/007
- [90] H. Nikjoo, D.E. Charlton, D.T. Goodhead, Monte Carlo track structure studies of energy deposition and calculation of initial DSB and RBE, *Adv. Space Res.* **14**, 161–180 (1994).
- [91] K.M. Prise, M. Folkard, B.D. Michael et al., BCritical energies for SSB and DSB induction in plasmid DNA by low-energy photons: action spectra for strand-break induction in plasmid DNA irradiated in vacuum *Int. J. Radiat. Biol.* **76**, 881–890 (2000)
DOI: 10.1080/09553000050050891
- [92] J.F. Ward; DNA Damage Produced by Ionizing Radiation in Mammalian Cells: Identities, Mechanisms of Formation, and Reparability, *Progress Nucl. Acid Res. Molecular Biol.* **35**, 95–124 (1988)
DOI: 10.1016/s0079-6603(08)60611-x

- [93] E.F. Garman, S.M. McSweeney, Progress in research into radiation damage in cryo-cooled macromolecular crystals *J. Synchrotron Radiat.* **14**, 1–3 (2007)
DOI: 10.1107/s0909049506053015
- [94] E.F. Garman, M. Weik, X-ray radiation damage to biological macromolecules: further insights *J. Synchrotron Radiat.* **24**, 1–6 (2017)
DOI: 10.1107/s160057751602018x
- [95] E.F. Garman, M. Weik, X-ray radiation damage to biological samples: recent progress. *J. Synchrotron Radiat.* **26**, 907–911 (2019)
DOI: 10.1107/s1600577519009408
- [96] M. Maqbool (red.), *An Introduction to Medical Physics* Springer Int. Publ. (2017)
DOI: 10.1107/s160057751602018x
- [97] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting et al., Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons *Science* **287**, 1658–1660 (2000)
DOI: 10.1126/science.287.5458.1658
- [98] A. Goytisolo, E. Samper, J. Martín-Caballero et al., Short Telomeres Result in Organismal Hypersensitivity to Ionizing Radiation in Mammals. *J. Exp. Med.* **192**, 1625–1636 (2000)
DOI: 10.1084/jem.192.11.1625
- [99] G. Heidenthal, The Occurrence of X-Ray Induced Dominant Lethal Mutations in *Haemaphysalis*, *Genetics* **30**, 197–205 (1945)
PMID: 17247153
- [100] D.D. Horikawa, T. Sakashita, C. Katagiri et al., *Radiation tolerance in the tardigrade Milnesium tardigradum*, *Intern. J. Radiat. Biology* **82**, 843–848 (2006)
DOI: 10.1080/09553000600972956
- [101] E. Jolivet, S. L'Haridon, E. Corre et al., *Thermococcus gammatolerans* sp. nov., a hyperthermophilic archaeon from a deep-sea hydrothermal vent that resists ionizing radiation, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* **53**, 847–851 (2003)
DOI: 10.1099/ijs.0.02503-0
- [102] C. Mothersill, C.B. Seymour, M.C. Joiner, Relationship between Radiation-Induced Low-Dose Hypersensitivity and the Bystander Effect *Radiat. Res.* **157**, 526–532 (2002)
DOI: 10.1667/0033-7587(2002)157[0526:rbrild]2.0.co;2
- [103] C. Mothersill, A. Rusin, C. Fernandez-Palomo, C. Seymour, History of bystander effects research 1905-present; what is in a name? *Int. J. Radiat. Biol.* **94**, 696–707 (2017)
DOI: 10.1080/09553002.2017.1398436
- [104] M. Sokolov, R. Neumann, Changes in gene expression as one of the key mechanisms involved in radiation-induced bystander effect (Review). *Biomedical Reports* **9**, 99–111 (2018)
DOI: 10.3892/br.2018.1110
- [105] T. Teng, K. Moffat, Primary radiation damage of protein crystals by an intense synchrotron X-ray beam, *J. Synchrotron Radiat.* **7**, 313–317 (2000)
DOI: 10.1107/s0909049500008694
- [106] P. Sliz, S.C. Harrison, G. Rosenbaum, How does Radiation Damage in Protein Crystals Depend on X-Ray Dose?; *Structure* **11**, 13–19 (2003)
DOI: 10.1016/s0969-2126(02)00910-3

- [107] C. Nave, M.A. Hill, Will reduced radiation damage occur with very small crystals?; *J. Synchrot. Radiat.* **12**, 299–303 (2005)
DOI: 10.1107/s0909049505003274
- [108] J.W. Murray, E.F. Garman, R.B.G. Ravelli, X-ray absorption by macromolecular crystals: the effects of wavelength and crystal composition on absorbed dose *J. Appl. Cryst.* **37**, 513–522 (2004)
DOI: 10.1107/s0021889804010660
- [109] R.L. Owen, E. Rudiño-Piñera, E.F. Garman, Experimental determination of the radiation dose limit for cryocooled protein crystals, *Proc. Natl Acad. Sci.* **103**, 4912–4917 (2006)
DOI: 10.1073/pnas.0600973103
- [110] K.S. Paithankar, R.L. Owen, E.F. Garman, Absorbed dose calculations for macromolecular crystals: improvements to RADDPOSE; *J. Synchrot. Rad.* **16**, 152–162 (2009)
DOI: 10.1107/s0909049508040430
- [111] K.S. Paithankar, E.F. Garman, Know your dose: RADDPOSE, *Acta Crystallographica D* **66**, 381–388 (2010)
DOI: 10.1107/s0907444910006724
- [112] G.P. Bourenkov, A.N. Popov, Optimization of data collection taking radiation damage into account. *Acta Crystallographica D* **66**, 409–419 (2010)
DOI: 10.1107/s0907444909054961
- [113] C. Riek, M. Burghammer, G. Schertler, Protein crystallography microdiffraction. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **15**, 556–562 (2005)
DOI: 10.1016/j.sbi.2005.08.013
- [114] D. Axford, R.L. Owen, J. Aishima et al., In situ macromolecular crystallography using microbeams *Acta Crystallographica D* **68**, 592–600 (2012)
<https://DOI.org/10.1107/s0907444912006749>
- [115] O.B. Zeldin, M. Gerstel, E.F. Garman, RADDPOSE-3D: time- and space-resolved modeling of dose in macromolecular crystallography, *J. Appl. Cryst.* **46**, 1225–1230 (2013)
DOI: 10.1107/S0021889813011461
- [116] O.B. Zeldin, S. Brockhauser, J. Bremridge et al., Predicting the X-ray lifetime of protein crystals, *PNAS* **110**, 20551–20556 (2013)
DOI: 10.1073/pnas.1315879110
- [117] <http://www.raddo.se/> (dostęp maj 2021)
- [118] S. Khan, Free-electron lasers; *J. Mod. Opt.* **55**, 3469–3512 (2008)
DOI: 10.1080/09500340802521175
- [119] V.N. Litvinenko, S.H. Park, I.V. Pinayev, Y. Wu, Operation of the OK-4/Duke storage ring FEL below 200 nm; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **475**, 195–204 (2001)
DOI: 10.1016/s0168-9002(99)00096-0
- [120] K. Tiedtke, A. Azima, N. von Bargen et al., The soft x-ray free-electron laser FLASH at DESY: beamlines, diagnostics and end-stations; *New J. Phys.* **11**, 1–16 (2009)
DOI: 10.1088/1367-2630/11/2/023029
- [121] N. Patel, Shorter, brighter, better; *Nature* **415**, 110–111 (2002)
DOI: 10.1038/415110a
- [122] G. Wrochna, J. Jagielski, J. Krzywinski et al., On the POLFEL free electron laser Project *Synchrotron Rad. Nat. Sci.* **8**, 3–7 (2009)

- [123] B. Jean, Three years of biomedical FEL use in medicine and surgery. How far have we come? *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **393**, 540–543 (1997)
DOI: 10.1016/s0168-9002(97)00560-3
- [124] G.S. Edwards, R.H. Austin, F.E. Carroll et al., “Free-electron-laser-based biophysical and biomedical instrumentation,” *Review of Scientific Instruments* **74**, 3207–3245 (2003)
DOI: 10.1063/1.1584078
- [125] G.S. Edwards, M.S. Hutson, Advantage of the Mark-III FEL for biophysical research and biomedical applications; *J. Synchrotron Radiat.* **10**, 354–357 (2003)
DOI: 10.1107/s0909049503007970
- [126] W. Wagner, A. Sokolow, R. Pearlstein, G. Edwards, Thermal vapor bubble and pressure dynamics during infrared laser ablation of tissue *Appl. Phys. Lett.* **94**, 013901 (2009)
DOI: 10.1063/1.3063127
- [127] J.B. Pełka, K.R. Tybor, R. Nietubyć, G. Wrochna, Applications of Free Elcetron Lasers in Biology and Medicine *Acta Phys. Polon. A* **117**, 427–432 (2010)
DOI: 10.12693/APhysPolA.117.427
- [128] J.I. Youn, P. Sweet, G.M. Peavy, A comparison of mass removal, thermal injury, and crater morphology of cortical bone ablation using wavelengths 2.79, 2.9, 6.1, and 6.45 μm *Lasers Surg. Med.* **39**, 332–340 (2007)
DOI: 10.1002/lsm.20482
- [129] M. Heya, S. Sano, N. Takagi et al., Wavelength and average power density dependency of the surface modification of root dentin using an MIR-FEL; *Lasers Surg. Med.* **32**, 349–358 (2003)
DOI: 10.1002/lsm.10182
- [130] J. Ovelmen-Levitt, K.D. Straub, S. Hauger et al., Brain ablation in the rat cerebral cortex using a tunable-free electron laser *Lasers Surg. Med.* **33**, 81–92 (2003)
DOI: 10.1002/lsm.10197
- [131] V.N. Litvinenko, S.H. Park, I.V. Pinayev et al., OK-4/Duke storage ring FEL lasing in the deep-UV; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **429**, 151–158 (1999)
DOI: 10.1016/s0168-9002(99)00096-0
- [132] M.L. Copeland, R.J. Maciunas, G.S. Edwards, Chapter VII in *Neurosurgical Topics: Advanced Techniques in Central Nervous System Metastases* (Ed. R.J. Maciunas), The American Association of Neurological Surgeons, Park Ridge, IL (1998).
- [133] K.M. Joos, J.H. Shen, D.J. Shetlar, V.A. Casagrande, Optic nerve sheath fenestration with a novel wavelength produced by the free electron laser (FEL) *Lasers Surg. Med.* **27**, 191–205 (2000)
DOI: 10.1002/1096-9101(2000)27:3<191::aid-lsm1>3.0.co;2-d
- [134] G.S. Edwards, Mechanisms for soft-tissue ablation and the development of alternative medical lasers based on investigations with mid-infrared free-electron lasers *Laser & Photonics Review*, **3**, 545–555 (2009)
DOI: 10.1002/lpor.200810063
- [135] D.L. Abernathy, G. Grübel, S. Brauer et al., Small-Angle X-ray Scattering Using Coherent Undulator Radiation at the ESRF *J. Synchrotron Rad.* **5**, 37–47 (1998)
DOI: 10.1107/s0909049597015835

- [136] J. Miao, P. Charalambous, J. Kirz, D. Sayre, Extending the methodology of X-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens *Nature* **400**, 342–344 (1999)
DOI: 10.1038/22498
- [137] J.R. Fienup, Reconstruction of a complex-valued object from the modulus of its Fourier transform using a support constraint; *J. Opt. Soc. Am. A* **4**, 118–123 (1987)
DOI: 10.1364/josaa.4.000118
- [138] J. Miao, K.O. Hodgson, T. Ishikawa et al., Imaging whole Escherichia coli bacteria by using single-particle x-ray diffraction *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 110–112 (2003)
DOI: 10.1073/pnas.232691299
- [139] R. Neutze, R. Wouts, D. van der Spoel et al., Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses *Nature* **406**, 752–757 (2000)
DOI: 10.1073/pnas.232691299
- [140] R. Bonifacio, C. Pellegrini, L.M. Narducci, Collective instabilities and high-gain regime in a free electron laser, *Opt. Commun.* **50**, 373–378 (1984)
DOI: 10.1016/0030-4018(84)90105-6
- [141] R. Neutze, G. Huldt, J. Hajdu, D. van der Spoel, Potential impact of an X-ray free electron laser on structural biology *Radiat. Phys. Chem.* **71**, 905–916 (2004)
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2004.04.121
- [142] H.N. Chapman, A. Barty, M.J. Bogan et al., Femtosecond diffractive imaging with a soft-X-ray free-electron laser; *Nat. Phys.* **2**, 839–843 (2006)
DOI: 10.1038/nphys461
- [143] A. Aquila, and A. Barty, Single Molecule Imaging Using X-ray Free Electron Lasers, in *X-ray Free Electron Lasers*, Springer International Publishing, (2018), pp. 401–426
DOI: 10.1007/978-3-030-00551-1_14
- [144] R. Alonso-Mori, J. Kern, R.J. Gildea et al., Energy-dispersive X-ray emission spectroscopy using an X-ray free-electron laser in a shot-by-shot mode *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 19103–19107 (2012)
DOI: 10.1073/pnas.1211384109
- [145] T. Ishikawa, H. Aoyagi, T. Asaka et al., A compact X-ray free-electron laser emitting in the sub-ångström region. *Nat. Photonics* **6**, 540–544 (2012)
DOI: 10.1038/nphoton.2012.141
- [146] F. Porcaro, S. Roudeau, A. Carmona, R. Ortega, Advances in element speciation analysis of biomedical samples using synchrotron-based techniques *Trends in Analytical Chemistry* **104**, 22–41 (2018)
DOI: 10.1016/j.trac.2017.09.016
- [147] R. Mitzner, J. Rehanek, J. Kern et al., L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Dilute Systems Relevant to Metalloproteins Using an X-ray Free-Electron Laser *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 3641–3647 (2013)
DOI: 10.1021/jz401837f
- [148] E. Allaria, F. Bencivenga, R. Borghes et al., Two-colour pump-probe experiments with a twin-pulse-seed extreme ultraviolet free-electron laser *Nat. Commun.* **4**, 1–7 (2013)
DOI: 10.1038/ncomms3476

- [149] E. Savelyev, R. Boll, C. Bomme et al., Jitter-correction for IR/UV-XUV pump-probe experiments at the FLASH free-electron laser *New J. Phys.* **19**, 43009 (2017)
DOI: 10.1088/1367-2630/aa652d
- [150] D. Rolles, R. Boll, B. Erk et al., An Experimental Protocol for Femtosecond NIR/UV – XUV Pump-Probe Experiments with Free-Electron Lasers *J. Visualized Exp.* **140**, (2018)
DOI: 10.3791/57055
- [151] J.M.J. Madey, Stimulated Emission of Bremsstrahlung in a Periodic Magnetic Field. *J. Appl. Phys.* **42**, 1906–1913 (1971)
DOI: 10.1063/1.1660466
- [152] U. Bergmann, V.K. Yachandra, J. Yano (red.), *X-Ray Free Electron Lasers. Applications in Materials, Chemistry and Biology*, Royal Society of Chemistry (2017)
DOI: 10.1039/9781782624097-FP001
- [153] P.S. Mead, L. Slutsker, V. Dietz red., Food-Related Illness and Death in the United States *Emerg. Infect. Dis.*, **5**, 607–625 (1999)
DOI: 10.3201/eid0505.990502
- [154] F. Fung, H.-S. Wang, S. Menon, Food safety in the 21st century *Biomedical Journal* **41**, 88–95 (2018)
DOI: 10.1016/j.bj.2018.03.003
- [155] H.A. Erlich (red.), *PCR Technology – Principles and Applications for DNA Amplification* Palgrave Macmillan, UK (1989)
DOI: 10.1007/978-1-349-20235-5
- [156] J. Vinje, Advances in Laboratory Methods for Detection and Typing of Norovirus. *J. Clin. Microbiol.* **53**, 373–381 (2015)
DOI: 10.1128/jcm.01535-14
- [157] N. King (Ed), *RT-PCR Protocols* Humana Press (2010)
DOI: 10.1007/978-1-60761-629-0
- [158] P. Belgrader, Infectious Disease: PCR Detection of Bacteria in Seven Minutes *Science* **284**, 449–450 (1999)
DOI: 10.1126/science.284.5413.449
- [159] C. Pacht, J.A. Todd, D.G. Kern et al., Rapid and Precise Quantification of HIV-1 RNA in Plasma Using a Branched DNA Signal Amplification Assay. *Journal of Acquired Immune Deficiency Syndromes & Human Retrovirology* **8**, 446–454 (1995)
DOI: 10.1097/00042560-199504120-00003
- [160] S.J. Park, S.H. Cha, G.A. Shin, Y. H. Ahn, Sensing viruses using terahertz nano-gap metamaterials *Biomed. Opt. Express* **8**, 3551–3558 (2017)
DOI: 10.1364/boe.8.003551
- [161] K.H. Lee & H. Zeng, Aptamer-Based ELISA Assay for Highly Specific and Sensitive Detection of Zika NS1 Protein. *Analytical Chemistry* **89**, 12743–12748 (2017)
DOI: 10.1021/acs.analchem.7b02862
- [162] D. Cheng, X. He, X. Huang et al., Terahertz biosensing metamaterial absorber for virus detection based on spoof surface plasmon polaritons *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*, **28**, e21448 (2018)
DOI: 10.1002/mmce.21448
- [163] X. Yang, K. Yang, Y. Luo, W. Fu, Terahertz spectroscopy for bacterial detection: opportunities and challenges *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **100**, 5289–5299 (2016)
DOI: 10.1007/s00253-016-7569-6

- [164] M. Grechko, T. Hasegawa, F. D'Angelo et al., Coupling between intra- and intermolecular motions in liquid water revealed by two-dimensional terahertz-infrared-visible spectroscopy *Nat. Commun.* **9**, 1–8 (2018)
DOI: 10.1038/s41467-018-03303-y
- [165] H. Hoshina, Y. Iwasaki, E. Katahira et al., Structure and dynamics of bound water in poly(ethylene-vinylalcohol) copolymers studied by terahertz spectroscopy *Polymer* **148**, 49–60 (2018)
DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.020
- [166] O. Fawole, K. Sinha, M. Tabib-Azar, Monitoring yeast activation with sugar and zero-calorie sweetener using terahertz waves, in *2015 IEEE SENSORS*, IEEE (2015)
DOI: 10.1109/icsens.2015.7370322
- [167] O. Fawole, M. Tabib-Azar, Terahertz quantification of ethanol and sugar concentrations in water and its application for noninvasive real-time monitoring of fermentation, in *2016 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)*, IEEE (2016)
DOI: 10.1109/mwsym.2016.7540132
- [168] S.J. Kim, B. Born, M. Havenith, M. Gruebele, Real-Time Detection of Protein-Water Dynamics upon Protein Folding by Terahertz Absorption Spectroscopy, *Angew. Chem. – Int. Ed.* **47**, 6486–6489 (2008)
DOI: 10.1002/anie.200802281
- [169] H. Yoshida, Y. Ogawa, Y. Kawai et al., Terahertz sensing method for protein detection using a thin metallic mesh. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 253901 (2007)
DOI: 10.1063/1.2825411
- [170] S. Ebbinghaus, S.J. Kim, M. Heyden et al., Protein Sequence- and pH-Dependent Hydration Probed by Terahertz Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2374–2375 (2008)
DOI: 10.1021/ja0746520
- [171] M. Tang, Q. Huang, D. Wei et al., Terahertz spectroscopy of oligonucleotides in aqueous solutions *J. Biomed. Opt.* **20**, 95009 (2015)
DOI: 10.1117/1.jbo.20.9.095009
- [172] N.T. Bagraev, A.L. Chernev, L.E. Klyachkin et al., Terahertz response of DNA oligonucleotides on the surface of silicon nanostructures *Semiconductors* **50**, 1208–1215 (2016)
DOI: 10.1134/s1063782616090037
- [173] H. Fröhlich, Long-range coherence and energy storage in biological systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **2**, 641–649 (1968)
DOI: 10.1002/qua.560020505
- [174] W. Zhuang, Y. Feng, E.W. Prohofsky, Self-consistent calculation of localized DNA vibrational properties at a double-helix–single-strand junction with anharmonic potential *Phys. Rev. A* **41**, 7033–7042 (1990)
DOI: 10.1103/physreva.41.7033 M
- [175] Brucherseifer, M. Nagel, P.H. Bolivar et al., Label-free probing of the binding state of DNA by time-domain terahertz sensing *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4049–4051 (2000)
DOI: 10.1063/1.1332415
- [176] S.P. Mickan, A. Menikh, H. Liu et al., Label-free bioaffinity detection using terahertz technology *Phys Med Biol* **47**, 3789–3795 (2002)
DOI: 10.1088/0031-9155/47/21/317

- [177] B.M. Fischer, M. Walther, P.U. Jepsen, Far-infrared vibrational modes of DNA components studied by terahertz time-domain spectroscopy *Phys. Med. Biol.* **47**, 3807–3814 (2002)
DOI: 10.1088/0031-9155/47/21/319
- [178] C. Debus, P.H. Bolivar, Frequency selective surfaces for high sensitivity terahertz sensing *Appl. Phys. Lett.* **91**, 184102 (2007)
DOI: 10.1063/1.2805016
- [179] V.A. Fedotov, M. Rose, S.L. Prosvirnin et al., Sharp Trapped-Mode Resonances in Planar Metamaterials with a Broken Structural Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007)
DOI: 10.1103/physrevlett.99.147401
- [180] C. Debus, G. Spickermann, M. Nagel, P.H. Bolivar, All-electronic terahertz spectrometer for biosensing. *Microw. Opt. Techn. Let.* **53**, 2899–2902 (2011)
DOI: 10.1002/mop.26392
- [181] C. Weisenstein, D. Schaar, A.K. Wigger et al., Ultrasensitive THz biosensor for PCR-free cDNA detection based on frequency selective surfaces *Biomed. Opt. Express* **11**, 448 (2019)
DOI: 10.1364/boe.380818
- [182] D.-K. Lee, J.-H. Kang, J. Kwon et al., Nano metamaterials for ultrasensitive Terahertz biosensing *Sci. Rep.* **7**, 1–6 (2017)
DOI: 10.1038/s41598-017-08508-7
- [183] S. Dolai, M. Tabib-Azar, Terahertz Detection of Zika Viruses. *Preprint* (2020)
DOI: 10.20944/preprints202002.0232.v1
- [184] M.I. Lvovska, N.C. Seeman, R. Sha et al., TTHz Characterization of DNA Four-Way Junction and Its Components. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **9**, 610–617 (2010)
DOI: 10.1109/tnano.2010.2049498
- [185] Arora, T.Q. Luong, M. Krüger et al., Terahertz-time domain spectroscopy for the detection of PCR amplified DNA in aqueous solution. *The Analyst* **137**, 575–579 (2012)
DOI: 10.1039/C2AN15820E
- [186] S. Laurette, A. Treizebre, A. Elagli et al., Highly sensitive terahertz spectroscopy in microsystem. *RSC Advances* **2**, 10064 (2012)
DOI: 10.1039/c2ra21320f
- [187] Z. Geng, X. Zhang, Z. Fanet et al., A Route to Terahertz Metamaterial Biosensor Integrated with Microfluidics for Liver Cancer Biomarker Testing in Early Stage *Sci. Rep.* **7**, 1–11 (2017)
DOI: 10.1038/s41598-017-16762-y
- [188] A. Ahmadivand, B. Gerislioglu, Z. Ramezani, A. Kaushik, P. Manickam, S.A. Ghoreishi, *Biosens. Bioelectron.* **177**, 112971 (2021).
- [189] M.M. Hassan, F.S. Sium, F. Islam, S.M. Choudhury, *Sens. Bio-Sens. Res.* **33**, 100429 (2021).
- [190] N. Meinzer, W. Barnes, I. Hooper, *Nat. Photonics* **8**, 889 (2014).

CZEŚĆ IV

PODSTAWY FIZYCZNE

Rozdział 15

Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii optycznej związków półprzewodnikowych II–VI

ANDRZEJ KISIEL

Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Słowa kluczowe: odbicie i absorpcja światła, optyczne przejścia międzypasmowe, związki półprzewodnikowe II–VI, potrójne roztwory półprzewodnikowe II–VI, stopy półprzewodnikowe II–VI z metalami przejściowymi, półprzewodniki amorficzne

Streszczenie: W niniejszym rozdziale przedstawiono ogólne rozważania dotyczące relacji współczynników odbicia i absorpcji światła w ośrodku materialnym oraz oddziaływania światła z ośrodkiem krystalicznym i amorficznym. Przeanalizowano fundamentalne odbicie światła, uzyskane przede wszystkim z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego, dla krystalicznych związków półprzewodnikowych grupy II–VI (ZnTe, CdTe, HgTe i ZnSe), ich roztworów stałych ($Zn_xCd_{1-x}Te$) oraz stopów związków II–VI z metalami przejściowymi (np. $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ itp.). Szczególną uwagę zwrócono na analizę przejść elektronowych z atomowych stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa półprzewodników. Omówione przykłady pokazały niewątpliwe zalety stosowania fundamentalnego odbicia światła w analizie struktury pasmowej półprzewodników oraz wpływ tych badań na rozwój metod obliczeń teoretycznych struktury pasmowej półprzewodników w całej strefie Brillouina. Zwrócono również uwagę na ograniczenia stosowania tej metody.

15.1. Wstęp

Promieniowanie synchrotronowe ma rozkład energii rozciągający się od dalekiej podczerwieni do zakresu twardego promieniowania rentgenowskiego oraz natężenia promieniowania przewyższające zwykle o kilka rzędów wielkości natężenia uzyskiwane ze źródeł konwencjonalnych. Te zalety spowodowały w la-

tach 70. ubiegłego stulecia zastosowanie promieniowania synchrotronowego w spektroskopii optycznej, zajmującej się głównie analizą współczynników odbicia światła od powierzchni materiałów oraz absorpcji światła w ośrodku w zależności od energii padającego promieniowania. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią opisują równania Maxwella. Rozwiązania tych równań określają propagację i relacje amplitudowo-fazowe fali elektromagnetycznej na granicy ośrodka materialnego z próżnią lub powietrzem, a także zachowanie fali elektromagnetycznej po wniknięciu do wnętrza ośrodka i po jego opuszczeniu. Do pełnego opisu amplitud i faz fali elektromagnetycznej oddziałującej z ośrodkiem materialnym niezbędna jest wiedza o mechanizmach fizycznych towarzyszących temu oddziaływaniu. Z tej przyczyny, po ogólnych rozważaniach dotyczących wzajemnych zależności podstawowych stałych optycznych w ośrodku materialnym przeanalizowano również oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z elektronami atomów tworzących ośrodek krystaliczny.

15.2. Związki pomiędzy stałymi optycznymi

Z równań Maxwella wynika [15.1–2], że składowa wektora elektrycznego E_x płaskiej fali elektromagnetycznej wyrażona jako $E_x = \exp [i\omega (t - Nz/c)]$ i rozchodząca się w kierunku z w jednorodnym ośrodku niemagnetycznym, jest rozwiązaniem równań Maxwella, gdy jest spełniony warunek:

$$N^2 = c^2(\varepsilon_1 \varepsilon_0 \mu_0 - i\sigma \mu_0 / \omega) \quad (15.1)$$

gdzie ε_1 i σ są odpowiednio stałą dielektryczną i współczynnikiem przewodnictwa elektrycznego ośrodka, ε_0 i μ_0 są odpowiednio stałą dielektryczną i przenikalnością magnetyczną próżni. Wielkość N jest zwykle liczbą zespoloną, ale N jest rzeczywiste, gdy współczynnik przewodnictwa elektrycznego σ ośrodka jest równy zero, to znaczy, że ośrodek jest zupełnie przezroczysty dla padającej fali elektromagnetycznej (nie pochłania energii). W tym przypadku współczynnik N jest tożsamy ze współczynnikiem refrakcji n ośrodka, zaś fala elektromagnetyczna rozchodzi się w tym ośrodku z prędkością równą c/n . Przy przechodzeniu fali elektromagnetycznej z próżni charakteryzowanej przez wielkości $\sigma_0 = 1$, $\sigma = 0$ i $N = 1$ do ośrodka materialnego oraz po wstawieniu relacji normalizacyjnej dla próżni $c^2 \varepsilon_0 \mu_0 = 1$, otrzymuje się ze związku (15.1) prostą formułę:

$$N^2 = \varepsilon = \varepsilon_1 - i\sigma / \omega \quad \varepsilon_0 = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (15.2)$$

gdzie ε_1 i $\varepsilon_2 = \sigma / \omega \varepsilon_0$ są odpowiednio rzeczywistą i urojoną częścią zespolonej stałej dielektrycznej ε ośrodka. Gdyby przedstawić współczynnik załamania fali

elektromagnetycznej ośrodka N również w postaci zespolonej:

$$N = n - ik \quad (15.3)$$

gdzie n i k są częściami rzeczywistą (współczynnik refrakcji) i urojoną (współczynnik ekstynkcji) współczynnika załamania, wówczas ze związków (15.2) i (15.3) wynikają znane zależności:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{oraz} \quad \varepsilon_2 = \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} = 2nk \quad (15.4)$$

W przypadku izolatorów i półprzewodników w obszarze energii promieniowania poniżej optycznej krawędzi absorpcji $k \ll 1$ i $n > 1$, a powyżej tej krawędzi, podobnie jak dla metali, k może być nawet bardzo duże. W obszarze energii rentgenowskich zespolony współczynnik załamania promieniowania wyraża wzór:

$$N = 1 - \beta - i\gamma \quad (15.5)$$

gdzie część rzeczywista, tzn. współczynnik refrakcji $n = 1 - \beta$ jest nieznacznie mniejszy od jedności, ponieważ β jest wielkością rzędu 10^{-5} . Czynniki β i γ są proporcjonalne do kwadratu długości fali fotonów i do gęstości elektronowej (a tym samym do gęstości materiału ρ) oraz do części rzeczywistej atomowego czynnika rozpraszania f ośrodka. Część urojona współczynnika załamania γ w obszarze energii rentgenowskich, podobnie jak część urojona współczynnika załamania światła k w obszarze energii optycznych, nosząca powszechnie nazwę współczynnika ekstynkcji, oraz przewodnictwo elektryczne σ ośrodka są odpowiedzialne za rozproszenie energii fali elektromagnetycznej w ośrodku. W związku z tym wielkości γ , k oraz σ związane są bezpośrednio z absorpcją fali elektromagnetycznej w ośrodku. W zakresie energii optycznych współczynnik absorpcji fali elektromagnetycznej w ośrodku w funkcji długości fali wyraża się związkiem:

$$\mu(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}$$

lub w funkcji częstości:

$$\mu(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (15.6)$$

Zgodnie z zasadą zachowania energii, dla dowolnej fali elektromagnetycznej oddziałującej z ośrodkiem materialnym pomiędzy natężeniem fali padającej I_0 , odbitej I_R przechodzącej I_T i pochłoniętej I_A zachodzi prosta zależność:

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad (15.7)$$

Z tej zależności wynika, że skoro fala przechodząca przez ośrodek zostanie selektywnie zaabsorbowana, to amplitudy, a więc natężenia fali odbitej oraz fali

przechodzącej, będą niosły informacje o własnościach analizowanego ośrodka. Natężenie fali pochłoniętej przez ośrodek wyraża się powszechnie znanym związkiem:

$$I_A = I_0(1 - R)^2 \exp(-\mu d) \quad (15.8)$$

gdzie R jest współczynnikiem odbicia na granicy ośrodka, μ jest definiowanym powyżej, współczynnikiem absorpcji oraz d jest grubością warstwy pochłaniającej.

W celu przeanalizowania zależności współczynnika absorpcji od liczby przejść elektronowych w strukturze elektronowej ciał stałych wygodnie jest wyrażać współczynnik absorpcji w funkcji częstości (energii) w postaci:

$$\mu(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{\rho \frac{c}{n}} \quad (15.9)$$

gdzie $W(\omega)$ jest liczbą przejść elektronowych w strukturze elektronowej, a $\hbar\omega W(\omega)$ jest energią zaabsorbowaną przez jednostkę objętości w jednostce czasu. Iloczyn $\rho \frac{c}{n}$ jest strumieniem energii wyrażonym przez gęstość energii ρ pomnożonym przez prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w ośrodku.

Współczynnik odbicia fali prostopadle padającej na powierzchnię graniczną pomiędzy próżnią lub powietrzem, dla których $n_0 = 1$, a ośrodkiem o współczynniku załamania n oraz współczynniku ekstynkcji k , opisują wzory:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \left| \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 - k^2}{(n - 1)^2 + k^2} \quad (15.10)$$

Ze związków (15.10) wynika, że współczynnik odbicia fali elektromagnetycznej jest określany jednocześnie przez charakterystykę dyspersyjną współczynnika ekstynkcji, związanego zależnościami (15.6) ze współczynnikiem absorpcji fali elektromagnetycznej w ośrodku oraz przez charakterystykę dyspersyjną współczynnika refrakcji. W konsekwencji ze związków (15.4), (15.6) i (15.10) otrzymuje się równoważność opisu własności optycznych ośrodka przez współczynniki absorpcji lub przez współczynniki odbicia fali elektromagnetycznej. Energia pochłonięta w ośrodku zgodnie z wzorem (15.9) jest przekazywana głównie na wzbudzenia elektronowe, zatem, jak wspomniano wyżej, istnieje bezpośredni związek między pochłanianiem energii promienistej a wzbudzeniem ośrodka, opisywanym przez liczbę przejść dozwolonych pomiędzy odpowiednimi zajętymi i pustymi stanami elektronowymi. W związku z równoważnością obydwu opisów wybór techniki eksperymentalnej dyktuje eksperymentalna dokładność analizy współczynników absorpcji lub odbicia światła w wybranym zakresie energii promieniowania. Analityczne zależności współczynnika odbicia światła i współczynnika absorpcji zależnych od liczby przejść elektrono-

wych w ośrodku pochłaniającym można uzyskać z podanych powyżej zależności (15.4) i (15.5) oraz z prezentowanych poniżej relacji Kramersa-Kroniga (15.11). Zespolona stała dielektryczna ε i zespolony współczynnik załamania N są funkcjami analitycznymi i z tej racji ich części rzeczywiste i urojone, jako współzależne na płaszczyźnie Gaussa, mogą być opisane odpowiednimi relacjami Kramersa-Kroniga:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty d\xi \left[\frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \right] \quad (15.11)$$

oraz:

$$n(\omega) - 1 = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty d\xi \left[\frac{\xi k(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \right]$$

Współczynnik odbicia światła R wyrażony formułą (15.10) wiąże ze sobą natężenia (kwadrat amplitudy) fali padającej i odbitej, jednakże nie uwzględnia relacji faz pomiędzy falą padającą i odbitą. Pełny opis amplitudy i fazy fali padającej i odbitej można uzyskać, sięgając do relacji znanych jako wzory Fresnela, w których są uwzględnione kierunki polaryzacji elektrycznych i magnetycznych składowych fali elektromagnetycznej. Wzory te pozwalają jednakże na jednoznaczne opisanie odbicia fali elektromagnetycznej z uwzględnieniem relacji fazowych jedynie dla wybranych w analizie długości fali. Taka analiza ma szerokie zastosowanie w elipsometrii używanej w spektroskopii ciała stałego. Podejściem umożliwiającym uwzględnienie relacji amplitudowo-fazowych fali padającej i odbitej od ośrodka dla szerokiego zakresu długości fali jest zaproponowane przez Jagodę [3], użycie relacji Kramersa-Kroniga do zdefiniowanego przez niego zespolonego współczynnika odbicia r w postaci:

$$r = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} = |r| \exp(i\theta) \quad (15.12)$$

gdzie:

$$|r|^2 = R \quad \text{oraz} \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 + 1} \quad (15.13)$$

Amplituda $|r|$ i faza odbitej fali elektromagnetycznej θ są związane następującą relacją Kramersa-Kroniga:

$$\theta(\omega) = \frac{-\omega}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\ln R(\xi) d\xi}{\xi^2 - \omega^2} \right) \quad (15.14)$$

Zależność (15.14) umożliwia zatem wyznaczenie fazy θ fali odbitej ze współczynnika odbicia światła $R(\omega)$ mierzonego w szerokim zakresie energii światła padającego. W konsekwencji prowadzi to do wyznaczenia współczynników załamania i ekstynkcji oraz stałej dielektrycznej ośrodka. Niestety nie

można wyrazić łącznie tych relacji analitycznie, a jedynie przez przybliżone algorytmy używane do numerycznych obliczeń.

Powyższe rozważania prowadzą do konkluzji, że eksperymentalnie wyznaczony współczynnik odbicia światła wybranego ośrodka, wyrażony przez wzór (15.10), może służyć bezpośrednio do charakteryzacji własności optycznych ośrodka, ale także, po przetworzeniu, może być przydatny do określania własności dielektrycznych ośrodka. Obydwie formy wykorzystywania danych eksperymentalnych współczynnika odbicia światła do opisu własności fizycznych materiałów są bardzo użyteczne.

Dotychczasowa analiza propagacji fali elektromagnetycznej dotyczyła opisu jednorodnego ośrodka, a wyprowadzone zależności nie wymagały specyfikowania mechanizmów rozpraszania energii fali absorbowanej w ośrodku. Ilościowe określenie liczby przejść elektronowych wywołanych absorpcją fali elektromagnetycznej, wymaga już szczegółowego opisu rozlicznych mechanizmów fizycznych, które mogą powodować rezonansowe pochłanianie energii fali w ośrodku materialnym w różnych zakresach długości fali.

Z kwantowo-mechanicznego rachunku zaburzeń pierwszego rzędu wiadomo [4], że prawdopodobieństwo przejścia (wzbudzenia) elektronu w jednostce czasu ze stanu początkowego $|i\rangle$ o energii E_i do stanu końcowego $\langle f|$ o energii E_f pod wpływem zaburzenia w postaci $L e^{\pm i\omega t}$ przedstawia zależność:

$$P_{i \rightarrow f} = 2\pi/\hbar |\langle f|L e^{\pm i\omega t}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (15.15)$$

Zależność ta w ogólności opisuje absorpcję i emisję promieniowania. W przypadku zaburzenia opisywanego funkcją $L e^{-i\omega t}$ zachodzi przejście optyczne z absorpcją kwantu energii $\hbar\omega$, a w przypadku zaburzenia opisywanego jako $L e^{+i\omega t}$ zachodzi przejście z emisją kwantu energii. Gdy stan początkowy jest stanem podstawowym, znika człon emisyjny i w tym przypadku wzbudzenie optyczne jest możliwe jedynie przez absorpcję promieniowania. Rozważania przeprowadzone powyżej opisują oddziaływanie fali elektromagnetycznej z dowolnym ośrodkiem materialnym. Natomiast w celu uzyskania większej ilości szczegółowych informacji należy analizować oddziaływanie fali elektromagnetycznej z ośrodkiem materialnym o zdefiniowanych własnościach. Z tego powodu dalsze rozważania dotyczące absorpcji i odbicia światła będą ograniczone jedynie do krystalicznych i amorficznych ciał stałych.

15.3. Oddziaływanie światła z ośrodkiem krystalicznym

Jednym z podstawowych zadań spektroskopii optycznej ośrodka krystalicznego jest określenie relacji pomiędzy elektronową strukturą pasmową ośrodka a własnościami optycznymi kryształów [4]. Warto przypomnieć, że elektrono-

wą strukturę pasmową opisuje układ zupełny funkcji Blocha, określających kwantowe poziomy energetyczne w paśmie walencyjnym i w paśmie przewodnictwa. Pomędzy obydwoma pasmami znajduje się poziom energii Fermiego. W temperaturze zera bezwzględne pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione elektronami do poziomu energii Fermiego, a leżące powyżej pasmo przewodnictwa jest całkowicie puste. Poziomy energetyczne w pasmach są określane przez przypisane im charakterystyczne energie własne $E_e = E_e(\mathbf{k})$ będące funkcją trójwymiarowego wektora pędu elektronu \mathbf{k} . Funkcja E_e ma postać zupełnie ogólną, więc gdy zostanie opatrzona odpowiednimi wskaźnikami, charakteryzuje wszystkie dozwolone kwantowe poziomy energetyczne struktury elektronowej ośrodka krystalicznego. Z mechaniki kwantowej wynika, że stany dozwolone są rozłożone w przestrzeni pędów równomiernie, ze stałą gęstością stanów. Jeżeli jednak przedstawić ten rozkład gęstości stanów w skali energii, przestaje on być stały. Rozkład gęstości stanów (ang. *Density of States*, DOS), od skrótu angielskiego zwykle nazywany DOS, opisuje formuła:

$$DOS = \frac{dN_e}{dE_e} \quad (15.16)$$

gdzie dN_e jest liczbą dozwolonych stanów kwantowych w przedziale energii dE_e . Dla znanej struktury pasmowej opisanej przez $E_e(\mathbf{k})$ można przetransformować gęstość stanów z przestrzeni pędów do zależnych od energii gęstości stanów, DOS:

$$DOS(E_e) \propto \int_{\Omega} \left(\frac{dS_{E_e}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_e(\mathbf{k})|} \right) \quad (15.17)$$

gdzie całkowanie rozciąga się na całą przestrzeń Ω trójwymiarowego wektora pędu \mathbf{k} elektronu, dS_{E_e} jest elementem powierzchni na powierzchni E_e . DOS(E_e) wyrażony wzorem (15.17) znalazł szerokie zastosowanie przy opisie absorpcji optycznej i rentgenowskiej, a także w spektroskopii fotoelektronowej.

W ciele stałym wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa przez absorpcję promieniowania jest wynikiem zaburzenia wprowadzanego przez potencjał wektorowy \mathbf{A} fali elektromagnetycznej. W przypadku płaskiego czoła padającej fali elektromagnetycznej wyraża się on wzorem:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \mathbf{e} \exp [i\boldsymbol{\eta} \mathbf{r} - \omega t] + C \quad (15.18)$$

gdzie \mathbf{e} jest wektorem polaryzacji w kierunku wektora elektrycznego fali, a $\boldsymbol{\eta}$ jest wektorem falowym w kierunku propagacji fali elektromagnetycznej. W przybliżeniu liniowym hamiltonian opisujący zależne od czasu zaburzenie

fałą elektromagnetyczną wyraża wzór:

$$H_{er}(r, t) = \frac{e}{m} A \cdot p \quad (15.19)$$

gdzie p jest operatorem pędu.

Prawdopodobieństwo przejścia w jednostce czasu pod wpływem zaburzenia (15.15) dla elektronu o pędzie k i spinie s z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa z pędem k' i spinie s' wyraża zależność:

$$P_{vks \rightarrow ck's'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \delta_{s,s'} |\langle \psi_{ck'} | e^{i\eta \cdot r} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_{vk} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (15.20)$$

gdzie ψ_v jest funkcją Blocha związaną z funkcją własną E_v wyrażoną jako:

$$\psi_{vk}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \exp[-E_v(\mathbf{k})t/\hbar] \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] u_v(\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (15.21)$$

W funkcji Blocha (15.21) funkcja $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ określa własności periodyczne dowolnej sieci krystalicznej. Podobnie tworzy się funkcję Blocha dla pasma przewodnictwa $\psi_{ck}(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t)$, zastępując w formule (15.21) wskaźniki v przez c , pęd k przez k' i $E_v(\mathbf{k})$ przez $E_c(\mathbf{k}')$.

Prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu elektronowego zajętego do niezajętego zapisane równaniem (15.20) jest zawsze różne od zera, gdy $E_c - E_v = \hbar\omega$ oraz gdy nie znikają elementy macierzy oddziaływania:

$$\langle \psi_{ck'} | e^{i\eta \cdot r} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_{vk} \rangle \quad (15.22)$$

Funkcja $\psi_{ck'}$ jak i inne składniki elementów macierzy oddziaływania należą do nieredukowalnych reprezentacji grupy translacji wektora k i w związku z tym podlegają regułom wyboru, według których elementy macierzowe (15.22) są różne od zera tylko wtedy, gdy:

$$k' = k + \eta + \hbar \quad (15.23)$$

gdzie \hbar jest wektorem sieciowym sieci odwrotnej. Równość (15.23) wyraża zasadę zachowania pędu w ośrodku periodycznym, określanym przez odpowiednie wektory sieci odwrotnej struktury krystalicznej. Energia fotonów mogących wzbudzać stany elektronowe w strukturze pasmowej jest rzędu elektronowoltów, tzn. $\sim 10^4 \text{ \AA}$, a stąd $|\eta| \approx \frac{2\pi}{10^4} \text{ \AA}^{-1}$, również wartość wektora sieci odwrotnej \hbar jest mała w porównaniu z k , stąd $k \gg \eta$ i $k \gg \hbar$, a zatem z dobrym przybliżeniem:

$$k' \approx k \quad (15.24)$$

Wprowadzone wcześniej przybliżenie dipolowe i powyższe szacowania dla reguł wyboru wektora pędu, wynikających z analizy elementów macierzowych

oddziaływania, dopuszczają jedynie przejścia proste. Powyższe szacowania nie są prawdziwe dla przejść optycznych w dalekiej podczerwieni. Uzasadnienie obserwowanych w widmach optycznych niektórych półprzewodników przejść skośnych wymaga analizy, zaniedbywanego tutaj, co najmniej drugiego rzędu rachunku zaburzeń. Przeprowadzona analiza umożliwi uproszczenie wzoru (15.20) do postaci:

$$P_{vks \rightarrow cks} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 [\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k})]^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (15.25)$$

gdzie:

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{cv}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_c | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{e}\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} | \Psi_v \rangle = \mathbf{e} \int_V \Psi_c^{+i}(k, r) (-i\hbar\nabla) \Psi_v(k, r) dr \quad (15.26)$$

Całkowanie w formule (15.26) przebiega po objętości kryształu V . Aby otrzymać liczbę przejść $W(\omega)$ wywołanych przez promieniowanie o częstotliwości ω w jednostce czasu i jednostce objętości, musimy zsumować po wszystkich możliwych stanach w jednostce objętości, tzn. zsumować dla wszystkich pędów \mathbf{k} i spinów \mathbf{s} , po stanach zajętych pasma walencyjnego v oraz niezajętych pasma przewodnictwa c . Ponieważ dozwolone wektory \mathbf{k} są rozłożone w strefie Brillouina z gęstością $V/(2\pi)^3$, wobec tego:

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{(v,c)}(k)|^2 \cdot \delta(E_v(k) - E_c(k) - \hbar\omega) \quad (15.27)$$

gdzie całkowanie przebiega po całej strefie Brillouina. Korzystając ze wzorów (15.4), (15.9) i (15.12), otrzymuje się formuły opisujące współczynnik absorpcji $\mu(\omega)$ oraz urojoną część stałej dielektrycznej ε_2 :

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{(v,c)}(k)|^2 \cdot \delta(E_v(k) - E_c(k) - \hbar\omega) \quad (15.28)$$

oraz:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \cdot |\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{(v,c)}(k)|^2 \cdot \delta(E_v(k) - E_c(k) - \hbar\omega) \quad (15.29)$$

Stałe optyczne spełniają ogólne relacje, które są często używane do testowania prawdziwości przybliżeń stosowanych w trakcie obliczeń. Do tego celu służą przedstawione poniżej reguły sum:

$$\int_0^\infty \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \cdot \omega_p^2 \quad (15.30)$$

gdzie ω_p jest częstością plazmową wyznaczaną doświadczalnie i wyrażoną wzorem:

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (15.31)$$

w tym równaniu n jest gęstością elektronów biorących udział w przejściu optycznym. Również bardzo użyteczną regułą sum jest relacja dyspersji, gdy $\omega \rightarrow 0$:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \quad (15.32)$$

Dwie szczególnie ważne reguły sum dotyczą współczynnika załamania (refrakcji):

$$\int_0^\infty [n(\omega) - 1] d\omega = 0 \quad \text{i} \quad \int_0^\infty \omega k(\omega) = \frac{\pi}{4} \omega_p^2 \quad (15.33)$$

Elementy macierzowe $|\mathbf{e}M_{cv}(\mathbf{k})|^2$ we wzorach (15.28) i (15.29) są zwykle funkcjami gładkimi, słabo zależnymi od wektora \mathbf{k} . Zatem w celu uproszczenia dalszej analizy własności $\mu(\omega)$ i $\varepsilon_2(\omega)$ zakładamy, że elementy macierzowe $|\mathbf{e}M_{cv}(\mathbf{k})|^2 = \text{const}$ i wówczas można wyrazić formułę (15.28) i (15.29) w prostszej postaci:

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega^2} |e \cdot M_{(c,v)}|^2 \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \approx A \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \quad (15.34)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega^2} |e \cdot M_{(c,v)}|^2 \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \approx \frac{A}{\omega} J_{(c,v)}(\hbar\omega) \quad (15.35)$$

gdzie:

$$J_{(c,v)}(\hbar\omega) = \int_{BZ} \left(\frac{2d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \right) \cdot \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (15.36)$$

$J_{cv}(\hbar\omega)$ zawiera zmieszane cechy gęstości stanów pasm walencyjnego oraz pasma przewodnictwa i jest nazywana funkcją łącznej gęstości stanów *JDOS*. Przyjęcie, że elementy macierzowe $|\mathbf{e}M_{cv}(\mathbf{k})|^2 = \text{const}$ pozbawia jednakże istotnych informacji o zawartych w elementach macierzowych regułach wyboru dla przejść elektronowych w strukturze pasmowej ośrodka. Korzystając z własności całkowych funkcji δ Kronneckera, można przekształcić *JDOS* do postaci dogodniejszej przy interpretacji:

$$J_{(c,v)}(\hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{(E(k)_c - E(k)_v = E)} \left(\frac{dS}{|\nabla_k(E_c(k) - E_v(k))|} \right) \quad (15.37)$$

gdzie dS jest nieskończenie małym elementem powierzchni w przestrzeni \mathbf{k} na powierzchni S definiowanej równaniem:

$$E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = \hbar\omega \quad (15.38)$$

W wyrażeniu (15.38) całkowanie przebiega po wszystkich powierzchniach ekwienergetycznych opisanych równaniem $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = \hbar\omega$.

Analizując własności funkcji J_{vc} , łatwo zauważyć, że gdy mianownik w wyrażeniu podcałkowym równości (15.37) dąży do zera, to funkcja ta posiada osobliwości nazywane punktami krytycznymi Van Hoove. Zbliżając się do punktów krytycznych, wartość $J_{vc}(\hbar\omega)$ gwałtownie wzrasta, a w punktach krytycznych osiąga wartość maksymalną. Zależne od $J_{vc}(\hbar\omega)$ również gwałtownie współczynnik absorpcji $\mu(\hbar\omega)$, jak i urojona część stałej dielektrycznej $\varepsilon_2(\hbar\omega)$ również gwałtownie rosną. W punktach osobliwych funkcji $J_{vc}(\hbar\omega)$ nachylenia (gradienty) pasm walencyjnego i przewodnictwa w przestrzeni \mathbf{k} spełniają równość:

$$\nabla_{\mathbf{k}}(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})) = 0 \quad (15.39)$$

Zależność (15.39) jest spełniona, gdy zachodzą następujące relacje pomiędzy gradientami pasm walencyjnego i przewodnictwa:

$$\nabla_{\mathbf{k}}(E_c(\mathbf{k})) = \nabla_{\mathbf{k}}(E_v(\mathbf{k})) = 0 \quad (15.40)$$

lub:

$$\nabla_{\mathbf{k}}(E_c(\mathbf{k})) = \nabla_{\mathbf{k}}(E_v(\mathbf{k})) \neq 0 \quad (15.41)$$

Warunki (15.40) i (15.41) niosą informacje o tym, że fala elektromagnetyczna oddziałująca z ośrodkiem może wzbudzić przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jedynie w tych punktach lub obszarach struktury pasmowej, w których styczne do odpowiednich pasm walencyjnego i przewodnictwa są wzajemnie równoległe. Warunek (15.40) jest spełniony dla stycznych równoległych do osi poziomej, to znaczy że opisuje przejścia pomiędzy maksimami pasma walencyjnego i minimami pasma przewodnictwa. Punkty tego typu są usytuowane zazwyczaj w punktach wysokiej symetrii strefy Brillouina (BZ), np. w strukturze regularnej w punktach Γ , X, L itp. (patrz rys. 15.2). Warunek (15.41) opisuje przejścia charakteryzowane przez styczne wzajemnie równoległe, lecz nachylone do osi poziomej. Te przejścia są realizowane w tzw. punktach siodłowych pasm, które są ulokowane na kierunkach o niższej symetrii BZ, np. kierunki Δ , Λ , Σ itp. w BZ struktury regularnej powierzchniowo centrowanej. Aby prześledzić analityczny przebieg funkcji J_{vc} w pobliżu punktów osobliwych, funkcję $E_c - E_v$ rozwija się w szereg Taylora wokół punktów krytycznych E_0 , zaniedbując wyrazy powyżej kwadratowych.

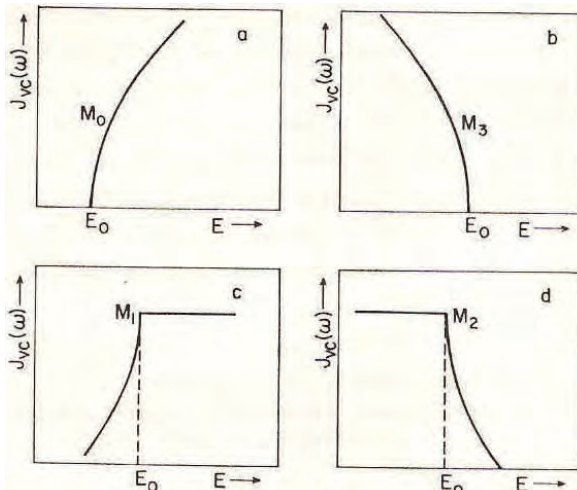
Tabela 15.1. Funkcja łącznej gęstości stanów J_{vc} w różnych punktach krytycznych

Typ punktu krytycznego	Notacja	a_1	a_2	a_3	J_{vc} $E < E_0$	J_{vc} $E > E_0$
Minimum	M_0	+	+	+	0	$C_0(E - E_0)^{1/2}$
Punkt siodłowy	M_1	+	+	-	$C_1 - C_1'(E_0 - E)^{1/2}$	C_1
Punkt siodłowy	M_2	+	-	-	C_2	$C_2 - C_2'(E - E_0)^{1/2}$
Maksimum	M_3	-	-	-	$C_3(E_0 - E)^{1/2}$	0

Ponieważ wyrazy liniowe znikają ze względu na warunki (15.40) i (15.41), rozwinięcie ma zatem postać formy kwadratowej:

$$E_c - E_v = E_0 + \frac{\hbar}{2} \sum_{(i=1)}^3 \frac{a_i}{m_i} \cdot (k_i - k_0)^2 \quad (15.42)$$

gdzie m_i są masami efektywnymi, natomiast a_i współczynnikami ze znakiem + lub -. W zależności od kombinacji znaków a_i zmienia się kształt funkcji J_{vc} , a typy punktów krytycznych są powszechnie oznaczane M_0 , M_1 , M_2 i M_3 . Tabela 15.1 zestawia wyniki analizy kształtu J_{vc} . Stałe C w tabeli 15.1 zależą od wartości liczbowych a_i i m_i . Rysunek 15.1 ilustruje kształt J_{vc} w pobliżu punktów krytycznych. Łatwo zauważyć, że pojedyncze punkty krytyczne umożliwiają jedynie opisanie krawędzi (wzrost lub spadek) funkcji J_{vc} . Do opisu maksimum w widmie współczynników absorpcji i odbicia niezbędne jest łączenie różnych typów punktów krytycznych.



Rys. 15.1. Kształt funkcji łącznej gęstości stanów J_{vc} wokół różnych punktów krytycznych zdefiniowanych w tabeli 15.1 a - minimum (M_0); b - maksimum (M_3); c - punkt siodłowy (M_1); d - punkt siodłowy (M_2)

W celu dokładnego przeanalizowania dozwolonych przejść optycznych, obserwowanych w realnym kryształ, niezbędne jest posiadanie dla tego kryształu obliczonej teoretycznie struktury elektronowej pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa oraz wyników doświadczalnych fundamentalnego odbicia światła, czyli zależności współczynnika odbicia światła w szerokim zakresie energii światła odbitego. Powyższe rozważania, prowadzone na wysokim poziomie ogólności, odegrały szczególnie ważną rolę przy interpretacji absorpcji i fundamentalnego odbicia światła półprzewodników z wąską i szeroką przerwą energetyczną.

15.4. Przejścia optyczne z atomowych stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa

Atomy tworzące w kryształach strukturę pasmową z elektronów walencyjnych, pochodzących z najwyższej, częściowo wypełnionej powłoki elektronowej, mają zwykle kilka wypełnionych powłok elektronowych, leżących bliżej jądra atomowego. Te powłoki elektronowe są potocznie nazywane powłokami rdzeniowymi. W wyniku oddziaływania z falą elektromagnetyczną elektrony z powłok rdzeniowych mogą być wzbudzone do stanów pasma przewodnictwa. Elektryczne dipolowe przejścia elektronowe ze stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa, podlegają znanym ze spektroskopii atomowej dipolowym regułom wyboru, $\Delta L = \pm 1$ i $\Delta J = 0, \pm 1$. Zatem elektrony wzbudzone ze stanów rdzeniowych o określonych liczbach kwantowych do zhybrydowanej gęstości stanów pasma przewodnictwa mogą wypełniać tylko te stany kwantowe, które spełniają przytoczone powyżej spektroskopowe reguły wyboru. Przejścia wyższych polowości, np. elektryczne kwadrupolowe i magnetyczne dipolowe, są rządzone innymi regułami wyboru, jednakże jako przejścia o dwa lub trzy rzędy wielkości mniej prawdopodobne nie będą rozpatrywane w dalszych rozważaniach. W myśl reguł przejść dipolowych elektrony rdzeniowe wybierają w paśmie przewodnictwa jedynie gęstości stanów opisane funkcjami falowymi o określonej parzystości. Są one nazywane rzutowanymi gęstościami stanów. Krawędzie absorpcyjne K , leżące w obszarze energii rentgenowskich, odpowiadają przejściom z najniższego stanu rdzeniowego $1s^2$ do rzutowanych gęstości stanów w paśmie przewodnictwa, opisanych antysymetrycznymi funkcjami falowymi typu p . Krawędzie absorpcji L , dla których konfiguracją podstawową jest stan rdzeniowy $2s^22p^6$, opisują liczby kwantowe: moment orbitalny $L = 0, \pm 1$, spin elektronu $S = \pm 1/2$ i moment całkowity $J = L + S = 0, \pm 1/2$ i $\pm 3/2$. Krawędź absorpcji L_1 jest wynikiem przejścia, podobnie jak w przypadku krawędzi K , ze stanu rdzeniowego $s_{\pm 1/2}$ do rzutowanych gęstości stanów $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$ pasma przewodnictwa. Łatwo zauważyć wynikające z tego podobieństwo struktury przykrawędziowej krawędzi rentgenowskich K i L_1 . Krawędzie L_2 i L_3

są odpowiednio rezultatem przejść ze stanu rdzeniowego $p_{1/2}$ do rzutowanych gęstości stanów $s_{1/2}$ i $d_{3/2}$ oraz stanu $p_{3/2}$ do rzutowanych gęstości stanów $s_{1/2}$ i $d_{5/2}$. Elementy macierzowe przejść $s_{-1/2} \rightarrow p_{1/2}$ i $s_{+1/2} \rightarrow p_{3/2}$ są różne wskutek różnych oddziaływań spinów z momentem orbitalnym. To prowadzi do polaryzacji spinu elektronów i konieczności uwzględnienia tej polaryzacji w opisie krawędzi absorpcji. Opisana cecha elementów macierzowych oddziaływania ma udział w rozwoju bardzo ważnej, prezentowanej w rozdziale 6 analizy dichroizmu magnetycznego krawędzi rentgenowskich zwanej spektroskopią rentgenowskiego dichroizmu magnetycznego XMDS (ang. *X-ray Magnetic Dichroism Spectroscopy*).

15.5. Fundamentalne odbicie światła i struktura pasmowa wybranych związków półprzewodnikowych grupy II–VI

Badania fundamentalnego odbicia światła półprzewodników zostały zapoczątkowane w połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia, najpierw dla monokryształów germanu [5] i krzemu [6], a następnie dla monokryształów związków półprzewodnikowych utworzonych z atomów III i V kolumny tablicy Mendelejewa [7–9] lub z atomów II i VI kolumny tej tablicy [8, 10, 11]. Badania te, ze względu na zależność współczynnika odbicia światła od przejść elektronowych zachodzących w strukturze pasmowej półprzewodnika, stały się ważnym źródłem informacji o tej strukturze. Istotnym warunkiem prowadzenia wartościowych badań było analizowanie monokryształów o czystych i doskonale odbijających powierzchniach. W półprzewodnikach fundamentalne odbicie światła rozciąga się od energii światła odpowiadającej krawędzi absorpcji podstawowej (przerwa wzbroniona w półprzewodniku) do energii około 30 eV. W związku z tym do badań odbicia światła używano kilku różnych źródeł światła oraz detektorów promieniowania, pokrywających pełny zakres pomiarowy. Zastosowanie do badań promieniowania synchrotronowego z początkiem lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia usunęło część trudności eksperymentalnych i spowodowało znaczny rozwój tej dziedziny spektroskopii optycznej. Cardona i Haensel [12] w wiązce promieniowania synchrotronowego z synchrotronu DESY¹ badali współczynniki absorpcji cienkich warstw kilku związków półprzewodnikowych w zakresie energii 36–150 eV i analizowali przejścia optyczne ze stanów elektronowych zapełnionych powłok atomowych (tzn. z elektronowych stanów rdzeniowych) do pasma przewodnictwa. Podobnie Aspnes i inni [13] stosowali promieniowanie synchrotronowe² do badań fundamental-

¹ Deutsche Electron Synchrotron DESY, Hamburg.

² Synchrotron Radiation Center of the Physical Sciences Laboratory of the Wisconsin University.

nego odbicia światła w półprzewodnikach GaAs i GaP w zakresie energii światła od krawędzi absorpcji podstawowej do 27 eV z użyciem metody elektroodbicia. Analizowali oni przejścia optyczne pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa w punktach osobliwych strefy Brillouina oraz przejścia ze stanów rdzeniowych $3d^{10}\text{Ga}$ do pasma przewodnictwa. W roku 1973 Freeouf [14] zapoczątkował stosowanie promieniowania synchrotronowego³ do badania fundamentalnego odbicia światła szeregu związków półprzewodnikowych grupy II–VI. W obszernej publikacji zestawiał i porównał własne wyniki badań synchrotronowych z badaniami uzyskanymi wcześniej przy użyciu konwencjonalnych źródeł światła. W tym samym roku ukazał się pierwszy polskojęzyczny artykuł przeglądowy dotyczący zastosowania widma odbicia światła do badań struktury pasmowej niektórych półprzewodników grupy II–VI [15]. Cztery lata później dwumiesięcznik „Postępy Fizyki” wydrukował artykuł popularyzujący zastosowanie synchrotronu do badań optycznych półprzewodników w próżniowym nadfiolecie [16]. Badania synchrotronowe Freeoufa [14] były kontynuowane dla ZnTe, CdTe i HgTe, w ramach programu PULS⁴, przy użyciu promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE we Frascati⁵ [17]. W następnych latach badania fundamentalnego odbicia światła zostały rozszerzone na potrójne roztwory stałe związków grupy II–VI oraz stopy tych związków z metalami przejściowymi. Istotnym czynnikiem stymulującym badania odbicia światła był dostęp do bardzo wysokiej jakości jednorodnych monokryształów związków binarnych i potrójnych grupy II–VI, których powierzchnie spełniały warunki stawiane przez eksperyment⁶.

15.5.1. Fundamentalne odbicie światła dla ZnTe, CdTe oraz HgTe

Związki półprzewodnikowe ZnTe, CdTe i HgTe krystalizują, w pokazanej na rysunku 15.2a, regularnej powierzchniowo centrowanej strukturze blendy cyn-

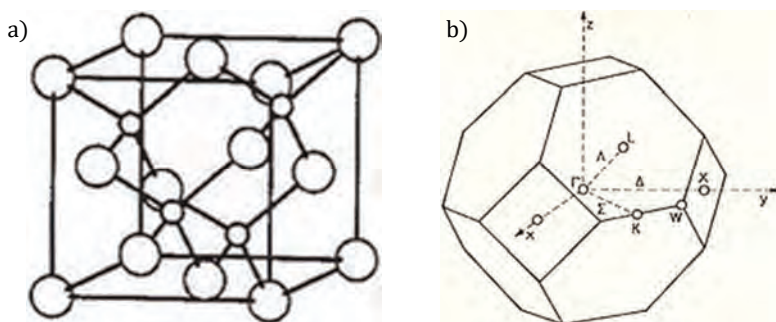
³ 240 MeV electron storage ring at the University of Wisconsin Physical Science Laboratory, Madison.

⁴ PULS II (rodzajnik) – Programma per l’Utilizzazione della Luce di Sincrotrone (włoski program zastosowania promieniowania synchrotronowego).

⁵ Pierścień kumulujący ADONE w Istituto Nazionale di Energia Nucleare (INFN), Laboratori Nazionali di Frascati (LNF), Frascati.

⁶ Monokryształy związków przewodnikowych grupy II–VI były wytwarzane w pracowniach technologicznych Instytutu Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego i Instytutu Fizyki PAN w Warszawie (R.R. Gałązka, W. Giriat, A. Mycielski), oraz później w Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas w Caracas (W. Giriat). Wymienione pracownie technologiczne zaopatrywały przez wiele lat polskie grupy badawcze w doskonałej jakości monokryształy związków grupy II–VI, potrójnych roztworów stałych związków grupy II–VI i potrójnych stopów związków grupy II–VI z metalami przejściowymi.

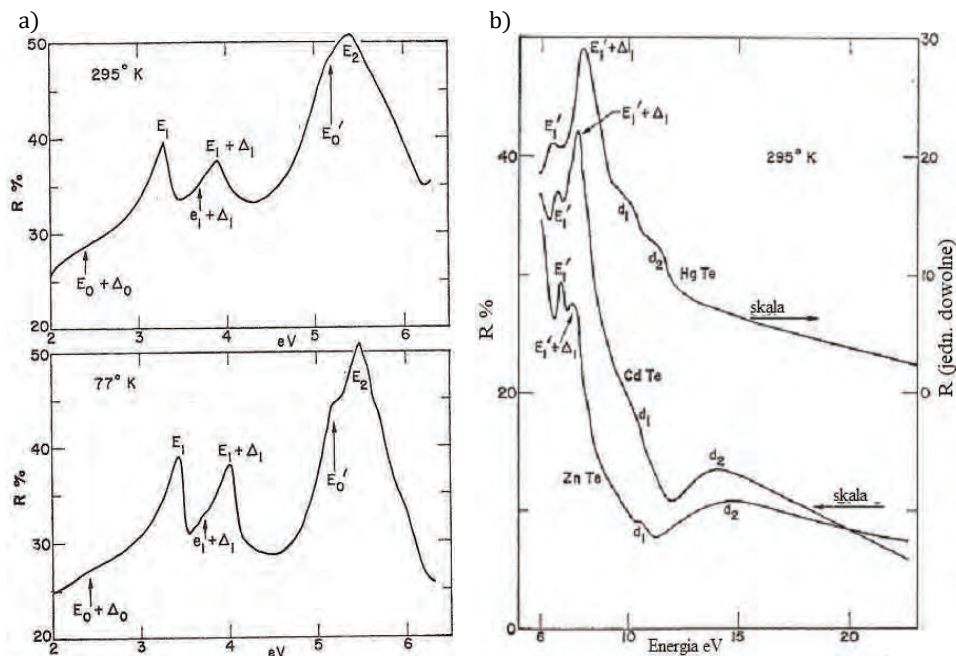
kowej (struktura sfalerytu). Rysunek 15.2b przedstawia odpowiadającą tej strukturze pierwszą strefę Brillouina, definiowaną jako komórka elementarna sieci odwrotnej Wignera-Seitza [18]. Komórka ta jest czternastościanem foremnym, na którym zostały zaznaczone punkty osobliwe wysokiej symetrii (Γ , X, L, K) oraz kierunki wysokiej symetrii (Δ , Λ , Σ). Zaznaczone punkty i kierunki wysokiej symetrii, zgodnie z rozważaniami prowadzonymi w paragrafie 15.3, mają istotne znaczenie przy analizie i identyfikacji struktury widma fundamentalnego odbicia światła badanych materiałów. Analiza fundamentalnego odbicia światła przeprowadzona dla monokryształów ZnTe, CdTe oraz HgTe przy użyciu klasycznych źródeł światła umożliwiła powiązanie maksimum i progów w widmie odbicia światła, z przejściami optycznymi pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa w kilku punktach osobliwych oraz na kierunkach wysokiej symetrii pierwszej strefy Brillouina, spełniających odpowiednio



Rys. 15.2. a) Regularna powierzchniowo centrowana struktura krystaliczna ZnTe, CdTe, HgTe i ZnSe; b) odpowiadająca jej pierwsza strefa Brillouina; na rysunku a) większymi kółkami oznaczono położenia anionu (Se lub Te), natomiast mniejszymi kółkami określają położenia kationu (odpowiednio Zn, Cd i Hg). Na rysunku b – pierwszej strefie Brillouina zaznaczono punkty wysokiej symetrii Γ , X, L, K oraz kierunki wysokiej symetrii Δ , Λ , Σ

warunki (15.40) i (15.41) [8,10,11]. Rysunek 15.3a przedstawia fundamentalne odbicie światła dla CdTe w temperaturze pokojowej i w 77°K w zakresie energii 2–6 eV [11]. Zaznaczono na nim przejścia elektronowe z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w punkcie Γ (przejścia $E_0 + \Delta_0$), w punkcie siodłowym Λ (przejścia E_1 i $E_1 + \Delta_1$) oraz maksimum E_2 należące do kilku przejść międzypasmowych. Na rysunku 15.3b pokazano odbicie światła dla ZnTe, CdTe i HgTe w temperaturze pokojowej w zakresie energii od 6–25 eV [11]. W widmie odbicia światła w zakresie energii od 6 do około 10 eV zidentyfikowano jeszcze kilka przejść międzypasmowych a powyżej energii 10 eV w dwa rozległe maksima oznaczane przez autorów jako struktury d_1 i d_2 [11]. Freeouf [14] związał strukturę widma odbicia powyżej energii 10 eV dla CdTe z przejściami elektro-

nowymi ze stanów atomowych $4d^{10}\text{Cd}$ i $5s^2\text{Te}$ do pasma przewodnictwa CdTe. Późniejsze badania przeprowadzone dla ZnTe, CdTe i HgTe [17] przy użyciu próżniowej linii pomiarowej VUV PULS⁷, umożliwiły bardziej szczegółową interpretację widma odbicia światła w tym zakresie energii. Badania pokazały, że

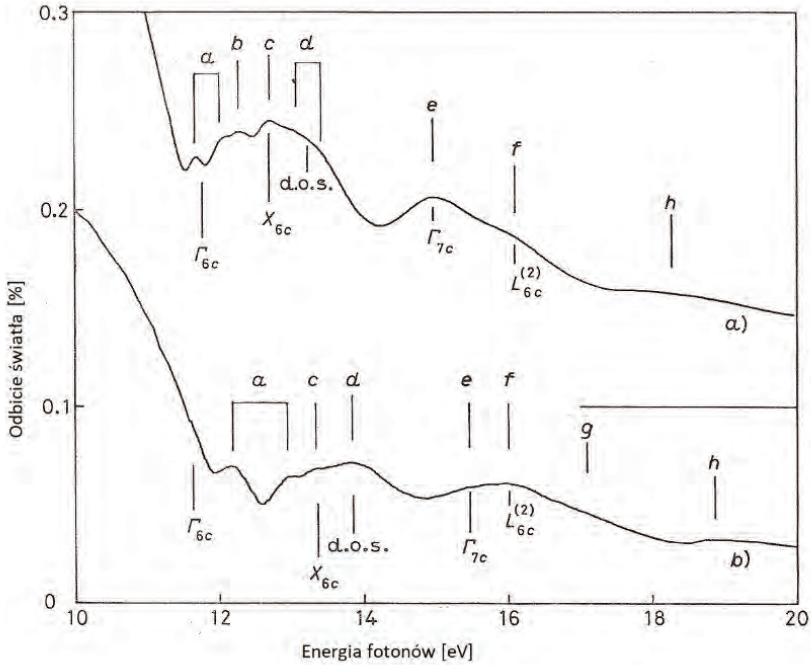


Rys. 15.3. Fundamentalne odbicie światła CdTe a) w zakresie energii 2–6 eV w temperaturze pokojowej i temperaturze 77 K; b) w zakresie energii 6–25 eV [11]⁸

na strukturę d_1 i d_2 w widmie odbicia światła ZnTe i CdTe składają się przejścia elektronowe w punktach osobliwych wysokiej symetrii Γ , X i L ze stanów rozszczepionej przez oddziaływanie spin-orbita rdzeniowej pod-powłoki $3d^{10}\text{Zn}$ (rys. 15.4, krzywa a) oraz $4d^{10}\text{Cd}$ (rys. 15.4 krzywa b) do pasma przewodnictwa. Na rysunku 15.4 odpowiednie przejścia zostały oznaczone literami od b do f. Ponadto w strukturze widma powyżej 10 eV zidentyfikowano, oznaczone literą a,

⁷ Linia próżniowego nadfioletu (VUV) na wiązce promieniowania synchrotronowego (PULS) z pierścienia kumulującego ADONE we Frascati (Laboratori Nazionali di Frascati, Vacuum Ultraviolet Beam Line of the Italian Synchrotron Radiation Facility PULS of the ADONE Storage Ring at the INFN Frascati National Laboratories, Frascati).

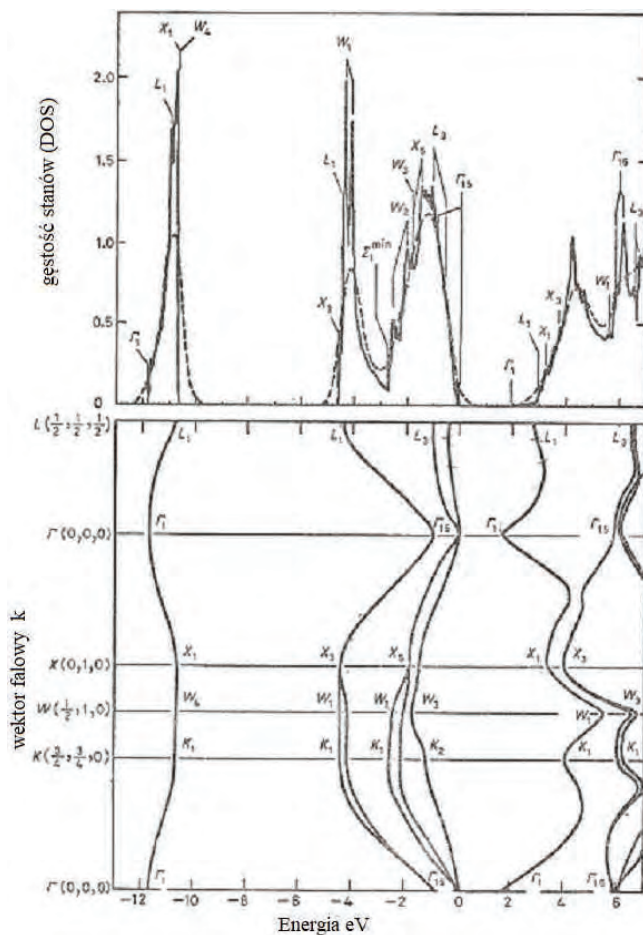
⁸ Reprinted Fig. 3 & Fig. 5 with permission from Cardona M. & Greenaway D.L., Fundamental Reflectivity and Band Structure of ZnTe, CdTe and HgTe, Phys. Rev. **131** 90–103 (1963). Copyright 2022 by the American Physical Society. Licence Number RNP/22/Mar/051956.



Rys. 15.4. Widmo odbicia światła w temperaturze pokojowej dla przejść z powłoki rdzeniowej nd^{10} do pasm przewodnictwa w punktach osobliwych wysokiej symetrii. Krzywa a) dla $3d^{10}Zn$ w $ZnTe$ i krzywa b) dla $4d^{10}Cd$ w $CdTe$ [17]⁹

przejścia związane ze wzbudzeniem ekscytonów rdzeniowych, odpowiednio ze stanów $Zn d_{5/2}$ i $Zn d_{3/2}$ (krzywa a) i $Cd d_{5/2}$ i $Cd d_{3/2}$ (krzywa b) do pasma przewodnictwa w punkcie osobliwym Γ_{6c} strefy Brillouina (środek strefy Brillouina). Na tym rysunku zaznaczono również punkty wysokiej symetrii (Γ , X i L), w których, zgodnie z warunkiem (15.40), wzbudzone są przejścia z atomowych stanów rdzeniowych odpowiednio $3d^{10}Zn$ i $4d^{10}Cd$ do pasma przewodnictwa. Identyfikacja wyróżnionych struktur wynikała z porównania ich położenia energetycznych z obliczeniami teoretycznymi struktury pasmowej pasma walencyjnego i przewodnictwa oraz stanów rdzeniowych odpowiednio $Zn3d^{10}$ i $Cd4d^{10}$. Rysunek 15.5 przedstawia służącą do identyfikacji, teoretycznie obliczoną strukturę elektronową $CdTe$, otrzymaną przy użyciu metody empirycznego nielokalnego pseudopotencjału z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita [19].

⁹ Reprinted by permission from Springer Nature, Il Nuovo Cimento vol. 8D 436 (1986), d-Core Transitions in $ZnTe$, $CdTe$ and $HgTe$, A. Kisiel, M. Zimnal-Starnawska, F. Antonangeli et al., Copyright 2022, Licence Number 5277900103643.



Rys. 15.5. Struktura pasmowa i gęstości stanów DOS CdTe [19]¹⁰

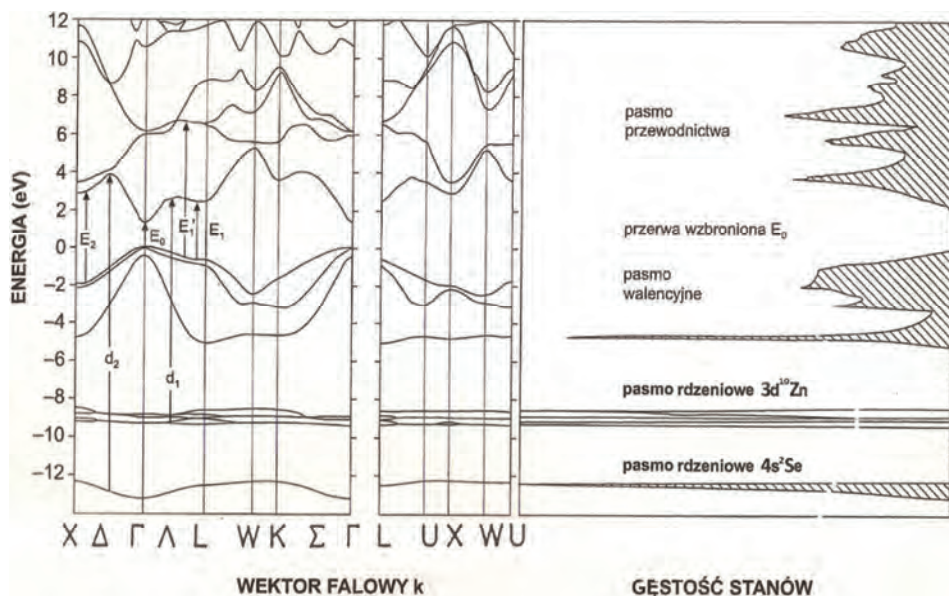
Identyfikacja struktury widma fundamentalnego odbicia światła HgTe, charakteryzującego się odwróconą strukturą pasmową i zerową termiczną przerwą wzbronioną, napotykała na trudności spowodowane częściowym pokrywaniem się energii przejść elektronowych pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa z przejściami ze stanów rdzeniowych $Hg5d^{10}$ do pasma przewodnictwa HgTe. W wyniku przeprowadzonej analizy wszystkie obserwowane maksima i progi w widmie fundamentalnego odbicia HgTe powyżej 10 eV

¹⁰ Reprinted Fig. 7 with permission from Chelikowsky, J., Chadi, D.J. & Cohen, M.L., Valence – Band Densities of States and Photoemission Spectra of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors, Phys. Rev.B8 2786–2795 (1973). Copyright 2022 by the American Physical Society. Licence Number RNP/22/Mar/051959.

zostały przyporządkowane przejściom z rozszczepionych oddziaływaniem spin-orbita stanów rdzeniowych $Hg5d_{5/2}$ i $5d_{3/2}$ (rozszczenie spin-orbita równe 1,85 eV) do punktów osobliwych X, Γ i L w paśmie przewodnictwa HgTe.

15.5.2. Fundamentalne odbicie światła ZnSe

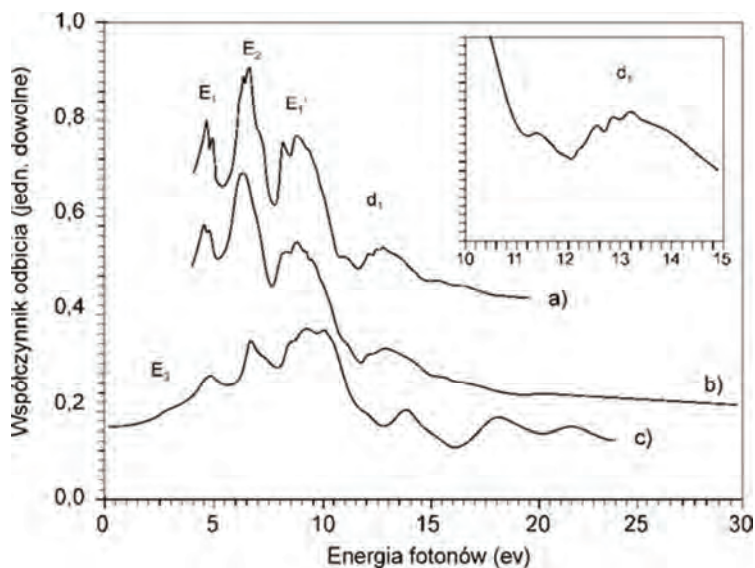
ZnSe podobnie jak ZnTe, CdTe i HgTe krystalizuje w strukturze blendy cynkowej i posiada pierwszą strefę Brillouina pokazaną na rysunku 15.2b. Fundamentalne odbicia światła dla monokryształów ZnSe uzyskane z próżniowej linii pomiarowej VUV PULS w zakresie energii 1–30 eV było interpretowane przy użyciu kompleksowych zaawansowanych teoretycznych obliczeń *ab initio* z zastosowaniem samo-uzgodnionej metody LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) [20–22]. Wyniki obliczeń teoretycznych struktury elektronowej pasm walencyjnego i przewodnictwa ZnSe zostały pokazane na rysunku 15.6. Lewa część rysunku przedstawia gałęzie struktury elektronowej pasma walencyjnego i pasma



Rys. 15.6. Teoretycznie obliczona dla ZnSe struktura elektronowa metodą LMTO oraz gęstość stanów pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa [20]¹¹

¹¹ Reprinted from R. Markowski, M. Piacentini, D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, N. Zema and A. Kisiel, Electronic structure of zinc-blende ZnSe theory and experiment, J. Phys. Condensed Matter, **6** 3207–3219 (1994). © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

przewodnictwa oraz strukturę najwyżej leżących atomowych stanów rdzeniowych $Zn3d^{10}$ i $Se4s^2$, w punktach osobliwych wysokiej symetrii Γ , L, X i K oraz wzdłuż kierunków wysokiej symetrii Λ , Δ i Σ pierwszej strefy Brillouina (patrz rys. 15.2b). Na rysunku 15.6 zostały również zaznaczone najbardziej intensywne międzypasmowe przejścia optyczne E_0 , E_1 , E'_1 i E_2 , dozwolone przez warunki (15.40) i (15.41). Poniżej pasma walencyjnego, które jest opisane głównie przez zhybrydowane funkcje falowe elektronów walencyjnych $Se4p^4$, znajdują się, jak wspomniano powyżej, głębiej położone dwa dość płaskie elektronowe pasma rdzeniowe, tworzone odpowiednio przez elektrony z podpowłok zamkniętych $Zn3d^{10}$ (podpowłoka rdzeniowa M) i $Se4s^2$ (podpowłoka rdzeniowa N). Przejścia optyczne pomiędzy tymi pasmami i pasmem przewodnictwa zostały oznaczone na rysunku 15.7 jako przejścia d_1 i d_2 . Prawa część rysunku 15.6 ilustruje rozkład całkowitej gęstości stanów DOS , w funkcji energii. Warto zauważyć, że maksima w rozkładzie gęstości stanów odpowiadają położeniom punktów osobliwych i kierunkom wysokiej symetrii zaznaczonym na (lewym) rysunku struktury elektronowej. Rysunek 15.7 przedstawia widmo odbicia światła monokrystalicznego ZnSe w zakresie energii od 1–30 eV. Na



Rys. 15.7. Widmo współczynnika odbicia dla ZnSe a) w temperaturze ciekłego azotu; b) w temperaturze pokojowej; c) obliczony metodą LMTO współczynnik odbicia światła. W okienku w powiększeniu struktura przejść d_1 w temperaturze ciekłego azotu [20]¹²

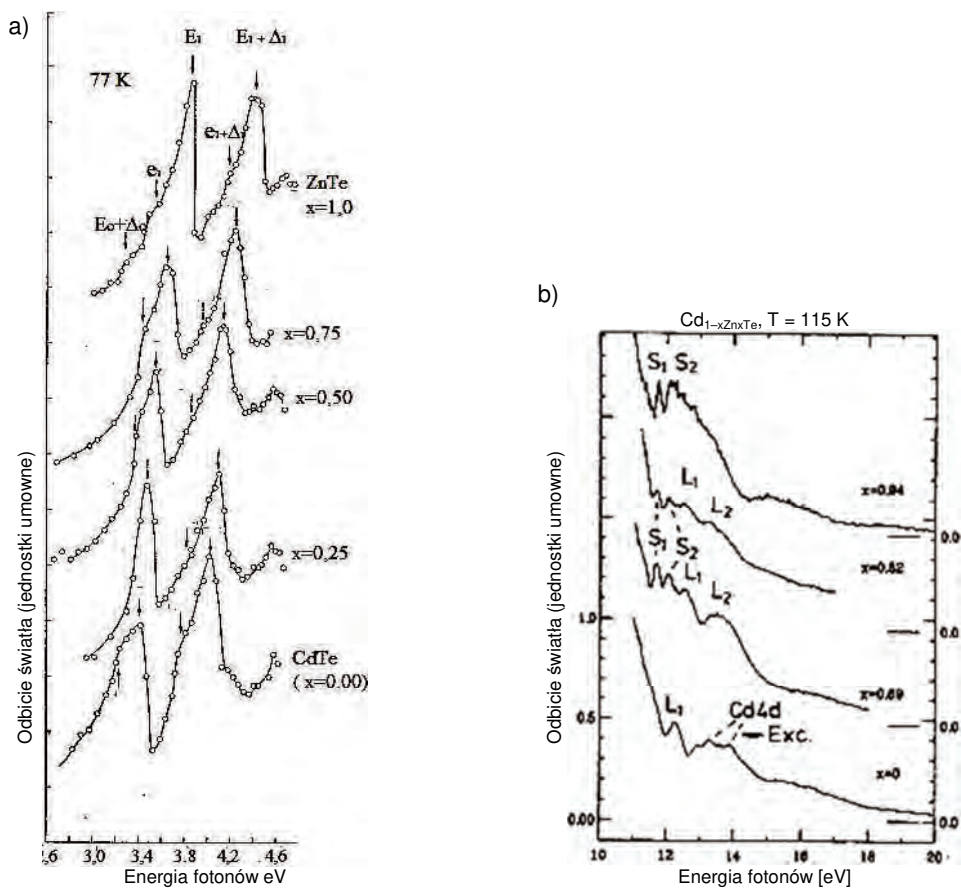
¹² Reprinted from R. Markowski, M. Piacentini, D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, N. Zema and A. Kisiel, Electronic structure of zinc-blende ZnSe theory and experiment, J. Phys. Condensed Matter, **6** 3207–3219 (1994). © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

widmie eksperymentalnym współczynnika odbicia (krzywa a i b), widoczna jest wyraźna struktura złożona z szeregu maksimów dla określonych energii fotonów światła wzbudzającego. Obserwowane wyraźne maksima zostały przyporządkowane najbardziej intensywnym przejściom optycznym identyfikowanym teoretycznie na rysunku 15.6. Powyżej energii fotonów 10 eV pokazana na rysunku 15.7 struktura widma odbicia jest wynikiem przejść elektronowych między najwyżej położonym wąskim, zapełnionym pasmem rdzeniowym podpowłoki $Zn3d^{10}$ do stanów pasma przewodnictwa. To powoduje, że struktura maksimum d_1 odwzorowuje, zgodnie z regułą wyboru Laporte'a $\Delta l = \pm 1$, sumę rozkładów gęstości zhybrydyzowanych stanów p oraz f pasma przewodnictwa. W okienku w górnym prawym rogu rysunku 15.7 pokazano w powiększeniu strukturę subtelną maksimum d_1 . Niestety, przejścia d_2 , przewidywane teoretycznie jako przejścia ze stanu rdzeniowego $Se4s^2$ do pasma przewodnictwa, nie zostały zaobserwowane w widmie współczynnika odbicia.

Porównanie eksperymentalnie wyznaczonego współczynnika odbicia dla ZnSe (krzywe a oraz b) na rysunku 15.7 z obliczonym metodą LMTO współczynnikiem odbicia (krzywa c) jest zadawalające i daje pewność poprawnej identyfikacji maksimów w obserwowanym widmie odbicia. Przytoczone przykłady pokazują, że uzyskiwana przy użyciu promieniowania synchrotronowego wysoka jakość pomiarów współczynnika odbicia światła w szerokim zakresie energii, połączona z zaawansowanymi obliczeniami teoretycznymi, może dostarczać bardzo wartościowe informacje o strukturze elektronowej badanych materiałów.

15.5.3. Fundamentalne odbicie światła roztworów stałych $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Poszukiwania cennych w zastosowaniach technicznych, półprzewodników o zadanej szerokości przerwy wzbronionej, zwróciły uwagę na możliwość tworzenia regulowanej przerwy wzbronionej w półprzewodnikach przez odpowiednie mieszanie związków półprzewodnikowych. Takie związki powstają zwykle ze stopienia i krystalizacji dwu mieszających się ze sobą półprzewodników, np. C z Si lub Si z Ge, a także związków półprzewodnikowych grupy III–V, jak np. GaAs z InAs lub związków grupy II–VI, np. ZnTe z CdTe, CdTe z HgTe itp. Dwuskładnikowe stopy metali A i B lub półprzewodników, takich jak np. Si i Ge, mogą tworzyć podstawieniowy roztwór stały, gdy składniki A i B spełniają warunki reguły Hume'a-Roherty'ego [23], tzn. gdy atomy A i B mają: (1) promienie jonowe różniące się mniej niż 15%, (2) niewiele różniące się elektroujemności, (3) podobne walencyjności oraz (4) mają taką samą strukturę krystaliczną. W przypadku potrójnych związków półprzewodnikowych ich binarne składniki AC i BC, względnie AC i AD, mogą tworzyć stopy potrójne ABC, ABD, ACD i BCD



Rys. 15.8. Widmo fundamentalnego odbicia (a) w zakresie energii 2,6–4,6 eV i w temperaturze 77 K [23]¹³ oraz b) w zakresie energii 10–20 eV w temperaturze 115 K [24]¹⁴

lub stop poczwórny ABCD. Stopy potrójne $A_{1-x}B_xC$ lub $AC_{1-x}D_x$ można również uznać za podstawieniowe roztwory stałe, gdy kationy A i B lub aniony C i D spełniają trzy pierwsze warunki reguły Hume'a-Roherty'ego, a ponadto ich roztwory stałe $A_{1-x}B_xC$, powstałe ze związków półprzewodnikowych AB i AC, mają, podobnie jak związki AB i AC, taką samą strukturę krystaliczną. Konse-

¹³ Reprinted with permission from A. Kisiel, Fundamental Reflectivity Spectra of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Crystals in the 2.5 to 4.5 eV Range at Room and Liquid Nitrogen Temperatures, Acta Phys. Pol., A38, 91–700 (1970). Copyright by Acta Physica Polonica A. All rights reserved.

¹⁴ Reprinted Fig. 4 with permission from Krause M., Gumlich, H.-E. & Becker U., Analysis of d-core excitons and interband transitions in synchrotron-radiation reflectance spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ within the energy range from 11 to 20 eV, Phys. Rev. B37, 6336–6343 (1988). Copyright 2022 by the American Physical Society. Licence Number RNP/22/Mar/051997.

kwencją spełnienia tego warunku jest posiadanie identycznej pierwszej strefy Brillouina z tymi samymi punktami osobliwymi i kierunkami wysokiej symetrii. Dobrym przykładem podstawieniowego roztworu stałego są związki półprzewodnikowe ZnTe i CdTe, które spełniają warunki reguły Hume'a-Roherty'ego, a ponadto ZnTe, CdTe i ich roztwór stały $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ krystalizują w pokazanej na rysunku 15.2a strukturze blendy cynkowej i wobec tego mają identyczną pierwszą strefę Brillouina. Przedstawione na rysunku 15.8 widma fundamentalnego odbicia światła w zakresie energii od 2,5 do 4,5 eV dla ZnTe, CdTe i kilku roztworów stałych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ charakteryzują bardzo wyraźne maksima E_1 i $E_1 + \Delta_1$ należące do przejść międzypasmowych na kierunku wysokiej symetrii Λ oraz do kilku progów przypisywanych przejściom międzypasmowym w innych punktach osobliwych [24]. Wyrazistość i stromość maksimów E_1 i $E_1 + \Delta_1$ oraz progów $E_0 + \Delta_0$, e_1 i $e_1 + \Delta_1$ pokazanych na rysunku 15.8a świadczy o niezdeformowanej strefie Brillouina monokryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ przy różnych zawartościach Zn. Obserwowane widmo jest również dowodem na bardzo wysoką jakość badanych monokryształów. Rysunek 15.8b przedstawia widma fundamentalnego odbicia w zakresie energii 10–20 eV, dla kilku roztworów stałych $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ uzyskanych z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego z synchrotronu BESSY [25]¹⁵. Na wykresach zostały zaznaczone maksima L_1 i L_2 przypisywane przejściom optycznym z atomowych stanów rdzeniowych $\text{Cd}4d^{10}$ i $\text{Te}5s^2$ do określonych punktów osobliwych wysokiej symetrii w pasmie przewodnictwa $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ w zależności od zmiany zawartości Zn. W oparciu o tę analizę zostało zaproponowane inne przyporządkowanie niektórych maksimów identyfikowanych wcześniej w publikacji [17]. Rysunek 15.8b pokazuje nie tylko ewolucję położenia energetycznych przejść L_1 i L_2 dla różnych zawartości Zn w $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, ale również zmiany położenia przejść ekscytonowych S_1 i S_2 analizowanych przez autorów publikacji w oparciu o model rezonansów Fano [26].

15.5.4. Fundamentalne odbicie światła stopów związków grupy II–VI z metalami przejściowymi (związki DMS)

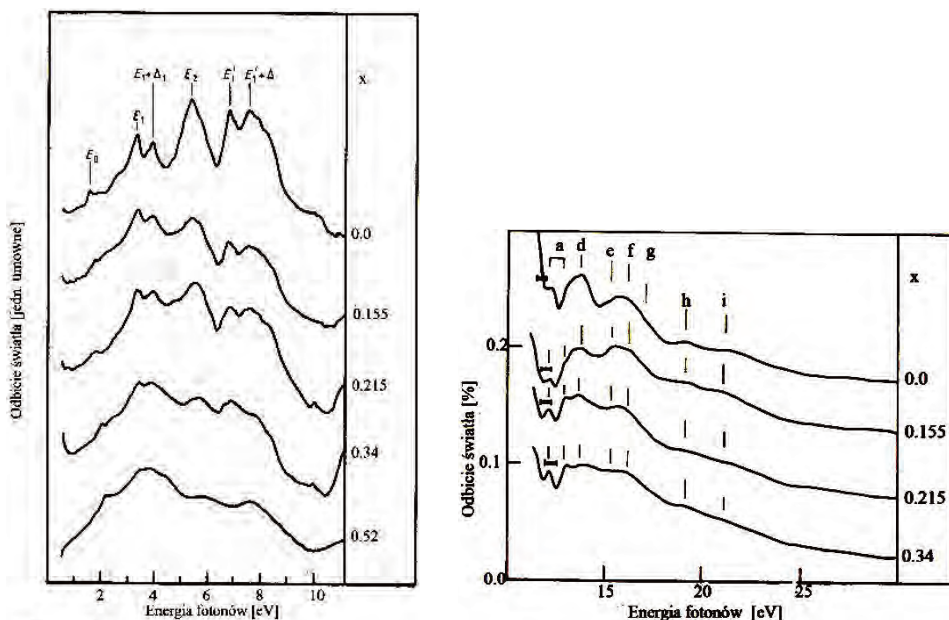
Idea znalezienia materiałów półprzewodnikowych mających równocześnie interesujące własności magnetyczne była w latach 70. ubiegłego stulecia przyczyną intensywnie prowadzonych badań potrójnych związków półprzewodnikowych z metalami przejściowymi. Związki te były nazywane najpierw półprzewodnikami półmagnetycznymi (ang. *Semimagnetic Semiconductors*), potem rozpowszechniła się ich bardziej poprawna nazwa: półprzewodniki z rozcieńczonym magnetyzmem (ang. *Diluted Magnetism Semiconductors*, DMS). W DMS dwuwartościowe

¹⁵ Berlin Storage Ring Society for Synchrotron Radiation BESSY, Berlin.

kationy w związkach półprzewodnikowych grupy III–V lub II–VI były sukcesywnie wymieniane przez dwuwartościowe jony metali przejściowych, posiadających w swojej konfiguracji elektronowej $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$ niecałkowicie zapełnioną podpowłokę $3d$. Zrozumienie wpływu metali przejściowych na strukturę elektronową związków półprzewodnikowych było istotnym motywem rozwinięcia badań ich różnych własności, w tym również badań fundamentalnego odbicia światła. DMS grupy II–VI powstają ze stopienia i krystalizacji półprzewodników grupy II–VI z odpowiednimi związkami metali przejściowych z atomami VI kolumny tablicy Mendelejewa (np. MnTe, FeTe, MnSe itp.). Jak wspomniano wyżej, związki grupy II–VI krystalizują w strukturze regularnej blendy cynkowej lub w heksagonalnej strukturze wurcytu, natomiast związki metali przejściowych krystalizują głównie w strukturze heksagonalnej typu NiAs. W związku z tym DMS krystalizują w strukturze blendy cynkowej lub wurcytu tylko do określonej zawartości metali przejściowych w matrycy półprzewodnikowej. Np. $Cd_{1-x}Mn_xTe$ krystalizuje w strukturze blendy cynkowej do 75% zawartości Mn. Dla wyższych zawartości Mn, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ jest krystalicznym układem wielofazowym [27].

Badania fundamentalnego odbicia światła dla monokryształów DMS z Mn, zostały zapoczątkowane przez Kendelewicza i Kierzek-Pecold [28] dla związku $Hg_{1-x}Mn_xTe$ w zakresie energii 1,7–3,5 eV. Autorzy stwierdzili, że ze wzrostem zawartości Mn następuje przesuwanie się i rozmywanie się charakterystycznych dla HgTe wyraźnych maksimum E_1 i $E_1 + \Delta_1$. Późniejsze prace wykonane jeszcze z użyciem źródeł konwencjonalnych dla CdMnTe [29] oraz dla CdMnTe, ZnMnS i ZnMnSe [30] potwierdziły tendencję przesuwania się i zacierania struktury subtelnej widma fundamentalnego odbicia. Wielkość przesunięcia i szybkość zacierania struktury zależała od analizowanego rodzaju potrójnego związku II–VI z manganem.

Badania przeprowadzone dla CdMnTe [31–33] i ZnMnTe [34] z użyciem promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE w zakresie energii 0,5–30 eV oraz badania przeprowadzone na synchrotronie BESSY w zakresie energii 11–20 eV [25], potwierdziły wcześniejsze wyniki badań, a ponadto rozszerzyły zakres badań na analizę przejść elektronowych z atomowych stanów rdzeniowych $Cd4d^{10}$ i $Te5s^2$ do pasma przewodnictwa. Widmo odbicia światła przedstawione na rysunku 15.9a dla $Cd_{1-x}Mn_xTe$ w zakresie energii 1–11 eV ilustruje wraz ze wzrostem zawartości Mn niewielkie przesunięcia struktury widma odbicia na skali energii oraz stopniowe zanikanie charakterystycznej struktury widma odbicia CdTe, odpowiedzialnej za elektronowe przejścia międzypasmowe. Rysunek 15.9b pokazuje widmo fundamentalnego odbicia światła w zakresie energii 12–30 eV. W tym obszarze energii obserwowane są, identyfikowane wcześniej dla CdTe [17], przejścia elektronowe ze stanów rdzeniowych $Cd4d^{10}$ i $Te5s^2$ do pasma przewodnictwa $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Dla

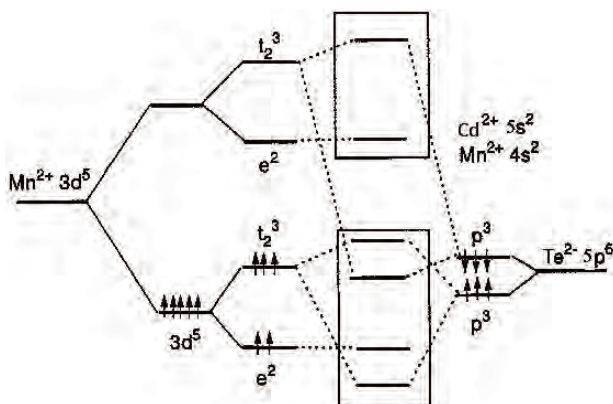


Rys. 15.9. Fundamentalne odbicie światła dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ w zakresie energii a) 1–11 eV; b) 12–30 eV [33]¹⁶

tych przejść wpływ wzrostu zawartości Mn w $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ jest wyraźnie znacznie mniejszy. Zrozumienie tych faktów doświadczalnych ułatwia przedstawiony na rys. 15.10 schemat ideowy oddziaływania jonów Mn^{2+} z elektronami tworzącymi strukturę pasmową CdTe. W polu krystalicznym blendy cynkowej CdTe stan podstawowy $3d^5$ jonu Mn^{2+} rozszczepia się na dwie składowe, składową e^2 niehybrydującą z pasmem walencyjnym CdTe i składową t_2^3 hybrydującą ze stanami $5p^6$ jonu Te^{2-} . Podobnie w paśmie przewodnictwa niezajęty stan t_2^3 Mn hybryduje z niezajętymi stanami $\text{Te}5p^6$. Tak więc stany $3d^5$ jonu Mn^{2+} , zmieniając w wyniku hybrydyzacji rozkład gęstości stanów pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa CdTe, modyfikują funkcję łącznej gęstości stanów $JDOS$ związku CdMnTe, a tym samym wpływają na widmo fundamentalnego odbicia światła.

Wyjaśnia to obserwowane zmiany w fundamentalnym odbiciu światła dla CdMnTe. W kryształach CdMnTe ze wzrostem liczby jonów Mn, zastępujących jony Cd, wzrasta nieporządek topologiczny. Prowadzi to w stopie CdTe z MnTe do zaniku maksimum w widmie fundamentalnego odbicia na skutek stopniowej

¹⁶ Reprinted from A. Kisiel, M. Piacentini, F. Antonangeli, J. Oleszkiewicz, A. Rodzik, N. Zema & A. Mycielski, J. Phys C: Solid State Phys., **20**, 5601–5612 (1987) © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.



Rys. 15.10. Schemat ideowy oddziaływania jonów Mn^{2+} z pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa CdTe

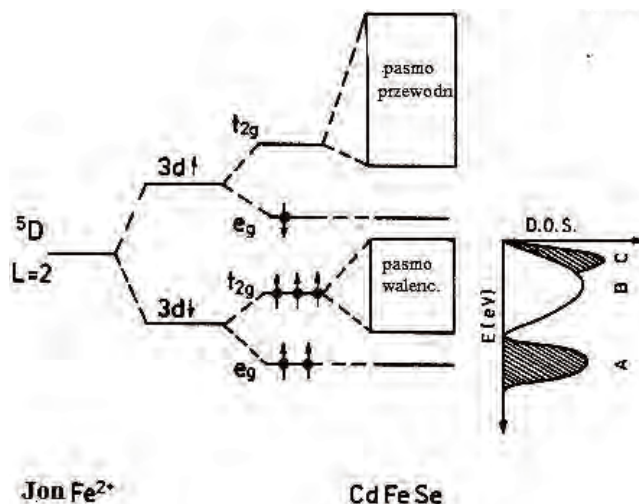
degradacji strefy Brillouina i do deformacji stanów pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Bogata struktura subtelna widma odbicia powyżej energii 10 eV widoczna na rysunku 15.9b dla czystego CdTe i kilku stopów CdMnTe , jest związana z przejściami optycznymi obserwowanymi w tym obszarze energii, z nieoddziałujących ze stanami $3d^5$ jonu Mn^{2+} , stanów rdzeniowych $\text{Te}5s^2$ i $\text{Cd}4d^{10}$, do odpowiednich rzutowanych gęstości stanów w paśmie przewodnictwa CdMnTe [32, 33]. Obserwowane w tym obszarze energii zmiany kształtu widma fundamentalnego odbicia są wynikiem hybrydyzacji pasma przewodnictwa CdTe z niezajętymi stanami t_2^3 jonu Mn^{2+} , powodującymi w CdMnTe zmiany rozkładu rzutowanych gęstości stanów pasma przewodnictwa. Ten stan rzeczy potwierdziły obliczenia teoretyczne i synchrotronowe¹⁷ badania eksperymentalne gęstości stanów pasma przewodnictwa CdMnTe z użyciem analizy subtelnej struktury rentgenowskiej krawędzi absorpcji (XANES) [35]. Rozkład gęstości stanów, DOS, pasma walencyjnego CdMnTe jest bardziej złożony. Na DOS pasma walencyjnego CdTe nakładają się wkłady od gęstości stanów pochodzących od zajętym niehybrydującego stanu e^2 i stanu t_2^3 jonu Mn^{2+} , który hybryduje z zajętymi stanami $5p^6$ jonu Te^{2-} . Omawiany rozkład DOS pasma walencyjnego dla różnych zawartości Mn w CdMnTe ma wpływ na widmo fundamentalnego odbicia światła, ale niestety nie może być na podstawie niego określany. To zadanie można było wykonać w badaniach synchrotronowej¹⁸ rezonansowej fotoemisji elektronowej CdMnTe [36].

¹⁷ Pomiary na linii rentgenowskiej PWA (Programma Wiggler ADONE) z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE, w Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati.

¹⁸ Flipper II na linii promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego DORIS w Hamburgu.

Interesujące wyniki badań fundamentalnego odbicia światła zostały uzyskane dla związków II–VI z jonem Fe^{2+} , posiadającym na niezapełnionej podpowłoce $3d$ sześć elektronów. W DMS z żelazem obecność szóstego elektronu na podpowłoce $3d$ jonu Fe^{2+} , w porównaniu z pięcioelektronową konfiguracją dla jonu Mn^{2+} , wymaga dodatkowych rozważań. Bezpośrednie porównanie własności fundamentalnego odbicia światła dla DMS z Fe z własnościami DMS z Mn można dokonać, porównując widmo odbicia światła CdMnTe z odpowiednim widmem CdFeTe . CdFeTe do około 6% zawartości Fe, krystalizuje, podobnie jak CdMnTe , w strukturze blendy cynkowej. CdFeTe powyżej 6% zawartości Fe jest wielofazowym polikryształem. Synchrotronowe badania odbicia światła CdFeTe w zakresie energii 1–30 eV [37, 38] pokazały, że podobnie jak w przypadku jonów Mn^{2+} , wzrost zawartości jonów Fe^{2+} w stopach CdTe, powoduje zacieranie się struktury widma fundamentalnego odbicia światła matrycy, szczególnie w przedziale energii od 1 do 10 eV. Powyżej energii 10 eV występujące tam przejścia optyczne ze stanów rdzeniowych $\text{Cd}4d^{10}$ i $\text{Te}5s^2$ do pasma przewodnictwa związków CdFeTe są tylko nieznacznie modyfikowane.

Również interesujące są badania fundamentalnego odbicia światła CdFeSe , który do około 15% zawartości Fe krystalizuje w strukturze heksagonalnej wurcytu. Dla wyższych zawartości Fe jest układem wielofazowym. Badania fundamentalnego odbicia światła CdFeSe były prowadzone przy użyciu źródeł konwencjonalnych w zakresie energii 1–6 eV [39] oraz w zakresie energii 0.5–6 eV w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu [40]. Badania były kontynuowane na linii optycznej VUV PULS ADONE w zakresie energii 4–10 eV [40] i 10–25 eV [42]. Przeprowadzone badania odbicia światła dla CdFeSe wykazały daleko idące podobieństwo do zachowania widma odbicia światła dla CdFeTe . Zrozumienie wpływu jonu Fe^{2+} na pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa CdSe ułatwia rysunek 15.11, który przedstawia schemat ideowy spodziewanego oddziaływania powłoki $3d^6$ jonu Fe^{2+} , na strukturę pasmową CdSe. Stan podstawowy 5D jonu Fe^{2+} , posiadający 6 elektronów na podpowłoce $3d$, w konfiguracji wysoko spinowej ($S = 2$), rozszczepia się w heksagonalnym polu krystalicznym CdSe na dwie składowe e_g , niehybrydujące ze strukturą pasmową kryształu CdSe oraz hybrydującą składową t_{2g} . Jedna ze składowych e_g , jak pokazano na rysunku 15.11 (maksimum A), może znajdować się wewnątrz lub poniżej pasma walencyjnego. Druga składowa e_g (szósty elektron) powinna znaleźć się wewnątrz przerwy wzbronionej jako głęboki donator, ponieważ CdFeSe zachowuje własności półprzewodnikowe. Stan t_{2g} jonu Fe^{2+} hybryduje z DOS. pasma walencyjnego CdSe dając w rezultacie pokazany na rysunku 15.11 DOS wyrażony sumą DOS B + C. W paśmie przewodnictwa należy się spodziewać hybrydyzacji niezajętych stanów pasma przewodnictwa $4p^6$ jonu Se^{2-} z niezajętym przez elektrony stanem t_{2g} jonu Fe^{2+} . W związku z takim oddziaływaniem jonów Fe^{2+} z matrycą CdSe, w fundamentalnym odbiciu światła obserwuje się zamazywa-



Rys. 15.11. Schemat ideowy oddziaływania jonów Fe^{2+} z pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa CdSe . Pokazany na rysunku D.O.S. pasma walencyjnego składa się z niehybrydującego wkładu A oraz z hybrydyzowanego wkładu B + C [41]¹⁹

nie się struktury widma CdFeSe , związanej z elektronowymi przejściami międzypasmowymi oraz, podobnie jak w przypadku CdMnTe , słabsze zacieranie w widmie odbicia struktury odpowiedzialnej za przejścia ze stanów rdzeniowych $\text{Cd}4d^{10}$ i $\text{Se}4s^2$ do pasma przewodnictwa CdFeSe . Podobnie jak dla CdMnTe , potwierdzenie oddziaływań jonu Fe^{2+} ze strukturą pasmową CdSe w obrębie pasma walencyjnego niestety nie może dostarczać analiza widma fundamentalnego odbicia światła. Potwierdzenie przeprowadzonej analizy gęstości stanów w paśmie walencyjnym dostarczyły synchrotronowe²⁰ badania rezonansowej fotoemisji elektronowej [44, 45].

W zasięgu zainteresowania znalazły się również szczegółowe badania synchrotronowe widma fundamentalnego odbicia światła dla stopów ZnMeSe ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ i Ni) w zakresie energii 4–26 eV. Badania przeprowadzone w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu dla stopów ZnMnSe , ZnFeSe i ZnCoSe oraz w temperaturze pokojowej dla stopów ZnTiSe , ZnVSe , ZnCrSe oraz ZnNiSe , potwierdziły charakterystyczne zachowania właściwe innym DMS [46–51]. Teoretyczne obliczenia *ab initio* z zastosowaniem samouzgodnionej

¹⁹ Reprinted from Solid State Communications, vol. 70, Kisiel A., Piacentini M., Antonangeli F., Zema N. & Mycielski A., $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ Room Temperature Fundamental Reflectivity Spectra in 4–10 eV Energy Range, 693–698 (1989). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5278460701850.

²⁰ Linia pomiarowa „Iowa-Montana”, Źródło promieniowania synchrotronowego ALADDIN w Centrum Promieniowania Synchrotronowego Uniwersytetu Wisconsin, Madison.

metody LMTO dla $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Se}$ [50] i $\text{Zn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Se}$ [51] pokazały wpływ tych metali przejściowych na rozkłady DOS pasm walencyjnego i przewodnictwa czystego ZnSe. Porównanie widm fundamentalnego odbicia światła wszystkich przebadanych stopów ZnMeSe pozwoliło stwierdzić, że wpływ metali przejściowych wprowadzanych do matrycy ZnSe maleje w sekwencji Mn, Fe, Co i Mn, Cr, V i Ti [47].

15.6. Fundamentalne odbicie światła półprzewodników amorficznych

Analizę uporządkowania atomów istniejących w wielu strukturach krystalicznych i amorficznych zwykle rozpoczyna się od określenia podstawowych cech takich układów [52–54]. W rozważaniach dotyczących własności materiałów niekrystalicznych kluczowe jest analizowanie stopnia uporządkowania bliskiego zasięgu, który jest uwarunkowany chemiczną naturą atomów ze sobą sąsiadujących. Jedną z cech uporządkowania ogromnej liczby kryształów i ciał amorficznych jest tetraedryczne uporządkowanie najbliższych sąsiadów. Kryształy definiuje określona periodyczność dalekiego zasięgu. W materiałach niekrystalicznych i amorficznych tej periodyczności brak, zatem nie mają one porządku dalekiego zasięgu. Rozkład funkcji radialnych RDF (ang. *Radial Distribution Functions*) będących fourierowską transformatą dyfrakcyjnych funkcji natężenia, wskazują, że średnie lokalne otoczenie atomów w fazie krystalicznej i amorficznej są bardzo podobne. Można zatem poszukiwać podobieństw w innych właściwościach. Teoretyczne podejście do opisu własności fizycznych materiałów amorficznych napotyka jednak na szereg ograniczeń. Opisywanie ich struktury elektronowej przez funkcje Blocha z wektorem falowym \mathbf{k} jako dobrą liczbą kwantową, nie jest już prawdziwe. Można natomiast definiować gęstość stanów elektronowych $N(E)$ jako:

$$N(E) = \sum_i \delta(E - E_i) \quad (15.43)$$

oraz $\varepsilon_2(E)$ urojoną część zespolonej stałej dielektrycznej ε ośrodka:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E^2} \sum_{(i,f)} M_{if} \delta(E_f - E_i - E) \quad (15.44)$$

gdzie w przybliżeniu jednoelektronowym E_i reprezentuje energię elektronu, a M_{if} są elementami macierzowymi opisującymi prawdopodobieństwo przejścia ze stanu o energii E_i do stanu o energii E_f . Informacje eksperymentalne o $N(E)$ można uzyskać z fotoemisji elektronowej oraz rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Urojoną część stałej dielektrycznej $\varepsilon_2(E)$ otrzymuje się zwykle z analizy współczynnika odbicia światła. Zależność (15.44) można otrzymać,

jeżeli wzór (15.29) na $\varepsilon_2(E)$ dla kryształów zapisać w następującej równoważnej postaci:

$$\varepsilon_2(E) = C \cdot J(E) \sum_k \sum_{(c,v)} |\langle \Psi_{ck} | e^{i\eta k} e \cdot p | \Psi_{vk} \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - E) / J(E) \quad (15.45)$$

gdzie:

$$J(E) = \sum_k \sum_{(c,v)} \delta(E_c - E_v - E) \quad (15.46)$$

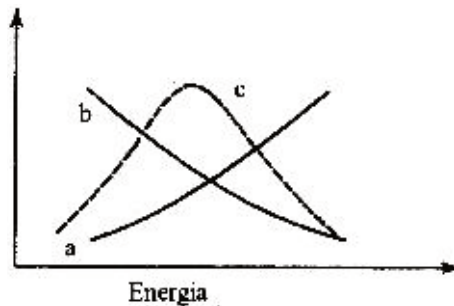
Wzór (15.45) wyraża uśredniony element macierzowy oddziaływania M_{if} mnożony przez funkcję łącznej gęstości stanów ($JDOS$), C jest stałą, a sumowanie odbywa się po całej strefie Brillouina. $J(E)$ jest $JDOS$ proporcjonalną do gęstości stanów dla par elektron-dziura powstałych przy wzbudzeniu. Dla materiałów amorficznych można zdefiniować elementy macierzowe oddziaływania $M(E)$ jako średnią ważoną wyrażenia:

$$M(E) = |\langle \Psi_{ck} | \nabla | \Psi_{vk} \rangle|^2 \quad (15.47)$$

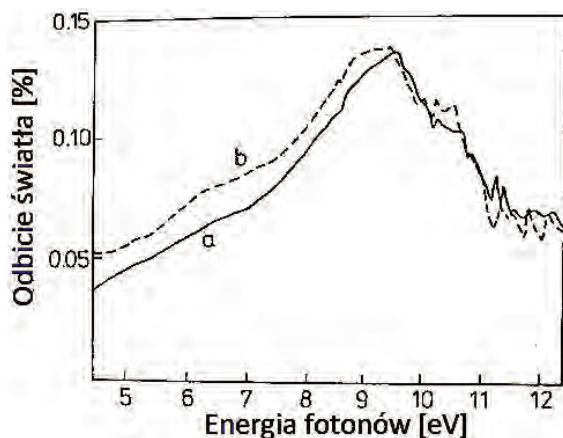
Równanie (15.44) zawiera średnią dipolowego elementu macierzowego $M(E)$ mnożoną przez funkcję łącznej gęstości stanów $J(E)$, co można wyrazić w postaci:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E^2} M(E) \cdot J(E) \quad (15.48)$$

Równanie (15.48) ma już zrozumiałe znaczenie fizyczne, $\varepsilon_2(E)$ jest bowiem proporcjonalne do liczby stanów biorących udział w przejściach o energii E i średniego prawdopodobieństwa wystąpienia tych przejść. Równanie to może być zatem użyte wprost do analizy materiałów amorficznych opisanych wielkościami $J(E)$ i $M(E)$. Dla fazy amorficznej można oczekiwać, że $J(E)$ będzie mono-



Rys. 15.12. Wykresy wartości funkcji łącznej gęstości stanów $J_{vc}(E)$ (krzywa a) i uśrednionego dipolowego elementu macierzowego $\frac{M(E)}{E^2}$ (krzywa b) dla fazy amorficznej. Iloczyn tych składników daje w rezultacie widmo urojonej części stałej dielektrycznej $\varepsilon_2(E)$ o jednym maksimum (krzywa c)



Rys. 15.13. Fundamentalne odbicie światła dla warstw Ci-C:H otrzymanych w temperaturze 400 K (widmo a) i 640 K (widmo b) [55]²¹

tonicznie rosnącą gładką funkcją bez struktury subtelnej właściwej materiałom krystalicznym (krzywa a na rysunku 15.12), zaś $\frac{M(E)}{E^2}$ będzie funkcją gładką monotonicznie malejącą (krzywa b na rysunku 15.12). Stąd dla materiałów amorficznych funkcja $\epsilon_2(E)$ będzie miała jedno maksimum pokazane na rysunku 15.12 (krzywa c). Potwierdzeniem doświadczalnym powyżej przeprowadzonych rozważań teoretycznych są pokazane na rysunku 15.13 widma odbicia światła dla amorficznych hydrogenizowanych cienkich warstw Si-C:H, uzyskane na optycznej linii pomiarowej VUV PULS ADONE w zakresie energii 4–12 eV [55].

15.7. Absorpcja światła w ośrodku krystalicznym

Współczynnik absorpcji $\mu(\omega)$ i urojona część stałej dielektrycznej $\epsilon_2(\omega)$ opisane wzorami (15.34), (15.35) i (15.36) mają postać na tyle ogólną, że mogą być stosowane do opisu krawędzi absorpcji podstawowej półprzewodników, odpowiedzialnej za przejścia elektronowe ze szczytu pasma walencyjnego do dna pasma przewodnictwa w strukturze pasmowej materiału (przerwa wzbroniona E_g), ale również w analizie przejść elektronowych z głębokich stanów rdzeniowych do stanów elektronowych pasma przewodnictwa. Rozszerzenie stosowności wymienionych wzorów można uzyskać, zastępując ψ_ν przez funkcję falową do-

²¹ Reprinted from Thin Solid Films, Tyczkowski J., Odrobina E., Kazimierski P., Bessler H., Kisiel A., & Zema N., Electronic Properties of Plasma Deposited Films from Tetramethylosilane, 209, 250-258 (1992). Copyright 2022 with permission from Elsevier. Licence Number 5278470755213.

wolnego stanu początkowego ψ_i (również np. stanu rdzeniowego), ψ_c przez funkcją falową stanu końcowego ψ_f a elementy macierzowe przejścia $|M_{vc}|$ definiowane wzorem (15.26) przez elementy macierzowe $|M_{fi}| = \langle \psi_f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \psi_i \rangle$. Analizując formułę (15.36) na funkcję łącznej gęstości stanów J_{vc} , dochodzimy do konkluzji, że w przypadku, gdy energia stanu początkowego jest funkcją słabo zależną od wektora falowego \mathbf{k} lub jest stała, tzn. niezależna od \mathbf{k} pochodna (gradient) funkcji $E_i(\mathbf{k})$, jest równa 0. W takim przypadku funkcja J_{vc} zależy tylko od *DOS* stanów końcowych $E_f(\mathbf{k})$, czyli od *DOS* pasma przewodnictwa. Współczynnik absorpcji $\mu(E)$ wówczas opisuje złota reguła:

$$\mu(E) = |M_{fi}|^2 \rho(E) \quad (15.49)$$

gdzie $|M_{fi}|^2$ jest powyżej zdefiniowanym elementem macierzowym oddziaływania, a $\rho(E)$ gęstością stanów pasma przewodnictwa. Równanie (15.49) ma szerokie zastosowanie zwłaszcza w absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej, w której są analizowane przejścia z leżących głębiej atomowych stanów rdzeniowych do położonych wyżej stanów rdzeniowych (przejścia K_α , K_β , L_α , L_β itp.) względnie do odpowiednich stanów pasma przewodnictwa (przejścia K , L , M itp.).

W obszarze wzbudzenia rezonansowego współczynnik absorpcji gwałtownie wzrasta, tworząc ostrą krawędź absorpcji rentgenowskiej, która jest wynikiem wzbudzenia elektronów z powłok rdzeniowych K , L , M itp. do dna pasma przewodnictwa oraz jego wyższych pasm. W związku z tym na krawędź absorpcji i obszar przykrawędziowy nakłada się bogata struktura subtelna pasma przewodnictwa. Wzbudzenie elektronów do stanów niezajętych pasma przewodnictwa jest opisane, zgodnie z równaniem (15.49), przez rozkład gęstości stanów energetycznych pasma przewodnictwa $\rho(E)$. Rozkład ten, obliczony teoretycznie, można potwierdzić doświadczalnie przez pomiar współczynnika absorpcji krawędzi rentgenowskiej i obszaru przykrawędziowego. Stany rdzeniowe mają określoną szerokość energetyczną, a rozkład energetyczny stanów opisuje funkcja rozkładu Lorentza. Każdy elektronowy stan rdzeniowy ma określoną pół-szerokość energetyczną Γ , czyli szerokość w połowie wysokości rozkładu Lorentza. Energetyczna szerokość lorentzowska jest związana z czasem życia wzbudzonego stanu elektronowego Δt zasadą nieoznaczoności Heisenberga $\Delta E \cdot \Delta t < \hbar$. Z tej relacji wynika, że im krótszy jest czas życia stanu elektronowego w stanie wzbudzenia, tym większa jest jego pół-szerokość energetyczna. Powyższe cechy stanów rdzeniowych wpływają na stromość rentgenowskiej krawędzi absorpcji.

Jeżeli założyć, że elektron zostaje wzbudzony ze stanu rdzeniowego do pasma przewodnictwa o stałej i niezależnej od energii gęstości stanów, to zachowuje się on w paśmie przewodnictwa jak elektron swobodny. W takim przypadku scałkowanie współczynników absorpcji pochodzących od elemen-

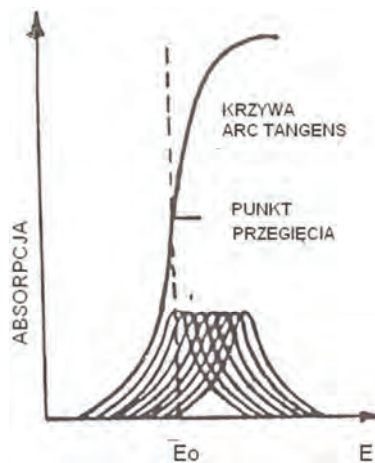
tarnych oscylatorów o kształcie rozkładu Lorentza ilustruje rysunek 15.14 oraz opisuje formuła:

$$\mu(E) = \int_0^{\infty} \left[\frac{B(E')}{1 - 4 \left[\frac{E - E'}{\Gamma} \right]^2} dE' \right] \quad (15.50)$$

$B(E')$ jest słabo zmienną funkcją energii i wobec tego można przyjąć, że $B(E') = \text{const}$. Wtedy po scałkowaniu wzór (15.50) przyjmie postać:

$$\mu(E) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{2E}{\Gamma} \right) \quad (15.51)$$

Z przeprowadzonej analizy wynika, że teoretycznie przewidywana krawędź rentgenowska dla elektronów swobodnych w paśmie przewodnictwa jest opisana przez gładką funkcję arc tg. Przytoczone rozważania teoretyczne Richtmyera i współpracowników [56] zostały również potwierdzone doświadczalnie przez tych autorów na krawędziach rentgenowskich L_1 , L_2 i L_3 metalicznego złota. Dla złota rozkład gęstości stanów elektronowych w paśmie przewodnictwa praktycznie nie zależy od energii i wobec tego elektrony wzbudzone z poziomów rdzeniowych do pasma przewodnictwa z niewielkim błędem odtwarzają zachowanie elektronów swobodnych. Łatwo zauważyć, że punkt przegięcia krzywej arcus tangens (arctg) na rysunku 15.14 jest związany z położeniem poziomu Fermiego ośrodka pochłaniającego i wobec tego określa położenie krawędzi absorpcji względem poziomu próżni. Punkt przegięcia łatwo wyznaczyć, ponieważ



Rys. 15.14. Całkowita absorpcja dla kontinuum elektronów swobodnych w paśmie przewodnictwa wokół poziomu Fermiego (E_0)

w tym punkcie pierwsza pochodna krzywej absorpcji ma największą wartość (maksimum). Struktura subtelna widma nazywana strukturą XANES (ang. *X-ray Absorption Near Edge Structure*), która pojawia się zwykle wokół rzeczywistej krawędzi absorpcji rentgenowskiej, jest rezultatem nałożenia się rozkładu gęstości stanów charakterystycznych dla pasma przewodnictwa analizowanego materiału na rozkład gęstości stanów elektronów swobodnych w paśmie przewodnictwa. Często w praktyce ze względu na występowanie również struktury przykrawędziowej na stromości krawędzi absorpcji, wygodnie jest porównywać widma absorpcji, odnosząc je nie do punktu przegięcia zmodyfikowanego nałożoną strukturą subtelną, ale do pierwszego maksimum powyżej stromości krzywej absorpcji. To maksimum jest nazywane ze względów historycznych *białą linią*.

Eksperymentalna krawędź absorpcji rentgenowskiej i przykrawędziowa struktura subtelna są rozmywane nie tylko przez lorentzowską [57] szerokość rdzeniowego stanu podstawowego Γ_L , ale również przez poszerzenie ΔE_ϵ spowodowane skracaniem czasu życia stanów elektronowych wzbudzonych powyżej energii poziomu Fermiego. Zwykle przyjmuje się, że to poszerzenie wynosi ok. 0,1 eV na każdy eV powyżej energii poziomu Fermiego. Istotne jest również poszerzenie eksperymentalne Γ_G narzucone przez zdolności rozdzielcze monochromatora oraz układu detekcyjnego. Jak wiadomo, poszerzenie to jest opisane rozkładem Gaussa. Ostatecznie poszerzenie całkowite eksperymentalnej krawędzi absorpcji $\Gamma_{całk}$ po dopasowaniu szerokości rozkładów lorentzowskiego i gaussowskiego wyraża się przybliżonym wzorem:

$$\Gamma_{całk} = \Gamma_L + 1/2\Gamma_G + \Delta E_\epsilon \quad (15.52)$$

gdzie współczynnik $1/2$ wynika z dopasowania szerokości energetycznej rozkładów Lorentza i Gaussa.

Badanie struktury subtelnej krawędzi absorpcji rentgenowskiej (XANES) uwidacznia *DOS* struktury elektronowej pasma przewodnictwa i służy do charakteryzacji własności elektronowych fazy skondensowanej.

15.8. Podsumowanie

Współczynniki absorpcji i odbicia światła niosą ważne informacje o strukturze elektronowej ośrodka. W przypadku krystalicznego ciała stałego mogą opisywać własności elektronowej struktury pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. W przybliżeniu dipolowym elektronowe przejścia optyczne ze stanów atomowych do pasma przewodnictwa oraz ze stanów pasma walencyjnego do stanów pasma przewodnictwa są ograniczone przez reguły wyboru $\Delta L = \pm 1$ i $\Delta J = 0, \pm 1$ oraz warunki (15.40) i (15.41).

W oparciu o przedstawione rozważania teoretyczne przeanalizowane zostały związki pomiędzy współczynnikami fundamentalnego odbicia światła a pasmową strukturą elektronową kilku związków półprzewodnikowych atomów II i VI kolumny tablicy Mendeleiewa (CdTe, ZnTe i ZnSe), roztworu stałego $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ i stopów CdTe, ZnTe, CdSe i ZnSe z metalami przejściowymi. Przeanalizowano również fundamentalne odbicie światła dla półprzewodników amorficznych. Szczególny nacisk został położony na synchrotronowe badania fundamentalnego odbicia światła w zakresie energii od 10 do ok. 30 eV. Wykorzystując wysoką precyzję pomiarów uzyskiwaną w wiązce promieniowania synchrotronowego w zakresie energii 10–30 eV, dla wyżej wymienionych związków półprzewodnikowych przeprowadzono szczegółową lokalizację i identyfikację przejść elektronowych ze stanów rdzeniowych powłok atomowych M ($3d^{10}\text{Zn}$), N ($4d^{10}\text{Cd}$) i O ($5s^2\text{Te}$) do określonych warunkiem (15.40) punktów osobliwych wysokiej symetrii w paśmie przewodnictwa. W przypadku stopów CdTe, CdSe i ZnSe z metalami przejściowymi, nazywanych półprzewodnikami z rozcieńczonym magnetyzmem (ang. *Diluted Magnetic Semiconductors*, DMS), struktura widma fundamentalnego odbicia światła rozmywa się i stopniowo zanika wraz ze wzrostem zawartości metalu przejściowego w matrycy półprzewodnikowej. Powodem takiego zachowania jest niespełnianie w tych stopach reguły Hume'a-Rothery'ego oraz hybrydyzacja stanów niezapełnionej powłoki $3d^n$ metali przejściowych ze stanami pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa CdTe, CdSe lub ZnSe. Przytoczone liczne przykłady uwidaczniają zalety stosowania fundamentalnego odbicia światła do analizy struktury pasmowej półprzewodników. Badania te odegrały bardzo ważną rolę w rozwoju teoretycznych metod opisujących strukturę pasmową półprzewodników. Wysoka dokładność wyznaczania położenia energetycznych obserwowanych maksimów i progów w widmie fundamentalnego odbicia światła, wiązanych z przejściami elektronowymi pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa lub przejściami ze stanów atomowych najwyższych zapełnionych powłok do pasma przewodnictwa w wielu punktach wysokiej symetrii strefy Brillouina, stawiały poważne wymagania teoretycznym metodom obliczeń struktury pasmowej półprzewodników w całej strefie Brillouina. Doskonalone od lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia metody obliczeń teoretycznych struktury pasmowej półprzewodników, były surowo weryfikowane wynikami doświadczalnymi fundamentalnego odbicia światła. Rozwijane od lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia bardzo zaawansowane teoretycznie metody *ab initio*, służące do interpretacji widm fundamentalnego odbicia światła i fotoemisji elektronowej, po dalszych udoskonaleniach znalazły powszechne zastosowanie w programie obliczeniowym ATHENA. Z końcem ubiegłego wieku nastąpił dość gwałtowny zmierzch badań fundamentalnego odbicia światła półprzewodników. Opis struktury pasmowej półprzewodników dawany przez fundamentalne odbicie światła okazał

się już niewystarczający. Metoda eksperymentalna, która przez wiele lat była siłą napędową rozwoju zaawansowanych metod obliczeń teoretycznych, utraciła swoją wiodącą rolę. Synchrotronowe badania fundamentalnego odbicia światła półprzewodników zostały praktycznie wyparte przez synchrotronowe badania fotoemisji elektronowej [22, 58], umożliwiające precyzyjny opis gęstości stanów pasma walencyjnego oraz mniej wymagającą eksperymentalnie, synchrotronową analizę absorpcyjnej subtelnej struktury krawędzi rentgenowskiej (XANES) [2, 58], która dostarcza informacje o rzutowanych gęstościach stanów pasma przewodnictwa badanych materiałów półprzewodnikowych.

Dalsze lektury

- C. Kittel, *Wstęp do Fizyki Ciała Stałego*, wyd. 5, PWN, Warszawa 2015.
- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Fizyka ciała stałego*, PWN, Warszawa 1986.
- J.M. Ziman *Wstęp do teorii ciała stałego*, PWN, Warszawa 1977.
- Półprzewodniki*, praca zbiorowa pod red. N.B. Hannaya, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1959.
- J. Tauc, *Optical properties of semiconductors in the visible and ultra-violet ranges*, in Progress in Semiconductors, eds A.F. Gibson & R.E. Burges, **9** (1965) 87–133.
- J.C. Phillips, *The Fundamental Optical Spectra of Solids* Solid State Physics **18** (1966) 55, Academic Press, New York 1966.
- J.C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York 1973.
- F. Bassani, G. Pastori-Paravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (R.A. Ballinger, ed., Pergamon Press, Oxford 1975).
- Diluted Magnetic Semiconductors*, Semiconductors and Semimetals **25** (1988), Ed. J.K. Furdyna and J. Kossut, Academic Press Inc., New York 1988.
- M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin–New York 1989.
- G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, New York 1988.
- D. Joannopoulos, M.L. Cohen, *Theory of Short-Range Order and Disorder in Tetrahedrally Bounded Semiconductors*, Solid State Physics – Advances in Research and Application, (Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press New York 1976) **31** (1976) 71.
- Amorphous Semiconductors* Ed. M.H. Brodsky, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1979.

Bibliografia

- [1] T. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis, *Semiconductor Opto-Electronics* (Butterworth & Co. (Publishers) Ltd, New York 1973).
- [2] A. Kisiel, *Spektroskopia fazy skondensowanej w publikacji Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych. Wybrane zagadnienia* (Red. B.J. Ko-

- walski, W. Paszkowicz, E. Gerlich, Polskie Towarzystwo Promieniowania synchrotronowego, Warszawa–Kraków, 2011).
- [3] F.C. Jahoda, *Fundamental Absorption of Barium Oxide from its Reflectivity Spectrum*, Phys. Rev., **107** (1957) 1261.
- [4] F. Bassani, G. Pastori-Paravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (R.A. Ballinger, ed., Pergamon Press, Oxford 1975).
- [5] H.R. Philipp and E.A. Taft, *Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 eV*, Phys. Rev., **113** (1959) 1002.
- [6] H.R. Philipp and E.A. Taft, *Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV*, Phys. Rev. **120** (1960) 37.
- [7] M. Cardona and G. Harbeke, *Absorption spectrum of Germanium and Zinc-Blende-Type Materials at Energies Higher than the Fundamental Absorption Edge*, J. Appl. Phys. **34** (1963) 813.
- [8] H. Ehrenreich, H.R. Philipp and J.C. Phillips, *Interband Transitions in Groups 4, 3–5 and 2–6 Semiconductors*, Phys. Rev. Lett., **8** (1962) 59.
- [9] H.R. Philipp and H. Ehrenreich, *Observation of d Bands in 3–5 Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 92.
- [10] M. Cardona, *Fundamental Reflectivity Spectrum of Semiconductors with Zinc-Blende Structure*, J. Appl. Phys. Supplement **32** (1961) 2151.
- [11] M. Cardona and D.L. Greenaway, *Fundamental Reflectivity and Band Structure of ZnTe, CdTe and HgTe*, Phys. Rev. **131** (1963) 98.
- [12] M. Cardona and R. Haensel, *Optical Properties of Some Compound Semiconductors in the 36–150 eV*, Phys. Rev. **B1** (1970) 2605.
- [13] D.E. Aspnes, C.G. Olsen, D.W. Lynch, *Electroreflectance of GaAs and GaP to 27 eV Using Synchrotron Radiation*, Phys. Rev. **12** (1975) 2527.
- [14] J.L. Freeouf, *Far-ultraviolet Reflectance of II–VI Compounds and Correlation with the Penn-Phillips Gap*, Phys. Rev. **B7** (1973) 3810.
- [15] A. Kisiel *Widma odbicia światła w zastosowaniu do badań struktury pasmowej niektórych półprzewodników grupy A^{II}B^{VI}* Postępy Fizyki **XXIV** (1973) 35.
- [16] A. Kisiel, *Spektroskopia optyczna w próżniowym nadfiolecie* Postępy Fizyki **28** (1977) 515.
- [17] A. Kisiel, M. Zimnal-Starnawska, F. Antonangeli, M. Piacentini and N. Zema, *d-Core Transitions in ZnTe, CdTe and HgTe*, Il Nuovo Cimento, **8D** (1986) 436.
- [18] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, wyd. 5, PWN, Warszawa 2015.
- [19] J. Chelikowsky, D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Calculated Valence-Band Densities of States and Photoemission Spectra of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors*, Phys. Rev. **B8** (1973) 2786.
- [20] R. Markowski, M. Piacentini, D. Dębowska et al., *Electronic structure of zincblende ZnSe: theory and experiment*, J. Phys., Condens. Matter **6** (1994) 3207.
- [21] D. Dębowska, R. Markowski, A. Kisiel et al., *Optical Properties of ZnSe: Experiment and Theory*, 2nd National Symposium of Synchrotron Radiation Users, Mogilany, Poland, 25–26 October 1993, Zeszyty Naukowe UJ, Folia Physica, **XXXVI** (1994) 53.
- [22] A. Kisiel, *Synchrotron jako narzędzie: Zastosowania promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego*, Synchrotron Radiation in Natural Science, **5** (2006) 145.
- [23] *Hume-Rothery Rules*, Van Nostrand’s Scientific Encyclopedia (John Wiley & Sons Inc. 2002).

- [24] A. Kisiel, *Fundamental Reflectivity Spectra of $Zn_xCd_{1-x}Te$ Crystals in the 2.5 to 4.5 eV Energy Range at Room and Liquid Nitrogen Temperature*, Acta Phys. Pol., **A 38** (1970) 691.
- [25] M. Krause, H.-E. Gumlich, U. Becker, *Analysis of d-core excitons and interband transitions in synchrotron-radiation reflectance spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ within the energy range from 11 to 20 eV*, Phys. Rev. **37** (1988) 6336.
- [26] H. Korbin, U. Becker, S. Southworth et al., *Autoionizing Resonance Profiles in the Photoelectron Spectra of Atomic Cadmium*, Phys. Rev. A **26** (1982) 842.
- [27] *Diluted Magnetic Semiconductors*, Semiconductors and Semimetals **25** (1988) (Ed. J.K. Furdyna and J. Kossut, Academic Press Inc., New York 1988).
- [28] T. Kendelewicz, T. Kierzek-Pecold, *Fundamental Reflectivity Spectra $Hg_{1-x}Mn_xTe$ Mixed crystals in the 1.7 to 3.5 eV Energy Range*, Solid State Commun., **25** (1978) 579.
- [29] T. Kendelewicz, *Reflectivity spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals in the vicinity of E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions*, Solid State Commun., **36** (1980) 127.
- [30] M. Zimnal-Starnawska, M. Podgórný, A. Kisiel et al., *Reflectivity Spectra of $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xS$ and $Zn_{1-x}Mn_xSe$, in the 0.7–8.1 eV Energy Range*, J. Phys. C **17** (1984) 615.
- [31] A. Kisiel, J. Oleszkiewicz, A. Rodzik et al., *The Influence of Mn 3d, on $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Fundamental Reflectivity*, Conf. Proc. Synchrotron Radiation at Frascati, **5**, 1986 User Meeting, 1986 Ed. S. Mobilio, F. Patella, S. Stipcich, Italian Physical Society, Bologna – Italy, 1986 p. 167,
- [32] A. Kisiel, J. Oleszkiewicz, A. Rodzik et al., *The Influence of 3d Mn Electrons on the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ Fundamental Reflectivity Spectra*, Acta Phys. Pol. **A71** (1987) 231.
- [33] A. Kisiel, M. Piacentini, F. Antonangeli et al., *Room Temperature Fundamental Reflectivity Spectra of the $Cd_{1-x}Mn_xTe$ in 0.5–30 eV Energy Range*, J. Phys. C; Solid State Phys. **20** (1987) 5601.
- [34] D. Dębowska, A. Kisiel, A. Rodzik et al., *$Zn_{1-x}Mn_xTe$ Fundamental Reflectivity Spectra in the 0.5–10.0 eV Energy Range*, Solid State Commun., **70** (1989) 699.
- [35] A. Kisiel, A.-I. Ali Dahr, P.M. Lee et al., *X-Ray Near Edge Structure of the II–VI Group Ternary Compounds with Manganese: Experimental and Theoretical Studies of $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Zn_{1-x}Mn_xTe$* , Phys. Rev. **B, 44** (1991-II) 11075.
- [36] M. Taniguchi, L. Ley, R.L. Johnson et al., *Synchrotron radiation study $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.65$)* Phys. Rev. B **33** (1986) 1206.
- [37] D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, A. Kisiel et al., *VUV Reflectivity of $Cd_{1-x}Fe_xTe$* , Acta Phys. Pol. **82** (1992) 341.
- [38] D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, A. Rodzik et al., *The Reflectivity and Photoconductivity Spectra of $Cd_{1-x}Fe_xTe$ in the 1.0–30.0 eV Energy Range*, J. Phys. Condens. Matter **5** (1993) 9345.
- [39] A. Sarem, K. Jezierski, B.J. Kowalski et al., *Optical Properties of $Cd_{1-x}Fe_xSe$ at 300 K in the visible and ultraviolet energy range*, Acta Phys. Pol., **A 73** (1989) 67.
- [40] D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, A. Kisiel, W. Giriat, *The Liquid Nitrogen and Room Temperature Reflectivity Spectra of $CdFeSe$ in 0.5–6.0 Energy Range*, Acta Phys. Pol. A, **86** (1994) 1015.
- [41] A. Kisiel, M. Piacentini, F. Antonangeli et al., *$Cd_{1-x}Fe_xSe$ Room Temperature Fundamental Reflectivity Spectra in 4–10 eV Energy Range*, Solid State Commun., **70** (1989) 693.
- [42] M. Piacentini, D. Dębowska, A. Kisiel et al., *$Cd_{1-x}Fe_xSe$ Room Temperature Reflectivity in the 10–25 eV Energy Range*, J. Phys. Condens. Matter, **5** (1993) 3707.

- [43] N. Zema, F. Lama, M. Piacentini et al., *Synchrotron Radiation Photoemission Studies of Fe 3d States in Cd_{1-x}Fe_xSe*, Proc. 2nd International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science" Jaszowiec, 1994, Poland, Acta Phys. Pol. **86**, 861–867, (1994.)
- [44] N. Zema, F. Lama, M. Mangiantini et al., *Synchrotron Radiation Photoemission Studies of Fe 3d States in Cd_{1-x}Fe_xSe*; J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **78** (1996) 497.
- [45] F. Lama, D. Dębowska, A.C. Felici et al., *Synchrotron radiation photoemission study of Fe 3d electronic states in Cd_{1-x}Fe_xSe and Zn_{1-x}Fe_xSe compounds*, J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena, **104** (1999) 185.
- [46] M. Zimnal-Starnawska, D. Dębowska, A. Kisiel et al., *Liquid Nitrogen Temperature Reflectivity Spectra of Zn_{1-x}Mn_xSe and Zn_{1-x}Fe_xSe Mixed Crystals*, Proc. of "2nd International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science", Jaszowiec, 1994, Poland, Acta Phys. Pol. **86** (1994) 869.
- [47] D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, A. Kisiel et al., *Room and Liquid Nitrogen Temperature Reflectivity Spectra of Cd_{1-x}Co_xSe mixed crystals*, Proc. of XXIII International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 1994, Acta Phys. Pol. A, **87** (1995) 275.
- [48] A. Kisiel, M. Piacentini, D. Dębowska et al., *The Influence of Transition Metals on The Electronic Structure of ZnSe Host Crystal: Fundamental Reflectivity Analysis*, J. Phys. C. Condensed Matter, 9 (1997) 8767.
- [49] D. Dębowska, A. Hołda, A. Kisiel et al., *The Study of Transition Metal Influence on the Electronic Structure of Zn_{1-x}Mn_xSe*, Universitatis Jagellonicae, Folia Physica, **XXXIX** (1998) 161.
- [50] A. Hołda, R. Markowski, D. Dębowska et al., *Electronic Structure of Zinc-Blende Zn_{0.5}Co_{0.5}Se: Theoretical Study*, Acta Phys. Pol. **90** (1996) 817.
- [51] R. Markowski, A. Hołda, D. Dębowska et al., *Electronic Structure of Zinc-Blende Zn_{0.5}V_{0.5}Se: Theoretical Study*, Acta Phys. Pol. A, **88** (1995) 1023.
- [52] J.D. Joannopoulos, M.L. Cohen, *Theory of Short-Range Order and Disorder in Tetrahedrally Bounded Semiconductors*, Solid State Physics – Advances in Research and Application (Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press New York 1976) **31** (1976) 71.
- [53] J.C. Phillips, *Spectroscopic and Morphological Structure of Tetrahedral Oxide Glasses*, Solid State Physics (Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press New York 1982), **37** (1982) 93.
- [54] W.E. Spicer and T.M. Donovan, *Photoemission and Optical Studies in Amorphous Germanium*, J Noncrystalline Solids, **2** (1970) 66.
- [55] J. Tyczkowski, E. Drobina, P. Kazimierski et al., *Electronic Properties of Plasma Deposited Films from Tetramethylsilane*, Thin Solid Films, **209** (1992) 250.
- [56] F.K. Richtmyer, S.W. Barnes, E. Ramberg, *The Widths of the L-Series Lines and of the Energy Levels of Au(79)*, Phys. Rev., **46** (1934) 843.
- [57] L.G. Parratt, *Electronic Band Structure by X-ray Spectroscopy*, Rev. Mod. Phys., **31** (1959) 616.
- [58] G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, New York 1988.
- [59] A. Kisiel, *Wybrane zagadnienia synchrotronowej absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej*, Synchrotron Radiation in Natural Science **20** (2020) 99.

Rozdział 16

Dyfrakcja rentgenowska – wprowadzenie

ELŻBIETA DYNOWSKA

Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Słowa kluczowe: promieniowanie rentgenowskie, dyfrakcja, rozpraszanie, sieć odwrotna, obraz dyfrakcyjny, analiza strukturalna

Streszczenie: Niniejszy rozdział stanowi krótkie wprowadzenie do fizycznych podstaw dyfrakcji rentgenowskiej. Tematyka obejmuje podstawowe definicje i pojęcia używane w krytalografii oraz prawa rządzące zjawiskiem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach. Omówiono również pokrótce podstawowe zastosowania metod dyfrakcji i zalety wykorzystania promieniowania synchrotronowego w dyfrakcyjnych badaniach strukturalnych. Przedstawiono wybrane dyfrakcyjne metody badawcze i omówiono możliwości poznawcze w zakresie badań strukturalnych, jakie mamy obecnie do dyspozycji dzięki synchrotronowym źródłom promieniowania.

16.1. Wstęp

Po odkryciu w 1895 r. przez Wilhelma Conrada Roentgena nowego rodzaju promieniowania zaczęto wykorzystywać promienie rentgenowskie w poznawaniu struktury materii. W pierwszych kilkunastu latach prowadzono tylko obrazowanie oparte na kontraście wynikającym z różnic absorpcji dla różnych materiałów. W 1912 r. Max Laue wraz ze współpracownikami dokonali pierwszej obserwacji zjawiska dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach siarczanu miedzi. Od tego momentu datujemy narodziny nowej dyscypliny naukowej, jaką jest *krytalografia strukturalna*. Eksperyment Lauego miał epokowe znaczenie – z jednej strony udowodnił falowy charakter nowo odkrytego promieniowania, a z drugiej potwierdził sformułowaną wcześniej tezę, że kryształy charakteryzują się szczególną cechą, jaką jest ich uporządkowana budowa wewnętrzna, która polega na periodycznym powtarzaniu się w przestrzeni

elementów fizycznych, takich jak atomy, jony czy cząsteczki. Dziś wiemy, że zdecydowana większość ciał stałych ma właśnie taką uporządkowaną strukturę, dlatego w języku fizyki pojęcia *ciało stałe* i *kryształ* są bliskoznaczne. Różne ciała stałe charakteryzują się różnymi sposobami uporządkowania. Poznanie struktury ciała krystalicznego jest możliwe tylko dzięki zastosowaniu metod badawczych opartych na dyfrakcji, głównie dyfrakcji promieni rentgenowskich, a także dyfrakcji neutronów i elektronów. W niniejszym rozdziale ograniczymy się do metod dyfrakcji rentgenowskiej, które są podstawowym narzędziem badawczym w dziedzinie wiedzy, jaką jest krystalografia strukturalna.

Historycznie rzecz biorąc, zakres problemów, w których zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej miało decydujący udział w rozszyfrowywaniu budowy wewnętrznej materiałów, jest prawdziwie imponujący: poczynając od określania struktur pierwiastków i prostych związków chemicznych, poprzez coraz bardziej złożone związki organiczne (dobrze znanym przykładem jest rozwiązanie struktury DNA), po struktury białek i ich kompleksów funkcjonujących w organizmach żywych.

Do początku lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku jedynymi źródłami promieniowania rentgenowskiego, stosowanymi w badaniach strukturalnych, były lampy rentgenowskie. Przełom nastąpił w wyniku odkrycia promieniowania synchrotronowego, którego widmo może rozciągać się od podczerwieni aż do zakresu twardego promieniowania rentgenowskiego. Stworzyło to ogromne, nieprzewidywane dotychczas możliwości eksperymentalne. Konsekwencją tego był m.in. dalszy rozwój krystalografii strukturalnej.

16.2. Promieniowanie rentgenowskie i jego oddziaływanie z materią

16.2.1. Fale i fotony

Promieniowanie rentgenowskie jest falą elektromagnetyczną o długościach rzędu angstromów ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Promieniowanie monochromatyczne charakteryzuje długość fali λ lub liczba falowa $k = 2\pi/\lambda$. Kierunek rozchodzenia się fali elektromagnetycznej jest prostopadły do zmian pola elektrycznego \mathbf{E} , i magnetycznego \mathbf{H} .

Jeżeli rozważymy jedynie pole elektryczne i przyjmiemy, że mamy do czynienia z falą płaską, spolaryzowaną liniowo, to przestrzenną i czasową zmianę tej fali rozchodzącej się w kierunku osi z możemy opisać prostym wzorem: $E_0 e^{i(kz - \omega t)}$. Ogólnie w trzech wymiarach:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}; t) = \hat{e} E_0 e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad (16.1)$$

gdzie: $\hat{\epsilon}$ – wektor jednostkowy polaryzacji pola elektrycznego, \mathbf{k} – wektor fali w kierunku propagacji.

Z punktu widzenia mechaniki kwantowej monochromatyczna wiązka rentgenowska jest strumieniem fotonów o energii $\hbar\omega$ i pędzie $\hbar\mathbf{k}$. Natężenie wiązki jest dane przez liczbę fotonów przechodzących przez daną powierzchnię w jednostce czasu, a ponieważ natężenie to jest również proporcjonalne do kwadratu pola natężenia elektrycznego, to wielkość tego pola jest również skwantowana.

Liczbowa zależność pomiędzy długością fali λ wyrażoną w angstromach (Å) i energią fotonu E wyrażoną w keV jest następująca:

$$\lambda[\text{Å}] = \frac{hc}{E} = \frac{12,398}{E[\text{keV}]} \quad (16.2)$$

Foton rentgenowski podczas przechodzenia przez materię może być przez atom rozproszony lub zaabsorbowany.

16.2.2. Rozpraszanie

Jednym z efektów oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materią jest rozpraszanie, w wyniku którego można rozróżnić dwa rodzaje promieniowania rozproszonego: *niezmodyfikowane (spójne)* oraz *zmodyfikowane Comptona (niespójne)*. Centrami rozpraszającymi są elektrony, które pod wpływem zmiennego pola elektrycznego wiązki padającej są wprowadzane w ruch drgający wokół ich średnich położenia, w wyniku czego każdy z elektronów emituje rozproszoną sferycznie falę elektromagnetyczną. Zgodnie z klasycznym opisem długość fazy fali tak powstałego promieniowania rozproszonego jest taka sama jak długość fali i faza wiązki padającej. Taki mechanizm rozpraszania nazywamy *rozpraszaniem elastycznym*. Z punktu widzenia mechaniki kwantowej wiązka rentgenowska to strumień fotonów obdarzonych pędem i energią. Foton rentgenowski w akcie rozproszenia na elektronie może mu przekazać część swojej energii, w wyniku czego foton rozproszony będzie miał energię mniejszą niż padający. Takie rozpraszanie, znane jako efekt Comptona, określane jest też jako *rozpraszanie nieelastyczne*.

Wyżej opisane dwa mechanizmy rozpraszania funkcjonują równocześnie: gdy monochromatyczna wiązka natrafia na atom, to mocno związane elektrony zostają wprowadzone w drgania i emitują promieniowanie spójne, natomiast luźniej związane elektrony rozpraszają promieniowanie, zwiększając nieco jego długość fali, produkując w ten sposób promieniowanie Comptona. Promieniowanie spójne rozproszone na atomach periodycznie uporządkowanych (kryształach) ulega w pewnych kierunkach wzmocnieniu, a w innych osłabieniu. Promieniowanie Comptona nie uczestniczy w dyfrakcji, ale zwiększa tło dyfraktogramu,

utrudniając często detekcję słabych pików dyfrakcyjnych. Efekt ten jest tym silniejszy, im lżejsze pierwiastki wchodzi w skład badanych kryształów, ponieważ stosunek natężenia promieniowania Comptona do natężenia promieniowania spójnego wzrasta w miarę spadku liczby atomowej Z . W badaniach struktury stosujących metody dyfrakcyjne rozpraszanie Comptona jest zjawiskiem niechcianym, natomiast może ono być wykorzystywane w badaniach struktury elektronowej ciał stałych.

Jednym z głównych zastosowań promieniowania rentgenowskiego jest określanie budowy wewnętrznej materiałów poprzez wykorzystanie zjawiska dyfrakcji elastycznie rozproszonego promieniowania na periodycznej strukturze atomowej materiałów. Metody dyfrakcyjne są więc narzędziem badawczym, bez którego niemożliwy jest postęp w wielu dziedzinach współczesnej nauki.

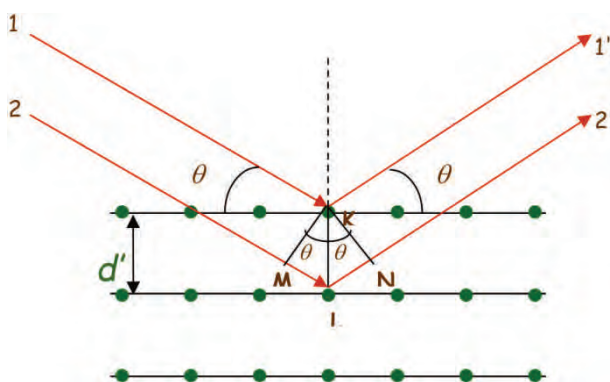
16.3. Dyfrakcja

16.3.1. Kierunki wiązek ugiętych

Zjawisko dyfrakcji jest zjawiskiem rozproszeniowym, a nie wynikiem oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z atomami. Jest ono związane z występowaniem pewnych zależności fazowych między dwoma lub kilkoma falami spójnie rozproszonego promieniowania na periodycznie uporządkowanym układzie atomów. Przyczyną powstawania różnic fazowych między falami rozproszonymi na różnych atomach jest różnica dróg przebytych przez te fale, wzdłuż których to dróg faza zmienia się periodycznie. Z kolei różnica faz powoduje zmianę amplitudy interferujących fal. Jest oczywiste, że fale są zgodne w fazie, jeśli ich różnice dróg różnią się albo o zero, albo o całkowitą liczbę długości fal. Atomy rozpraszają promieniowanie we wszystkich kierunkach, ale w pewnych kierunkach rozproszone fale są niezgodne w fazie i w tych kierunkach ulegają wygaszeniu. W innych kierunkach, w których są zgodne w fazie, ulegają wzmocnieniu, tworząc dyfrakcyjne wiązki ugięte. Aby matematycznie opisać kierunki tych wiązek, rozważmy fragment kryształu, w którym atomy ułożone są na równoległych płaszczyznach odległych od siebie o d' (rys. 16.1), i załóżmy, że wiązka padająca jest dokładnie równoległa – fala płaska i monochromatyczna o długości fali λ .

Wiązka pada na kryształ pod kątem θ , zwanym kątem Bragga, który jest kątem między wiązką padającą a płaszczyznami sieciowymi w kryształach. Bardzo proste obliczenie pozwala wyprowadzić wzór wiążący kierunki wiązek ugiętych z długością fali i odległością płaszczyzn atomowych:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta \quad (16.3)$$



Rys. 16.1. Dyfrakcja promieni rentgenowskich na kryształach

gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$ nazywamy rzędem refleksu. Jest ono równe liczbie długości fali w różnicy dróg między promieniami rozproszonymi na przyległych płaszczyznach.

Zależność (16.3), znana jako prawo Bragga, jest podstawowym warunkiem, który musi być spełniony, aby mogło wystąpić zjawisko dyfrakcji. Oznacza to, że dla ustalonego λ i d' może istnieć szereg kątów padania $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, przy których pojawi się zjawisko wzmocnienia dyfrakcyjnego. Mówimy wtedy, że są to kolejne rzędy odbić od danej rodziny płaszczyzn. Ze względów praktycznych w opisie pozycji refleksów występujących na obrazie dyfrakcyjnym stosujemy prawo Bragga w ogólniejszej postaci:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (16.4)$$

gdzie $d_{hkl} = d'/n$ jest odległością między płaszczyznami sieciowymi opisanymi indeksami Millera h, k, l .

Prawo Bragga jest prostą i użyteczną regułą w przypadku jak na rysunku 16.1, tzn. gdy płaszczyzny sieciowe są płaszczyznami odbicia zwierciadlane. Płaszczyzny sieciowe są definiowane przez trzy węzły sieci krystalicznej, przez które przechodzą i określają całą rodzinę płaszczyzn równoległych. Członek tej rodziny, przebiegający najbliżej węzła sieci krystalicznej z początku układu odniesienia, przecina wektory translacji sieciowej $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ (zob. rozdz. 16.2.2.3), zawsze dzieląc je na całkowitą liczbę części h, k, l . Płaszczyzny tej rodziny przyjęto więc oznaczać jako (h, k, l) , gdzie h, k, l to indeksy Millera. Okazuje się, że dla każdego refleksu dyfrakcyjnego istnieje pewna rodzina płaszczyzn (hkl) , dla których refleks wygląda jak odbicie zwierciadlane. Tłumaczy to powszechnie przyjęte użycie terminu refleks lub odbicie, a maksima dyfrakcyjne oznacza się wskaźnikami Millera płaszczyzny odbijającej choć rozpraszanie odbywa się przez cały kryształ.

Przy takim zapisie możemy traktować odbicia różnych rzędów, jako odbicia rzędu pierwszego od płaszczyzn sieciowych ($nh nk nl$), o odległościach międzyplaszczczyznowych równych odległości wyjściowej pomnożonej przez $1/n$.

Przy omawianiu prawa Bragga należy zauważyć następujące geometryczne fakty:

- (i) wiązka padająca oraz wiązka ugięta leżą w jednej płaszczyźnie prostopadłej względem do płaszczyzn uginających, zwanej płaszczyzną dyfrakcji;
- (ii) kąt między wiązką ugiętą i padającą, zwany kątem ugięcia, jest zawsze równy 2θ – i ten właśnie kąt mierzymy zazwyczaj doświadczalnie;
- (iii) w rozpraszaniu uczestniczą wszystkie atomy kryształu, a wzmocnienia występują w kierunkach, dla których można zdefiniować płaszczyznę sieciową o indeksach h, k, l wyglądającą jak płaszczyzna odbicia zwierciadlanego. Stąd zwyczajowo mówimy o odbiciach i wiązce odbitej.

Ponieważ wartość $\sin \theta$ nie może być większa od jedności, to po odpowiednim przekształceniu prawa Bragga otrzymamy warunek na ograniczenie długości fali stosowanej w dyfrakcji na kryształach: $\lambda < 2d'$ dla danego kąta θ . Innymi słowy, wzmocnienie dyfrakcyjne ma miejsce jedynie wtedy, gdy długość fali ma wartość tego samego rzędu, co odległość między centrami rozpraszającymi.

Prawo Bragga wiąże długość fali λ i kąt ugięcia θ dla danego kryształu o określonych wartościach d_{hkl} . Kryształ musi być tak zorientowany, aby odpowiednia płaszczyzna o wskaźnikach h, k, l była płaszczyzną odbicia zwierciadlanego. Taką orientację zawsze można znaleźć w zbiorze wielkiej liczby przypadkowo zorientowanych mikrokryształów, jak to się dzieje w dyfrakcji proszkowej. W tym przypadku kąty spełniające warunek Bragga, odpowiadające refleksom o niezerowym natężeniu, można eksperymentalnie znaleźć poprzez rejestrację natężenia wiązki ugiętej w funkcji kąta θ lub długości fali, λ . W zależności od wyboru zmiennej możemy sklasyfikować metody dyfrakcyjne według stosowanych modów pomiarowych. Taki jednowymiarowy dyfraktogram dla przypadku zmiennej θ (lub 2θ) nazywany jest obrazem dyfrakcyjnym, a dla przypadku zmiennej λ – widmem dyfrakcyjnym.

Najczęściej w badaniach dyfrakcyjnych stosujemy promieniowanie monochromatyczne ($\lambda = \text{const}$). W laboratoryjnych badaniach polikryształów dość powszechnie stosuje się płaską próbkę i metodę pomiaru Bragga–Brentano (w której obrót próbki i obrót licznika są odpowiednio sprzężone); w przypadku monokryształu do uzyskania wzmocnienia dyfrakcyjnego konieczne jest jego precyzyjne zorientowanie. Pomiaru tego typu z dostatecznie dobrym rezultatem są wykonywane z zastosowaniem konwencjonalnych dyfraktometrów. Możliwy jest mod pomiarowy, w którym kąt padania wiązki na próbkę jest ustalony, zazwyczaj bardzo mały, a w sposób ciągły zmienia się położenie detektora, czyli kąt 2θ . Jest to inaczej pomiar w tzw. geometrii poślizgowej (*glancing incidence*).

Metody dyfrakcyjne z zastosowaniem zmiennej długości fali λ przy ustalonej wartości θ to te, w których wykorzystujemy rentgenowskie widmo ciągłe. Taką klasyczną metodą tego rodzaju jest *metoda Lauego*, którą z powodzeniem można stosować do monokryształów w warunkach laboratoryjnych. Inną, nowszą techniką pomiarową, stosowaną głównie w oparciu o promieniowanie synchrotronowe, jest *metoda dyspersji energii* polegająca na analizie energetycznej rozpraszanego na próbce promieniowania. Więcej szczegółów na temat metod pomiarowych wykonywanych głównie z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego znaleźć można w dalszej części tego opracowania.

Podsumowując, zjawisko dyfrakcji można uważać za współoddziaływanie promieni rozproszonych na wielkiej liczbie atomów. Ponieważ atomy w kryształach ułożone są periodycznie, powstają określone zależności fazowe między promieniami rozproszonymi, które powodują z jednej strony wygaszanie wiązek w większości kierunków, ale jednocześnie wzmocnienie promieni rozproszonych w kilku kierunkach, w których tworzą się wiązki ugięte. Dzieje się tak dzięki dwóm zasadniczym własnościom promieniowania rentgenowskiego i kryształów: zdolności do interferencji (promieniowanie rentgenowskie) i periodyczności rozłożenia centrów rozpraszających (kryształy).

16.3.2. Natężenia wiązek ugiętych

16.3.2.1. Rozpraszanie przez elektron

Podstawowym centrum rozpraszającym jest elektron, a wiązka rozproszona jest wiązką wypromieniowaną przez elektrony pod wpływem wiązki pierwotnej. Zgodnie z przybliżeniem klasycznym wiązka rozproszona ma tę samą długość fali i częstość, co wiązka pierwotna i jest z nią spójna, ponieważ istnieje określona zależność fazowa pomiędzy wiązką pierwotną i rozproszoną. Promienie rentgenowskie są rozpraszane przez elektron we wszystkich kierunkach, ale natężenie wiązki rozproszonej zależy od kąta rozpraszania. Zależność tę opisał J.J. Thompson następującym wzorem:

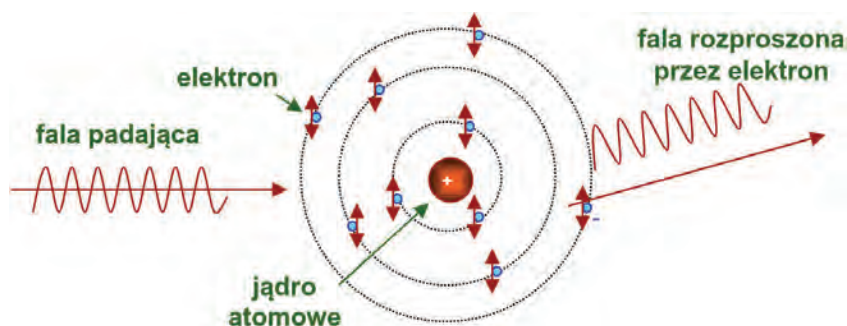
$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (16.5)$$

gdzie: I_0 – natężenie wiązki pierwotnej, e – ładunek elektronu, m – masa elektronu, r – odległość od elektronu, c – prędkość światła, α – kąt między kierunkiem rozpraszania, a kierunkiem przyśpieszenia elektronu.

Można wykazać, że natężenie promieniowania rozproszonego na pojedynczym elektronie jest drobnym ułamkiem promieniowania pierwotnego, a największe wartości przyjmuje ono w kierunkach zbliżonych do kierunku wiązki pierwotnej (wstecz i w przód).

16.3.2.2. Rozpraszanie przez atom

Każdy z elektronów danego atomu rozprasza częściowo promieniowanie spójne – natomiast jądro atomu, mimo że ma ładunek elektryczny, nie bierze udziału w tym rozpraszaniu, ponieważ ma zbyt dużą masę (rys. 16.2). Fala wypadkowa rozpraszona przez atom jako całość nie jest jednak prostą sumą fal rozpraszanych na poszczególnych elektronach. Tak jest jedynie w kierunku zgodnym z kierunkiem wiązki padającej, gdyż tylko w tym kierunku fale mają zgodne fazy i ich amplitudy można dodawać. Usytuowanie elektronów w różnych punktach atomu, opisane przez funkcje falowe obsadzonych orbitali atomowych, wprowadza różnicę faz między falami rozpraszonymi na poszczególnych elektronach. Z kolei różnice faz prowadzą do częściowych wygaszeń fal rozpraszonych na różnych elektronach w różnych kierunkach, co zmniejsza amplitudę fali rozproszonej.



Rys. 16.2. Rozpraszanie przez atom

Wielkością opisującą wydajność rozpraszania przez dany atom w danym kierunku jest czynnik rozpraszania atomowego f :

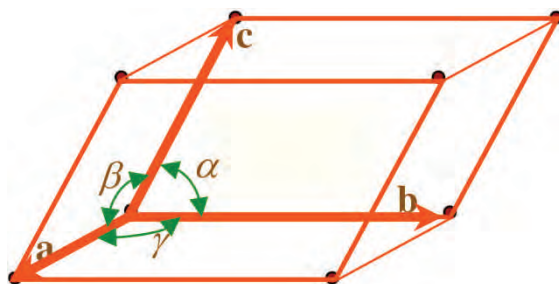
$$f = \frac{\text{amplituda fali rozproszonej przez atom}}{\text{amplituda fali rozproszonej przez jeden elektron}}$$

Można ten czynnik obliczać, znając rozwiązania dla funkcji falowych elektronów w atomie. Czynnik rozpraszania atomowego jest równy liczbie atomowej Z danego atomu jedynie dla rozpraszania w kierunku wiązki padającej, a maleje on wraz ze wzrostem kąta θ . Czynnik ten zależy również od długości fali wiązki padającej – jego wartość maleje wraz ze wzrostem wielkości $\sin \theta / \lambda$. Łatwo zauważyć, że natężenie promieniowania rozproszonego od atomu, które jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy, rośnie z liczbą atomową Z .

Powyższy opis dotyczy rozpraszania spójnego, które jedynie może brać udział w dyfrakcji. Należy jednak pamiętać, że równocześnie powstaje zmodyfikowane promieniowanie comptonowskie, które jest wynikiem rozpraszania na słabo związanych elektronach. Natężenie tego promieniowania względem promieniowania spójnego wzrasta proporcjonalnie do wzrostu liczby luźno związanych elektronów, a zatem wzrasta w miarę spadku liczby atomowej Z . Stwierdzono, że natężenie tego promieniowania wzrasta również wraz ze wzrostem wartości $\sin\theta/\lambda$. Dlatego też trudno otrzymać dobre dyfraktogramy od materiałów organicznych zawierających lekkie pierwiastki (węgiel, tlen, wodór), ponieważ stosunkowo silne promieniowanie comptonowskie od tych pierwiastków w znacznym stopniu zwiększa tło, osłabiając linie dyfrakcyjne pochodzące od promieniowania spójnego. Podobny efekt występuje dla dużych kątów θ , gdyż dla dużych wartości $\sin\theta/\lambda$ natężenie promieniowania spójnego maleje, natomiast natężenie promieniowania niespójnego – rośnie, prowadząc do osłabienia stosunku piku dyfrakcyjnego do tła. Należy podkreślić, że efekt ten występuje również dla atomów ze stosunkowo dużą liczbą atomową.

16.3.2.3. Rozpraszanie przez kryształ

Materiał krystaliczny (kryształ) charakteryzuje się uporządkowaną strukturą atomową polegającą na tym, że podstawowa jednostka strukturalna, zwana *komórką elementarną*, powtarza się periodycznie w trzech wymiarach.



Rys. 16.3. Komórka elementarna

Komórki elementarne mogą przyjmować różne kształty, kreując w ten sposób różne *sieci przestrzenne*. Szczegółowe rozważania dotyczące geometrii sieci krystalicznych i ich klasyfikacji nie są przedmiotem tego opracowania – można je znaleźć w literaturze poświęconej fizyce ciała stałego i krytalografii, np. [1–3].

Aby otrzymać funkcyjną zależność między natężeniem wiązki ugiętej przez kryształ i pozycjami atomów, wystarczy rozważyć wpływ uporządkowania atomów w obrębie jednej komórki elementarnej. Ponieważ atomy w komórce znajdują się w pewnych, ściśle określonych odległościach względem siebie, będą produkowały promieniowanie rozproszone niezgodne w fazie (z wyjątkiem kierunku wiązki padającej). Określenie tych różnic fazowych polega na wyznaczeniu różnic dróg optycznych między falami rozproszonymi na atomie znajdującym się w początku układu a pozostałymi atomami w komórce elementarnej. Pozycje atomów w komórce opisują współrzędne frakcyjne: $u = x/a$, $v = y/b$, $w = z/c$, gdzie a , b , c – długości wektorów translacyjnych \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} w kierunkach x , y , z . Stosunkowo proste obliczenia pozwalają wyprowadzić wzór na różnicę faz φ (w radianach) dla refleksu hkl między falami rozproszonymi na atomie w początku układu i atomie o współrzędnych u , v , w :

$$\varphi = 2\pi (hu + kv + lw) \quad (16.6)$$

Jest to zależność ogólna stosowalna do komórek elementarnych o dowolnym kształcie.

Jeżeli w komórce elementarnej mamy atomy różnego rodzaju, rozproszone na nich fale mogą się różnić nie tylko fazą, ale i amplitudą. Problem znalezienia fali wypadkowej w wyniku rozproszenia przez komórkę elementarną sprowadza się więc do dodawania fal o różnych fazach i amplitudach, przy czym sumowanie obejmuje wszystkie atomy w komórce, łącznie z atomem w początku układu. Jak dodawać fale? Równanie opisujące zmiany natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} w czasie t można zapisać w postaci: $\mathbf{E} = A \sin(2\pi vt)$, a więc dwie fale różniące się amplitudą i fazą można przedstawić następująco:

$$\mathbf{E}_1 = A_1 \sin(2\pi vt - \varphi_1) \quad (16.7)$$

$$\mathbf{E}_2 = A_2 \sin(2\pi vt - \varphi_2) \quad (16.8)$$

gdzie: A_1 , A_2 – amplitudy, φ_1 , φ_2 – fazy, ν – częstość.

Każdą z tych fal można następnie przedstawić jako wektor, którego długość jest równa amplitudzie, a kątowi nachylenia. Amplitudę i fazę fali złożonej można teraz łatwo określić, dodając te wektory zgodnie z regułą równoległoboku. Wygodniej jednak jest wyrazić wektory w postaci liczb zespolonych, czyli opisać falę w sposób analityczny. Wektor przedstawiający falę wykreślony na płaszczyźnie zespolonej jest liczbą zespoloną: $A \cos \varphi + A i \sin \varphi = A e^{i\varphi}$. Ponieważ amplituda każdej fali określona jest przez wartość f właściwą dla danego atomu, a faza każdej fali dającej wkład do refleksu hkl jest określona równaniem (2.4) otrzymujemy zapis fali rozproszonej na poszczególnym atomie w postaci zespolonej funkcji wykładniczej:

$$A e^{i\varphi} = f e^{2\pi i (hu + kv + lw)} \quad (16.9)$$

Falę wypadkową będącą sumą fal rozproszonych na wszystkich atomach komórki elementarnej nazywamy *czynnikiem struktury* i oznaczamy symbolem F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (16.10)$$

Bezwzględna wartość $|F|$ określa amplitudę fali wypadkowej, jako funkcję amplitudy fal rozproszonych na poszczególnych elektronach:

$$|F| = \frac{\text{amplituda fali rozproszonej przez wszystkie atomy komórki elementarnej}}{\text{amplituda fali rozproszonej przez jeden elektron}}$$

Natężenie wiązki ugiętej na wszystkich atomach komórki elementarnej w kierunku określonym prawem Bragga jest wprost proporcjonalne do $|F|^2$. Wyrażenie (2.8) jest podstawową zależnością krystalografii rentgenowskiej, gdyż pozwala obliczyć natężenie dowolnego refleksu hkl jeśli znamy położenia atomów lub odwrotnie – z natężeń poszczególnych refleksów można wyznaczyć położenia atomów wewnątrz komórki elementarnej.

16.4. Sieć odwrotna

Bardzo wiele zjawisk dyfrakcyjnych daje się zrozumieć i zinterpretować w oparciu o prawo Bragga. Istnieją jednak efekty dyfrakcyjne, których nie da się wytłumaczyć za pomocą prawa Bragga. Dotyczy to w szczególności efektów związanych z rozpraszaniem dyfuzyjnym pod kątami różnymi od kąta Bragga. Aby móc interpretować takie zjawiska, stosowana jest bardziej ogólna teoria dyfrakcji, której fundamentem jest koncepcja *sieci odwrotnej*. Autorem tej koncepcji jest niemiecki fizyk Paul Ewald, który sformułował ją w 1921 r.

Sieć odwrotna jest abstrakcyjnym tworem geometrycznym sprzężonym przestrzennie i wymiarowo z rzeczywistą siecią krystaliczną. Jeśli sieć rzeczywista ma komórkę elementarną określoną wektorami \mathbf{a} , \mathbf{b} i \mathbf{c} to odpowiadająca jej komórka w sieci odwrotnej jest określona przez wektory \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* i \mathbf{c}^* zdefiniowane w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \\ \mathbf{b}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \\ \mathbf{c}^* &= \frac{1}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (16.11)$$

gdzie: V jest objętością komórki elementarnej kryształu, a $(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$, $(\mathbf{c} \times \mathbf{a})$ i $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})$ – iloczynami wektorowymi wektorów translacyjnych sieci rzeczywistej.

Z definicji (16.1) wynika, że sprzężenie przestrzenne sieci rzeczywistej i odwrotnej polega na tym, że każdy wektor translacji sieci odwrotnej jest prostopadły do płaszczyzny utworzonej przez dwie pozostałe translacje sieci rzeczywistej. Można to przedstawić przy pomocy iloczynów skalarnych odpowiednich wektorów:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (16.12)$$

Jest to warunek prostopadłości podający kierunek wektora translacji sieci odwrotnej w stosunku do wektora sieci rzeczywistej. Z warunku sprzężenia przestrzennego wynikają następujące konsekwencje:

- (i) kierunek w sieci odwrotnej o symbolu $[uvw]^*$ jest zawsze prostopadły do płaszczyzny (uvw) sieci rzeczywistej, i odwrotnie;
- (ii) kierunek w sieci rzeczywistej o symbolu $[uvw]$ jest zawsze prostopadły do płaszczyzny sieci odwrotnej o tych samych wskaźnikach $(uvw)^*$.

Sprzężenie wymiarowe sieci rzeczywistej i odwrotnej jest również zapisane w definicji (16.1). Otrzymujemy je, obliczając długość wektorów translacji sieci odwrotnej ze wzorów (16.1):

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{|b \times c|}{V} = \frac{1}{d_{100}}, \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{|c \times a|}{V} = \frac{1}{d_{010}}, \quad |\mathbf{c}^*| = \frac{|a \times b|}{V} = \frac{1}{d_{001}} \quad (16.13)$$

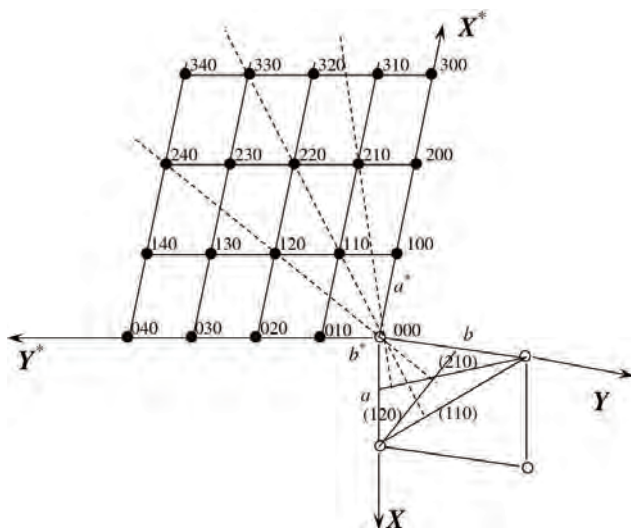
Ponieważ odległości międzypłaszczyznowe w kryształach są mierzone wzdłuż normalnej do tych płaszczyzn, to w ogólnym przypadku:

$$d_{100} = a \cos \alpha_n, \quad d_{010} = b \cos \beta_n, \quad d_{001} = c \cos \gamma_n, \quad (16.14)$$

gdzie $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n$ – kąty między normalną do płaszczyzny wyznaczonej przez dwie rzeczywiste osie krystalograficzne a pozostałą osią, np. α_n – kąt między płaszczyzną (\mathbf{b}, \mathbf{c}) i osią \mathbf{a} . Łatwo zauważyć, że kąty te są również kątami między tymi samymi kierunkami w sieci rzeczywistej i odwrotnej, tzn. α_n jest kątem między \mathbf{a} i \mathbf{a}^* , β_n – między \mathbf{b} i \mathbf{b}^* , γ_n – między \mathbf{c} i \mathbf{c}^* . Dlatego warunek sprzężenia wymiarowego sieci rzeczywistej i odwrotnej można zapisać iloczynem skalarnym wektorów:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \quad (16.15)$$

Aby skonstruować sieć odwrotną, wybiera się jej punkt początkowy w jednym z węzłów sieci rzeczywistej, a następnie prowadzi się z tego punktu normalne do każdej rodziny płaszczyzn sieciowych (rys. 16.4). Następnie na tych normalnych odkłada się odcinki $1/d_{hkl}$, licząc od punktu początkowego. Końce tych odcinków wyznaczają punkty zwane *węzłami sieci odwrotnej*. Węzły te reprezentują odpowiednie płaszczyzny sieci rzeczywistej – opisuje się je bez nawiasów.



Rys. 16.4. Dwuwymiarowa konstrukcja sieci odwrotnej do danej sieci krystalicznej. X, Y odnoszą się do kierunków wektorów a i b , a X^*, Y^* – do kierunków wektorów a^* i b^*

Na normalnych wychodzących z początkowego punktu (węzła 000) sieci odwrotnej oprócz węzłów hkl opisujących rzeczywiste płaszczyzny sieci krystalicznej znajdują się węzły o wskaźnikach nh, nk, nl pochodzące od płaszczyzn wirtualnych umożliwiających traktowanie refleksu n -tego rzędu, jako refleksu pierwszego rzędu od płaszczyzn hipotetycznych o odległościach międzyplaszczczyznowych d_{hkl}/n . Wektor poprowadzony z węzła 000 sieci odwrotnej do dowolnego jej węzła nazywamy wektorem sieci odwrotnej r^*_{hkl} :

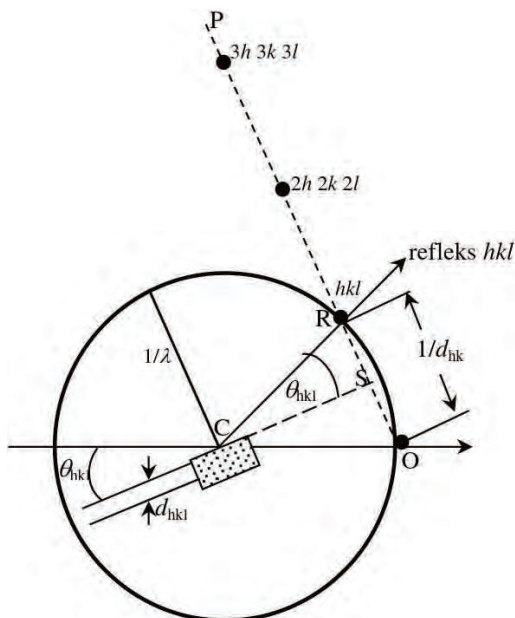
$$r^*_{hkl} = ha_0^* + kb_0^* + lc_0^* \quad (16.16)$$

Wektor ten jest prostopadły do płaszczyzny sieci rzeczywistej o wskaźnikach hkl , a jego długość jest odwrotnością odległości między tymi płaszczyznami.

16.5. Prawo Bragga

Przy pomocy sieci odwrotnej można przedstawić geometryczną interpretację prawa Bragga poprzez konstrukcję *sfer Ewalda*, która jest kulą o promieniu $r = 1/\lambda$. W środku tej kuli (punkt C) znajduje się monokryształ o płaszczyznach odbijających (hkl), na który pada wiązka promieni rentgenowskich o długości fali λ (rys. 16.5). W punkcie przecięcia kuli z kierunkiem wiązki padającej znajduje się węzeł 000 sieci odwrotnej O tego monokryształu. Na poprowadzonej z tego punktu prostej OP normalnej do płaszczyzn (hkl) znajdują się odpowied-

nio węzły sieci odwrotnej nh , nk , nl . W trakcie eksperymentu kryształ obraca się wokół osi prostopadłej do płaszczyzny rysunku w punkcie C , a wraz z nim obraca się jego sieć odwrotna. W pewnym położeniu kryształu jeden z węzłów znajdzie się na powierzchni kuli.



Rys. 16.5. Interpretacja równania Bragga za pomocą dwuwymiarowej sfery Ewalda i sieci odwrotnej

Po połączeniu tego węzła ze środkiem kuli otrzymamy trójkąt równoramienny COR , w którym $CR = CO = 1/\lambda$. Prosta CS , jako przedłużenie płaszczyzny (hkl) , jest prostopadła do OR – dzieli ona trójkąt COR na dwa prostokątne trójkąty przystające COS i CSR . Z trójkąta CSR wynika:

$$\sin \theta_{hkl} = SR/CR = \lambda/2 d_{hkl} \quad (16.17)$$

Z tej zależności dochodzi się do prawa Bragga:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (16.18)$$

W wyniku przedstawionych tu rozważań geometrycznych dochodzimy do następujących stwierdzeń:

- (i) kiedy węzeł sieci odwrotnej znajdzie się na sferze Ewalda, następuje ugięcie promieni rentgenowskich od płaszczyzny opisywanej przez ten węzeł, ponieważ w tym momencie spełnione jest prawo Bragga;

- (ii) kierunek promieni ugiętych jest wyznaczony przez prostą łączącą węzeł znajdujący się na sferze ze środkiem sfery.

Dalszy obrót kryształu powoduje, że następne węzły sieci odwrotnej znajdujące się na prostej OP wchodzi na sferę Ewalda, w wyniku czego pojawiają się kolejne rzędy odbić od płaszczyzny (hkl).

Umiejętność posługiwania się siecią odwrotną jest bardzo przydatna szczególnie w badaniach defektowej struktury układów niskowymiarowych, kiedy posługujemy się metodą zwaną *mapowaniem sieci odwrotnej*. Metoda ta jest niezwykle użyteczna w określaniu struktury defektowej warstw epitaksjalnych i ich układów (np. wielowarstw i supersieci). Dzięki odpowiednio zaprogramowanemu eksperymentowi otrzymujemy obraz rozkładu natężeń wiązki ugiętej wokół węzła sieci odwrotnej. Na podstawie analizy takiej mapy można między innymi określić stopień naprężenia warstwy, rozrzut stałej sieci, stopień zmozaikowania, a nawet uzyskać informacje o gęstości dyslokacji i rozkładzie defektów punktowych.

16.6. Promieniowanie synchrotronowe w badaniach dyfrakcyjnych

Współczesna krystalografia strukturalna znajduje zastosowanie w bardzo wielu dziedzinach wiedzy, takich jak: fizyka ciała stałego, chemia ciała stałego, geologia, mineralogia, biologia molekularna, inżynieria materiałowa, archeologia, kryminalistyka, farmakologia itp. Metodyka badawcza jest bardzo zróżnicowana w zależności od tego, co chcemy zbadać i w jakiej postaci jest badana próbka. Generalnie metody stosowane w badaniach ciał stałych można podzielić na dwie grupy: pierwsza z nich obejmuje badania monokryształów, a druga – polikryształów. Monokryształem nazywamy materiał, w którym orientacja krystalograficzna jest jednakowa w całej badanej objętości próbki, natomiast polikryształ składa się z dużej ilości małych monokryształów ułożonych względem siebie w sposób przypadkowy. Na powierzchni próbki materiału polikrystalicznego różne płaszczyzny krystalograficzne w różnych jej obszarach są do niej równoległe. Polikryształem może być próbka lita lub w postaci proszku. W zależności od tego, czy próbka jest monokryształem, czy polikryształem możemy badać różne aspekty struktury wewnętrznej badanego materiału.

Metody badań monokryształów pozwalają między innymi na:

- pełne określanie struktury krystalicznej substancji (układ krystalograficzny, współrzędne atomów w komórce elementarnej, grupa przestrzenna);
- precyzyjną orientację monokryształów;
- precyzyjny pomiar parametrów sieci;

- zbadanie struktury defektowej;
- charakteryzującą strukturalną heterostruktur niskowymiarowych (cienkie warstwy, supersieci, nanodruły).

Główne problemy, które możemy rozwiązywać w oparciu o badania polikryształów to:

- jakościowa i ilościowa analiza fazowa próbek;
- udokładnianie struktury krystalicznej substancji (np. metodą Rietvelde);
- badanie roztworów stałych (granice rozpuszczalności, wyznaczenie składu);
- badanie przejść fazowych (temperaturowych i ciśnieniowych);
- pomiar wielkości kryształitów oraz zniekształceń sieciowych.

Metody takich badań tworzone były, począwszy od pracy Lauego i in. z 1912 r. Jak zasygnalizowano we wstępie, powstanie i rozwój źródeł synchrotronowych spowodowało jednak znaczące przyśpieszenie i rozwinięcie tych prac. Ogromna świetność (ang.: *brilliance*) nowych źródeł (ponad 10^{12} razy większa niż konwencjonalnych aparatów), szeroki zakres energii promieniowania umożliwiający płynny wybór długości fali przy pomocy monochromatorów, struktura czasowa wiązki, zdefiniowana polaryzacja i minimalna rozbieżność wiązki, koherencja, możliwość ogniskowania i in. umożliwiają badania i obserwację nowych, subtelnych efektów, badania małych próbek lub skanowanie dużych, obrazowanie, badania w specjalnych komorach środowiskowych, pomiary przebiegów czasowych itp. Dostępność takich źródeł promieniowania stworzyła potrzebę nowych, wydajniejszych i szybszych detektorów i bardziej precyzyjnego oprzyrządowania pomiaru, co wraz z rozwojem szybkich komputerów umożliwiło rozwój dawnych i powstanie setek nowych technik pomiarowych. Przegląd takich technik związanych ze zjawiskiem dyfrakcji obejmuje rozdział 8 tej książki.

Synchrotrony są urządzeniami kosztownymi, zwykle finansowanymi przez międzynarodowe konsorcja. Czas pomiarowy na stacji pomiarowej można uzyskać po zakwalifikowaniu eksperymentu przez komisję ekspertów, w wyniku konkursu. Dlatego nie rozwiązuje się z ich pomocą rutynowych problemów naukowych, możliwych do opracowania w laboratoriach. Badania z reguły dotyczą albo wyrafinowanych technik pomiarowych albo trudnych materiałów, dla których nie da się zastosować technik laboratoryjnych. Przykłady takich technik opisują rozdziały 8–14.

Bibliografia

- [1] B.D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, Przekład wydania pierwszego, PWN, Warszawa 1964); B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Wyd. trzecie, Prentice Hall, New York 2001.

- [2] Z. Bojarski, H. Habla, M. Surowiec, *Materiały do nauki krystalografii*, PWN, Warszawa 1986.
- [3] T. Penkala, *Zarys krystalografii* PWN, Warszawa 1972.
- [4] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2001.
- [5] C. Kunz, *Synchrotron Radiation, Techniques and Applications*, Springer, Heidelberg 1979.
- [6] E.E. Koch, *Handbook of Synchrotron radiation*, North-Holland, Amsterdam 1983.
- [7] P. Coppens, D. Cox, E. Vlieg, I.K. Robinson, *Synchrotron Radiation Crystallography*, Academic Press, New York 1992.

Niniejsza książka powstała z inicjatywy członków Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego, i to właśnie członkowie PTPS są jej autorami.

Towarzystwo powstało w 1991 roku i od początku istnienia głównym celem jego działalności jest upowszechnianie wiedzy na temat promieniowania synchrotronowego wśród polskiego środowiska naukowego. Towarzystwu szczególnie zależy na dotarciu do młodych adeptów nauki, którym chce przedstawić szeroki wachlarz możliwości badawczych, jakie stwarza zastosowanie promieniowania synchrotronowego w celu poznania otaczającego nas świata w pełnej skali wymiarów, poczynając od skali makro, a kończąc na skali nano czy wręcz pojedynczych atomów.

Książka stanowi swoisty podręcznik promieniowania synchrotronowego. Znajdujemy w niej bowiem podstawy fizyczne promieniowania synchrotronowego, jak również poszczególnych metod badawczych. Autorzy zadbali także, aby poszczególne rozdziały zawierały rys historyczny dotyczący przedstawianych metod, przykłady zastosowań, omówienie analizy danych eksperymentalnych, podsumowanie opisywanych zagadnień oraz – jakże istotny – spis literatury.

Jednolitość struktury wszystkich rozdziałów czyni z publikacji bardzo pomocne narzędzie w studiowaniu zagadnień badanych z wykorzystaniem nie tylko promieniowania synchrotronowego, lecz także laserów na swobodnych elektronach. O tych urządzeniach mówi się, że są to synchrotrony czwartej generacji, stąd trudno było nie wspomnieć o możliwościach ich wykorzystania w badaniach prowadzonych również na synchrotronach.

Warto też dodać, że wiele z omawianych w książce badań można już prowadzić, wykorzystując promieniowanie synchrotronowe generowane w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego – synchrotronie SOLARIS w Krakowie, o którego budowę zabiegali przez wiele lat członkowie Towarzystwa. Należy mieć nadzieję, że w kolejnej edycji tego typu wydania będzie można znaleźć jeszcze więcej przykładów badań wykonanych we wciąż rozwijającym się synchrotronie SOLARIS.

Prezes PTPS
prof. dr hab. Wojciech M. Kwiatek

