

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 wzbudzenie 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 beam-line*), 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, nanodrut, 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 Guzewicz, Zbigniew Kaszkur,
Bogdan J. Kowalski, Robert Nietubyć, Wojciech Paszkowicz*