

SZINKROTRONSUGÁRZÁS A KÉMIAI SZERKEZETKUTATÁSBAN

Vankó György

PhD, European Synchrotron Radiation Facility,
Grenoble, France – vanko@para.chem.elte.hu

Vértés Attila

az MTA rendes tagja, egyetemi tanár, ELTE,
Magkémiai Tanszék – vertesa@ludens.elte.hu

A szinkrotronsugár-források megjelenése nagymértékben kitolta a spektroszkópiai és diffrakciós kísérleti technikák korlátait. Magyarország néhány éve az egyik legkorszerűbb és legnívósabb szinkrotron, az ESRF (European Synchrotron Radiation Facility – Európai Szinkrotron Kutatóközpont) társult tagja, ezért a magyar kutatók számára is nyitott a lehetőség a röntgensugárzás élvonalbeli kísérleteknél való felhasználásához. Írásunk, mely a röntgensugárzás szerkezetkutatásban való hagyományos és újabb alkalmazásait veszi számba, ehhez kíván kedvcsinálóként szolgálni.

A röntgensugárzás és alkalmazásai

Röntgen 1895-ös felfedezését követően alig néhány hónap leforgása alatt számosan felismerték, hogy az újfajta sugárzással – nagy áthatolóképessége folytán – miként lehet láthatóvá tenni az emberi csontokat, illetve általában az eltérő (rendszerű) környezet által takart objektumokat. A XX. század első néhány évtizede a röntgensugárzással kapcsolatos további felfedezéseket hozott. A röntgensugárzás hullámhossza összemérhető a kémiai kötésben lévő atomok közötti távolsággal, ebből kiindulva Bragg és fia, valamint von Laue megmutatták, hogy kristályokon, azaz periodikus atomrácsokon a röntgensugárzás interferenciát mutat, így csak a rácsszerkezet által megszabott irányokban tapasztalható jelentős áthaladt, illetve

visszavert intenzitás. A röntgendiffrakciót megalapozó felfedezések mellett a röntgenspektroszkópiák irányába is megtörténtek az első lépések. Az idősebb de Broglie fivér, Maurice, 1913-ban kimérte az első röntgen-abszorpciós vonalat, 1920-ban pedig H. Fricke megfigyelte az abszorpciós él finomszerkezetét. Sagnac már 1898-ban felismerte és Moseley a Bohr-atommodell megjelenése után 1913-ban értelmezte, hogy az ionizációs hatásokat követően kibocsátott röntgensugárzás energiája jellemző az azt kibocsátó elemre (azaz „karakterisztikus”). A fotóeffektus megértése és az atompályák energiaviszonyainak megismerése után az is világossá vált, hogy a röntgensugárzás hatására bekövetkező ionizáció során kilépő elektronok kinetikus energiája az atomtörzs pályae energiáiról árulkozik.

A múlt században a röntgensugárzás használata széles körben elterjedt, fő alkalmazási területei a radiológia, a tomográfia, a diffrakció és a kisszögű röntgenszórás, a röntgenabszorpció és -emisszió, valamint a fotoelektron-spektroszkópia. Hogyan s miről szolgálnak ezek információval? Ez az eddig irtakból már jórészt kitetszik, ám néhány szóban igyekszünk jobban megvilágítani. A röntgensugárzás orvosi alkalmazása mindenki számára ismert, emellett az iparban és a kutatásban egyaránt használják képalkotásra, *tomográfiára*, különféle médiumok mikroszkopikus szerkezetének megállapításához. A

*röntgen*diffrakciókristályos anyagokban az elektronsűrűség periodikus változásait kezelni le, tehát képes az atomok relatív elrendeződésének, kapcsolódásának közvetlen meghatározására, így a szerkezetkutatás egyik legfontosabb módszere. A nem kristályos anyagok szerkezetéről is szerezhetünk információt *kisszögű röntgenszórás*sal. Utóbbi módszer a nanométertől csaknem a mikrométerig terjedő skálán érzékeny, így igen hasznos a polimer- és kolloidkémiai, anyagtudományi és biológiai kutatásokban.

Mivel az ionizáció után kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás (a röntgenfluoreszcencia) energiája jellemző a kibocsátó elemre, intenzitása pedig annak mennyiségére, a *röntgenfluoreszcencia* az elemanalízis gyakran használt módszerévé vált. Segítette elterjedését a kísérlet könnyű kivitelezhetősége: az ionizációt ugyanis könnyű megvalósítani (tetszőleges, az abszorpciós élnél nagyobb energiájú sugárzással), az egyes elemek vonalainak elkülönítése pedig a nukleáris technikáknál használt viszonylag egyszerű detektorokkal is lehetséges.

A *röntgenabszorpció*során az abszorpciós él közelében törzselektronokat gerjesztünk üres pályákra, e módszer neve XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), és egyelektronos közelítésben azt mondhatjuk, hogy a be nem töltött elektronállapotok felderítésére alkalmas. Mivel utóbbiak függenek a koordinációs szféra viszonyaitól, így a XANESa komplexkémia közvetett módszereként is megállja helyét. Az abszorpciós él fölött, az ionizáció tartományában is tapasztalható intenzitás-oszcilláció. Ennek oka abban keresendő, hogy az abszorpció hatáskeletkezése függ a végállapot hullámfüggvényétől, amire viszont hatással van a távozó és a környező atomokról visszaverődő elektron(hullám) interferenciája. Ennek megértéséhez gondoljunk a pocsolyában lévő kövek közé hajított kavics által keltett

hullámok képére! A vízbe csobbanás helyétől kifelé haladó hullámok a kövekről visszaverődnek, sajátságos, a kövek számára és távolságára jellemző mintázatokat hozva létre. Az elektronhullám hasonlóan verődik vissza az ionizált atom szomszédairól. Az energia változtatásával az interferenciakép is változik, ez tükröződik a spektrum energiáfüggésében. Ez az EXAFS-nak (Extended X-ray Absorption Fine Structure) nevezett módszer alkalmas tehát egy atom szomszédai számának és távolságának meghatározására nemkristályos anyagokban is, így kiváló eszköze a koordinációs kémiának és minden más, lokális környezetet tanulmányozó vizsgálatnak. Az abszorpciós spektrum (XANES, EXAFS) kiméréséhez azonban energiapásztázásra van szükség, ennek megfelelő intenzív forrást, mint rövidesen látni fogjuk, nem könnyű készíteni, így e módszereket viszonylag ritkán használták a kémiai szerkezetkutatásban.

A *röntgensugárzás forrása* az esetek túlnyomó többségében egy elektród, melyen a sugárzás becsapódó elektronok lefékezése során keletkezik. A sugárzás intenzitásának korlátot szab az elektronsugárzás anódot roncsoló hatása. Az igénybevételt jelentősen csökkenti az intenzív hűtés és az elektronok becsapódási helyének folyamatos változtatása (az anód forgatása), ami valamivel nagyobb elektronáram használatát teszi lehetővé, ám nagyságrendekkel nagyobb intenzitásnövekedés így sem érhető el. A kibocsátott sugárzás távolról sem optimális olyan alkalmazásokhoz, melyek a sugárzás energiájának változtatását, illetőleg pásztázását kívánják meg – ilyen például a teljes abszorpciós él kimérése, mely kb. 1000 eV energiatarományt fog át. A felhasználás szempontjából az is hátrányos, hogy a sugárzás a tér minden irányába terjed, így jelentős része – mivel nem a mintánk felé tart – nem hasznosítható. A kibocsátott sugárzás nem koherens, nem polarizált, intenzitása

időben állandónak tekinthető. A nyaláb átmérőjét optikai résekkel szabályozzák, számottevő fluxus azonban csak úgy érhető el, ha a rések viszonylag nagyra nyitottak.

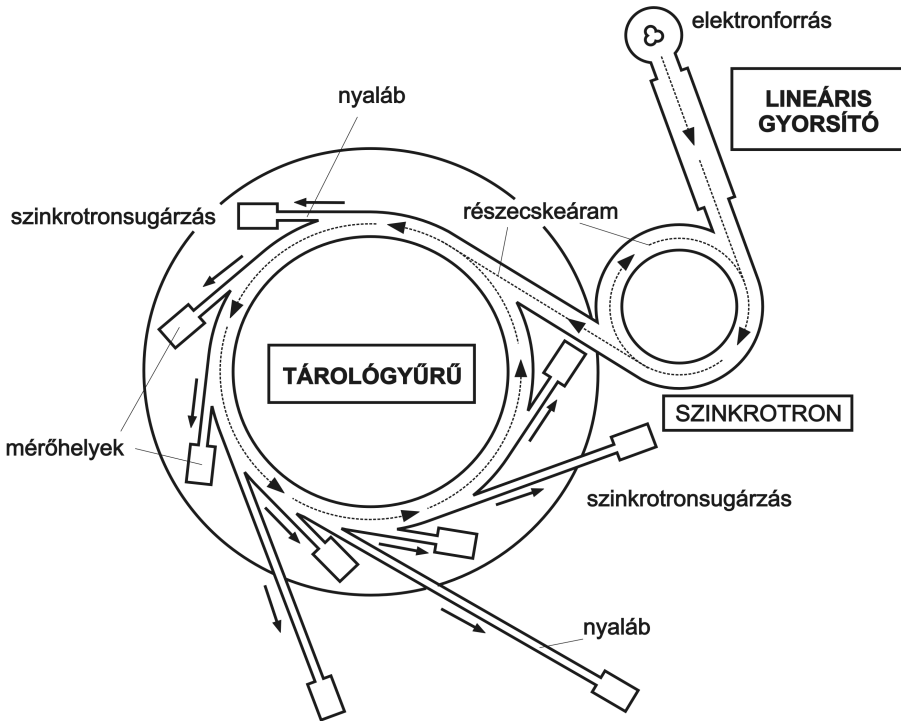
A fentiek alapján kijelenthető, hogy a röntgensöveken alapuló laboratóriumi készülékek, bár hasznuk és jövőbeli felhasználásuk igénye megkérdőjelezhetetlen, számos kihívásnak nem tudnak megfelelni, ezért messze nem teszik lehetővé a röntgensugárzással történő szerkezetkutatásban rejlő lehetőségek optimális kihasználását. A továbblépéshez elsősorban széles tartományban hangolható energiájú, nagyobb intenzitású kollimált nyaláb szükséges, emellett a pulzált időszerkezet, a koherencia, a polarizáció és a kis nyalábkeresztmetszet tovább bővítené a lehetséges alkalmazásokat. Mint rövidesen látni fogjuk, a szinkrotronsugárzás mindezen tulajdonságokkal rendelkezhet, így mindenképpen méltó a szerkezetkutatás iránt érdeklődők figyelmére.

Mi a szinkrotronsugárzás?

A szinkrotronoknak nevezett részecskegyorsítókban és a részecskék tárológyűrűiben a töltött részecskék körpályán tartása (tehát centripetális gyorsítása) melléktermékeként keletkező elektromágneses sugárzás spektruma a legtöbb spektroszkópiai és diffrakációs technika műveléséhez szükséges frekvenciát tartalmazza. A sugárzás tehát annyira „fehér”, hogy az infravöröstől a kemény röntgenig (MeV) minden hullámhossz megtalálható benne, jóllehet igen eltérő intenzitással. A berendezéseket üzemeltető részecskefizikusok számára a szinkrotronsugárzás nem kívánt energiavesztésként jelentkezett, azonban számosan felismerték, milyen lehetőségek rejlenek az így kapott röntgensugárzásban. A szinkrotronsugárzást alkalmazni vágyók azonban számtalan technikai kihívással szembesültek (újszerű detektorok, monokromátorok tervezése és

építése), ráadásul a részecskefizikusok sem a „hulladéksugárzás” optimalizálásában voltak érdekeltek. Ennek következtében olyan berendezések épültek 1975 után, amelyeket már kizárólag szinkrotronsugárzás előállítására terveztek. Az elmúlt évtizedben pedig megépült több, ún. harmadik generációs szinkrotron, melyeknél a sugárzás különleges, speciálisan elrendezett mágnesekből álló mágneses egységeken (wiggler, undulátor) keletkezik. Az ezekről származó szinkrotronsugárzásnak számos, a korszerű szerkezetkutatási alkalmazásoknak kedvező tulajdonsága van, ilyenek a nagy (a röntgensöveket 13 nagyságrenddel meghaladó) intenzitás, a fókuszált sugárnyaláb kis átmérője (tipikusan néhány tized milliméterszer néhány milliméter) és teljesen polarizált volta, továbbá pulzált időszerkezete. Jelenleg három ilyen, kemény röntgensugárzásra optimalizált létesítmény üzemel a világon: a Grenoble-i ESRF, a japán SPring-8 és az amerikai APS.

Az 1. ábrán, mely egy tipikus harmadik generációs szinkrotron felépítését mutatja, végigkövethetjük a szinkrotronsugárzás keletkezéséhez vezető utat. Először is gyorsítandó részecskékre van szükségünk, ezért egy elektronágyúból, mely hasonló a televízióknak hátuljában zümmögő katódsugárcsőhöz, elektronokat juttatunk egy lineáris gyorsítóba. A lineáris gyorsító néhány százmillió elektronvolt mozgási energiára gyorsítja ezeket, sebességük ekkor a fénysebesség 99,99994 %-a. Ezután az elektronok a szinkrotronba kerülnek, ahol néhány tizedmásodperc alatt néhány százezerszer körbejárnak a több száz méter kerületű csőgyűrűben, miközben az alkalmazott rádiófrekvenciás tér kb. 7 milliárd elektronvoltra gyorsítja őket. Ekkor az elektron tömege már 14 000-szerese nyugalmi tömegének, tehát egy Li-atoménak felel meg, sebessége pedig a fénysebesség 99,999999997 %-a. Ezeket az elektronokat kis csomagokban juttatják a

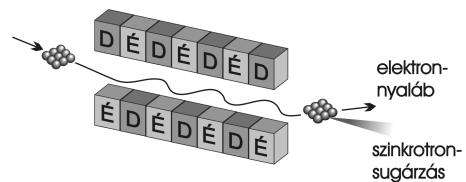


1. ábra • Egy tipikus harmadik generációs szinkrotron felépítése

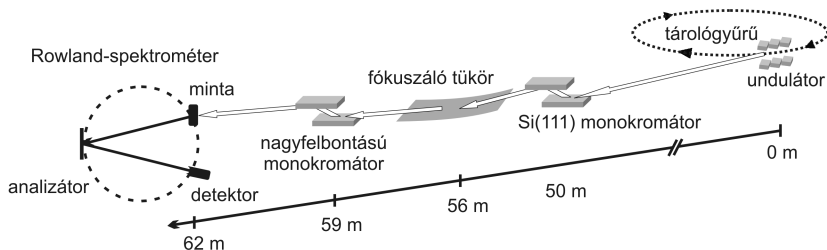
több száz méter átmérőjű tárológyűrűbe. A tárológyűrűben terelőmágnesek tartják körpályán az elektronokat, és energiavesztésüket rádiófrekvenciás térrel folyamatosan pótolják. Az ultranagy vákuum ellenére az elektronok fogynak, ezért a tárológyűrűt az előbbi módon naponta kb. kétszer újratöltik.

A tárológyűrűben számos speciális mágneses eszköz található szinkrotronsugárzás előállítására. Ezek azt használják ki, hogy a gyorsuló töltött részecskék elektromágneses sugárzás formájában energiát veszítenek. A gyorsítás esetünkben a mágneses téren áthaladáskor fellépő Lorentz-erő következtében jön létre. A mágnesek megfelelő elrendezésével befolyásolható a szinkrotronsugárzás energiaeloszlása, intenzitása és polarizációja. A 2. ábra egy ilyen kifinomultabb mágneses egység, az ún. undulátor felhasználásával illusztrálja a szinkrotronsugárzás keletkezését.

A relativisztikus elektronok óriási sebessége miatt a keletkező dipólussugárzás tangenciális irányú, igen kevésbé széttartó (azaz kis divergenciájú) nyalábként jelenik meg. E sugárnyalábot elvezetik, s megfelelő optikai elemekkel, tükrökkel, monokromátorokkal, résekkel alakítják energiáját és méreteit,



2. ábra • A szinkrotronsugárzás keletkezése. Nagy energiájú töltött részecskék fékezésakor (pl. mágneses téren való áthaladás során) energiát veszítenek, ami elektromágneses sugárzás formájában bocsájtódik ki



3. ábra • A szinkrotronsugárzás útjának sémája az ESRF ID16-os *beamline*-ja (mérőhelye) elektrongerjesztések tanulmányozására összeállított formájában

majd a kísérletek színhelyére, a mérőhelyekre vezetik. A 3. ábrán láthatjuk az ESRF ID16-os, inelasztikus röntgenszórásnak szentelt mérőhelye sematikus rajzát, elektrongerjesztések tanulmányozására összeszerelt módban.

Mi teszi az energiapásztázást könnyűvé? A „fehér” szinkrotronsugárzásból monokromátorral nyerhető ki a kísérlethez szükséges energiájú sugárzás. A monokromátor két közel tökéletes szilíciumkristályból áll, melyek felülete általában az (111) kristálysíkokkal párhuzamos. A kristályokat héliummal vagy cseppfolyós nitrogénnel intenzíven hűtik, mivel a sugárzás több száz wattnyi teljesítménye komoly hőterhelésként jelentkezik az első kristályon. A kiválasztott energiájú (avagy hullámhosszú) sugárzás a Bragg-törvény felhasználásával kapható: az ismert rácsállandójú kristályokra a sugárzás olyan szögben kell eszen, hogy a kívánt hullámhosszra teljesüljön az (111)-diffrakció feltétele. Adott energiatartomány végigpásztázása a kristályok szögének megfelelő határok között való változtatásával történik.

A szinkrotronsugárzást felhasználó szerkezetvizsgáló módszerek

A szinkrotronsugárzás használata – a nagyobb intenzitás, a kisebb fókusz és az energia hangolhatósága folytán – a laboratóriumban is hozzáférhető módszereket lényegesen hatékonyabbá teszi, s kitolja e módszerek alkalmazhatóságát a korábbinál kisebb és a

sugárzással gyengébben kölcsönható minták vizsgálata felé. Az említett tulajdonságokból adódó nyilvánvaló előnyök ismertetésétől eltekintünk, s elsősorban a szinkrotronoknál létrejött fotonok szórásán, illetve elnyelésén és kibocsátásán alapuló új technikákra összpontosítunk a következőkben. Terjedelmi okok arra készítetnek, hogy mindezt a teljesség igénye nélkül tegyük.

A *diffrakció* és a képkalkotás területét illetően számos említésvonalunk akad. A nagy intenzitás következtében lerövidült mérési idő stabil fázisok vizsgálata mellett lehetővé teszi az átalakulások követését, így például röntgendiffrakcióval monitorozták többek között az $S_4N_4 \rightarrow (SN)_x$ polimerizációs reakciót és a cement vízfelvételeit. A pulzált időszerkezetnek köszönhetően „lefényképezhetjük” kémiai átalakulások lépéseit. Mint azt a 4. ábrán láthatjuk, a hemoglobinnal szén-monoxiddal (CO) alkotott komplexének lézerimpulzust követően bekövetkezett diszociációjánál a szinkrotronsugárzás egy-egy „felvillanásával” sikerült képeket készíteni a CO távozásának fázisairól, megalapozván ezzel a molekuláris biológiai mozi műfajára aspiráló reményeket.

Szintén a nagy intenzitásnak és a kollimált nyalábnak köszönhető egy felületvizsgálati technika, a *súroló beeséses diffrakció*. A felülettel csaknem párhuzamosan (súroló beesésben) haladó röntgensugárzás csak egészen kis mélységig (nanométer) hatol be az anyagba. A beesés szögét változtatva a beha-



4. ábra • Első lépések a molekuláris biológiai mozi felé – a szénmonoxid (CO) mioglobinnal alkotott komplexének bomlása. Ultrarövid lézerpulzus hatására a komplex elbomlik, és a CO molekula leválik a mioglobinnal. E folyamat lépéseit követhetjük a szinkrotronsugárzás egy-egy „felvillanásával” készült kristallográfiai felvételeken. Egy felvétel időtartama 150 ps (1 ps = 1/1 000 000 000 000 s), ez kb. tizedrésze a reakcióidőnek

tolási mélység is változik. Ha ilyen beeső nyalábbal végzünk röntgendiffrakciós kísérletet, a különböző rögzített beesési szögek-nél felvett diffraktogramok összehasonlításával mélységszelektív szerkezeti elemzést kaphatunk.

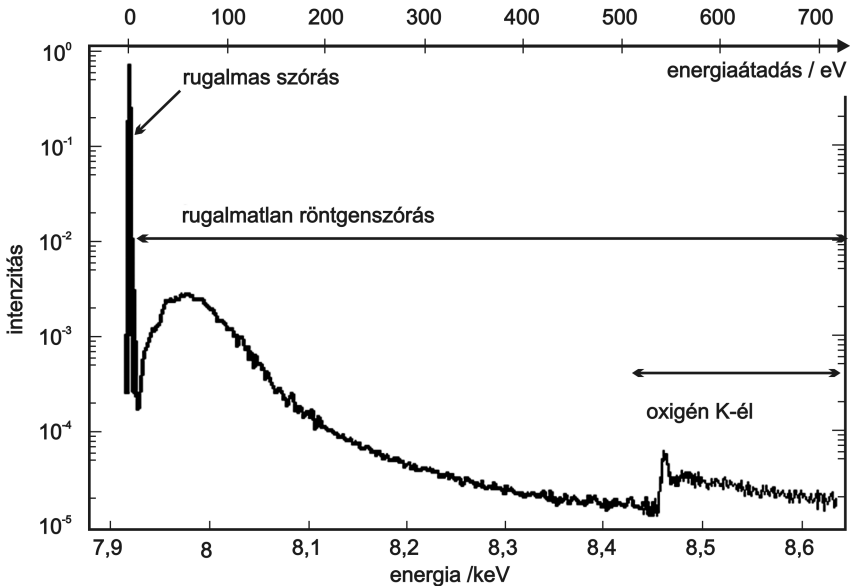
Említést érdemel egy, a diffrakciót kiegészítő technika, jelesül a magyar kutatók (Tegze Miklós és Faigel Gyula, az MTA SZFKI munkatársai) által kifejlesztett atomi felbontású *röntgenholográfia*, mely szintén közvetlenül deríti fel az atomok relatív elhelyezkedését, azonban ehhez – a diffrakcióval szemben – a sugárzás fázisát is felhasználja.

A képalkotás lehetőségei tovább gyarapodtak a *mikronyaláb-analízis*ekkel: a minta különféle összetevőinek eloszlását ugyanis feltérképezhetjük, ha a mintán valamely spektroszkópiai vagy szórásos technikát alkalmazunk, s a mintát pontról pontra vizsgáljuk a kb. mikrométer átmérőjű nyalábbal. Mágneses anyagok doménszerkezetét felderíthetjük a *mágneses cirkuláris dikroizmus* (XMCD – X-ray Magnetic Circular Dichroism) segítségével. Ehhez cirkulárisan

polarizált röntgensugárzásra van szükség. A „jobb- és balkezes” fotonok abszorpciója ugyanis függ a mágneses tér irányától, a dikroizmust a két abszorpció együttható különbségeként definiálják.

A sugárzás koherenciájában rejlő lehetőségeket aknázza ki a *fáziskontraszt-tomográfia*, mely a hagyományos abszorpció tomográfiánál sokkal jobb kontrasztot biztosít kevésbé abszorbeáló anyagok (például könnyű elemek vegyületei), illetve hasonló abszorpció együtthatójú, de különböző törésmutatójú fázisok határainak kirajzolásánál. A módszer, mely a fentiek alapján kifejezetten alkalmas szövetek vizsgálatára, azon alapszik, hogy a törésmutató mintabéli változása a hullámfrontot torzíttja. A törésmutató-változás helyén szórt hullám és az eredeti hullám interferenciájából a fázishatárok képe áll össze a pozícióérzékeny detektoron.

Az elektronszerkezet alap- és gerjesztett állapotának vizsgálata az egyik legizgalmasabb területe a kémiának és a fizikának. A bevezetésben láttuk, hogy a röntgenspektroszkópiák ehhez a betöltött (röntgenfluoreszcencia) és betöltetlen elektronállapotok (XANES) felderítésével járulnak hozzá. A könnyű energiapástázás nyomán a röntgenabszorpció spektroszkópiák, tehát a XANES és a lokális szerkezet tanulmányozására alkalmas EXAFS rutinmódszerré váltak, továbbá az abszorpció és az emisszió kombinálásával új módszerek jöttek létre, emellett a *rugalmatlan röntgenszórás* (IXS – Inelastic X-ray Scattering) is reneszánszát éli. Utóbbi módszerrel a szórás során a röntgensugárzás a mintában különböző gerjesztéseket kelthet, melyek segítségével az elektronszerkezet átmenetei mellett a rácsrezgések spektrumát is vizsgálhatjuk. A kísérlet során az adott szögben szórt röntgenfotonok energiáját alkalmas szilíciumkristállyal analizáljuk, így kézben tartjuk mind az energiaátadást, mind a szórásos szög által meghatározott impulzusátadást. A módszer alkalmas kollektív



5. ábra • A víz rugalmatlan röntgenszórási spektruma. Az energiaátadás-skála a mért és a rugalmas szórás energiájának különbsége. 8,45 keV-os fotonenergia (kb. 535 eV energiaátadás) fölött rajzolódik ki az oxigén K (1s) abszorpciós éle. Utóbbi jellemző a víz szerkezetére, hidrogénkötéseinek viszonyaira.

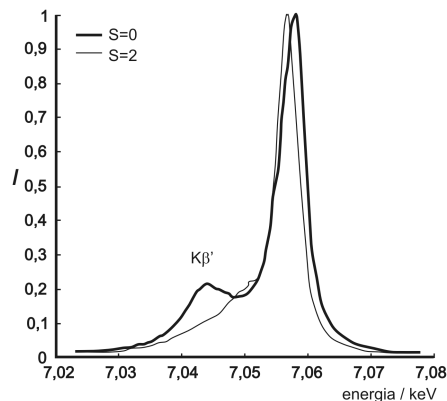
gerjesztések, így rácsrezgések és plazmaoszcillációk, továbbá excitonok, Compton-szórás, illetve könnyű elemek törzselektrongerjesztéseinek Raman-szórással történő kimérésére. Az 5. ábrán látható a víz rugalmatlan röntgenszórási spektruma. A kísérlet során az analizált energiát rögzítettük kb. 8 keV-on, míg a beeső sugárzás energiáját növelve mértük ki az energiaátadás hatáske-resztszétét. A rugalmas szórás spektrumvonalát a Compton-szórás széles sávja követi, majd ezután következik az oxigén K-abszorpciós éle, mely tulajdonképpen az O 1s elektronjának gerjesztési és ionizációs spektruma. Ennek közvetlen, röntgenabszorpcióval történő méréséhez 540 eV energiájú lágyröntgensugárzásra lenne szükség, melynek áthatolóképesége kicsi, továbbá a felület hatására igen érzékeny. Ilyen röntgensugárzás alkalmazásához a mintának és környezetének vákuum-kompatibilisnek

kell lennie, ami kizárja extrém körülmények (nyomás, hőmérséklet) alkalmazását. Mind-ezen kötöttségektől mentesülünk azonban rugalmatlan röntgenszórás alkalmazásával: a megfelelő energiáttranszfer tartományban az abszorpciós spektrum kemény röntgensugárzással is kimérhető. Az ilyen sugárzás könnyen áthatol a diffrakciós célokra készített nagy nyomású cellák vagy kriosztátok, illetve kemencék ablakain, és nem a minta felületéről, hanem belsejéről szolgál információval.

A fluoreszcencia-spektrumnak van ugyan finomszerkezete, ennek tanulmányozásához azonban nagyfelbontású (≈ 1 eV) spektrométerre lenne szükség. A rugalmatlan röntgenszóráshoz használt spektrométer éppen megfelel a célra, így használhatjuk *nagyfelbontású röntgenemissziós spektroszkópiai* vizsgálatokhoz. E módszer, melynek egyik legfontosabb alkalmazása az atomi mágneses momentum vizsgálata, kiegészít

szítője a hosszú távú mágneses rendeződést feltárni képes technikáknak. A $K\beta$ spektrum az $1s$ ionizáció utáni $3p \rightarrow 1s$ átmenet nyomán keletkezik. A $3p$ pályán lévő lyuk (illetve párosítatlan elektron) mágneses momentumának a $3d$ pályán levő párosítatlan elektronok mágneses momentumához (mely az átmenetifélek első sorában megegyezik az alapállapotú atom mágneses momentumával) való relatív beállása különböző lehet. A $3p$ és a $3d$ pályák átfedése jelentős, ezért a kicserélődési kölcsönhatás nagymértékben befolyásolja a spektrum finomszerkezetét. A fő spektrumvonalnál mintegy $15\text{--}20\text{ eV}$ kisebb energiánál megjelenő, gyakran $K\beta'$ szatellitnek nevezett vonal intenzitása arányos az atomi mágneses momentum mértékével. A 6. ábra ennek egy alkalmazását mutatja be egy közepes ligandumtérerőségu vaskomplex, a $[\text{Fe}(\text{o-fenantrolin})_2(\text{NCS})_2]$ példáján, ami a hőmérséklet emelésével átbillenthető kis spinzámú ($S=0$) nagy spinzámúba ($S=2$).

Az abszorpciós és emissziós spektroszkópia kombinálásával a rezonáns rugalmatlan röntgenszórást, avagy a *rezonáns röntgenemissziós spektroszkópiát* kapjuk. E módszerrel lehetőségünk van mind a köztes, mind a végállapot tanulmányozására, mely alkalmassá teszi például vegyérték-, spin- és töltéstranszfer-állapotoknak és változásainak vizsgálatára. További igen fontos következmény, hogy a rezonancia következtében az abszorpciós spektrumokat nagyobb felbontással is megkaphatjuk. A *nagyfelbontású röntgenabszorpciós spektroszkópiánál* az analízátorral kiválasztjuk az emissziós spektrum egy vonalát, és az abszorpciós él felvételénél csak az ebből az emissziós (fluoreszcencia) csatornából érkező fotonokat használjuk. A módszer másik neve, a részleges fluoreszcencia-hozam (PFY – Partial Fluorescence Yield) detektált röntgenabszorpció, mely egy gyakran használt (és sokkal egyszerűbben kivitelezhető) másik mérési



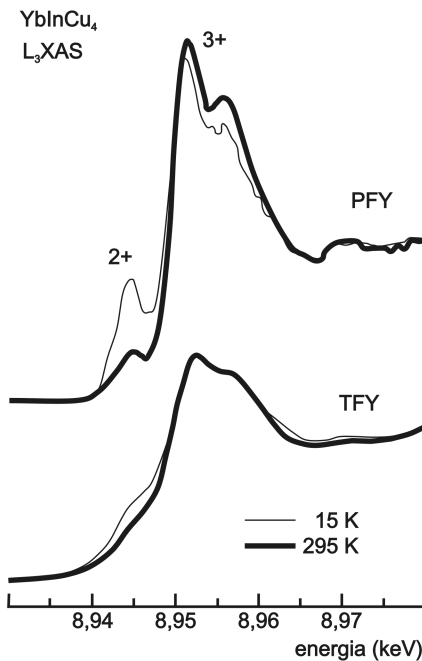
6. ábra • A $T=176\text{ K}$ hőmérsékleten spinátmenetet mutató $[\text{Fe}(\text{o-fenantrolin})_2(\text{NCS})_2]$ komplex kis spinzámú ($S=0$) és nagy spinzámú ($S=2$) állapotában felvett röntgenemissziós spektrumok jól érzékeltetik az emissziós spektrumvonalak helyi mágneses momentumra való érzékenységet. A kapcsolódó további eredmények reményeink szerint új módszerrel gazdagítják a molekuláris mágnességet tanulmányozók eszköztárát.

móddal, a teljes fluoreszcencia-hozamot használó detektálással (TFY – Total Fluorescence Yield) való szembeállításból származik. A 7. ábra PFY és TFY XANES spektrumok összevetésével mutatja meg előbbi előnyeit. A nagyfelbontású abszorpciós és emissziós spektroszkópiákról de Groot ad alapos áttekintést (de Groot, 2001).

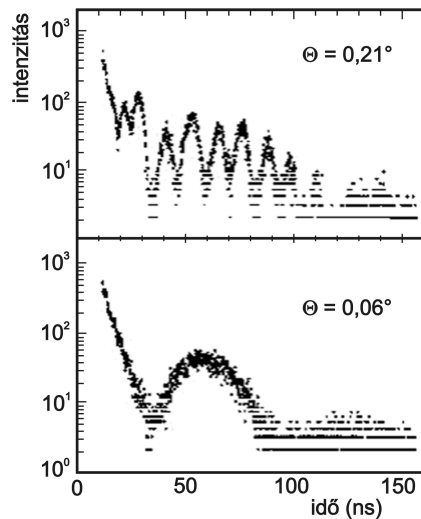
A röntgennyaláb hangolható energiája és nagy intenzitása folytán lehetővé vált korábban csak radioaktív források γ -sugárzásával gerjeszhető magrezonanciák tanulmányozása is (Gerdau és de Waard, 1999). A *magrezonanciaszórás*-kísérletek során a mintában lévő rezonáns atommagokat szinkrotronsugárzással gerjesztjük, és ezek időbeli bomlását figyeljük meg. Az atommag környezetének hatását a spektrumokban időbeli oszcillációkként észleljük. A spektrumok a Mössbauer-spektroszkópia időbeli Fourier-

transzformáltjainak tekinthetők, ezért – a hiperfinom kölcsönhatás következtében – ezek is tükrözik az atommag körüli elektronsűrűség szimmetriáját, közvetve a vegyértékállapotot, valamint az anyagban lévő mágneses teret. Várható, hogy a közeljövőben elérhetővé válik olyan magok vizsgálata is, melyek vizsgálatára a hagyományos Mössbauer-spektroszkópia alkalmas sugárforrás híján nem ad módot. Az ebből kifejlődött egyik jelentős technika a szinkrotron-Mössbauer-reflektometria, melynek alkalmazásá-

ban élen járnak az MTA Részecske- és Magfizikai Kutatóintézetének munkatársai. A módszernél, mely kitűnő felületek és mágneses (multi)rétegek vizsgálatára, a súroló beesési diffrakciónál ismertettekhez hasonlóan a beesési szögével változtatják a behatolási mélységet. A 8. ábrán látható egy 20 nm-es vastag eloxidált vasfólia spektruma két különböző beesési szögnél, melyen a felületről és a minta belsejéről származó spektrumok igen látványosan tükrözik a kémiai minőségkülönbséget.



7. ábra • Az YbInCu_4 vegyület részleges (PFY) és teljes (TFY) fluoreszcencia-detektálással az L_3 ($2p_{3/2}$) abszorpciós élén felvett XANES-spektrumainak összehasonlítása. Megfigyelhető, hogy a spektrum jellegzetességei az első esetben jobban elkülönülnek egymástól. A nagyobb felbontás következtében a hőmérsékletváltozásra bekövetkező vegyértékváltozás is jobban követhető.



8. ábra • Üvegfelületre felvitt 20 nm vastag oxidált vasréteg vizsgálata szinkrotron-Mössbauer-reflektometriával (SMR). A sugárzás $0,06^\circ$ -os beesési szögnél kb. 2 nm mélyen hatol be az anyagba, így csak a minta tetején lévő 30 atomnyi rétegről hoz információt. Az ábra alján látható az ilyen körülmények között felvett spektrum, mely paramágneses fázis – valószínűleg FeO(OH) – jelenlétét tükrözi. A $0,21^\circ$ -os beesési szögnél a behatolási mélység kb. 20 nm, az ennek megfelelő (felső) spektrum az anyag belsejében lévő mágneses fázisra jellemző, melynek kémiai összetétele valószínűleg magnetit (Fe_3O_4).

Szemben a Mössbauer-spektroszkópiával, a rezonáns fotonok rugalmatlan szóródásának részkérdéseit is vizsgálhatjuk a szinkrotronsugárzás energiája hangolhatóságának és nagy intenzitásának következtében. A rugalmatlanság azt jelenti, hogy a mag gerjesztésével párhuzamosan valamely más kölcsönhatás is fellép, ami általában a rácsrezgések gerjesztése. A *rugalmatlan magrezonanciaszórás* (NIS – Nuclear Inelastic Scattering) tehát a mag rezonáns gerjesztése során kelthető rezgések állapotsűrűségét tanulmányozza, és (némi jóindulattal) a rugalmatlan röntgenszórás olyan igen speciális esetének tekinthető, ahol az analízátor szerepét a keskeny energiaszélességű magátmenet tölti be, az impulzusátadásról pedig elveszítjük az információt. A módszer jól kiegészíti a hagyományos rezgési spektroszkópiákat és a rugalmatlan röntgenszórást, ugyanis csak olyan rezgési módokra érzékeny, melyekben a rezonáns (ti. Mössbauer-aktív) atom rész vesz. Alkalmazásába a hazai kutatók közül eddig az ELTE Magkémiai Tanszéke és az MTA RMKI munkatársai kapcsolódtak be. A *9. ábrán* egy vízben oldott vaskomplex NIS spektrumát látjuk, melyen elsőként figyeltük meg e módszerrel oldott molekulák rezgéseit.

További, kémikusok számára érdekes módszerek is fejlődnek, illetve születnek a szinkrotronoknál: gondoljunk csak a fotoelektron-spektroszkópiára. Ezek áttekintésére azonban e helyen már nincs módunk. Ehelyett inkább arra térünk ki, hogyan is lehet a fenti módszerek valamelyikét alkalmazó kísérleti lehetőséghez hozzáférni.

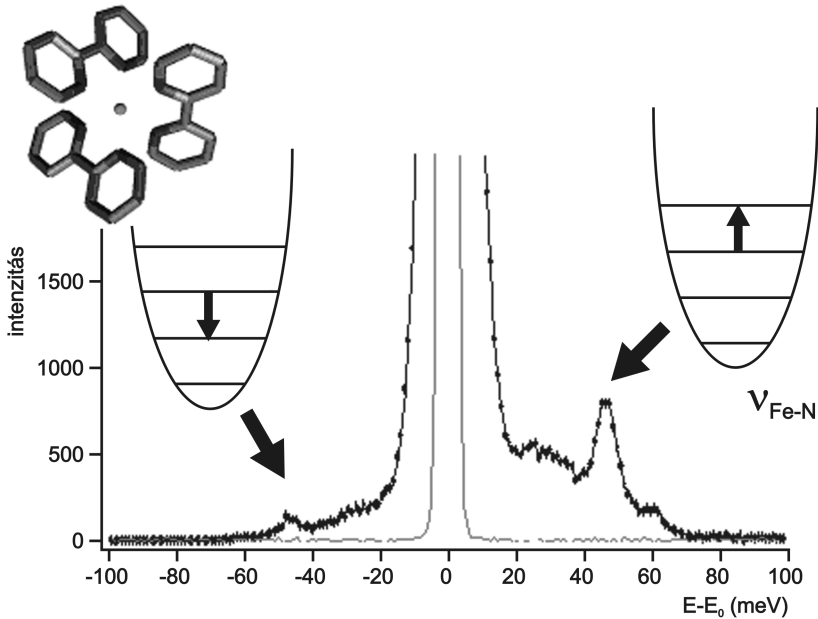
Munka a szinkrotronoknál

A mérőhelyek egy-egy tudományterületre vagy módszerre specializálódtak. Mindazonáltal a kísérleti elrendezések általában igen flexibilisek, gyakran hétről hétre számos lényeges elemet teljesen át kell szerelni a felhasználók igényei szerint. A kísérletek folya-

matosak a nap 24 órájában, a heti egy karbantartónapot és az évenkénti néhány hosszabb leállást kivéve. Az egyes mérőhelyek személyzete az ESRF-nél tipikusan két kutatóból, két posztdoktorális kutatóból, egy technikusból és esetleg néhány doktoranduszból áll. Közvetlen munkájukat segíti még néhány, más csoporttal is megosztott személy, így a kísérletekhez használt programokat karbantartó és fejlesztő számítástechnikus, a berendezések üzemelését biztosító mérnök, valamint egy tervezőmérnök. Utóbbira azért is szükség van, mert a mérőhelyek fejlesztése folyamatos, évről évre jelentős átalakítások lehetnek a versenyképesség megőrzése érdekében. A közhiedelemmel ellentétben a mérőhelyeket az idő java részében nem a személyzet használja, ők csak asszisztálnak a használatához. Az évi 65 millió Euro működési költség fejében ugyanis az ESRF-et fenntartó tagállamok elvárják, hogy elsősorban kutatóik használhassák ki a létesítmény előnyeit. A kísérletekre alkalmas időt így szinte teljes egészében felosztják az évente kétszer meghirdetett pályázatok nyertesei között, s a személyzetnek is hasonlóképpen meg kell mértenni ötleteit a megvalósításhoz. A nyertes pályázatoknál 3 tagországbéli kutató utazási, szállás- és étkezési költségét fedezik. Ezek a feltételek vonatkoznak a hazai kutatókra is, lévén Magyarország társult tag. Nem csak tagországokból lehet pályázni, ám sikeres pályázat esetén ilyenkor a pályázóknak maguknak kell előteremteniük az említett költségek fedezetét.

Kitekintés

Bár a harmadik generációs szinkrotronok technikailag már meglehetősen érettek tekinthetők, a fejlesztés szüntelenül folyik, melynek legfőbb célja a kedvező tulajdonságaik kihasználásának további optimalizálása. Így a tárológyűrű fejlesztésénél várható az elektronok számának (az áramnak) növelése és gyakori utántöltése az intenzitás



9. ábra • A $[Fe(2,2'\text{-dipiridil})_3]Cl_2$ komplex vizes oldatának NIS spektruma. A spektrum fő jellegzetessége a ± 50 meV relatív energiánál látható, molekularezgéstől származó két csúcs. Ezek a molekula Fe–N nyújtási rezgése kvantumállapotának gerjesztését (+50 meV), illetve legerjesztését (–50 meV) tükrözik.

növelése és időbeli csökkenésének szinte észrevétlenné tétele céljából. A mágneses egységek szupravezető mágnesekre történő cseréje és vákuumba helyezése szintén növelné az elérhető intenzitást. Becslések szerint intenzitásban még mintegy két nagyságrend nyerhető. Az optikai elemek is továbbfejleszthetők, így nagyfelbontású monokromátorok és mikrométer alatti fókuszolt egységek megjelenése prognosztizálható. E források a laboratóriumi berendezésekhez hasonlóan szinte biztosan használatban maradnak a negyedik generációs szinkrotronsugár-források megjelenése után is, mivel számos vizsgálathoz továbbra is ezek lesznek a legmegfelelőbbek.

A negyedik generációs, szabadelektron-lézereket alkalmazó berendezések tervezése már folyik, s talán egy évtizeden belül

üzembe is állhatnak. Ezek lineáris gyorsítón és undulátorokon alapulnak, sugárzásuk hangolható és teljesen koherens, intenzitásuk sok nagyságrenddel haladja meg a most elérhetőket, időfelbontásuk pedig pikoszekundum alatti, így a kémiai átalakulások követésére igen alkalmasnak tűnnek.

A szinkrotronsugárzás alkalmazásairól további információk találhatóak a létesítmények weblapjain, ezek listája elérhető például az ESRF (<http://www.esrf.fr>) oldalain. Nemrégiben számos folyóiratnak szinkrotrons külső száma készült (Burkel 2001, Coppens és Penner-Hahn, 2001; Vértes és Vankó, 2003), amiket érdemes az érdeklődőknek fellapozni. A Magyar Tudományos Akadémia Magyar Szinkrotron Bizottságától a pályázatokkal kapcsolatos információkat remélhet az olvasó.

Kulcsszavak: szinkrotronsugárzás, röntgen-
abszorpció, diffrakció, röntgenholográfia,

fáziskontraszt-tomográfia, rugalmatlan
röntgenszórás, magrezonanciaszórás

IRODALOM

Burkel, E. (ed.) (2001). Special issue on synchrotron studies of new materials: Euroschool 2000. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, No. 34 (27 August 2001), pp. 7473- 7922.

Coppens, P., Penner-Hahn, J. (eds.) (2001). *X-rays in chemistry*. Chemical Reviews **101**, No. 6

de Groot, F. M. F. (2001). *High Resolution X-Ray*

Emission and Absorption Spectroscopy. Chemical Reviews **101**, 1779–1808.

Gerdau, E., de Waard, H. (eds.) (1999). *Nuclear resonant scattering of synchrotron radiation. Hyperfine Interactions* **123–124**.

Vértes A., Vankó Gy. (eds.) (2003). *Synchrotron radiation in structural chemistry*. Structural Chemistry **14**, No. 1

