# **TECHNIKI I METODY**

# Poznawanie własności materii w skali atomowej za pomocą absorpcji promieniowania synchrotronowego

Aleksandra Drzewiecka, Anna Wolska, Marcin T. Klepka, Krystyna Ławniczak-Jabłońska\*

#### Wprowadzenie

Promieniowanie synchrotronowe było obserwowane już w latach 40-tych XX w. w akceleratorach kołowych stosowanych do badań w fizyce cząstek elementarnych. W tamtym okresie interesowano się nim jedynie jako przyczyną strat energii przyspieszanych, naładowanych cząstek. Dopiero eksperyment przeprowadzony w latach 50-tych XX w. przez Dirana Tombouliana i Paula Hartmana z Uniwersytetu Cornel (USA), potwierdzający przewidziany wcześniej teoretyczny rozkład promieniowania synchrotronowego w za-



kresie nadfioletu i miękkiego promieniowania rentgenowskiego, wykazał jego użyteczność do badań oddziaływania promieniowania synchrotronowego z materią. Obecnie budowane synchrotrony stanowią źródło intensywnych wiązek fotonów, wytwarzanych przez elektrony lub pozytrony krążące w akceleratorach kołowych o średnicy od kilkudziesięciu do kilkuset metrów. Na świecie jest kilkadziesiąt tego typu urządzeń. Z reguły znajdują się one w krajach o wysokim stopniu technologicznego, rozwoju m.in.: w Japonii, USA oraz w większości krajów Europy Zachodniej. Obecnie budowany jest polski synchrotron w ramach Narodowego Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris (rys. 1). Projekt ten jest realizowany w Krakowie na terenie nowego kampusu Uniwersytetu Jagiellońskiego. Planowana data jego uruchomienia to wrzesień 2014 roku. Jego obwód będzie miał 96 metrów i będzie on pierwszym tego typu urządzeniem w Europie środkowej dostępnym dla badaczy z Polski i zagranicy.

## Cechy promieniowania synchrotronowego i jego wytwarzanie

Promieniowanie synchrotronowe charakteryzuje się kilkaset milionów razy większym natężeniem (jasnością) od natężenia uzyskiwanego z konwencjonalnych źródeł promieniowania elektromagnetycznego oraz małą rozbieżnością (wysoką kolimacją) wiązki. Te unikatowe cechy umożliwiają badanie własności atomów, cząsteczek i fazy stałej, których opis nie byłby możliwy przy zastosowaniu klasycznych źródeł jak np. lampy rentgenowskie. Promieniowanie synchrotronowe jest szeroko stosowa-



Rys. 1. Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego Solaris: a) projekt budynku synchrotronu (wizualizacja: Przedsiębiorstwo Projektowania i Realizacji Inwestycji PROBADEX-KRAKÓW), b) projekt synchrotronu (wizualizacja: dr Jarosław Wiechecki z zespołu SOLARIS)

## **TECHNIKI I METOD**



Rys. 2. Rozkład spektralny promieniowania synchrotronowego i wybrane techniki badawcze stosowane w różnych zakresach energetycznych

ne do badań podstawowych i aplikacyjnych w fizyce ciała stałego, chemii, biologii molekularnej, geologii, medycynie czy naukach technicznych z uwzględnieniem nowych, wyspecjalizowanych metod spektroskopowych. Szeroki wachlarz zastosowań promieniowania synchrotronowego związany również jest z jego szerokim zakresem spektralnym, rozciągającym się od dalekiej podczerwieni do twardego promieniowania rentgenowskiego, a możliwość monochromatyzacji tego promieniowania pozwala na zastosowanie odpowiedniej metody badawczej (rys. 2). Ponadto wykazuje ono określoną strukturę czasowa. Elektrony (lub pozytrony) poruszają się w przestrzennie rozdzielonych pakietach, przez co emitują promieniowanie synchrotronowe w postaci krótkich impulsów o czasie trwania często poniżej nanosekundy. Dzięki tej własności możliwe jest prowadzenie badań dynamiki procesów z nanosekundową rozdzielczością czasową.

Na rysunku 3 przedstawiono główne elementy źródła promieniowania synchrotronowego (synchrotronu). W dziale elektronowym wytwarzany jest strumień elektronów, które wstrzykiwane są do akceleratora liniowego (ang. linac), gdzie zostają wstępnie przyśpieszone. Następnie za pośrednictwem linii przesyłowej są wprowadzane do akceleratora kołowego (ang. booster) i przechodzą przez rezonatory wnękowe częstości radiowej. W rezonatorach tych cząstki są przyśpieszane do energii nawet rzędu kilku GeV (w przypadku Solaris będzie to 1,5 GeV) i wprowadzane do pierścienia akumulujacego. Ruch elektronów stacjonarnych orbitach po pierścienia jest możliwy dzięki obecności silnych elektromagnesów, które zakrzywiają tor wiązki naładowanych cząstek. Układ kwadrupolowych i oktupolowych soczewek magnetycznych powoduje silne ogniskowanie wiązki. Czas życia wiązki wynosi od kilku do kilkudziesięciu godzin. W rurze pierścienia utrzymywane są warunki bardzo wysokiej próżni rzędu 10<sup>-10</sup> – 10<sup>-11</sup> mbara w celu m.in. zminimalizowania zderzeń elektronów z cząsteczkami gazów resztkowych. W takich warunkach



Rys. 3. Ideowy schemat synchrotronu

krążące w pierścieniu akumulacyjnym elektrony emitują promieniowanie synchrotronowe, które jest wyprowadzane do linii eksperymentalnych. Linie te zakończone są stacjami eksperymentalnymi wyposażonymi w aparaturę niezbędną do prowadzenia określonych lub specjalistycznych badań.

### Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna

Jedną z wielu stosowanych i ciągle rozwijanych technik eksperymentalnych wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe jest rentgenowska spektroskopia absorpcyjna, XAS bądź XAFS (ang. X-ray Absorption Spectroscopy, X-ray Absorption Fine Structure). Metoda ta może być stosowana zarówno do badania związków krystalicznych jak i amorficznych (w fazie stałej, ciekłej czy gazowej). Jest to unikatowa technika spektroskopowa służąca do badania lokalnej atomowej struktury wokół większości pierwiastków układu okresowego (za wyjątkiem najlżejszych). Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna służy więc do wyznaczania otoczenia atomu określonego



Rys. 4. Widmo XAFS dla krawędzi K manganu

pierwiastka w nieznanym materiale. Głównymi zaletami tej techniki są selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka, wysoka czułość na obecność pierwiastka (od 10 do 100 cząsteczek na mol) oraz stosunkowo krótki czas rejestrowania widma eksperymentalnego (od milisekund kilkudziesięciu minut). do Rentgenowskie widmo absorpcyjne dzieli się na dwa zakresy (rys. 4). Pierwszy z nich zawiera się w przedziale od 30 eV przed krawędzią do ok. 50 eV za krawędzią i odpowiada strukturze bliskiej krawędzi absorpcji. Obszar ten nazywany jest XANES (ang. X-ray Absorption Near Edge Structure). Kształt widm XANES zależny jest od rodzaju i koordynacji atomów wokół badanego centrum absorpcji, tzn. od typu utworzonego wielościanu koordynacyjnego. Natomiast położenie krawędzi dostarcza informacji o stopniu utlenienia absorbującego atomu, gdyż zmiana ładunku zlokalizowanego na danym atomie przesuwa energetycznie jej położenie [1-3]. Drugi zakres widma XAS mieści się w przedziale od ok. 50 eV do ok. 1000 eV za krawędzią i reprezentuje rozciągniętą subtelną strukturę widma absorpcyjnego promieniowania X (ang. Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). EXAFS dostarcza informacji o liczbie i rodzaju sąsiadujących atomów, ich odległości od atomu centralnego oraz względnym nieporządku strukturalnym [1,4-6]. Należy podkreślić, że widmo EXAFS jest stosunkowo mało czułe na relacje kątowe po-



Rys. 5. Funkcja EXAFS jako  $\mu(E)$  (góra), χ(k) (środek) oraz transformata Fouriera funkcji EXAFS (dół)

między atomami, natomiast widmo XANES zależy od kątów pomiędzy wiązaniami atomowymi.

W metodzie XAFS badana jest zmiana współczynnika absorpcji  $\mu$  w funkcji energii *E*, która jest bliska bądź nieznacznie większa od krawędzi absorpcji. Energie wiązania elektronów rdzenia dla poszczególnych pierwiastków są znane i dostępne w literaturze (http://xdb.lbl.gov). Badanie atomów wybranego pierwiastka jest możliwe poprzez odpowiednie dostrojenie energii promieni rentgenowskich do danej krawędzi absorpcji, co czyni tę metodę selektywną ze względu na rodzaj atomu. Współczynnik absorpcji dla danego atomu modyfikowany jest poprzez obecność atomów z nim sąsiadujących (rys. 5). Zależność ta przestawiona jest następująco:  $\mu(E) = \mu_0(E)(1+\chi(k))$ , gdzie  $\mu_0$  to współczynnik absorpcji dla izolowanego atomu, a  $\chi(k)$ - oscylacje EXAFS. Wykonując

transformate Fourierowską oscylacji EXAFS, otrzymuje się krzywą w przestrzeni rzeczywistej, reprezentującą uśredniony rozkład atomów wokół centrum absorbującego (rys. 5). Pozycje pików po uwzględnieniu przesunięcia fazowego odpowiadają odległościom pomiędzy absorberem i atomami sąsiadów. Natomiast ich amplitudy i kształty zależą od typu i liczby sasiednich atomów.

## Pomiar i analiza wyników – przykładowe zastosowania metody XAFS

Promieniowanie synchrotronowe jako źródło promieni rentgenowskich jest wykorzystywane do charakteryzowania różnych materiałów, w tym preparatów o znaczeniu farmaceutycznym, biomateriałów bądź półprzewodników. Pomiary przeprowadzane są w laboratoriach usytuowanych przy synchrotronach. Analizę danych można wykonać m.in. za pomocą pakietu obliczeniowego IFEFFIT [7], zawierającego takie programy Athena i Artemis. Program Atena służy do obróbki danych eksperymentalnych (odjęcia tła, normalizacji). Program Artemis jest stosowany w celu dopasowania do widm eksperymentalnych widm obliczonych dla realistycznego modelu startowego.

## Kompleksy Cu z pochodnymi benzo[b]furanu

Metoda XAFS pozwala na badanie sposobu koordynowania aktywnych biologicznie ligandów do metali przejściowych. Poznanie lokalnego otoczenia kationów metali w tego typu związkach pozwala na lepsze zrozumienie mechanizmu działania potencjalnego leku. Sposób analizowania danych rozpatrzmy na przykładzie serii kompleksów Cu(II) z pochodnymi hydroksybenzo[b]furanu. W tej grupie ligandów organicznych znajduje się wisnaginon oraz kelinon - związki te i ich po-

# **TECHNIKI I METODY**



Rys. 6. Porównanie widm XANES dla dwóch kompleksów Cu(II) z pochodnymi hydroksybenzo[b]furanu (wisnaginonu i kelinonu) oraz wzorcowych tlenków

chodne są znane i stosowane zarówno w fitoterapii (korzystne działanie ogólnoustrojowe, przede wszystkim na wątrobę, nerki, trzustkę i ośrodkowy układ nerwowy) jak i w medycynie konwencjonalnej (m.in. działanie przeciwdrobnoustrojowe, antyarytmiczne, antymiażdżycowe). Związki te poddano reakcji kompleksowania i otrzymano w postaci mikrokrystalicznych proszków. W celu określenia stopnia utlenienia miedzi w kompleksach zastosowano jakościową analizę widm XANES. Polegała ona na porównaniu energetycznego położenia krawędzi absorpcji promieniowania rentgenowskiego badanych związków ze wzorcami, tlenkiem miedzi(I) oraz tlenkiem miedzi(II). Krawędź absorpcji K promieniowania rentgenowskiego miedzi jest przypisana do dipolowego przejścia  $1s \rightarrow 4p$  [8]. Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia metalu krawędź absorpcji przesuwa się w kierunku większych wartości energii. Na podstawie porównania obszaru XANES dla badanych kompleksów miedzi z widmami Cu<sub>2</sub>O i CuO (rys. 6) stwierdzono, iż analizowane związki zawierają kation Cu<sup>2+</sup> [9].

Spośród całej grupy analizowanych związków z pochodnymi benzo[b]furanu jeden kompleks udało się otrzymać się w postaci monokryształów. Kompleks ten poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej, która umożliwiła zbudowanie realistycznego modelu pomocnego do rozpoczęcia analizy EXAFS. Parametry dopasowania z analizy EXAFS oraz wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej reprezentatywnego kompleksu pozwoliły stwierdzić, iż wszystkie badane kompleksy charakteryzują się liczbą koordynacyjną równą 4. Wielościan koordynacyjny budowany jest przez cztery atomy tlenu (CuO<sub>4</sub>): dwa atomy O1 zdeprotonowanej grupy hydroksylowej i dwa atomy O2 grupy acetylowej. Dla całej serii kompleksów spodziewaną koordynacją jest koordynacja płaskiego kwadratu [9]. Poglądowy schemat analizy EXAFS prezentuje rys. 7.

#### Chitozany zawierające Fe

Celem badań chitozanów było określenie sposobu wbudowywania się atomów Fe w strukturę tych polimerów. Chitozan jest produktem deacetylacji chityny, która jest jednym z głównych składników pancerzy skorupiaków morskich. Ma on wiele zastosowań, a decydują o tym takie jego właściwości jak bioaktywność, biokompatybilność, łatwa biodegradacja, a przede wszystkim zdolność do związywania w swej strukturze metali ciężkich i toksycznych [10-12]. Czysty chitozan posiada mieszana strukture krystaliczno-amorficzną, co stwierdzono już w latach 40tych ubiegłego wieku. Silne właściwości adsorpcyjne tych materiałów powodują jednak zaburzenia struktury, a to skutkuje powstaniem dużego nieporządku strukturalnego. Chitozany zawierające atomy metali nie posiadają zatem dalekiego porządku, co stwarza dużą trudność w określeniu lokalnego otoczenia zaadsorbowanego atomu metalu, w badanym przypadku żelaza. Pomimo intensywnych badań nad chitozanami, ciągle nie ma jasności, jakie jest najbliższe otoczenie wiązanych metali w tych materiałach. W literaturze dyskutowane są dwa możliwe modele koordynacji metalu z chitozanami: (i) model wisiorkowy, gdzie atom metalu skoordynowany



Rys. 7. Schemat analizy EXAFS: 1 – zaproponowanie modelu startowego, 2 – dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych, 3 – ostateczne parametry dopasowania dostarczające informacji o lokalnym otoczeniu jonu centralnego (absorbującego) w badanym związku, 4 – zaproponowanie schematu koordynowania cząsteczki organicznej do kationu metalu



*Rys. 8. Dwa lokalne otoczenia Fe, różniące się stosunkiem atomów tlenu i azotu w pierwszej strefie koordynacyjnej otrzymane z analizy EXAFS dla Ch-Fe-CL* 

jest z jednym pierścieniem chitozanu i cząsteczką wody; (ii) mostkowy, gdzie atom metalu jest skoordynowany pomiędzy kilkoma pierścieniami chitozanów. Dane literaturowe prezentujące przeważnie wyniki badań Mössbauerowskich [13,14] wskazywały, że w analizowanych próbkach żelazo powinno mieć koordynację pięć lub sześć. Technika ta nie może jednak wskazać, jakie atomy są w najbliższym otoczeniu Fe. Metoda absorpcji rentgenowskiej ze względu na jej lokalny charakter okazała się idealnym narzędziem do wyznaczenia najbliższego otoczenia żelaza w tych materiałach.

Badaniom XAFS poddano cztery chitozany: (i) chitozan usieciowany z atomami żelaza (Ch-Fe-CL); (ii) N-karboksymetylchitozan (N-CL-Ch-Fe); (iii) O-karboksymetylchitozan (O-CM-Ch-Fe); (iv) O-karboksymetylchitozan usieciowany atomami żelaza (O-CM-Ch-CL--Fe). Zawartość żelaza wahała się od 7 do 120 mg/g. Z jakościowej analizy widm XANES, polegającej na porównaniu energetycznego położenia progu absorpcji w badanych chitozanach i tlenkach żelaza o różnych stopniach utlenienia, stwierdzono, że żelazo jest na +3 stopniu utlenienia.

Ilościowa analiza widm EXAFS dostarczyła informacji o średniej liczbie koordynacyjnej, rodzaju najbliższych sąsiadów oraz względnym nieporządku.

We wszystkich analizowanych chitozanach jony Fe miały liczbę koordynacyjną bliską pięciu za wyjątkiem O-CM-Ch--CL-Fe, dla którego zbliżona jest ona do sześciu. Dla chitozanu usieciowanego atomami Fe stwierdzono dwa lokalne otoczenia Fe, różniące się stosunkiem atomów tlenu i azotu w pierwszej strefie koordynacyjnej, wynik ten znalazł potwierdzenie w wynikach spektroskopii Mössbauera (rys. 8) [15]. W przypadku N-karboksymetylchitozanu oraz O-karboksymetylchitozanu usieciowanego atomami żelaza, zarówno grupy aminowe jak i karboksylowe są aktywne w procesie związywania Fe. Natomiast O-karboksymetylchitozan w tym procesie wykazywał aktywność tylko grup karboksylowych. Reasumując, badania chitozanów za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej pozwoliły jednoznacznie wykluczyć "wisiorkowy" model wiązania metali przez chitozany oraz potwierdzić model mostkowy [15,16].

#### Otoczenie jonów Mn w kryształach GaSb

Wśród materiałów ferromagnetycznych, które mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach wykorzystujących spin, wymienia się zarówno jednorodne stopy jak i wytrącenia związków manganu w matrypółprzewodnikowych. cach Prowadzone badania wykazały, że ferromagnetyczne nanowytrącenia można uzyskać nie tylko metoda MBE (ang. Molecular Beam Epitaxy), ale także np. poprzez implantację jonów Mn do kryształów półprzewodnikowych. Próbki prezentowane w tym przykładzie zostały przygotowane poprzez implantację kryształów GaSb jonami Mn.

te dwa modele. Ponadto okazało się, że w pierwszej strefie nie ma atomów Sb, natomiast mogą być atomy Ga. Zaproponowano więc kolejny model również bazujący na strukturze GaSb. Tym razem atom Mn podstawiał atom Sb jak w modelu Mn<sub>sb</sub>, ale z dalszych stref usunięte zostały wszystkie atomy Sb, pozostawiając tylko cztery strefy zawierające atomy Ga. Taki model (4 Ga) w symulacjach dawał widmo bliskie eksperymentalnemu widmu GaSb:Mn. Jednakże odległości do kolejnych stref były wyraźnie większe niż w przypadku widma eksperymentalnego. W celu uwzględ-

widm potrzebny jest reali-

styczny model. Można się spo-

dziewać, że zaimplantowane

atomy manganu wbudują się

w matrycę GaSb bądź utworzą wydzielenia Mn-Sb lub

Mn-Ga. Dlatego też pierwsze

modele zostały stworzone

przy wykorzystaniu struktu-

ry GaSb (grupa przestrzenna

F-43m), gdzie centralny atom

manganu był podstawiony

za atom galu - Mn<sub>Ga</sub> lub an-

tymonu - Mn<sub>sb</sub> Wykonane

próby dopasowań wykluczyły

W celu ilościowej analizy



Rys. 9. Wynik dopasowania do próbki GaSb:Mn modelu 4 Ga (zaznaczony linią przerywaną). Wartości  $\Delta R$  wskazują o ile zostały skrócone odległości do kolejnych stref w stosunku do modelu

# **TECHNIKI I METODY**



Rys. 10. Wynik dopasowania do widma próbki GaSb:Mn z uwzględnieniem obecności atomów tlenu i antymonu. Zaznaczony jest wkład od poszczególnych typów atomów

nienia różnic w odległościach, parametr AR określający zmiany długości wiązań (R) został zdefiniowany jako R\*α, gdzie α jest miarą kurczenia się sieci. Wynik dopasowania przedstawiony jest na rys. 9. Wartość parametru α wyniosła -0,092(4), co oznacza, że odległości stref znalezione z dopasowania różnią się znacząco od odległości przewidzianych przez model. Wartości AR pokazane są na wykresie (rys. 9). Przedstawione dopasowanie nie jest doskonałe gdyż użyto tylko pojedynczych ścieżek rozpraszania na atomach galu. Pozwala ono jednak na określenie otoczenia atomów Mn w promieniu do 8 Å. W dokładniejszych dopasowaniach trzeba uwzględnić obecność atomów O oraz niewielkiej pozostałości atomów Sb (rys. 10).

Reasumując, sprawdzenie różnych mniej lub bardziej prawdopodobnych modeli pozwoliło na odtworzenie struktury rozkładu atomów wokół manganu wprowadzonego w procesie implantacji. Stwierdzono, że powstają wydzielenia Mn--Ga, gdzie atomy Ga zachowują porządek charakterystyczny dla matrycy GaSb (grupa przestrzenna F-43m) [17].

W prezentowanych przykładach opisano sposób koordynacji metalu w kompleksach z pochodnymi benzo[b]furanu, chitozanach oraz implantowanych półprzewodnikach. Wykorzystano w tym celu technikę absorpcji rentgenowskiej (XANES oraz EXAFS) ze względu na jej selektywność na rodzaj atomu. Zastosowana spektroskopia pozwoliła określić stopień utlenienia analizowanego metalu jak również zbadać lokalne otoczenie atomu absorbującego dla serii związków mających potencjalne zastosowanie w farmacji, biomedycynie i spintronice.

#### Literatura

[1] L. Nagy, T. Yamaguchi, K. Yoshida, Struct. Chem. 14 (2003) 77

[2] W. M. Kwiatek, M. Galka,A. L. Hanson, C. Paluszkiewicz,T. Cichocki, J. Alloys Comp.328 (2001) 276

[3] G. Mitchell, W.W. Beeman,
J. Chem. Phys. 20 (1952) 1298
[4] B.K. Teo, Acc. Chem. Res.
13 (1980) 412

[5] A.P. Deshpande, Physica B
208&209 (1995) 579
[6] A. Michalowicz, J.J. Girerd,
J. Goulon, Inorg. Chem. 18
(1979) 3004
[7] B. Ravel, M. Newville,
J. Synch. Rad. 12 (2005) 537
[8] W.B. Kim, J.S. Lee, J. Phys.

Chem. B 107 (2003) 9195 [9] A. Drzewiecka, A.E. Koziol, M.T. Klepka, A. Wolska, H. Przybylinska, S.B. Jimenez-Pulido, K. Ostrowska, M. Struga, J. Kossakowski, T. Lis, Polyhedron 43 (2012) 71 [10] J. Berger, M. Reist, J.M.

Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, Eur. J. Pharm. Biopharm. 57 (2004) 19

[11] A. Burke, E. Yilmaz, N. Hasirci, Turk. J. Med. Sci. 30 (2000) 341

[12] C. Burger, D. Valcarenghi, S. Sandri, C.A. Rodrigues, Int. J.

Pharmaceut. 223 (2001) 29 [13] S.C. Bhatia, N. Ravi, Biomacromolecules 1 (2000) 413 [14] S.C. Bhatia, N. Ravi, Biomacromolecules 4 (2003) 723 [15] M.T. Klepka, N. Nedelko, J.M. Greneche, K. Ławniczak--Jabłońska, I.N. Demchenko, A. Ślawska-Waniewska, C.A. Rodrigues, A. Debrassi, C. Bordini, Biomacromolecules 9 (2008) 1586

[16] M.T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, A. Wolska, A. Slaw-ska-Waniewska, C.A. Rodrigues,
A. Debrassi, C. Bordini, Chem.
Phys. Lett. 501 (2011) 523
[17] A. Wolska, K. Lawniczak-Jablonska, M.T. Klepka, A. Barcz, A.
Hallen, D. Arvanitis, Acta Phys.
Polon. A 117 (2010) 286

\* Instytut Fizyki Polskiej Akadami Nauk, Warszawa

