

ESS a kémikus szemszögéből

Bazsa György
egyetemi tanár,
DE Fizikai Kémiai Tanszék

ESS MINIKONFERENCIA
Debrecen, 2007. október 30.

2007, August 30.

Oak Ridge National Laboratory,

The Spallation Neutron Source has established a **new record** as the world's most powerful accelerator based source of neutrons for scientific research. The SNS surpassed the previous record of 160 kilowatts for beam power, held by the United Kingdom's ISIS facility, while operating at **183 kilowatts**.

The SNS's re-establishment of the United States' leadership in neutron scattering means that now **many of the world's top researchers will be coming to Tennessee to conduct groundbreaking research.**

Director Mason said ORNL's world record "will provide scientists with an unprecedented ability to analyze and understand the molecular structures and behaviors responsible for the properties of advanced materials. As we learn how to make materials stronger, lighter, or cheaper, we can help American industry develop an unlimited variety of new products."

Senator Alexander hailed the SNS's new record as an example of the opportunities that may come from the America **COMPETES** (Creating Opportunities to Meaningfully Promote Excellence in Technology, Education and Science) Act, a bipartisan measure recently signed into law by President Bush.

1932 – 1935

**Presentation Speech by Professor H. Pleijel, Chairman
of the Nobel Committee for Physics**

**„... the neutron discovered by Chadwick has here
given a powerful instrument for future researches on
the structure of atoms and molecules. If the qualities
of the neutron are made use of, this will certainly in
the immediate future give us a new and deeper
knowledge of matter and its transformations.“**

1936

Neutron activation analysis was discovered in 1936 by **Hevesy and Levi**. They found that samples containing rare earth elements became radioactive after exposure to a neutron source. They quickly recognized the potential of employing nuclear reactions for the determination of elements present in different samples. **Neutron activation was soon established as a method of qualitative and quantitative element analysis.**

[Közismert, hogy Hevesy a radioaktív nyomjelzéses eljárásért kapott kémiai Nobel-díjat 1943-ban.]

1994

Presentation Speech by Professor Carl Nordling of the Royal Swedish Academy of Sciences

This year's Nobel Prize in Physics has been awarded to Bertram **Brockhouse** [76] and Clifford **Shull** [79] for their pioneering contributions to the development of neutron scattering techniques for the study of liquid and solid matter. In simple terms, one could say that Shull answered the question of where atoms "are," while Brockhouse answered the question of what they "do."

[Megjegyzés: a Nobel-díj ezt a felfedezést ritka nagy késéssel, teljes fél évszázaddal (!) követte. Chadwick egykoron a neutron kimutatása után 3 évvel megkapta a Nobel-díjat.]

„Over the years since **Brockhouse** and **Shull** made the contributions for which they are now being awarded the Nobel Prize, their methods have found wide-spread applications. Thousands of researchers are using neutron scattering to study

- the structure and dynamics of the new ceramic superconductors,
- molecule movements on surfaces for catalytic exhaust emission control,
- the interaction between proteins and the genetic material of viruses,
- the connection between the structure and elastic properties of polymers,
- the rapidly fading memory of the atomic structure of a metallic melt and much more.”

Pál Lénárd: Fizikai Szemle 1994/12. 481.o.

Shull neutrondiffrakciós mérései főként azoknak az anyagoknak az atomi szerkezetéről adnak több információt, amelyekben az atomok röntgenszórási amplitúdói kicsik, illetve alig különböznek egymástól, ugyanakkor neutronszórási amplitúdói számottevőek, illetve jelentősen különböznek egymástól. Mivel a neutronok mágneses momentummal rendelkeznek, diffrakciójuk segítségével egyedülálló, más módszerekkel aligha megszereshető információkat lehet kapni az anyagok atomi mágneses szerkezetéről.

*„**Brockhouse** kiemelkedő érdeme, hogy a kondenzált rendszerekben szóródást szenvedett termikus neutronok energia- és impulzus-megváltozásának a mérésére kitűnő módszert és eszközt (háromtengelyű neutron-spektrométert) fejlesztett ki, és elsőnek mérte meg kristályos anyagokban (például ólomban) az atomok rezgéseire jellemző kollektív gerjesztések, a fononok spektrumát.*

A NAÜ, felismerve a rugalmatlan neutronszerzési vizsgálatok jelentőségét, 1960-tól kezdve rendszeresen megszervezte az „Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids” szimpóziumait. Brockhouse „Methods for Neutron Spectrometry” nagyszerű előadásában sokoldalúan elemezte a két legfontosabb neutronspektroszkópai berendezés: a háromtengelyű és a repülési idő spektrométer előnyeit és hátrányait a kondenzált rendszerek különféle kollektív gerjesztéseinek (fononok, magnonok) vizsgálatában.

Érdemes megjegyezni, hogy a neutronspektrometriában ezen két módszerhez viszonyítva, valóban új, s egyben különleges lehetőségeket felkínáló módszer csaknem két évtizeddel később született, és ez Mezei Ferenc neutron-spinecho-spektrométerének a megjelenése volt.”

A kémikus kérdése: minta összetétel? + szerkezet?

- atomi/molekuláris dimenzióban:
 - milyen atomok? és mennyien vannak?
 - milyen molekulák? milyen szerkezetben? hol? és mennyien vannak?
- makroszkopikus dimenzióban – ezek és még:
 - az egységes minta/fázis szerkezete (atomok, molekulák kapcsolat rendszere)?
 - anyageloszlás a mintán belül (mátrix, szennyeződések, eloszlásuk stb.)?
- a (szilárd) felület összetétele, szerkezete stb.?

-
- ❖ Mindezek „nyugalmi” és „gerjesztett” állapotban?
 - ❖ Mennyire „passzívok” és mennyire „reaktívok”?

A kémikus **válasza**: kvalitatív és kvantitatív analitika és szerkezet-meghatározások.

- klasszikus **roncsolásos** elemanalitika:
 - feltárás, nedves analízis (színreakciók → AA)
 - égetés: szerves elemanalízis → DTGA
- korszerű **műszeres** (roncsolás-mentes) módszerek:
 - spektroszkópiák (IR, UV-VIS, NMR, ESR, MS, GC-MS, ESCA, XRF, NAA)
 - diffrakciós eljárások: e^- , X, n- diffrakció
- **felületvizsgáló** módszerek – atomi dimenzióig:
 - e^- spektroszkópiák (AES, XPS, IR, Raman)
 - diffrakciós eljárások: e^- , X, n- diffrakció
 - képalkotó mikroszkópiák (AMF, LEED, SEM ...)

Verseny van – módszerek és cégek között!

A válaszadás néhány szempontja:

- mennyire érzékeny? (kimutatási határ)
- mennyire pontos? (reprodukálhatóság)
- mennyire mátrixfüggő? (nyomelemeknél)
- mennyire szelektív? (hasonlók zavarnak?)
- anyagigénye (mintaméret, mennyiség)?
- költségigénye? (beruházás és működés)
- időigénye? (minta előkészítés, mérés, értékelés)
- hozzáférhetősége?
- szakemberigénye?
- terepi vagy laboros? (gyorsítós? reaktoros?)
- veszélyessége?
- környezetbarátsága?

Mit nyújthatnak a neutronok a kémikusnak?

Neutron: van is, meg nincs is „általában” (akárcsak $h\nu$).

A következő paraméterek fontosak:

- töltés nélküli részecske – nagy áthatoló képesség (mélységben, egész testben is „lát”);
- ez detektálási gondot okoz – de megoldott;
- energiája (hullámhossza): szabályozható (monokromatikussága elég jó lehet);
- intenzitása (forrástól függ) – szabályozható;
- spinje van (mágneses tulajdonságokhoz);
- irányítható, fókuszálható;
- időben szabályozható (folytonos és impulzus üzemmód is lehetséges).

A neutron kölcsönhatása az anyaggal

(tankönyvi ismeretek): az atommagokkal lép kölcsönhatásba, az elektronokkal nem.

A kölcsönhatás típusai:

a) rugalmas szórás (n-diffrakció)

b) rugalmatlan szórás → az atommag gerjesztése
→ γ emisszió (NAA)

c) az atommag hasítása (fission) → új atommagok
(elemek) + α , β , γ , n sugárzás →
láncreakció (reaktor, bomba)

a) Rugalmas szórás (elastic scattering)

Neutron diffrakció: a termikus neutronok hullámhossza a kondenzált anyagok atomtávolságának felel meg, ezért molekula és kristályszerkezet meghatározásra alkalmas.

A (Röntgen) foton az elektron(héj)on szóródik, a neutron az atommagon.

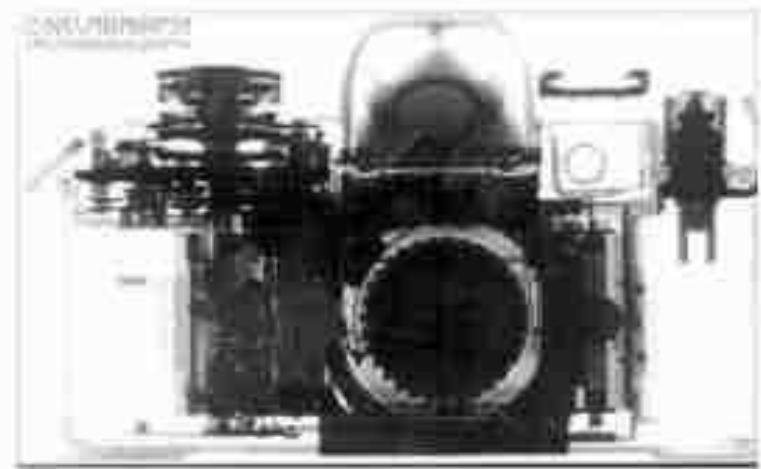
A Röntgen-diffrakcióval a nehéz magok helyzetét, a **neutron-diffrakcióval** a könnyű (főleg H) atomok helyzetét lehet meghatározni. Az utóbbit igen pontosan. Igen jól kiegészítik egymást.

A nagy neutron fluxus az ESS-nél gyors és pontos szerkezet meghatározást tesz lehetővé.

Amit a neutronok látják s amit a Röntgen fotonok látják makroszkopikus dimenzióban

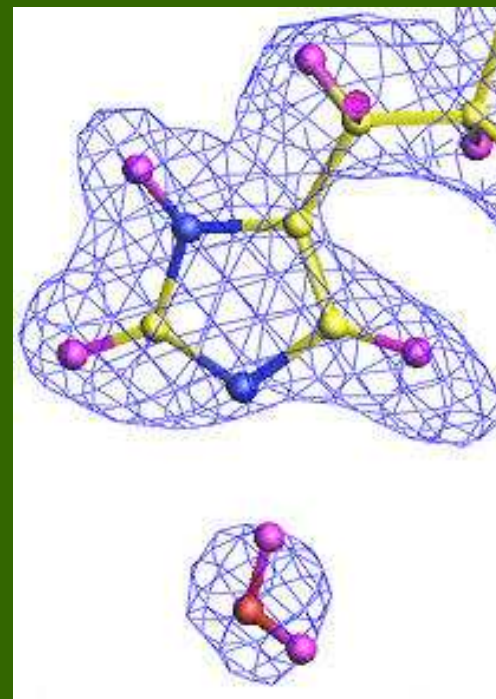
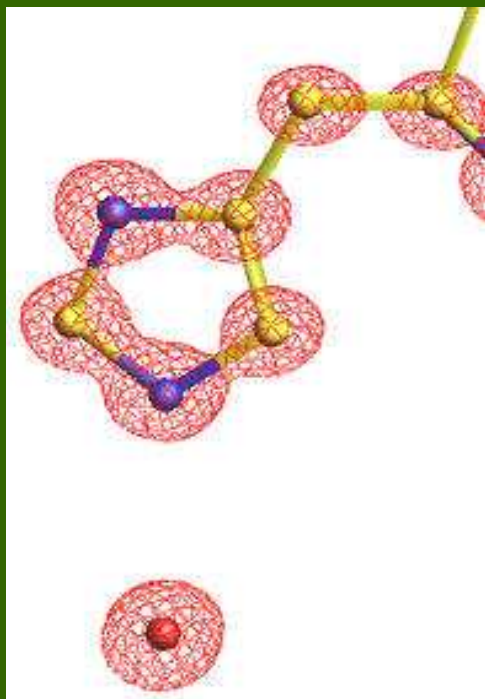


könnyű magokat



nehéz magokat

Amit a Röntgen fotonok látanak **molekuláris dimenzióban** s amit a neutronok látanak



H-atomokat is

A neutron-diffrakció (és az aktivációs analízis) bevált, forrás-feltételektől, feladattól, céltől függően elterjedt módszerek.

A nagy teljesítményű, elsősorban spallációs neutronforrások adta lehetőségek nagyok. Már sok szép és hasznos eredmény van.

Ezzel együtt úgy vélem még nincs tankönyvi fejezetté összeérett, szintetizált ismeretanyag e téren.

Ezért most néhány konkrét példa következik – önkényes válogatásban, illusztrációként.

Az alkalmazási spektrum példái

- Teljes diffrakciós szerkezetet kapunk percek alatt – sőt másodpercek alatt – folyamat vizsgálat;
- Intenzív neutron impulzusok és nagyszámú detektor kombinációja szerkezetvizsgálatokra – elsősorban H és D atomok helyzetének meghatározásával;
- üzemanyag cellákban a katalizátorok felületén lejátszó folyamatok (hidrogén-abszorpció) követése;
- a reakció és a hőmérséklet hatása zeolit-katalizátorok szerkezetére;
- szénhidrogén molekulák kötődése katalizátorokon;
- gépkocsi kipufogó-katalizátorok vizsgálata;

- erős mechanikai hatásnak, nyomásnak kitett szerkezeti anyagok vizsgálata (turbinák, űrhajók);
- 1-100 nm-es inhomogenitások tanulmányozása;
- szegregációk, diszlokációk fémötvözetekben;
- a cement kötésének folyamata, szemcsézettség és időtállóság vizsgálata;
- hidrogén-tárolásra alkalmas komplexek szerkezete;
- üvegszerkezetek tanulmányozása;
- mélységi kőzetek szerkezeti sajátosságai.

- mikroemulziók, emulgeátorok „szerkezete” (élelmiszerekben, kozmetikumokban [samponok, tusfürdők,] stb.);
- több-fázisú diszperziók reológiai tulajdonságainak megértése és szabályozása
- ipari kenőanyagokban (használat előtt és után);
- keveredést elősegítő vagy éppen gátló adalékanyagok szerkezete;
- elasztikus anyagok (pl. gumi, tömítések, ragasztók) tulajdonságainak értelmezése ;
- polimer őrlemények keverése és rögzítése új tulajdonságok elérésére, a folyamat követése

- önszerveződő molekula-aggregátumok összetétele és szerkezete;
- proteinek, enzimek, biológiai membránok, vírusok tanulmányozása;

More new phases of ice

In the twelve known crystalline phases of ice, individual water molecules are tetrahedrally bonded to their neighbours via hydrogen bonding. The connectivity of the lattice reduces but not altogether suppresses these degrees of freedom, resulting in residual disorder and hence non-zero entropy at 0 K.

We have discovered a new method to induce hydrogen ordering through doping, resulting in the formation of two novel ice phases, provisionally named **ice XIII** and **XIV**, which are ordered variants of ice V and XII, respectively. Proton (and deuteron) ordering has been directly confirmed by neutron powder diffraction.

Hydrogen bonding in nitroanilines

Much effort has been devoted in the last decade to the understanding of the aggregation of organic molecules. Intermolecular hydrogen bonds (HB) have been proven to be an effective tool for organising organic molecules.

Nitroaniline molecules were found to associate via intermolecular HB between the amino and nitro groups.

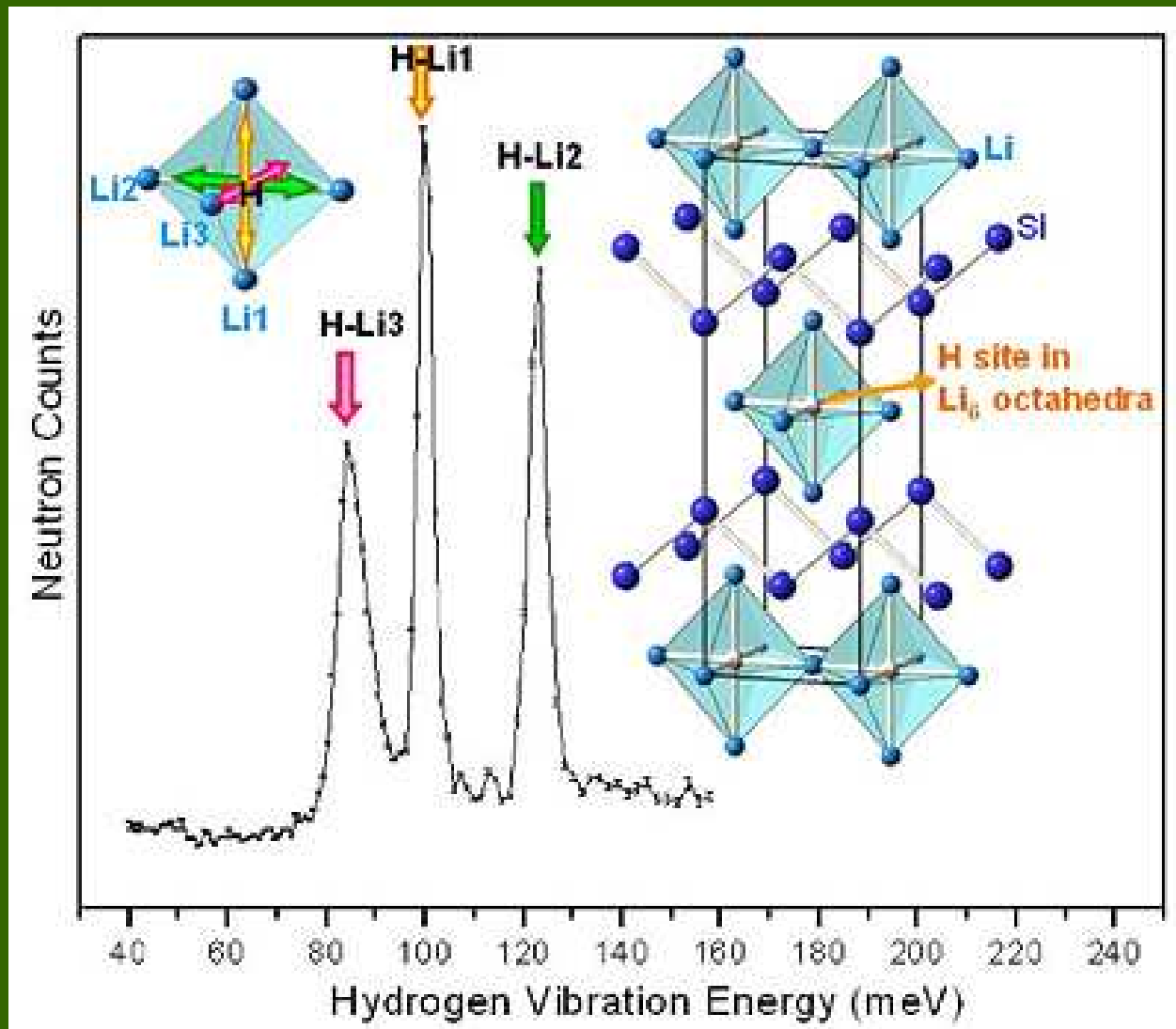
Single crystal neutron diffraction experiments on 2-methyl-5-nitroaniline and *m*-nitroaniline were carried out on SXD. The degree of planarity of the amino group was measured in order to understand the role of the hydrogen bonds in the molecular organization of nitroanilines.

Location of hydrogen in ternary transition metal hydrides

X-ray investigations of the colourless hydrides Rb_2PtD_6 and Cs_2PtD_6 showed the atomic arrangement of the metal atoms, which was confirmed by subsequent neutron diffraction studies on the deuterated compounds. The latter also identified the deuterium atom positions, resulting in a full structure determination.

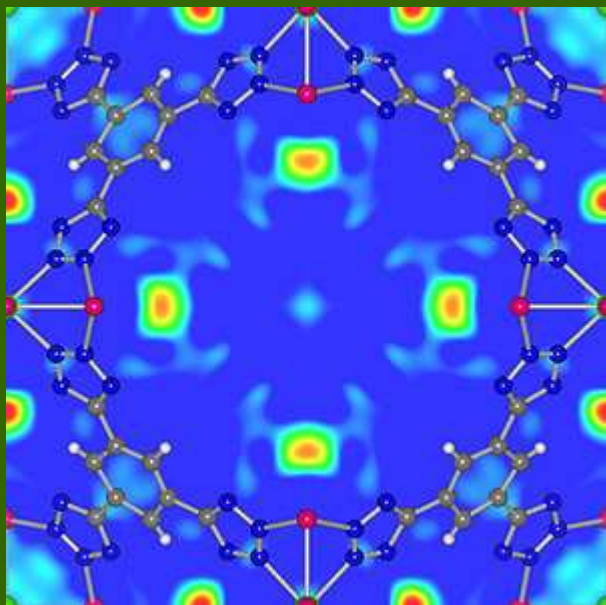
The analysis of the neutron diffraction data revealed clearly the stoichiometric composition of the deuterium rich compounds, showing that, under the synthesis reaction conditions, an elemental platinum oxidation state of up to +4 is possible in a hydrogen atmosphere!

Structure & vibration of hydrogen atoms bound in $\text{Li}_4\text{Si}_2\text{H}$.



Determination of the detailed location and rotational behaviour of hydrogen and methane in new metal organic framework materials (MOFs).

The arrangement of hydrogen molecules absorbed in one of these MOFs is shown in figure. The range of H₂ bonding sites and strengths along with rotational potentials are a key to H₂ storage capacity and release in these materials.



Hydrogen molecules adsorption sites (red-yellow regions)

Giant solvation shells around Fullerenes

Fullerene C₆₀ ('Buckyballs') are football shaped molecules.

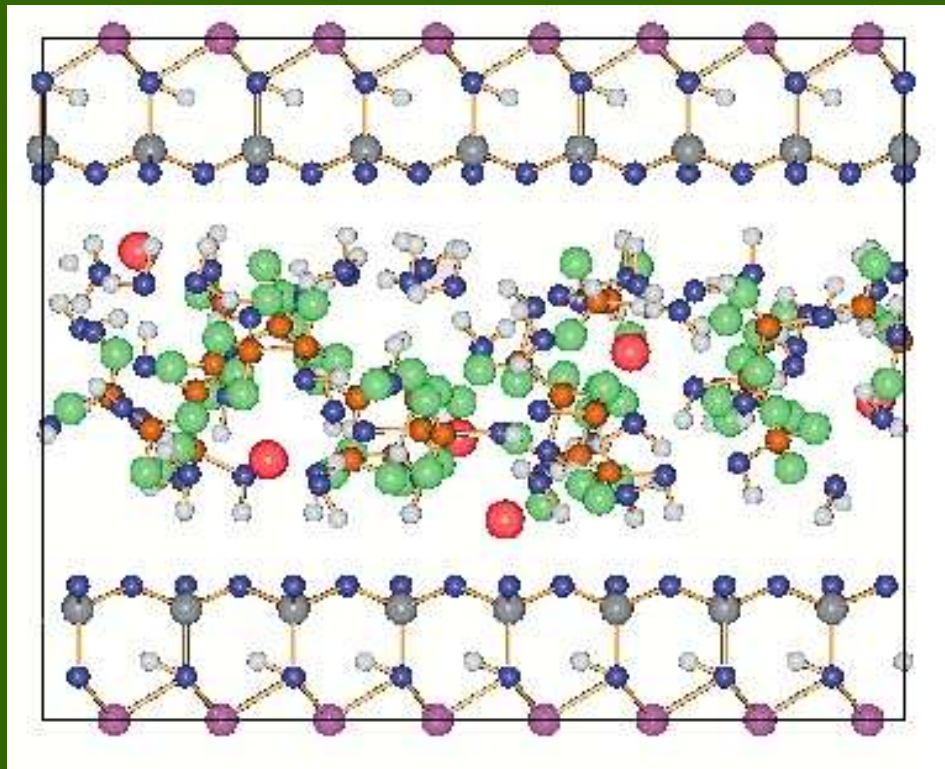
One of the greatest challenges of fullerene science is the low solubility of C₆₀ in most common solvents.

An important alternative route to fullerene dissolution involves metal-ammonia solutions. These liquids contain solvated electrons, which can charge up the fullerenes [C₆₀⁵⁻] so that they become soluble.

Isotopic labelling at neutron diffraction showed that the charged fullerenes are separated from each other by giant shells of solvent (ammonia) molecules. The formation of these shells doubles the effective radius of the fulleride

The mobility of molecules in clay minerals

Glycol and water absorbed in the pore of a clay mineral at 325K. Isotopic labelling at neutron diffraction was used to follow the motion of the green-coloured hydrogen atoms on glycol. (Aim of study: gas and oil storage in minerals.)



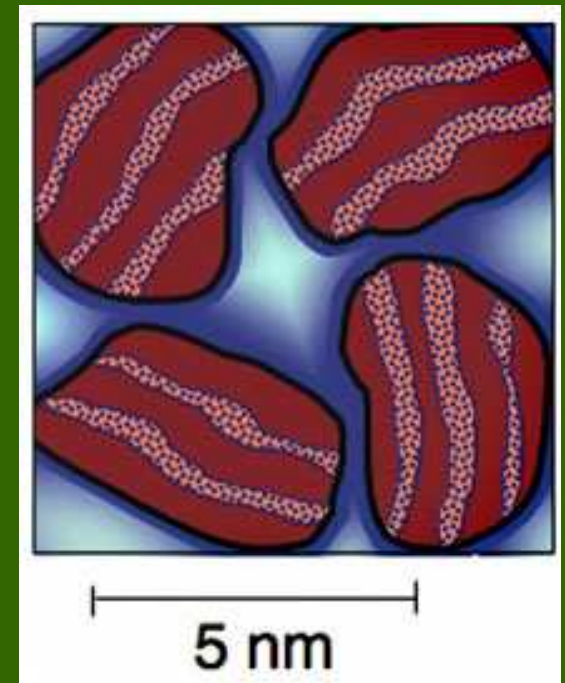
Study of cement formation and structure

Schematic drawing of nanoscale calcium silicate hydrate (C-S-H) particles in cement showing the multiple roles played by water

Solid red areas are calcium silicate, pebbled areas in between show the water physically bound between the layers to form solid C-S-H.

Dark blue halos around the C-S-H particles are water adsorbed on the surface;

Pale blue areas represent liquid water caught in nanopores.



Bioactive glasses for promoting bone growth

Why replace, when you can regenerate?! With the increase in life expectancy, the need for new materials to replace and repair worn out and damaged tissues becomes ever more important. Recent work has focused on the use of the relatively low temperature sol-gel route for generating bioactive glasses, which fuse to living bone and promote bone regeneration.

Using neutron diffraction with isotopic substitution, we have directly observed three Ca-O distances in a bioactive $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ sol-gel glass and quantified their respective contributions to the bonding of Ca within the silica network.

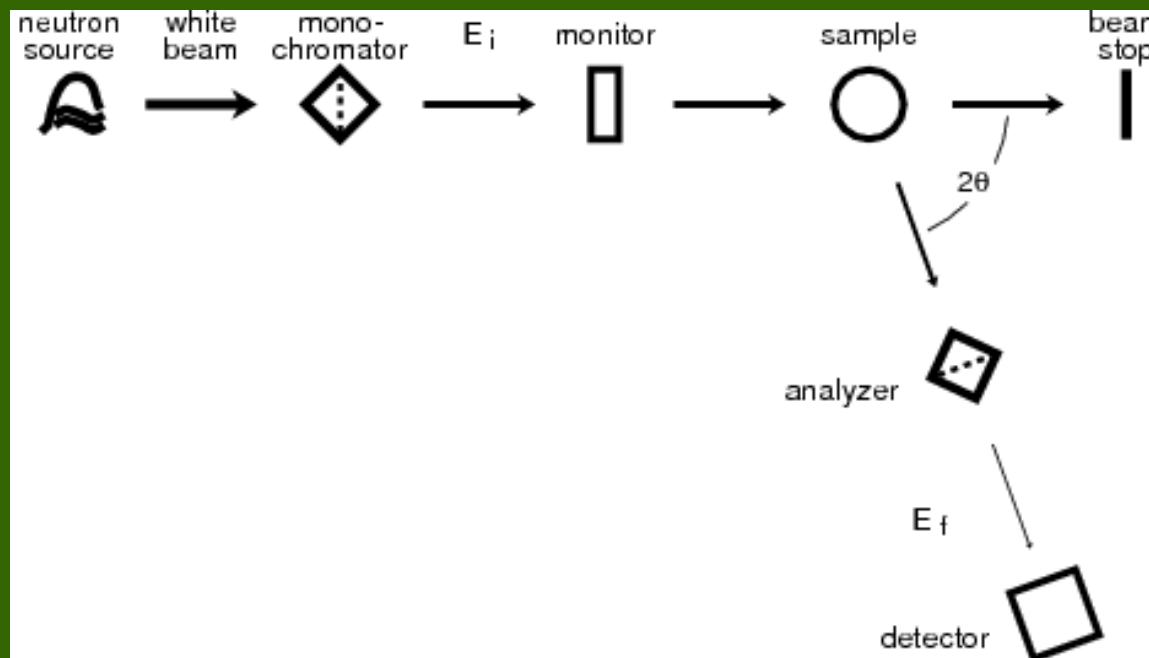
Archaeology: prehistoric copper-forging

Neutrons are also precious tool for archaeologists, who use them to extract the inner secrets of rare and fragile objects.

This is how it was discovered that the copper axe used by Ötzi, the famous mummified iceman found in 1991 in the Tyrolean Alps, had been manufactured in alternate stages of hot and cold forging. This was a major step forward in our understanding of the metallurgical techniques in use thousands of years ago.

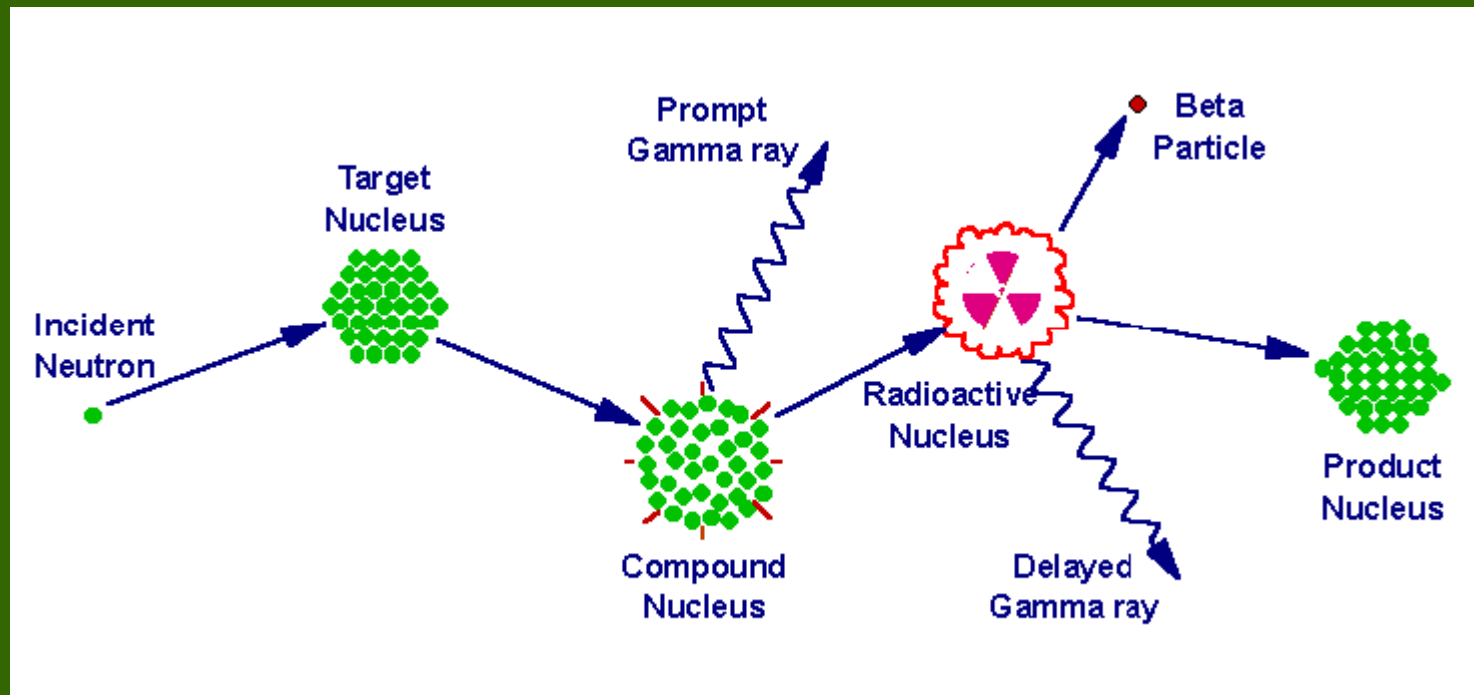
b) Rugalmatlan szórás (inelastic scattering):

Az ütköző neutronok kinetikus energiája részben az atomok és molekulák mozgását gerjeszti, köztük kristálytér és mágneses gerjesztéseket.



c) Neutron aktivációs analízis

1. prompt gamma aktivációs analízis (PGAA): az elemzés a besugárzással egyidőben történik
2. késleltetett gamma aktivációs analízis: a keletkezett radioaktív izotóp későbbi bomlását detektáljuk



A prompt-gamma sugárzás kibocsátásának karakterisztikus ideje - compoundmag-reakció esetén – $10^{-16} - 10^{-14}$ s.

A reakció a He kivételével valamennyi atommagnál fel lép. Így a prompt-gamma módszer elvben valamennyi kémiai elem kimutatására, ill. a legtöbb atommag bomlási sémájának vizsgálatára alkalmazható a hidrogéntől a transzuránokig.

A legegyszerűbb mérési elrendezést, egyetlen gamma-detektort alkalmazva a gamma-átmenetek során keletkező fotonok energiáját detektálják.

Bonyolultabb, két detektoros elrendezéssel lehetőség van g-g koincidencia ill. szögkorreláció mérésére is.

NAA

- ✓ *Az emittált gamma-sugárzás spektruma azonosítja az atommag fajtáját: ez a **kvalitatív analízis***
- ✓ *Az időegységenként kisugárzott gamma-fotonok száma arányos a mintában lévő atommagok számával, így azok mennyisége és koncentrációja meghatározható: ez a **kvantitatív analízis**.*

A módszer előnyei

- Sok-elemes eljárás, több elem egyidejű meghatározása lehetséges;
- minimális mátrixhatás;
- egyszerű minta előkészítés;
- roncsolás-mentes eljárás;
- egyszerű, pontos standardizálás;
- kis mintaigény: < 100 mg;
- az izotópokat felaktiváló neutronok áthatolnak szinte minden anyagon;
- a felaktiválódott izotópok gamma sugárzása is áthatol a mintán, nem gyengül.

NAA az archeológiában

Archeológiai minták (obszidián, tűzkő, kőeszközök) vizsgálata, potenciális származási hely, eredet nyomozása.

“Fingerprints”: ujjlenyomat-adatbázisok jöttek létre az utóbbi évtizedekben, kb. 45000 minta elemzésével.

Ezek statisztikai vizsgálatával (főkomponens analízis, faktoranalízis, stb.) nagy biztonsággal meghatározható a forrásrégió.

Szubjektív kémikus következtetések.

A neutron a kémikus számára továbbra is sok hasznos (békés) lehetőséget biztosít.

Egyre inkább az összetett, különleges (nem „szabvány”) rendszerek vizsgálata kerül előtérbe.

Ebben a fázisban az újszerű alkalmazott kutatási témák gyakoribbak.

Az ESS nagy teljesítőképességét csak nagy szellemi teljesítőképességgel, eredeti, ötletgazdag kutatással lehet kihasználni.

**Reméljük, erre itt Debrecenben
lehetőségünk lesz.**

Köszönöm a figyelmet!

X

Neutronsugár (nyaláb):

- energiája (spektrum)
- intenzitása
- iránya (fókuszálás)
- időbelisége: impulzus vagy folytonos üzem

Energia

Gyors (forró):	$E > \text{néhány } 100 \text{ keV}$
Epitermikus:	$0,5 \text{ eV} < E < \text{néhány } 100 \text{ keV}$
Termikus (hideg):	$E < 0,5 \text{ eV}$

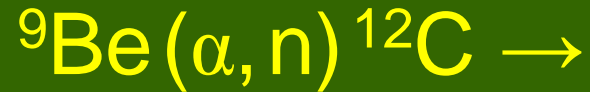
A keletkező forró neutronokat „hűtik” (moderálják), monokromatizálják, fókuszálják, nyalábokra osztják

Energia – hullámhossz – sebesség – hőmérséklet

	1 MeV	10 MeV	100 MeV
λ nm	0,9	0,29	0,09
V m/s	430	1400	3100
T K	12	116	580

Intenzitás

- **neutronforrás magreakcióval: $10^3 - 10^5$ n/s**



- **neutrongenerátor: $10^8 - 10^9$ n/s**



- **Reaktor: ${}^2\text{H} + \gamma \rightarrow \text{p}^+ + n$**

- **Spallációs forrás: $10^{14} - 10^{15}$ n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$**



1 GeV proton \rightarrow 21 n/Pb atom