

SPEKTROSKOPIJA S PROTONSKIM SNOPOM

Milko Jakšić

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, Zagreb

Velike brzine protona, te u usporedbi s masom elektrona njihova velika masa, uzrok su "burnog" međudjelovanja s atomima uzduž putanje protona pri prolasku kroz materiju. Od niza mogućih procesa koji se pri tom odvijaju važno je spomenuti ionizaciju atoma, raspršenje protona na atomskoj jezgri te nuklearne reakcije. Sekundarni produkti koji nastaju u tim procesima, nose u sebi informaciju o svom porijeklu, te se time mogu iskoristiti za analizu elementnog sastava, ili nekog drugog svojstva materijala koji je bio izložen snopu protona.

1. Međudjelovanja iona i materije, osnovna razmatranja

Priroda međudjelovanja protona s određenim atomom ovisit će o nizu parametara kao što su brzina (energija) protona, atomski broj i masa atoma mete, te najmanja udaljenosti pri prolazu protona uz atom mete.

Ulaskom protona u materijal dolazi do njegovog međudjelovanja s okolnim atomima. "Mala" međudjelovanja, odgovorna su za usporavanje protona, te male poremećaje njegove putanje. Proton može doživjeti i neko od "velikih" međudjelovanja, kao što su raspršenja pod većim kutevima, pomaci atoma, sputtering, ionizacija unutrašnjih ljuski, te nuklearne reakcije. Produkti tih međudjelovanja koji se emitiraju u okolinu nose informaciju o broju, vrsti, rasporedu ili kristalnoj strukturi atoma koji se nalaze u meti.

Neke od najosnovnijih procesa od važnosti za različite spektroskopije bit će opisani u sljedećim poglavljima. No prije toga važno je shvatiti koje su osnovne razlike ovih procesa od onih iz svakidašnjeg života.

Slika 1. Prikaz međudjelovanja niskoenergijskih iona (keV-ske energije), odnosno visokoenergijskih protona (MeV-ske energije) s materijom.

a) *Dimenzije*

Prilikom promatranja međudjelovanja protona i atoma, važno je imati na umu i dimenzije objekata koje promatramo. Tako je atom veličine reda 10^{-10} m, a sastoji se iz velikog broja orbitalnih elektrona od kojih su najbliže oni iz K ljuske (10^{-12} m). U sredini se nalazi atomska jezgra radijusa reda 10^{-14} m. U svijetu protona koji ulazi u materijal, najvidljiviji je veliki broj elektrona iz vanjskih atomskih ljuski koji zauzimaju većinu prostora oko mreže malih atomskih jezgri. Velik broj Coulombskih sudara s tim vanjskim elektronima postepeno usporavaju protone (zaustavna moć). Ipak, doseg protona MeV-skih energija u materijalu je čak reda 10^5 atomskih slojeva zbog male količine energije koju proton može predati slobodnom elektronu pri pojedinačnom sudaru.

b) *Brzine*

Brzina protona MeV-skih energija je reda 1/10 brzine svjetlosti. S obzirom da su brzine elektrona u unutrašnjim ljuskama atoma bliske relativističkim brzinama, vjerojatnost da proton

prilikom prolaska pokraj atoma izbaciti elektron iz unutrašnje ljuske je velika, te je i najvjerojatnija kada su brzine projektila (protona) i elektrona slične. Upravo zbog te bliskosti brzina, ionizacija unutrašnjih ljuski je za protone MeV-skih energija vrlo vjerojatan proces, a važan je zbog naknadne emisije karakterističnih x-zraka čija je detekcija baza jedne od spektroskopija s protonskim snopom.

c) *Sile*

Elektromagnetske i nuklearne sile osnovne su sile pri međudjelovanju protona MeVskih energija i atoma. Elektrostatska sila između dva naboja: projektila (protona) i atomske jezgre ili atomskih elektrona određena je:

$$F = Z_1 Z_2 e^2 / r^2$$

Ona je odgovorna za većinu međudjelovanja koja se zbivaju. Ipak ukoliko se projektil približi atomskoj jezgri dovoljno blizu tako da je ta udaljenost manja od zbroja njihovih nuklearnih radiusa, dolazi do stvaranja potencijalne jame. Privlačna nuklearna sila ujedinjuje nukleone projektila (proton) i atomske jezgre iz mete u složenu jezgru koja se zatim raspada uz emisiju određenih produkata (čestice ili gama zrake).

2. *Ionizacija unutrašnjih ljuski atoma, PIXE spektroskopija*

Sudarom protona s elektronom iz neke od unutrašnjih ljuski (npr. K), dolazi do prijenosa dijela kinetičke energije protona na elektron. Posljedica je toga procesa stvaranje praznine u K ljusci, koja se može popuniti elektronima iz jedne vanjske ljuske. Pri tom se energija oslobođena u tom prijelazu emitira u obliku fotona x-zrake. Moguća je i druga vrsta procesa a to je da se oslobođena energija emitira otpuštanjem jednog od elektrona. To je takozvani Augerov efekt.

Slika 2. Proces ionizacije atoma nabijenim česticama koji vodi na emisiju karakteristične x-zrake.

Ti procesi nastupaju u vrlo kratkom vremenu nakon ionizacije (oko 10^{-17} s), te se karakteristične x-zrake emitiraju izotropno u cijeli prostor. Energija x-zraka je dobro definirana i ovisi o atomskom broju. Tako se x-zrake koje nastaju popunjavanjem K ljuske sastoje od $K\alpha$ i $K\beta$ linije (vidi sliku 3). X-zrake L serije daleko su brojnije, a najistaknutije su $L\alpha$, $L\beta$ i $L\gamma$.

Za promatranje karakterističnih linija x-zraka se kao i kod spektroskopije vidljivog svjetla, koristi spektrometar. U najvećem dijelu slučajeva koriste se poluvodički detektori x-zraka. Pri tom je detektor poluvodička dioda u koju ulazi x-zraka te u međudjelovanju s atomima poluvodičke diode te fotoelektričnog efekta, svoju energiju foton x-zrake predaje nizu pojedinačnih elektrona. Broj elektrona koji su na taj način proizvedeni proporcionalan je energiji fotona x-zrake. Što je veći broj formiranih nosilaca naboja u diodi u kojoj postoji električno polje, to će biti i veći strujni puls koji se pomoću sustava pojačala pojačava u mjerljivu veličinu. Konačni rezultat mjerenja detekcijskog sustava bit će spektar karakterističnih x-zraka. Kao što je vidljivo na slici 3, svaka linija u spektru x-zraka, po svojoj energiji odgovara određenom elementu. Pri tom nepoznati uzorci koji se izlože djelovanju protonskog snopa, emitiraju x-zrake elemenata prisutnih u uzorku. Spektroskopska metoda koja je zasnovana na tom principu je PIXE (Proton Induced X-ray Emission) spektroskopija. Zbog malog dosega protona u atmosferi, eksperimenti se vrše u vakuumskim komorama u kojoj su postavljeni uzorak i detektor (Slika 7.).

Slika 3. PIXE spektar, s karakterističnim x-zrakama K serije u uzorku

Kao izvor protona energija nekoliko MeV-a koriste se akceleratori. U većini slučajeva to su elektrostatski akceleratori, koji jednostavnim korištenjem visokog potencijala (nekoliko milijuna volti) ubrzavaju nabijene čestice. Tako čestica (npr. proton ili elektron) koja ima jedinični naboj, bude ubrzana na energiju od 1 MeV (mega elektron volt) ako prođe potencijalnu razliku od 1 MV. U slučaju akceleratora na Institutu "Ruđer Bošković" visoki napon dobiva se pomoću Van de Graaff generatora do maksimalno 6 MV. Princip tandem akceleratora koristi se da bi se konačna energija ubrzanih čestica udvostručila.

3. *Rutherfordovo raspršenje, BS spektroskopija*

Jedan od najbolje poznatih "velikih" procesa koji se dešava pri prolasku protona kroz materijal jesu elastični sudari. Naime proton sa svojom masom m i nabojem $q=e$, može se približiti jezgri nekog od atoma mase M i naboja $Q=Ze$ od kojih se sastoji materijal mete. Zbog djelovanja odbojne Coulombske sile, projektil se elastično odbija od atomske jezgre, zadržavajući svoju energiju umanjenu za energiju koju predaje odbitoj jezgri. Iz jednostavnog nerelativističkog računa zasnovanog na zakonima sačuvanja energije i impulsa, dobije se energija raspršenog projektila:

Slika 4. Shematski prikaz elastičnog raspršenja protona na atomskoj jezgri, te geometrija eksperimentalnog uređaja.

$$E_1 = E_0 \frac{m^2}{(m+M)^2} [\cos\theta + (M^2/m^2 - \sin^2\theta)^{1/2}]^2$$

Vidljivo je da je energija raspršenog projektila proporcionalna masi atoma mete, te se stoga može mjerenjem energije raspršenog projektila odrediti od koje atomske jezgre je projektil odbijen. Pri tom se detektor postavlja u točno poznati kut θ .

U slučaju uzorka koji se sastoji od tankog filma sastavljenog od dvije vrste atoma, spektar unatrag raspršenih protona činit će dva odvojena vrha, a ukoliko se radi o debljem filmu vrhovi će biti prošireni ovisno o debljini uzorka:

Slika 5. BS spektar tankog filma koji se sastoji iz aluminija i zlata.

4. Nuklearne reakcije, PIGE, NRA spektroskopije

Velika većina pojedinačnih iona (protona) koji prolaze kroz materiju, međudjeluje s okolnim atomima samo preko njihovog naboja (Coulombska sila). Ipak, ponekad dolazi do međudjelovanja projektila i atomske jezgre na taj način da dolazi do promjene strukture atomske jezgre. Dolazi naime do nuklearne reakcije. Pojednostavljeno rečeno, nuklearna reakcija je moguća samo ako projektil prođe kroz Coulombsku barijeru. Ako to uspije dolazi do nuklearne reakcije koja može biti dvovrsna. Tako postoje nuklearne reakcije koje se dešavaju putem

formiranja "složene jezgre" koja se naknadno raspada uz emisiju gama zrake i/ili čestice. U drugom slučaju, "direktne reakcije" dolazi do međudjelovanja projektila sa samo određenim dijelom jezgre, te dolazi do brze emisije čestice uz moguću emisiju i gama zrake (vidi sliku 6).

Slika 6. Shematski prikaz mogućih nuklearnih reakcija od interesa za analitičke primjene.

Ovisno o vrsti nuklearne reakcije, detekcija te mjerenje energije gama zrake ili emitirane čestice, odredit će i porijeklo nastalih produkata. Metode koje koriste nuklearne reakcije su NRA (Nuclear Reaction Analysis) i PIGE (Proton Induced Gamma ray Emission).

Slika 7. Shematski prikaz komore za raspršenje s detektorima za PIXE, BS i PIGE spektroskopiju.

5. *Nuklearna mikroskopija*

Ime nuklearna mikroskopija odnosi se na skup metoda ispitivanja mikroskopskih svojstava materijala pomoću ionskog snopa. Ime "nuklearna" dolazi od činjenice da se za ubrzavanje nabijenih čestica koriste "nuklearni" akceleratori. Pri tom mikroskopija znači da se ispituju određena svojstva na mikroskopskom nivou. Kod do sad opisanih nuklearnih analitičkih metoda, svojstvo materijala koje se ispituje je koncentracija određenog elementa ili izotopa. Kod "nuklearne mikroskopije" za dobivanje mikroskopskih slika određenih svojstava koristi se fokusirani snop protona koji se uz to što je fokusiran i prebrisuje (skenira) po površini uzorka koji se ispituje. Uz već opisane metode PIXE, BS, NRA i PIGE, nuklearnu mikroskopiju čine i metode:

- IL, iono luminiscencija, svojstva kemijske veze i kristalne strukture
- STIM, transmisija protona kroz uzorak, mjeri se distribucija debljina u uzorku
- IBIC, detekcija induciranog naboja u meti, ispitivanje mobilnosti nosilaca naboja
- SEI, detekcija sekundarnih elektrona, ispitivanje morfologije površine uzorka

Na slici je dan shematski prikaz svih produkata međudjelovanja koji mogu dati neku informaciju o svojstvima materijala mete.

Slika 7. Shematski prikaz međudjelovanja fokusiranog ionskog snopa te metode koje čine nuklearnu mikroskopiju.

Rezultati analize uzoraka nuklearnom mikroskopijom su prikazi dvodimenzionalnih distribucija određenog svojstva materijala. Na slijedećoj slici prikazan je rezultat analize elementne distribucije presjeka optičkih kablova. Sama sredina svakog od šest optičkih vlakana sastoji se iz stakla (silicij s sredinom od germanija).

Slika 8. Rezultati analize presjeka optičkih vlakana s nuklearnom mikroskopijom.