

SPEKTROSKOPIJA PROTONSKO VZBUJENIH RENTGENSKIH ŽARKOV - PIXE

MIMOZA NASESKA, MATIC PEČOVNIK

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

Namen članka je predstaviti spektroskopsko ionsko metodo PIXE, ki se z razvojem vedno boljših detektorjev za rentgenske žarke vedno bolj uveljavlja kot orodje za zanesljivo in točno pridobivanje informacij o elementnih porazdelitvah v vzorcih, ki se vrstijo od bioloških tkiv do zgodovinskih artefaktov. Predstavljeno je teoretično ozadje metode ter opisana dejanska izvedba na Mikroanalitskem centru, ki je del oddelka F2 na Institutu Jožef Stefan. Kot primer uporabe metode je opisanih nekaj meritev, opravljenih na bioloških vzorcih, ter njihovi rezultati.

PROTON INDUCED X-RAY EMISSIONS

This article intends to introduce a spectroscopic method named Proton induced X-ray emissions, which has been in bloom in the past decades because of the continued advances in X-ray detectors. It is a reliable and accurate method to quantify 2D elemental maps of samples ranging from biological tissues, minerals and historical artefacts. First, we present the theoretical background needed to understand the method, then we present the experimental setup at the Tandetron accelerator that is a part of the Microanalytical centre which is a part of the F2 section of Institute "Jozef Stefan". And lastly we present some examples that use this method.

1. Uvod

Spektroskopska metoda protonsko vzbujejenih rentgenskih žarkov - PIXE (angl. Proton Induced X-ray Emission) je atomska spektroskopska metoda, ki omogoča elementno analizo različnih tipov vzorcev z veliko občutljivostjo tudi do 1 ppm (angl. part per million). Temelji na detekciji karakterističnih rentgenskih spektralnih črt, ki jih izseva vzorec, ko ga obsevamo s protoni z energijo v področju MeV. Energija protonov je dovolj velika, da pri interakciji s snovjo ne opazimo kolektivnih lastnosti snovi, ampak protoni interagirajo s posameznimi atomi, kot da bi bili ti v vakuumu.[1]

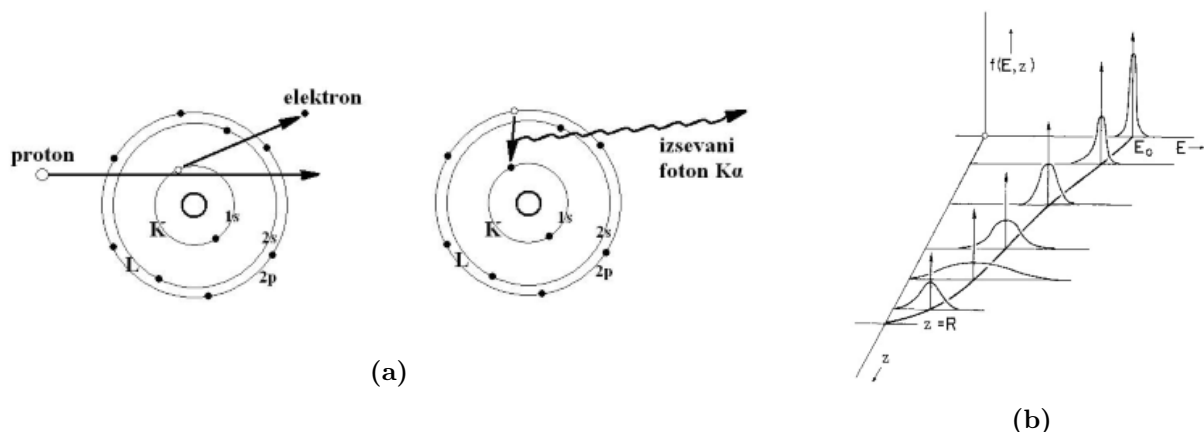
Spektroskopska metoda PIXE se uporablja predvsem kot analitsko orodje za raziskave na različnih interdisciplinarnih področjih, kot so biologija, medicina, geologija, raziskave materialov itd. K takšnemu razvoju so prispevale naslednje lastnosti te metode:

- Velika občutljivost (meja detekcije posameznega elementa 0,1 - 1 ppm).
- PIXE je v fizikalni osnovi absolutna metoda (ni potrebna umeritev z internimi standardi).
- Metoda ne poškoduje vzorca, saj so protonski tokovi, ki so potrebni za vzbujevanje rentgenskih žarkov, velikostnega reda med 100 pA in 50 nA.
- Možnost analize majhnih mikrogramskih vzorcev, kjer zaznamo sledne elemente v redu pg.
- Analizo s protonskim žarkom je možno izvajati tudi izven vakuumu, kar omogoča analizo materialov in objektov, ki jih ni mogoče vstaviti v vakuumsko komoro.[2, 3]

2. Teoretične osnove metode PIXE

Spektroskopija PIXE temelji na obsevanju vzorca s protoni. Protone pospešimo z elektrostatskim pospeševalnikom do energij, ki so dovolj velike, da izbijejo elektrone iz globokih notranjih lupin v atomu, kot vidimo na sliki 1a.

Po trku protona z atomom le-ta ostane v vzbujejenem stanju z vrzeljo v notranji lupini. Takšno stanje ioniziranega atoma ni stabilno in razpade v približno 10^{-16} s [1]. Ker je ta čas precej daljši



Slika 1. Slika (a)[3] prikazuje, kako poteka izbitje elektrona iz notranje K lupine, medtem ko slika (b)[3] prikazuje, kako se z globino spreminja energijska porazdelitev ionov v snovi zaradi izgub energije in sipanja na atomih v tarči.

od časa preleta protona skozi atom, lahko razpad vrzeli v notranji lupini obravnavamo neodvisno od ionizacije atoma. Energija, ki se sprosti pri razpadu vrzeli, se lahko porabi za izsevanje fotona ali elektrona. Izsevani fotoni in elektroni imajo natanko določene energije, ki so značilne za vrsto sevajočega atoma. Pri metodi PIXE merimo karakteristične rentgenske žarke, ki jih izsevajo ionizirani atomi snovi v vzorcu po prehodu hitrega iona. Fizikalni model tega procesa mora upoštevati: ionizacijo atomov v snovi, produkcijo karakterističnih rentgenskih žarkov, vplive vzorca na meritev pridelka rentgenskih žarkov, ustavljanje vpadnih delcev v snovi ter mersko ozadje.[3]

2.1 Ustavljanje hitrih protonov v snovi

Pospešeni protoni, s katerimi obstreljujemo tarče, v snovi izgubljajo energijo. Pri lahkih ionih z energijo nekaj MeV so najpomembnejši trki z elektroni v snovi. Vezavna energija večine elektronov v tarči znaša nekaj eV, zato jih lahko obravnavamo kot proste. Izgubo energije iona na dolžino poti imenujemo tudi zavorna sila. V območju energij vpadnega iona reda nekaj MeV zavorno silo podaja Bethe-Blochova enačba[11]:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{4\pi Z_1^2 Z_2 n_{\text{at}} (\alpha \hbar c)^2}{m_e v} \ln \left(\frac{2mv^2}{I} - U \right) \quad (1)$$

Pri tem I predstavlja povprečno ionizacijsko energijo atomov v tarči, U popravek k vezavni energiji, ki ga prinesejo elektroni iz različnih lupin, Z vrstno število, n_{at} gostoto atomov v tarči, v hitrost elektrona in m_e maso elektrona. Količine opremljene z indeksom 1, se nanašajo na projektil, tiste z indeksom 2 pa na snov v tarči. Bethe-Blochova enačba kaže, da je zavorna sila odvisna od vrste in gostote snovi [4].

Pri trku protonov z elektroni se smer projektila v povprečju ne spremeni, ker je število trkov veliko in so trki razporejeni naključno[4].

Protoni izgubljajo energijo tudi pri trkih z jedri atomov v snovi. Pri protonih z energijo nekaj MeV je ta delež nekaj odstotkov. Pri takem trku se proton znatno odkloni od prvotne smeri, vendar so ti trki redki in ravno tako naključno razporejeni. Protonski curek se zaradi naključnega prenosa energije pri trku energijsko razmaže. Razmazanost je sorazmerna kvadratnemu korenu števila trkov. Njena odvisnost od globine je prikazana na sliki 1b [4].

2.2 Ionizacija vzorca s protoni

Interakcijo med projektilom (v našem primeru protonom) in atomskim elektronom obravnavamo kot trk, pri katerem pride do prenosa energije in gibalne količine.[1] Kadar je prenos energije večji

od vezavne energije elektrona, ki v tarči znaša nekaj eV, le-ta zapusti atom.

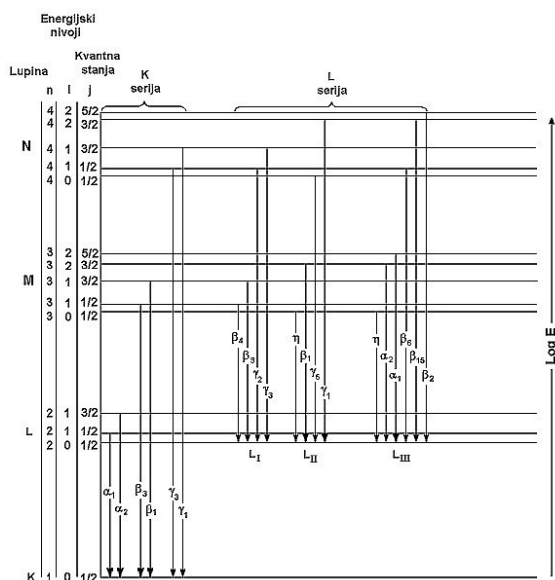
Verjetnost za ionizacijo posamezne atomske lupine opišemo z ionizacijskim presekom $\sigma_{K,L,M,\dots}(E)$ in je največja, ko je hitrost projektila primerljiva s hitrostjo elektrona v lupini.[4]

Fotoni, ki nastajajo v notranjosti tarče zaradi razpada vrzeli, imajo določen energijski spekter. Na poti proti površini se delež teh fotonov absorbira. Glavni mehanizem absorpcije fotonov z energijo do 30 keV so fotoefekt, Comptonovo in Rayleighovo sipanje.

2.3 Produkcija rentgenske svetlobe

Ionizirani atomi, ki imajo vrzel v notranji lupini, lahko preidejo v osnovno stanje tako, da izsevajo foton v rentgenskem spektralnem območju.

Rentgenski fotoni se izsevajo pri električnih dipolnih prehodih, za katere veljajo izbirna pravila $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$. [1] Za skupino spektralnih črt v rentgenski spektroskopiji se običajno uporabljajo spektroskopske oznake, pri katerih črto označimo z lego začetne vrzeli (npr. K, L, M). Ko vrzel zapolni elektron iz L lupine, črta dobi indeks α , če je elektron iz M lupine, črta dobi indeks β in tako naprej. Takšne prehode vidimo na sliki 2. Razmerja jakosti posameznih črt so določena z verjetnostmi za ustrežni sevalni prehod.[1]



Slika 2. Energijski prehodi elektronov v atomu, pri katerih pride do izseva karakterističnih fotonov, ki jih s spektroskopskimi oznakami označimo z K in L [3]

Vzorce delimo na tanke in debele glede na doseg protonov v tarči v primerjavi z njeno debelino ter glede na delež protonsko vzbujenih rentgenskih žarkov, ki se absorbirajo v tarči.

Tanke tarče so tiste, katerih je debelina dovolj majhna, da se zaradi energijske odvisnosti ionizacijskega preseka in absorpcije rentgenskih žarkov v tarči pridelek zmanjša na 10 %. Da bi določili elementno sestavo takega vzorca, moramo izračunati zvezo med pridelkom rentgenskih žarkov Y_i , ki jih izsevajo atomi določene elementa, in površinsko koncentracijo tega elementa v vzorcu. Pridetek v taki tarči lahko zapišemo v obliki:[1]

$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\epsilon_i \eta_i \sigma_x^i}{M_i} \frac{q_i}{\cos \alpha} \quad (2)$$

Da določimo površinsko koncentracijo q_i , moramo poznati izkoristek in prostorski kot detektorja $\Delta\Omega$, prepustnost absorberjev, presek σ_x , meriti pa moramo tudi število protonov N_p . Tarča je v splošnem nagnjena za kot α proti žarku, zato je njena efektivna debelina $d/\cos\alpha$. Delež rentgenskih žarkov, ki jih zazna detektor, je podan z $\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \epsilon_i \eta_i$, kjer je ϵ_i izkoristek detektorja za žarke, ki so zadeli vstopno okence, η_i pa je prepustnost absorberjev med tarčo in detektorjem[1]. N_p je število protonov, N_A Avogadrova konstanta, M_i molska masa vpadnih ionov in σ_x^i presek za reakcijo.

Debele tarče: V debelih tarčah nas zanimajo masni deleži posameznih sestavin. Z delnimi gostotami ρ_i jih povezuje zveza $x_i = \rho_i/\rho$, pri čemer je ρ gostota vzorca. Protoni se med prodiranjem v debeli tarči zaustavijo, zato se z globino zelo manjša tudi ionizacijski presek. Za izračun pridelka

rentgenskih žarkov v mislih razrežemo tarčo na tanke "rezine". Pridelek posamezne rezine, lahko zapišemo z enačbo (2), upoštevati pa moramo še absorpcijo rentgenskih žarkov, ki se zgodi preden žarek pride do naše tarče, ki je izbrana rezina na poti do detektorja. Pridelek v takšni tarči lahko zapišemo:[1]

$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i T_i}{M_i} x_i \quad (3)$$

Tu je x_i parcialna gostota elementa, ki nas zanima. Definirali smo še faktor debele tarče, kjer zberemo vse energijsko odvisne količine:

$$T_i = \int_0^{E_0} \frac{\sigma_i^x(E)}{S(E)} \exp(-\mu\xi(E)) dE \quad (4)$$

Vpeljali smo zavorno silo $S(E)$, dolžino poti $\xi(E)$ in atenuacijski koeficient tarče μ .

2.4 Ozadje

V merjeni spekter poleg karakterističnih rentgenskih žarkov prispevajo tudi drugi dogodki, kot so zavorno sevanje sekundarnih elektronov, projektilov in atomov ter nabijanje tarč, naravno ozadje, sevalna ionizacija idr. Vsi ti dogodki tvorijo spektralno ozadje. Razmerje med željenimi dogodki in ozadjem je merilo za občutljivosti metode PIXE. [3]

3. Merilna naprava in programska oprema

3.1 Tandemski pospeševalnik

Izvor protonov z energijo nekaj MeV je elektrostatski tandemski pospeševalnik Tandetron, ki ga vidimo na sliki 3. V enem izmed dveh ionskih izvorov na začetku pospeševalnika pripravimo negativno nabite ione H^- , ki jih z napetostjo pospešimo proti analizatorskem magnetu, ki je postavljen pod kotom 90° glede na vstopno smer ionov (v primeru ko uporabljamo ionski izvor multicusp magnet ni postavljen pod kotom 90° glede na vstopno smer ionov), za magnetom pa se nahaja pospeševalna cev.[2]

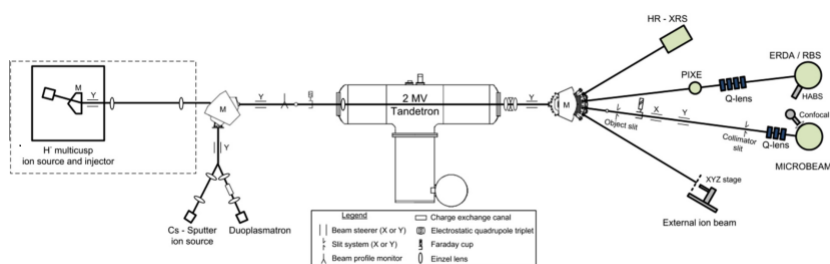
Pospeševalna cev tandemskega pospeševalnika je sestavljena iz dveh odsekov, ki ju povezuje slačilni kanal, v katerem je razredčen plin. Naloga tega plina je, da H^- ionu s trki odtrga oba elektrona.

Začetek prve in konec druge cevi sta na zemeljskem potencialu, slačilni kanal in konec prve ter začetek druge cevi pa na visokem pozitivnem potencialu (do 2 MV). Napetost je linearno porazdeljena vzdolž obeh pospeševalnih cevi. Negativni ioni iz izvora vstopajo v prvo cev, ki jih pospeši do ionizacijskega kanala.[5]

V ionizacijski kanal vpuščamo N_2 skozi igelni ventil in tlak v njem dvignemo za dva do tri velikostne rede (z 10^{-7} mbar do 10^{-4} mbar). Pri trkih negativnih ionov z dušikom ti izgubljajo elektrone in postajajo pozitivno nabiti [5]. Visok pozitivni potencial v ionizacijskem kanalu jih pospeši proti koncu druge cevi, ki je na zemeljskem potencialu. Ob izhodu iz pospeševalnika imajo delci energijo $E_k = (1+n)e_0V + E_0$ [6], kjer je E_0 energija H^- ionov pri vstopu v pospeševalnik, e_0 osnovni naboj, V terminalska napetost na pospeševalniku in n stopnja ionizacije.

3.2 Mikrožarkovna linija

Po izhodu iz pospeševalnih cevi je nameščeno elektrostsko kvadrupolno lečje, ki curek protonov primerno oblikuje. Sledi preklopni magnet, s katerim usmerimo ione v eno od petih žarkovnih



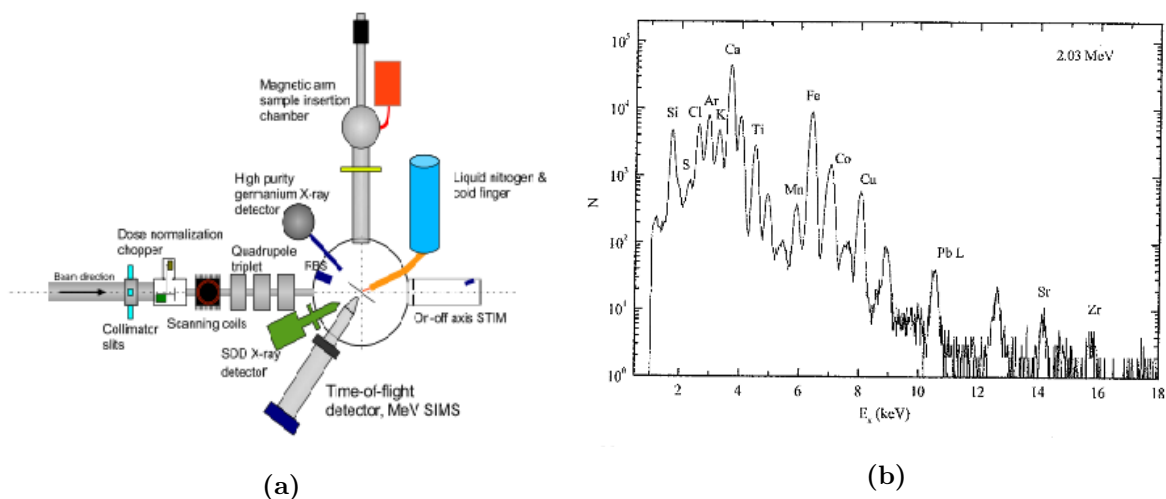
Slika 3. Shematski prikaz tandemskega pospeševalnika in merilnih postaj na pospeševalniku IJS [7]

cevi. [5] Ena od teh je mikrožarkovna cev, ki se nahaja pod kotom -10° glede na izhodno cev iz pospeševalnika.

Elektrostatično kvadrupolno lečje in magnet poskrbita, da se ioni zberejo približno 2 m za izhodom iz pospeševalnika. Na tem mestu se nahaja predmetna zaslonka. Odprtina predmetne zaslonke predstavlja predmet, ki ga preslikamo z magnetnim kvadrupolnim lečjem, ki je tik pred merilno celico. Slika zaslonke nastane v sredini eksperimentalne celice, kamor postavimo tarčo.[5]

S protoskim mikrožarkom lahko otipamo porazdelitev elementov vzdolž izbrane črte ali na izbranem delu površine. To dosežemo s pomočjo odklonskih tuljav [1]. Protoski žarek pri tem opisuje površino tarče, podobno kot potuje elektronski žarek po zaslonu televizijskega sprejemnika s katodno cevjo.

Eksperimentalna celica, ki jo vidimo na sliki 4a, ima obliko krogle, iz katere radialno izhajajo priključki za detektorje in pripomočke, ki jih potrebujemo za delo na merilni postaji.[7] S turbomolekularno črpalko, ki se nahaja pod eksperimentalno celico, le-to evakuiramo na delovni tlak 10^{-6} mbar, ko lahko brez škode odpremo ventil pred merilno celico in jo združimo z vakuumskim sistemom samega pospeševalnika.[2]



Slika 4. Slika (a) prikazuje shematski prikaz eksperimentalne celice in njenih sestavnih delov [8], medtem ko slika (b) prikazuje primer PIXE spekter barvastega stekla [1]

V celici se nahaja tarčni nosilec, ki omogoča hkratno pritrditev šestnajstih vzorcev in je opremljen s koračnim motorjem, s katerim vrtimo celotni nosilec [2]. Tako lahko vsako tarčo analiziramo, ne da bi odpirali vakuumsko celico. Celotna merilna celica je električno izolirana od okolice.

Detektorji v eksperimentalni celici so postavljeni pod različnimi koti glede na vstopno smer žarka, da maksimalno izkoristimo prostor, hkrati pa dobimo največ možnih informacij, ki iz tarče vstopajo v detektorje.

Na osi žarka sta nameščena detektor za presevalno ionsko tomografijo (STIM - Scanning Transmission Ion Microscopy) in propelerski rezalnik žarka, s katerim merimo protonsko dozo na vzorcu. V horizontalni ravnini pri sipalnih kotih 135° sta postavljena polprevodniška detektorja za detekcijo rentgenskih žarkov. To sta silicijev detektor SDD (Silicon Drift Detector), za merjenje mehkih rentgenskih žarkov (0.8 keV - 5 keV) in detektor iz čistega germanija HPGe (High Purity Germanium), za merjenje rentgenskih žarkov z energijami na intervalu od 4keV do 25 keV [7].

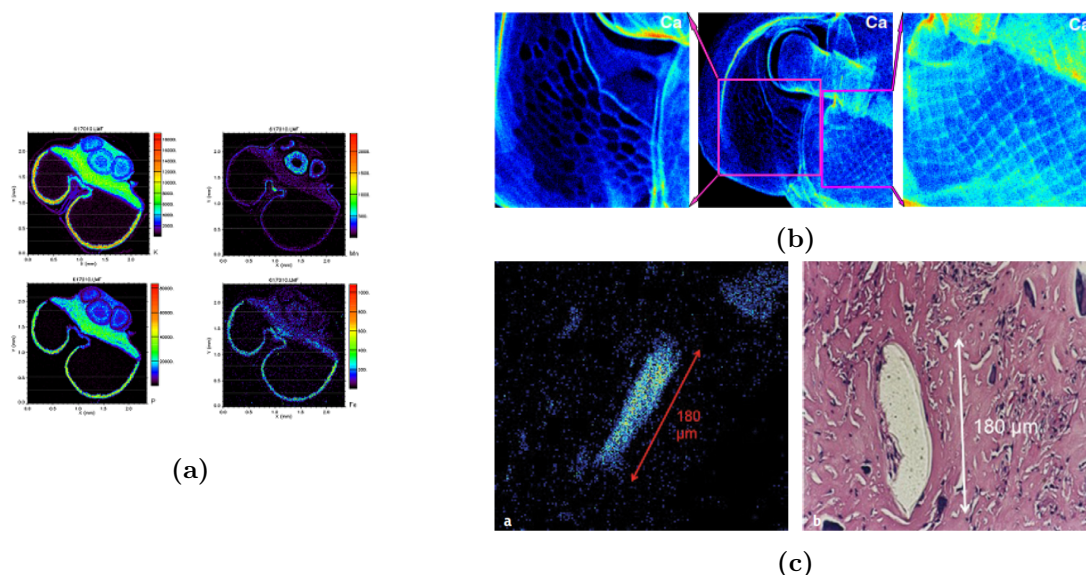
Pri istem kotu sta postavljena še detektor povratno sipanih ionov, ki ga uporabljamo za določitev števila protonov, ki so interagirali z vzorcem in detektor NRA, ki je namenjen detektiranju produktov jedrskih reakcij, ki jih vzbujamo z ionskim žarkom. Na celico je pritrjen tudi mikroskop s kamero s katerim opazujemo vzorec skozi vakuumsko okno.[7]

Na sliki 4b je prikazan PIXE spekter, dobljen pri izpostavitvi barvastega stekla protonskemu žarku z energijo 2.03 MeV.

4. Določanje elementnih porazdelitev v bioloških tkivih

Spektroskopska metoda PIXE je zelo dobro orodje za meritev elementne porazdelitve v rezinah bioloških tkiv, zaradi velike prostorske ločljivosti in občutljivosti na sledne elemente. Rezine tkiv obravnavamo kot srednje debele tarče. Vzorci so lahko rastlinska ali živalska tkiva. Za obdelavo izmerjenih spektrov in kvantifikacijo elementov se uporablja programska oprema GUPIX [3]. Za kvantitativni izračun elementnih zemljevidov uporabljamo programsko opremo GEOPIXE [3], ki izvede dekonvolucijo spektra v vsaki merjeni točki zemljevida posebej. Tako lahko izdelamo kvantificirane elementne zemljevide tudi v primeru, ko se karakteristične rentgenske črte deloma prekrivajo. [3]

V zadnjih letih je mnogo zanimanja za razumevanje elementnih porazdelitev znotraj zrn raznih žitaric, katerih vzorci so ponavadi pripravljene z metodo liofilizacije. To je metoda, kjer z zamrzovanjem vzorcev iz njih odstranimo vodo in je uporabna predvsem pri vzorcih, kjer bi s segrevanjem vzorec poškodovali. Rezultat takšne analize je slika 5a.



Slika 5. Slika (a) prikazuje porazdelitev K po vzorcu pšenice, ki je bil pripravljen z metodo liofilizacije. Na zgornji sliki vidimo celoten prečni prerez zrna, medtem ko na spodnji sliki vidimo celično strukturo stene zrna. [8] Slika (b) prikazuje tkivo vodne bolhe, pripravljeno z metodo hitrega zamrzovanja in prikazuje porazdelitev kalcija po vzorcu, pridobljeno s programom GeoPIXE. [9] Slika (c) pa na levi prikazuje poliacetalni delec, ki ga zaznamo v obliki Ba s pomočjo metode PIXE, medtem ko slika na desni prikazuje mikroskopsko sliko istega delca. [10]

Prav tako se razvija priprava zamrznjenih tkiv za meritev s PIXE. Ta metoda je koristna pred-

vsem zato, ker prepreči redistribucijo elementov, ki se sicer dogaja pri običajnem sušenju tkiv zaradi osmoze, prav tako pa hitro zamrzovanje tkiva prepreči spreminjanje morfoloških celičnih lastnosti, ki se sicer zgodi pri običajnem sušenju. Preizkus koristnosti takšne metode je bil izveden na tkivu vodnih bolh. Slike iz tega eksperimenta vidimo na sliki 5b.

Eno izmed preiskovanih zamrznjenih tkiv so bila tudi obkolčna tkiva. Pri nekaterih pacientih, ki so dobili umeten kolk, je iz neznanega razloga prihajalo do zloma proteze. Z metodo PIXE smo poskusili dokazati obstoj obrabnih delcev poliacetala, določiti njihovo morfologijo in preveriti, kakšna je njihova porazdelitev v tkivih okrog omajane kolčne proteze. Poliacetal je polimer s kemijsko formulo CH_2O_n . Poliacetal lahko z metodo PIXE zaznamo v obliki BaSO_4 , ki se pojavlja v obliki vključkov v poliacetalnem plašču debela kolka. En takšen vključek vidimo na sliki 5c.

5. Zaključek

Kot vidimo, je metoda PIXE zelo koristna za pridobivanje informacij o elementnih porazdelitvah v vzorcih različnih debelin, kar jo naredi zelo fleksibilno, prav tako pa je zelo natančna, saj je zmožna zaznati tudi sledne elemente v koncentracijah reda ppm.

S primeri, ki so na kratko opisani v članku, smo pokazali široko paleto raziskav, kjer je metoda PIXE igrala ključno vlogo pri razumevanju dogajanja.

Metoda lahko napreduje predvsem še pri pripravi vzorcev, kot je zamrzovanje, kjer smo videli, da se s primernimi metodami vzorce zelo dobro ohrani, kar posledično pomeni lažjo analizo in razumevanje rezultatov.

LITERATURA

- [1] Žiga Šmit: *Spektroskopske metode s pospešenimi ioni*, DMFA-založništvo, Ljubljana, 2003
- [2] Matjaž Kavčič: *Meritev elementne sestave kovinskih zlitin z metodo PIXE*, Navodila za eksperimentalno vajo v okviru predmeta Praktikum IV, Ljubljana, februar, 2008
- [3] Primož Vavpetič: *Kvantifikacija meritev mikro-PIXE pri energijah pod absorpcijskim robom silicija*, Diplomsko delo, Ljubljana, 2011
- [4] Jurij Simčič: *Postavitev žarkovne cevi in eksperimentalne celice za meritve s protonskim mikrožarkom*, Magistrsko delo, Ljubljana, december, 2002
- [5] Jurij Simčič: *Izdelava mehanskih mikrostruktur s protonskim mikrožarkom*, Doktorsko delo, Ljubljana, september 2005
- [6] Simon Ondračka: *Določitev svetlosti protonskega žarka iz ionskega vira "multicusp"na izhodu iz tandemskega pospeševalnika*, Diplomsko delo, Ljubljana, junij 2013
- [7] Mitja Kelemen: *Vpliv implantacije visokoenergijskih ionov na magnetne lastnosti ogljika*, Magistrsko delo, Ljubljana, 2014
- [8] Luka Jeromel: *Development of MEV SIMS imaging mass spectrometry based on time-of-flight measurement* Doktorsko delo, Univerza v Ljubljani, FMF, maj 2015
- [9] P. Vavpetič et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 348 (2015) 147–151 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 348 (2015) 147–151
- [10] K. Stražar et al., Zdravstveni vestnik, Let. 84, Št. 3 (2015)
- [11] W.R.Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987