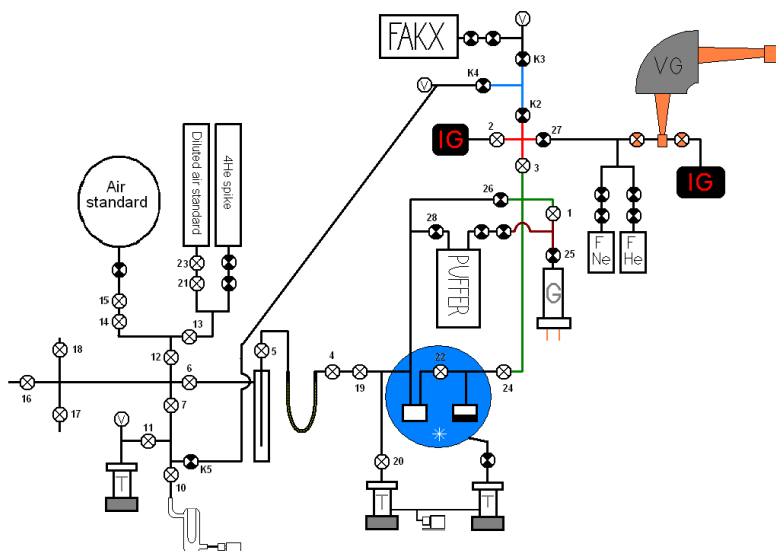


Nagy tisztaságú ^4He -es izotóphígítás alkalmazása vízminták tríciumkoncentrációjának meghatározására a ^3He leányelem tömegspektrométeres mérésén alapuló módszerhez

Az édesvízkészletek felmérésében, a rétegvizek felszíni vizekkel való keveredése dinamikájának meghatározásában kulcsfontosságú a vízminták tríciumkoncentrációjának mérése. Erre a legérzékenyebb módszer a ^3He leányelem tömegspektrométeres mérésén alapul. Az eljárás során a desztillált vízmintát egy üveglombikba vagy fémtartályba töltjük, majd vákuumszivattyú segítségével elszívjuk a vízben oldott gázokat, azaz a héliumot is. A kigázosítás célja tehát eltávolítani a vízben található héliumot. Ezután a lombikot vagy a fémtartályt lezárjuk. Üveglombik esetén szűrőlánggal összeolvasztjuk a lombik nyakát, a fémlombikokat pedig olyan nagy-vákuumszeleppel zárjuk le, amelynek a lyukrátája jobb, mint $1 \cdot 10^{-11}$ mbar $\cdot\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Néhány hetes vagy hónapos tárolás során a vízben lévő trícium egy része ^3He -má bomlik, amelynek mennyiségét egy speciális nemesgáz-tömegspektrométerrel határozzuk meg. A tömeg-spektrométer a ^4He ionáramokat Faraday-kalitkával detektálja, a ^3He ionokat pedig elektron-sokszorozóval számlálja. A héliummérést ismert mennyiségű levegőből, a mintával azonos módon beeresztett héliummal kalibráljuk. A mérési módszert 1998-ban honosítottuk meg intézetünkben, és azóta is folyamatosan használjuk.

A módszer kifejlesztése során korán felismertük, hogy noha a statisztikus hiba alacsony, jelentős szisztematikus hibával állunk szemben. A módszer részletes elemzése során derült ki, hogy ennek fő oka a tömegspektrométer ionforrása ionizációs határfokának nyomásfüggése. A kalibráció során ugyanis $7 \cdot 10^{-8}$ és $2 \cdot 10^{-7}$ ccSTP (normál-köbcentiméter: cubic centimeter at standard temperature and pressure) közötti mennyiségű héliumot engedünk a tömegspektrométerbe, a vízmintákban viszont lényegesen kevesebb maradékhélium található ($< 1 \cdot 10^{-9}$ ccSTP). Tehát az ionforrásban lévő hélium nyomása a minta mérése és a kalibráció során nagyságrendekkel különbözik, ezért a két esetben más az ionizáció határfoka. Ha a kalibráció során csökkentjük a hélium mennyiségét, akkor viszont romlik a ^3He számlálási határfoka, ezáltal nő a statisztikus bizonytalanság.



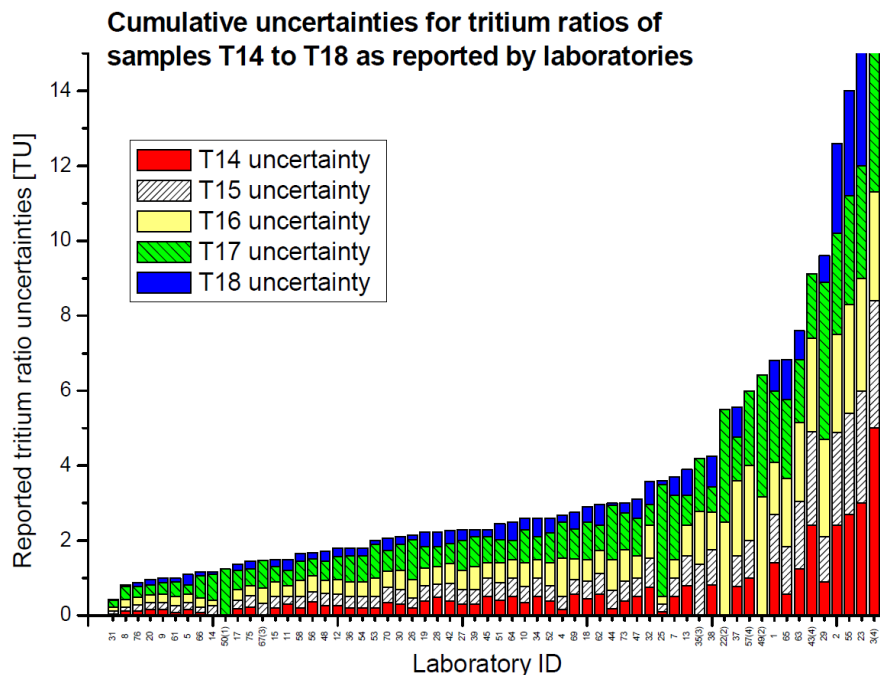
1. ábra: A tömegspektrométer beeresztőrendszere: a mintákat tartalmazó lombikok a 16-17-18-as szelepekhez csatlakoztathatók; a héliumot a krio-rendszer két csapdája köti meg; a kalibrációs mintákat az „Air standard” nevű tartályból preparáljuk; a ^4He -spike-okat a „ ^4He -spike” tartályból pipettázuk a mintához.

A szisztematikus hibát korrekcióba tudtuk venni ismert tríciumkoncentrációjú standardminták mérésével. Így 1 TU feletti mintáknál a mérési bizonytalanságunk (1σ) 4-5% körülnek adódott (1 TU esetén a $^3\text{H}/^1\text{H}$ arány 10^{-18}). Az ennél pontosabb eredmények elérése érdekében

fontos célunk volt, hogy a szisztematikus hibát megszüntessük. Ebből a célból bevezettünk egy speciális izotóphígítási eljárást. A minta mérésekor a mintagázhoz ismert mennyiségű tiszta ^4He spike-ot adunk, ezáltal a mintagáz össz-héliummennyiségét olyan szintre hozzuk, amilyen a kalibrációs levegőmintában is található. A tiszta ^4He -et japán kutatóktól kaptuk. Ők szuperfolyékony héliumot eresztettek át kompaktált alumínium-oxid nano-poron keresztül. A míg a nem-szuperfolyékony és gáz komponenseket a kompaktált nano-por visszatartotta, a tisztán ^4He szuperfolyékony komponens könnyen áthaladt. A beeresztőrendszerünket kiegészítettük egy olyan tartállyal, amely ezt a tiszta ^4He -t tartalmazza (1. ábra). Ezen spike $^3\text{He}/^4\text{He}$ izotóparánya kisebb, mint $5 \cdot 10^{-10}$, ez céljainknak tökéletesen megfelel. 2009 elején 29 darab ismert tríciumkoncentrációjú minta mérésével demonstráltuk ezen fejlesztésünk pozitív eredményeit. Ezzel az eljárással sikerült a szisztematikus hibát megszüntetni. 1 TU feletti minták esetén a módszer relatív standard deviációja 2,4 %. Az utóbbi két évben, mióta ezt az új módszert használjuk, az újabb 50 standardminta mérése is azt mutatja, hogy a mérési bizonytalanságunk 2% körüli. A módszer egyetlen hátránya a kicsit magasabb kimutatási határ (korábban 5 mTU, most 15 mTU). Módszerfejlesztéseink eredményeként sikerült elérnünk, hogy a környezeti vízmintákon mért tríciumkoncentrációt tekintve a világ legjobbjai közé kerültünk. Ezt a legutóbbi nemzetközi összemérés is megerősítette, ahol a 76 résztvevő közül csak egy mérte meg pontosabban az öt darab alacsony tríciumtartalmú (<20 TU) standardmintát, mint mi (1. táblázat és 2. ábra).

1. táblázat: A TRIC2008 nemzetközi összemérés során kapott eredmények

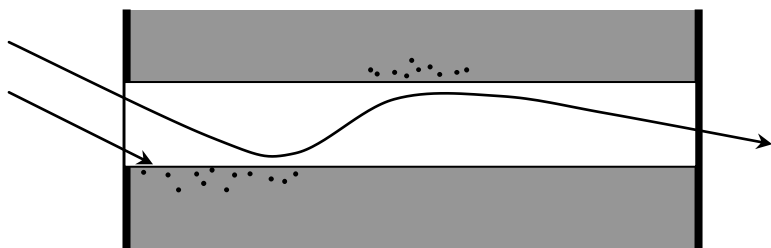
Minta	Mért érték (TU)	Bizonytalanság (1σ)	IAEA referenciaérték (TU)	Bizonytalanság (1σ)
T14	1.38	0.11	1.54	0.05
T15	4.03	0.11	4.07	0.05
T16	7.99	0.21	7.74	0.06
T17	14.84	0.35	14.46	0.08
T18	0.594	0.047	0.670	0.05
T19	560.0	19.0	568.7	2.3



2. ábra: A TRIC2008 nemzetközi összemérés eredményei: mi a 8-as azonosítóval szerepeltünk

Ionok terelődése és semlegesítődése nanokapillárisokban

Ionok és szilárd testek felületének kölcsönhatásakor számos jelenség lép fel. Az ionok a felület közelébe érve elektronokat fognak be magasan gerjesztett állapotokba, így úgynevezett üreges (hollow) atomok jönnek létre. A szilárd testbe becsapódva az ionok szerkezete természetesen megváltozik. Vékony fém fóliákban létrehozott kapillárisok és ionok kölcsönhatását azért kezdték el vizsgálni, mert az ionok a kapillárisok felületének közvetlen közelébe érhetnek a kijáratnál anélkül, hogy később becsapódnának. Ezzel lehetőség nyílik a mintát elhagyó szabad, üreges atomok tanulmányozására. Mikor szigetelő polietilén-tereftalát fóliákban kialakított kapillárisokkal kezdtek el ebben az irányban kísérletezni, meglepődve tapasztalták, hogy az ionok még akkor is nagy számban átjutnak a kapillárisokon mikor azok tengelyei lényegesen nagyobb szöget zárnak be az ionnyaláb tengelyével, mint a kapillárisok nyílásszöge. Ez a kapillárisok alakja (100:1 hossz-átmérő arány) miatt is meglepő volt. Ráadásul, az átjutott ionok többsége megtartotta eredeti töltésállapotát, és energiáját, ami azt mutatta, hogy nem kerültek a felület közelébe. A jelenséget a kapillárisok falának elektromos feltöltődése okozza. Kezdetben az ionok becsapódnak a felületbe, feltöltött szigeteket hozva létre. Ezek a későbbiekben az elektrosztatikus taszítás révén megakadályozzák, hogy további ionok a szigetekenél a felület közelébe jussanak. Így azok a kapillárisok kijáratára irányába, vagy szemközti falára terelődnek. A szemközti oldalon a folyamat megismétlődik, így egy vagy több ilyen terelődés után az ionok nagy valószínűséggel kijuthatnak a kimenő nyíláson, és a kapilláris tengelyéhez közeli irányban távozhatnak. A többszörös terelődés miatt a kijutó



1. ábra: Az ionterelés jelensége

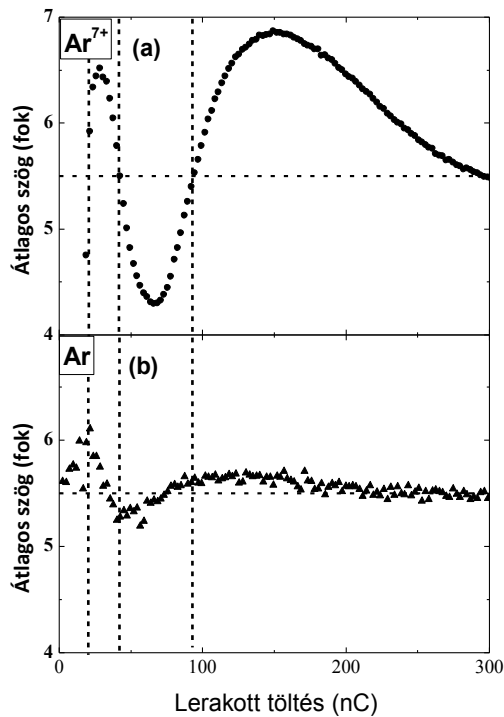
ionok átlagos szöge a terelődés kialakulása során időben oszcillálhat a kapilláris dőlésszöge körül. A folyamatot az 1. ábrán szemléltetjük.

Ilyen szögoscillációkat nemrég figyeltek meg, kísérleti bizonyítékot adva a feltöltött sziget kialakulására. Az ezt tisztázó mérés-sorozatban az

Atomki kutatói is részt vettek. Ezek az oszcillációk időben csillapodnak, ami azt mutatja, hogy a bejáratnál kialakuló elsődleges feltöltött sziget mellett a később feltöltött másodlagos töltésszigetek szerepe idővel csökken, és hatásuk el is tűnhet. Egy idő után egyensúly alakul ki: az átjutott ionok intenzitása és átlagos szöge állandósul, a szimulációk szerint az első és egy gyengébb másodlagos sziget hatására. Ezt a viselkedést több különböző anyagnál megfigyelték, ami a jelenség önszervező jellegére utal. Az iontranszmisszió stabilizálódásában a szigetelők nem-lineáris vezetőképessége is nagy szerepet játszik. A felgyülemlett töltés növekedésével a kialakuló egyre nagyobb elektromos tér hatására a szigetelő felületén és anyagában elszivárgó áram ugrásszerűen megnövekszik, ami a felületre érkező további töltéseket a bejáratnál és kijáratnál lévő földelt fémrétegbe vezeti. Ez megakadályozza, hogy a kapillárisban kialakuló potenciál egy adott érték fölé növekedjen, ami a kapillárisok elzáródását okozhatná.

A vizsgálatok nagy része az ionok eredeti töltésállapotára korlátozódik. A részben semlegesítődött, alacsonyabb töltésállapotban átjutott ionok részaránya a mérések szerint csak néhány százalék. A teljesen semlegesített lövedékionok hasonlóan kis arányban vannak jelen, és mivel detektálásuk is nehezebb, ezekre hosszú ideig csak hozzávetőleges adatok voltak. Az ATOMKI-ban olyan mérési technikát fejlesztettek ki, amivel az összes töltésállapotról egyszerre nyerhetünk információt. Ennek segítségével részletesen megvizsgálták az átjutott

ionok és semlegesített lövedékek szög és időfüggését az ionterelődés kialakulása során. Ezeket szimultán mérve teljesebb képet kaptak az ionterelés és semlegesítődés folyamatáról. Mivel a semleges részecskékre nem hat az elektromos tér, így a kapillárisokban egyenesen repülnek, és kilépésük után közvetlen információt szolgáltatnak a keletkezésük helyén zajló folyamatokról.



2. ábra: 200 nm-es kapillárisokon átjutott ionok (a) és atomok (b) átlagos detektálási szöge. A kapillárisok dőlésszöge 5.5°

A megfigyelések elvezethetnek a szigetelő anyagok - önszervező feltöltődést vezérlő - vezetési mechanizmusainak jobb megértéséhez is.

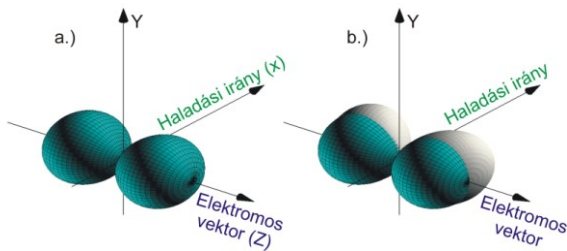
Mindamellet, hogy magának az önszervező folyamatnak a kialakulása érdekes probléma, a jelenségnek már kialakultak első alkalmazásai. Például, elvékonyodó üvegkapillárisokat biológiai minták, sejtek ionbesugárzására használnak, hogy egy adott, kicsiny helyére irányítsák a sugárzást. Ebben az ionterelődési jelenség is komoly szerepet játszik. Kapillárisokat tartalmazó fóliák ionnyalábok fókuszálására is alkalmasak lehetnek. Antirészecske nyalábok sűrűségét is sikerült növelni szigetelő kapillárisokkal, így a jövőben azok monoenergetikus nyalábjaik előállításában is szerepet kaphatnak.

Az elektroniciklotron-rezonanciás (ECR) ionforrásánál polietilén-tereftalát (PET) fóliában kialakított 200 és 400 nm-es kapillárisokon átjutott 3 keV-es Ar^{7+} ionok és az azokból semlegesítés során keletkezett atomok szög-eloszlását vizsgálták az időfüggvényében (ld. 2. ábra). Az kilépő atomokra ez volt az első ilyen vizsgálat. Az alacsonyabb töltésállapotú ionok részaránya az eredeti töltésállapotú ionokhoz, és a semleges atomokhoz képest elhanyagolható volt. A korábbi kísérletekkel megegyezően megfigyelhető volt az ionoknak a kapillárisok irányába történő terelődése, és az annak ki-fejlődése során a szögeloszlásban mutatkozó oszcillációk. Hasonló oszcillációt a kilépő atomoknál is megfigyeltek, ez azonban kisebb amplitúdójú volt, és fázisban „sietett” az ionoknál mutatkozó oszcillációkhoz képest. Az atomok intenzitása is sokkal hamarabb stabilizálódott. Ebből arra következtettek, hogy az atomok többsége sűrűlő beesésnél keletkezik a kapillárisok bejáratánál és közbenső részeinél, ellen-tétben a korábbi elképzelésekkel, amelyek fel-tételezték, hogy azok kijáratnál jönnek létre. Az oszcillációk másként folytak le, ha a kapillárisok előzetesen már kaptak ionbesugárzást.

Interferencia hatása a Kr $4p$ fotoelektronok dipól és nem-dipól anizotrópia paramétereire a Kr $(3d)^{-1} \rightarrow np$ rezonáns gerjesztések környezetében

A fotoelektronok szögeloszlásának kísérleti vizsgálata érzékeny módszer a fény-anyag kölcsönhatás tanulmányozására. A kutatások nemcsak a természet mélyebb megismerése, hanem az alkalmazások szempontjából is fontosak.

Az 1. ábra mutatja egy mintából (atomból) kilépő fotoelektronok térbeli intenzitás eloszlását olyan fényel (fotonnal) történő besugárzásakor, amikor a foton elektromos vektora sík- rezgést végez (lineárisan polarizált fény). Az a). ábra a tiszta elektromos dipól ($E1$), míg a b). ábra a dipól és az elektromos kvadrupól kölcsönhatás együttes jelenlétét szemlélteti ($E1 \otimes E2$). Látható, hogy ez utóbbi esetben megnő a fotoelektronok kibocsátásának valószínűsége a foton haladási irányában (szürkével árnyalt felület).



1. ábra: Fotoelektronok kilépési valószínűségének irányfüggése lineárisan poláros fényel történő besugárzásakor (térbeli polár-koordináta rendszerben): a.) elektromos dipól ($E1$), b.) dipól plusz elektromos kvadrupól ($E1, E2$) kölcsönhatások esetén.

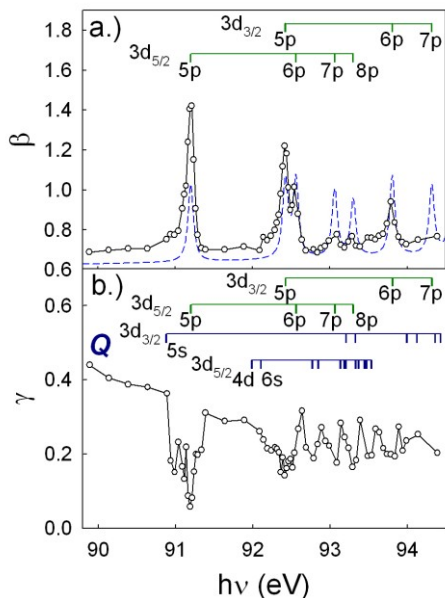
Az ábrázolt 3D eloszlások a fotoelektronok differenciális hatáskeresztmetszetének ún. multipól sorfejtésével állíthatók elő. A sorfejtési együtthatók második tagját az elektromos dipól ($E1$), a harmadikat az elektromos kvadrupól ($E2$) és mágneses dipól ($M1$) stb. kölcsönhatás anizotrópia paraméterének nevezik. Az irodalomban ezeket rendre β , γ és δ görög betűkkel jelölik (az első, ún. monopol tag anizotrópiát nem reprezentál).

A vizsgálatok során a Kr $4p$ fotoelektronok dipól (β) és nem-dipól (γ $E2$ és δ $M1$) anizotrópia paramétereinek változását vizsgálták foton energia függvényében, olyan energiatartományban, ahol a $4p$ -héj direkt ionizációja mellett egy $3d$ elektron rezonáns gerjesztése is lejátszódhat egy külső nem betöltött kötött állapotba. Ez utóbbi azért rezonáns, mert csak egy jól meghatározott foton-energiánál játszódhat le a folyamat, míg egy kicsivel nagyobb vagy kisebb energiáknál már tiltott az energia-megmaradás miatt. Az így létrejött állapot nem stabil, hanem elbomlik, vagy egy ún. fluoreszcens foton (energiája megegyezik a bejövővel), vagy pedig egy elektron kibocsátásával. Ez utóbbi folyamatot nevezik rezonáns Auger bomlásnak: egy külső héjon lévő elektron betölti a $3d$ -n lévő lyukat és egy másik külső elektron szabad állapotba kerül, közelítőleg a két héj közötti energiának megfelelő kinetikus energiával. Ugyanakkor a gerjesztett elektron állapota változatlan marad (ez az ún. spectator (szemlélő) Auger-folyamat). Egy másik, az előbbihez hasonló lehetőség, amikor a gerjesztett elektron kerül szabad állapotba (participator (résztvevő) Auger-folyamat) és energiája megegyezik a $4p$ fotoelektronok energiájával, ezért energetikailag megkülönböztethetetlen. Ebben az esetben a fotonenergia függvényében mért elektron-spektrumokban egy adott foton-energián intenzitásnövekedés figyelhető meg. Ennek környezetében a kibocsátott elektronok szögeloszlása hirtelen megváltozik. Ez pedig jól mérhető az emisszió szögére is érzékeny mérésekben. Ilyenkor a dipól és nem-dipól anizotrópia paraméterekben az energia függ-vényében ugrásszerű változás következhet be. Természetesen az ismertett folyamatok nem csak Kr atomra igazak, hanem tetszőleges atomok más héjkombinációi esetén is lejátszódhatnak.

A 2.a) ábra mutatja a Kr $4p$ fotoelektronok esetében az általuk mért adatok és a függetlenrészcsekk-modellben végzett számolások ered-ményeinek összehasonlítását a dipól anizotrópia paraméterekre, a bombázó foton energiájának függvényében.

Látható, hogy a rezonanciák környezetében csúcyszerű struktúrák jelennek meg mind a kísérleti, mind az elméleti dipól paraméterekben. Az elméleti adatok közel egy nagyságrenddel kisebbek a kísérleti értékeknél, ugyanakkor jól egyeznek az irodalomban található más számolások eredményével a rezonáns gerjesztésektől eltérő foton energiákon. Megjegyezzük, hogy a rezonáns gerjesztést követő „résztvevő” típusú Auger-bomlás anizotrópia paraméterének előjele megegyezik a Kr $4p$

fotoelektronok β anizotrópia paraméterével és értékük jó közelítéssel azonos (lásd a $3d_{5/2} \rightarrow 5p$ rezonanciát a 2.a ábrán). Egy másik szembeötlő eltérés a mért és a számolt adatok között az, hogy az alakjuk nem egyezik a rezonanciák környezetében. Az elméleti számolás szimmetrikus eloszlást mutat a rezonancia energia környezetében, míg a kísérletiek lassan emelkednek és hirtelen lecsökkennek a rezonancia energia után (Fano-profil). Ez az eltérés egyértelműen mutatja az interferenciát a direkt $4p$ fotoionizáció és a rezonáns gerjesztést követő résztvevő Auger-bomlás között.



2. ábra: Az elektromos dipól (β) és kvadrupól (γ) anizotrópia paraméterek függése a foton energiájától. Az *a*) ábrán körök+folytonos vonal jelölik a mért, szaggatott vonal az elméleti dipól paramétereket, míg a függőleges vonalak a rezonáns gerjesztési energiákat a fő- és impulzusmomentum kvantumszámokkal együtt. A számolt β paramétereket tízzel megszorozva ábrázolták a jobb láthatóság kedvéért. A *b*) ábrán a mért kvadrupól anizotrópia paraméter (γ) látható, ahol a dipól gerjesztések mellett feltüntették a kvadrupól gerjesztések energiáit (Q).

A 2.b) ábra mutatja a mért elektromos kvadrupól kölcsönhatás anizotrópia paraméterét (γ) a bombázó foton energiájának függvényében a Kr $4p$ fotoelektronokra. Jól látható a rezonancia szerkezet megjelenése. Az *a*) és a *b*) ábrák összehasonlításából rögtön feltűnik, hogy az itt látható völgy szélessége (400 meV) messze meghaladja a dipól paraméterekben lévő csúcsokét (100 meV). Továbbá szinte az egész vizsgált energiatartományban oszcilláció figyelhető meg. A kiszélesedés nem magyarázható a kvadrupól rezonanciák megjelenésével (Q-val jelöltük a 2.b ábrán), mivel például a legközelebbi ($3d_{5/2} \rightarrow 5s$) is mintegy 380 meV-vel esik távolabb a legerősebb $3d_{5/2} \rightarrow 5p$ dipól rezonanciától, miközben a természetes szélességük közelítőleg azonos (80 illetve 90 meV, ezt más mérésekből tudjuk). Így különálló csúcsként vagy völgyként kellene jelentkeznie a kvadrupól rezonanciáknak a foton energia függvényében. A használt kísérleti berendezések energiafelbontása elegendően jó ahhoz, hogy szeparálni tudják energetikailag a kétféle gerjesztést egymástól. A 2.b) ábrán látható kiszélesedés és oszcilláció egy nagyon erős csatolással magyarázható a direkt és indirekt fotoionizációs csatornák között. Hasonló eredményeket kaptak a Kr $4p$ héj spin-pálya komponenseire is. Összegzésképpen megállapíthatjuk, hogy a jelen mérés a fotoionizáció dinamikájának olyan részleteit tárja fel, amelyek komoly elméleti értelmezési munkát igényelnek.

Méréseiket a DORIS III szinkrotron BW3 nyalábcatornáján végezték (HASYLAB, Hamburg, Németország) melynek foton energiafelbontása elegendő volt a Kr $4p_{1/2,3/2}$ fotoelektronok elkülönítésére. A mintából kilépő elektronokat az ATOMKI-ban kifejlesztett és megépített speciális elektron-spektrométerrel (ESA-22D) és a hozzátartozó mérésvezérlő, adatgyűjtő és kiértékelő rendszerrel végezték. Ez a berendezés jó energiafelbontás mellett lehetőséget biztosít a mintából kilépő energia és szögeloszlásának elektronok *egyidejű* mérésére egy kitüntetett irányhoz képest a 0-360 fokos szögtartományban. Jelen kísérleti vizsgálatban ez az irány a foton polarizációs vektora volt és a méréseket e vektor és a foton haladási iránya által kifeszített síkban végezték 22 szög alatt 15 fokonként. A spektrométer energiafelbontása olyan jó, hogy a Kr $4p_{1/2,3/2}$ fotoelektron vonalak külön csúcsként jelentkeztek a mért elektronspektrumban. A használt geometriai elrendezés pedig alkalmas volt arra, hogy a kísérleti elektromos dipól (E1) és kvadrupól (E2), valamint mágneses dipól (M1) kölcsönhatások anizotrópia paramétereit egyetlen fotoelektron szögeloszlás felvételéből határozzák meg.