

A „Speciális fizikai módszerek kidolgozása és alkalmazása interdiszciplináris kutatási problémákra”

című OTKA témapályázat

ZÁRÓJELENTÉSE

Témavezető:

Dr.Szőkefalvi-Nagy Zoltán
igazgató, a fizikai tudomány doktora
MTA KFKI Részecske- és Magfizikai Kutató Intézet

Tudományterület: **Élettelen természettudományok, fizika**

OTKA nyilvántartási szám: **T037825**

A kutatás időtartama: **2002-2006**

A névleges OTKA támogatás összege: **11 000 eFt**

Bevezetés

A „Speciális fizikai módszerek kidolgozása és alkalmazása interdiszciplináris kutatási problémákra” című pályázatunk sorsát egy, a pályázat benyújtása és elfogadása között bekövetkezett váratlan és szokatlan, de igen öröndetes fordulat lényegesen befolyásolta. A Hamburgi Egyetemen a I. Kisérleti Fizika Intézetben bekövetkezett változások következtében lebontásra ítélték a 2 MV-os Van de Graaff gyorsítót és a hozzáépített proton mikroszondát. Gyors kapcsolatfelvétel és a még éppen működő berendezés megtekintése után megállapítottuk, hogy valós esély van arra, hogy a teljes mikronyaláb rendszert, melyet annak építője és használója, Dr. Manfred Niecke főleg környezeti eredetű nyomelem térképezési feladatokra használt, a KFKI RMKI 5MV-os Van de Graaff gyorsítójánál újraterelítsük és tovább működtessük. A sikeres áttelepítéssel megvalósulhatott az a régóta vágyott, de döntően pénzügyi, és részben technikai okokból rendre kivitelezhetetlennek bizonyult műszerfejlesztés, mely a meghatározóan PIXE (részecskék keltette karakterisztikus röntgensugárzás spektrometria) méréseket végző munkacsoportunk számára végre lehetővé teszi, hogy vizsgálatait kiterjeszthesse a biológiai, orvosbiológiai és környezeti eredetű minták nyomelemanalízisének különösen fontos mikrométer léptékű elemterképezés területére is. De a mikroszonda megléte egyben kiegyenlíti az ion-nyaláb analízissel foglalkozó nemzetközi tudományos közösség által elismert budapesti IBA (ion-nyaláb analízis) laboratórium eddigi instrumentális „féloldalasságát” is.

Az a körülmény, hogy a mérés-technikai hasonlóság mellett a hamburgi és a budapesti kutatási stratégia és tematika is sok közös vonást mutatott, tovább növelte az áttelepítés sikerességének esélyét: A két intézmény rövid időnként tudományos együttműködési szerződést kötött, melynek keretében a Hamburgi Egyetem szakszerűen lebontotta és térítésmentesen átadta az RMKI-nak az új áron mintegy 40 MFt értékre becsült teljes mikronyaláb mérőrendszert kiegészítő és tartalék részekkel együtt. Az egyezményben az RMKI vállalta, hogy az újra működő mikroszondához szabad hozzáférést biztosít a berendezés korábbi használója számára. Az egyezménynek ezen szakasza a német felet is érdekeltté tette a minél gyorsabb és eredményesebb áttelepítésben, ami azt eredményezte, hogy a munkálatokat Dr. Niecke szakmai irányításával és tevéleges részvételével végezhetjük.

A mikroszonda üzembeállítását elhatározó döntés azonban lényeges változtatásokat kényszerített ki már rövid távon is tudományos terveket, és így a szóbanforgó OTKA pályázat konkrét tudományos tartalmát illetően is. A gyorsító targettermének szűkössége okozta elhelyezési kényszer, a megfelelő kicsinyítéshez szükséges hosszméretek biztosítása és a megfelelő ion-optikai tulajdonságokkal rendelkező mérőcsatornák számának korlátossága miatt ugyanis az mikronyalábot csak a korábbi, milli-nyalábbal dolgozó PIXE_PAGE spektrométer helyére lehet telepíteni, ami azt eredményezte, hogy az erre a spektrométerre alapozott terveket időlegesen fel kellett adni. Másrészt a mikroszonda összeépítése, az RMKI gyorsítójához való műszaki adaptálása jelentős, és előre pontosan nem felmérhető többlet munkaerő és műhelykapacitás igénybevételét jelentette. Tekintettel arra, hogy az áttelepítésnél közösen elfogadott elv volt az, hogy ez a jelentős fejlesztés a lehető legkisebb mértékben nehezítse vagy hátráltassa a a gyorsítón folyó többi, a mikronyalábhhoz közvetlenül nem kapcsolódó kutatómunka eredményességét, jelen pályázaton belül kellett időlegesen elhalasztani, vagy feladni olyan feladatokat, melyek vállalása a mikroszonda létrejötte miatt technikailag lehetetlenné vált. Ez legérzékenyebben a protonokkal keltett radiolízis tervét érintette, melyről a mikro-PIXE lehetősége okozta „paradigma váltás” miatt is le kellett mondani, de erősen befolyásolta a röntgensöves XRF berendezés létrehozását is, ahol a tervezett XRF-PAGE eszköz helyett csak a milliméter méretű röntgenyalábbot produkáló, és ebben a formájában főleg a művészeti és régészeti tárgyak, leletek roncsolásmentes elemvizsgálására használható változatot sikerült éppen elkészíteni. A proton mikroszonda üzembeállítása azonban nem korlátozódott „egyszerű” áttelepítésre, menetközben egy sor fejlesztésre is sor került, mely egyaránt érintette a nyaláb tulajdonságait és a fókuszáló rendszer elemeit is.

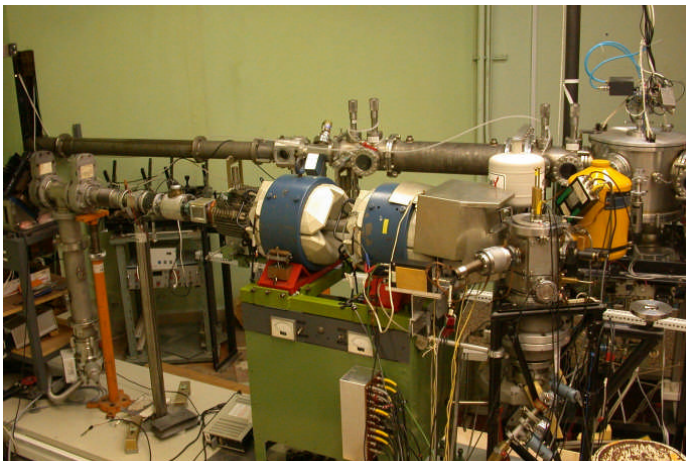
Igy a zárójelentés a következő, a pályázat eredeti koncepciójába teljesen beleillő, de konkrét tartalmában a fentiek miatt szükségszerűen módosított területeken végzett munkáról és az abban elért eredményekről ad számot.

- A) A „Hamburg proton mikroszonda” áttelepítése, működésbe hozása és fejlesztése
- B) Mikro-PIXE mérések a mikroszondával
- C) Hordozható, radioizotóp gerjesztésű XRF (röntgenfluoreszcencia) spektrométer megépítése és használata műtárgyak roncsolásmentes vizsgálatára
- D) Az alkalmazási lehetőségek szélesítéséhez szükséges új és pontosabb fizikai alapadatok szolgáltatása és a kiértékelési módszerek fejlesztése

Eredmények

A) A „Hamburg proton mikroszkop” áttelepítése, működésbe hozása és fejlesztése

- A mikroszondát a hamburgi munkatársak szakszerűen, részletesen dokumentálva, megfelelő jelzésekkel ellátva lebontották és szállításra alkalmas formába csomagolták. A szállítmány 2001 végén megérkezett a KFKI RMKI Gyorsító laboratóriumába. Ott a targettermi készerfeltételek miatt a mikroszkop csak úgy volt elhelyezhető, hogy annak a végső nyalábméretet létrehozó, erősen fókuszáló mágnezeit és a mérőkamrát is magában foglaló, mintegy 5 m hosszú szakasza át kellett hogy nyúljon a gyorsítóépülethez utólag hozzáépített, eltérő padozati szintű, és statikailag kevésbé merev terembe, melyben a Van de Graaff gyorsítóval összekapcsolt NIK nehézion gyorsító foglal helyet. Ezért először le kellett bontani a másik lehetséges átmenő pozícióban lévő mérőágot, majd gondos rezgésmérések eredményinek figyelembevételével egy mintegy 5 méter hosszú és 0.8 m széles, az eredeti targetteremben 0.2 m, a NIK teremben, annak eltérő alapszintje



1. ábra



2. ábra

miatt viszont már 1.2 m magas, különleges mechanikai merevségű padozatot kellett megépíteni. Ennek elkészülte után kerülhetett sor a rendszer összeépítésére és a gyorsítóhoz való illesztésére (1. ábra). A körülményekhez képest igen rövid időn belül, 2002 szeptember 16-án sikerült a 2 MeV-es protonnyaláb útjába helyezett Cu rácstről szekunder elektron képet kapni mintegy 20 mikrométeres laterális felbontással. A Simonyi Károly tiszteletére rendezett emlékülés keretében, október 17-én, már az Ag L röntgensugárzásának detektálásával alkottunk képet a mintegy 15 mikrométer átmérőjű protonnyalábbal (2. ábra).

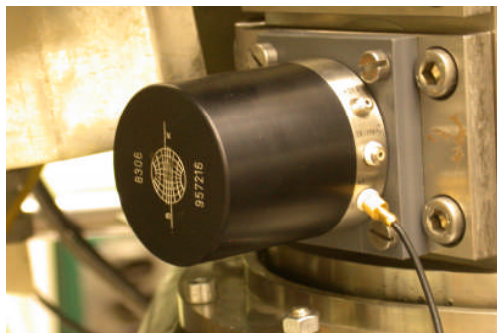
Ezzel a mikroszonda ugyan már alkalmassá vált bizonyos, kifejezetten mikrométeres térbeli felbontást nem igénylő elem térképezési feladatok megoldására, de a Hamburgban rutinszerűen előállított 2 mikrométer körüli érték minél inkább megközelítése érdekében további aprólékos és időigényes munkát kellett elvégeznünk. Az ion-optikai finomítások tervezésének és elvégzésének, valamint a tényleges nyaláb-beállítási munkák megkönnyítése céljából elkészítettünk egy „Ion-nyom” elnevezésű számítógépes programot, mellyel kellő pontossággal szimulálni tudtuk az egyes ion-optikai elemek helyzetének, fókuszálási tulajdonságaik megváltozásának hatását a nyalábmentere. De a fejlesztést nem korlátoztuk csupán a nyalábméret csökkentésére. Számos változtatást, kiegészítést valósítottunk meg a vákuum javítása, a vezérlés és adatgyűjtés korszerűsítése, a mérési hatékonyság javítása érdekében. A legnagyobb előrelépést pedig az jelentette, hogy az továbbfejlesztett mikroszonda képessé vált a Hamburgban használt 2 MeV proton energia helyett 2.5 MeV energián is működni. Ezzel főleg a könnyebb elemek kimutathatósági határát sikerült lényegesen csökkentenünk. A fontosabb fejlesztéseket az alábbi felsorolás tartalmazza:

- Megteremtettük a lehetőséget, majd áttértünk a Hamburgban használt 2 MeV protonenergiáról a 2.5 MeV protonenergia használatára.
- Elkészítettünk és beépítettünk a nyaláb végső méretének szempontjából meghatározó tárgyresbe egy „beam position monitor-t”. Ez az eszköz a rések egyes szegmensein külön-külön méri a ráső nyalábáramot, ezáltal ezeken a helyeken a nyaláb helyzetéről, alakjáról és méretéről kaphatunk könnyen értelmezhető vizuális információt. (Hasonló monitor beépítése az úgynevezett „apertúra-résbe” folyamatban van.)
- Az eltérítő és kvadrupólmágneseket meghajtó tápegységek közül a két legrégebbit újakra cseréltük. Ezek a tápegységek lehetővé teszik, hogy a mikroszonda szükség esetén akár a jelenleg használt 2.5 MeV-nél nagyobb protonenergiával is működni tudjon.
- A nyaláb beállításánál nagyon hasznos, ha nemcsak a kvadrupólmágnesek, hanem az eltérítő mágnesek is szabályozhatók, akár a vezérlőteremből kézzel vagy számítógéppel, akár a nyalábot közvetlenül megfigyelve a kézi távirányítóval. Ennek érdekében üzembe helyeztük a mágnes-vezérlő digitál-analóg konverter eddig nem használt 7-10 csatornáit, és az eltérítő mágneseket azzal vezéreljük.
- Továbbfejlesztettük a kvadrupól mágneseket vezérlő szoftvert. Míg a korábbi

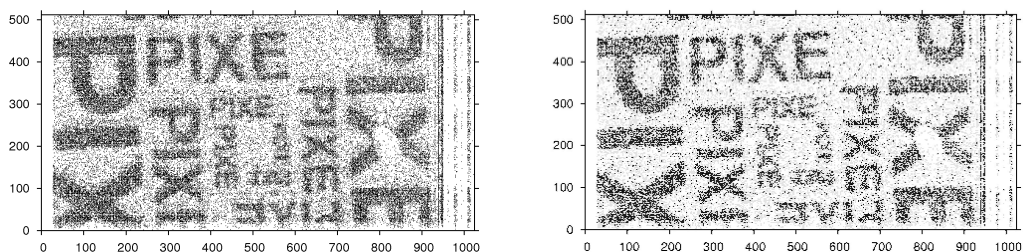
verzióban a kvadrupólok méréshez szükséges beállítását és a fókuszálást két külön program végezte, az új változatban ezeket egy programmá egyesítettük.

- Beállításakor a nyalábot először a tárgyresre kell minél pontosabban rávezetni. Ez a folyamat nemcsak a már említett „beam position monitor-ral”, hanem a tárgyresen keresztülment áram mérésével is elősegíthető. Különösen hasznos, ha ezt a mérések alatt is ellenőrizni tudjuk. Ennek érdekében lehetővé tettük az árammérést a tárgyres utáni kvarcon azzal, hogy a rés áramát egy, a kamra áramát mérő árammérőtől különböző áramintegrátorba vezettük, mely áramot azután a vezérlő teremből ellenőrizni tudunk.
- Korábban a mérőkamrát csak a nyalábcatorna mentén elhelyezett vákuum-szivattyúk szívták. A minél jobb vákuum biztosítása érdekében beépítettünk egy turbomolekuláris szivattyút közvetlenül a kamra alá. Így sikerült a kamra vákuumát a korábbi 5×10^{-4} torr-ról 10^{-5} torr alá csökkenteni. A szivattyú esetleges rezgéskeltése befolyásolhatná a mikroszonda felbontóképességét, de a tesztelések során romlást nem tapasztaltunk.
- A mérőkamrába beépítettünk egy ORTEC gyártmányú 80mm^2 érzékeny felületű Si(Li) röntgendetektort a nyalábhöz képest 0° -os helyzetbe, közvetlenül a minta mögé. Ezzel a világon egyedüli detektálási geometriával kivételesen nagy, 225 msr detektálási térszöget értünk el
- Ugyancsak beépítettünk a kamrába egy, a minta mögé és a fenti 0° -os röntgendetektor elé beforgatható Si részecskedetektort, mellyel transzmissziós ion mikroszkópiái (STIM) mérések elvégzésének lehetőségét teremtettük meg. (A mintán keresztülhaladt ionok energiavesztésének analízisével többek között meghatározható a vékony minták lokális vastagsága.)
- Alaphelyzetben egyik röntgendetektor előerősítője sem rendelkezett teszt bemenettel. A mérések normálásának elősegítése megépítettünk egy összegző egységet, mely az áramintegrátor által vezérelt jelgenerátor impulzusait hozzákeveri a detektor jeleihez.
- A jobb energia felbontás érdekében pile-up rejector mindkét röntgendetektor elektronikáját “pile-up rejectorral” egészítettük ki.
- Felfrissítettük az adatgyűjtést végző PHALST szoftvert. Az új verzió képes egy ablakban megjeleníteni a különböző elemek eloszlásait.
- Mikroszondánk már eddig is rendelkezett egy egyedülálló számítógépes „autofókusz” rendszerrel, különleges felszereltségét egy újabb eszköz beépítésével bővítettük.

Ahogy az várható, a mikroszonda felbontását lényegesen ronthatják a rendszer esetleges mechanikus rezgései. Tekintettel arra, hogy az építészeti adottságok miatt fokozottabban kellett zavaró rezgések felléptére számítanunk, már a telepítés előtt egy sor mérést végeztünk a rezgési helyzet feltérképezése céljából. A mérések mutattak ugyan rezgéseket, de azt nem tudtuk eldönteni, hogy ezek vajon milyen mértékben ronthatják a mikroszonda felbontóképeségét valós mérési körülmények között. Ezért módszert dolgoztunk ki és szisztematikus méréssorozatot végeztünk fém „pengeélen” való pásztázással és a másodlagos elektronok detektálásával a tényleges nyáláb méret meghatározására és időbeli stabilitásának vizsgálatára. Az élpozíció helyek időbeli eloszlásának Fourier analízisével azt is ki tudtuk mutatni, hogy a laboratóriumhoz közeli közúton egy-egy elhaladó nehéz gépjármű hatására kialakuló, vízszintes irányú rezgések két jellegzetes frekvenciát (8.8 Hz and 11.6 Hz), valamint ezek felharmónikusait mutatták kb. 60 nm-es „csúcstól-csúcsig” amplitúdóval. A 11.6 Hz fő komponens a nyáláb vezető elemek (kvadrupól mágnesek és alátámasztásuk) sajátfrekvenciájának tulajdonítottuk. Miután ezeket a rezgéseket sem kiküszöbölni,



3.ábra

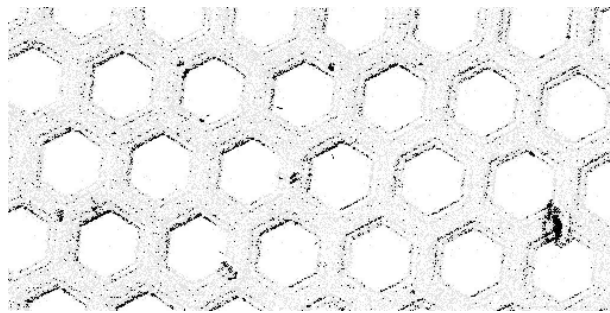


4.ábra

sem a rendszert azoktól elválasztani teljesen nem tudtuk, azt az utat választottuk, megkíséreljük a rezgések felléptét folyamatosan figyelni és a nagyobb rezgések fellépése esetén azok csillapodásáig az adatgyűjtést felfüggeszteni. A rezgések

detektálására egy szeizmikus szenzort szereltünk fel és az adatgyűjtő elektronikát úgy módosítottuk, hogy egy beállított küszöbnél nagyobb amplitúdójú rezgések fellépése esetén az adatgyűjtés leálljon. A szenzort a 3. ábra mutatja, a 4. ábrán pedig az látható, hogy a meterséges rezgésekkel elrontott felbontás hogyan javul meg az érzékelő-kapuzó rendszer működtetése esetén.

A felsorolt fejlesztések, módosítások, finom beállítások eredményeképpen sikerült a 2.5 MeV energiájú proton nyalábot függőleges irányban $1.1\mu\text{m}$, vízszintes irányban $2.2\mu\text{m}$ méretűre fókuszálni 400 pA proton áram mellett. A térbeli felbontást egy 400 mesh méretű Cu rácstról készített szekunder elektron kép demonstrálja (5. ábra). Ezek az eredmények szakkörökben feltűnést keltettek, és különösen a „gyári berendezésekkel” elért áramnál egy nagyságrenddel nagyobb áramérték aratott elismerést (XVII Int. Conf. on Ion Beam Analysis, June 26 – July 1, 2005, Seville, Spain). Az autofókuszáló módszert és a rezgés-figyelő



5. ábra

rendszert bemutató poszterünket pedig elfogadta a 11th Int. Conf. On PIXE and its Anal. Appl. (May 25-29, 2007. Puebla, Mexico) programbizottsága.

B) MikroPIXE mérések a proton mikroszondával

Már a beállítási, továbbfejlesztési munkálatok közben elkezdtük a mikroszondával az elemterképezéseket. Mindenekelőtt mindkét bombázó energián (2 és 2.5 MeV) meghatározzuk a mennyiségi analízishez szükséges „vékony-minta” érzékenységi görbéket. Ezt követően három területen kezdtünk részletesebb vizsgálatokba.

Savas esőnek kitett beton felületi elemeloszlása

A mikronyaláb tervezőjével és korábbi használójával, Dr. Niecke-vel együttműködésben első alkalmazásként folytattuk a már Hamburgban megkezdett a mikro-PIXE elemterképezést

mesterségesen kezelt beton metszetek mentén abból a célból, hogy információt szerezzünk a savas esők roncsoló hatásáról. A mintegy 30 μm vékony polírozott szeleteken PIXE módszerrel megmért röntgenspektrumokból korróziós profilokat határoztunk meg. Megállapítottuk, hogy a kénsavas behatás nagymértékű Ca veszteshez vezetett, és hasonló koncentráció csökkenést tapasztaltunk a Ca kísérőjeként jelenlévő Sr esetében is. Nem találtunk ugyanakkor ezekkel összemérhető mértékű változást nyomnyi mennyiségű elemek (Cr, V, Mn) esetében. A vizsgálatokat tovább folytatjuk annak reményében, hogy az eredmények segítenek a cement korróziós folyamatainak, különösen a CHS (hydrated calcium silicates) fazisban bekövetkező változások megértésében.

Halak hallócsontjának (otolit) elemterképezése

A halak hallócsontja (otolitok) a fák évgyűrűihez hasonlóan éves növekményt mutató réteges szerkezetet mutat. Bizonyos tengeri halak esetében a Ca és Sr arányának változásból következtetni lehet arra, hogy ezek a halak milyen arányban töltik idejüket a tengerben, illetve édesvízben. Nincs tudomásunk arról, hogy édesvízi halak esetében végeztek volna mikroPIXE évgyűrű vizsgálatokat. Arra gondoltunk, hogy méréseinkből esetleg következtethetünk a környezeti szennyezésből származó nyomelemek eredetére. Különös aktualitást adott ennek az elképzelésnek a 2000. márciusi tiszai nehézfém szennyeződés. Első feladatként viszonyításként használható, szennyezés mentes otolitikon kíséreltük meg a réteges szerkezet felismerését mikroPIXE mérésekkel. Mintáinkat egy, a keszthelyi öbölből 2001-ben kifogott vágódurbincs (*Acenna cernua*) hallócsontjából készítettük. Méréseinkből kiderült, hogy szerkezetet csak igen vékony minták esetén remélhetünk. Hozzákezdünk édesvízi hal hallócsontok (otolitok) évgyűrűinek elemterképezéséhez. A 15 μm vastagságú csiszolaton, melyet a proton bombázás okozta feltöltődés elkerülése érdekében vékony szénréteggel vontunk be, a Ca eloszlásából még nem sikerült felismerni a hallócsontok réteges szerkezetét, de a Sr/Ca már mutatott némi korrelációt az éves növekményekkel. A nyomelem koncentrációk ugyanakkor túlságosan kicsiknek bizonyultak ahhoz, egyértelműen kimutathatók legyenek. Az adatokból arra a következtetésre jutottunk, hogy értékelhető méréseket csak még vékonyabb minták készítése, és a mérési érzékenység növelése esetén várhatunk.

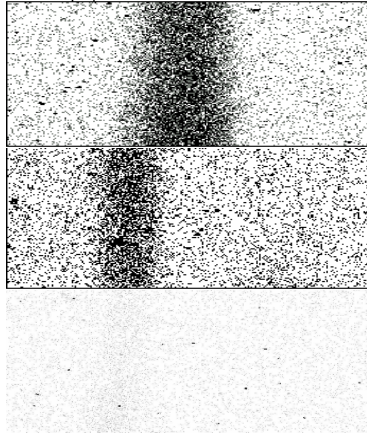
Poliakrilamid gél elektroforézissel (PAGE) elválasztott fémtartalmú fehérjék mikroPIXE analízise (microPIXE-PAGE)

Korábbi OTKA tematikus pályázat támogatásával kidolgoztunk egy világviszonylatban is teljesen új vizsgálati módszert vékonyréteg elektroforézissel elválasztott fehérje sávok fémtartalmának mérésére. A PIXE-PAGE nevet kapott eljárásban az alkalmasan megszárított gél-elektroforetogramokat néhány MeV energiájú, néhány tizedmilliméter szélességű és 6-8 mm hosszúságú proton nyalábbal letapogva azonosítjuk a fémtartalmú sávokat és meghatározhatjuk azokban a fém ionok milyenségét és mennyiségét. A módszert, mellyel lényegesen sikerült kiszélesítenünk a gél elektroforézissel nyerhető információk körét, azóta kisebb-nagyobb módosításokkal más laboratóriumokban (Mexikó, Belgium, Kína, Franciaország) is bevezették. A mikronyaláb birtokában természetesen adódott a gondolat, hogy dolgozzuk ki a PIXE-PAGE módszer mikronyalábos változatát (mPIXE-PAGE módszer). Az eredeti millinyalábos módszerrel szerzett tapasztalatok alapján a mikroszonda alkalmazásától a következő előnyök jelentkezését vártuk. A mikronyaláb nagyságrendekkel jobb térbeli felbontása miatt esélyt láttunk a sávok finomszerkezetének vizsgálatára, valamint a sok, egymáshoz közeli keskeny sáv elkülönítésére. Tekintettel arra, hogy a millinyalábos módszerrel szemben, ahol technikailag csak vonalmenti pásztázásra volt lehetőségünk, a mikroszonda kétdimenzióban pásztáz, így - elvileg mindenléppen - lehetséges az úgynevezett kétdimenziós elektroforetogramokban a fehérje foltok elemanalízise is. Természetesen a megvalósíthatóság függvénye az elérhető érzékenységnek.. Az eredeti PIXE-PAGE módszer érzékenységének egy bizonyos határon túli növelését megakadályozza az a tény, hogy a gél nem „visel el” egy bizonyos bombázó töltésnél több beérkező töltést olyan mértékű deformáció nélkül, mely már lehetetlenné teszi az érdemi analízist. A mikroszonda esetében a pásztázás folyamatosan és gyorsan történik, azaz várható, hogy a gélben sokkal nagyobb beérkező töltésmennyiség sem okoz zavaró deformálódást. Végül a gél minták felülete a mérőkamra vákuúmba történő leszívása során könnyen szennyeződhetnek porszemekkel, apró, porszerű részecskékkel. Ezek a részecskék esetenként legalább annyi, fém, vasat, rezt, stb. tartalmazhatnak, mint maga a fehérje sáv, ezért nagyon zavaró, a mérést akár lehetetlenné tevő műtermékeket okozhatnak. A millinyalábos módszernél nem tudtuk ezeket a részecskéket felismerni, így azok zavaró hatásását sem kiküszöbölni. A mikroszonda eltérő adatgyűjtési módja ugyanakkor kínál lehetőséget ennek a problémának a megoldására is.

Az mPIXE-PAGE módszer kidolgozása során eddig a következő eredményeket értük el:

- Olyan model elektroforetogram mPIXE-PAGE mérésével, mely annyi mioglobint tartalmazott, hogy a fehérjesáv hem-csoportja révén szabad szemmel is látható volt, sikeresen demonstráltuk a módszer használhatóságát. (A gél elektroforetogramokat a láthatóság érdekében a biokémiában megfestik. Általános vélemény ugyanakkor, hogy a radikális festési-mosási eljárás nagy valószínűséggel kimossa a fémionokat, ezért mind a PIXE-PAGE, mind a mPIXE-PAGE módszernél festetlen géleknél „vakon” kell a sávokat megtalálni, mely alaposan megnehezítheti a mérést.)
- Magának az elektroforézisnak a belső tulajdonságai miatt a futtatásra szánt fehérjemennyiség nem növelhető korlátlanul, ezért az érzékenység növelésének csak két útja kínálkozik. Növelni kell a detektálási hatásfokot és/vagy csökkenteni kell a zavaró háttérsugárzást. Az első lehetőséggel úgy éltünk, hogy – ahogy azt a mikroszonda fejlesztésénél már leírtuk – a nagy érzékeny felületű röntgendetektort közvetlenül a minta mögé heleztük, 220 mSr értékűre növelve ezzel a detektor térszögét. A háttérét két lépésben csökkentettük. Először a kamra oldalára szóródó protonok okozta háttér röntgensugárzás kiküszöbölése érdekében a kamra belső falát, ahol lehetett, ultratiszta szén fóliával takartuk le. Ezután szisztematikus méréssorozatot végeztünk a minta és a detektor között elhelyezendő fékező fólia megfelelő kiválasztása érdekében. Erre a fóliára mindenképpen szükség van, különben bombázó protonok a vékony mintán áthaladva bejuthatnak a detektorba és teljesen lerontják annak energiafelbontását. Ugyanakkor, ha túl vastag a fólia, az túlságosan sokat nyel el a mérni kívánt röntgensugárzásból, ha pedig nem megfelelően tiszta, a benne keltett karakterisztikus röntgensugárzás nagyon leronthatja az érzékenységet. A kísérletek azt az eredményt hozták, hogy legalkalmasabb a meglévő Be réteget 100 mikrométer vastag C és 75 mikrométer polikarbonát szendvics szerkezetbe foglalni. Ezzel a fékező fóliával végzett méréseink analízise végül azt a becslést eredményezte, hogy amannyiban 1.5 ng Fe van egy fehérjesávban, akkor az a mPIXE-PAGE módszerrel már kimutatható. Fontosabb adat ennél, hogy mekkora fehérje mennyiséget jelenthet ez az érték. Meglehetősen átlagosnak vehető 55 kD molekulatömeget és molekulaként egy Fe atomot feltételezve ez a kimutathatósági határ 1.5 µg fehérje mennyiséget jelent. A vékony minta esetére vonatkozó becslést rendre 30, 10 és 3 µg citokróm c vastartalmú fehérjét tartalmazó véges vastagságú modell géleken végzett mPIXE-PAGE

mérésekkel igazoltuk, még a legkisebb fehérjemennyiséget tartalmazó sáv is kimutatható volt (6. ábra: felülről lefelé rendre 30, 10 és 3 µg citokróm c).



6. ábra

- Előzetes méréseket végeztünk kukoricából (*Zea mays L.*) izolált plazmamembrán fehérjékkel futtatott gélen is. Sikerült ugyan egy Zn sávot lokalizálnunk, de mintakészítési nehézségek egyelőre nem tették lehetővé megbízható mennyiségi mérések elvégzését. (A megszokottnál sokkal tisztább körülmények megteremtése, a körültekintőbb szárítás, a gél felületéről eltávolítható határoló fólia használata, csak a lehető legkisebb deformálódás, felületi görbület megengedése meglehetősen nehéz feladat elé állítja az elektroforetogramok készítőjét.)
- Kidolgoztunk egy számítógépes eljárást, mellyel automatikusan sikerül felismerni porszerű felületi szennyeződések nagy részét, és azokat kiszűrni az elemtérképek elkészítésénél. A módszer azon alapszik, hogy a list módban gyűjtött mindenegyes beütés érkezésekor a program megszámlálja a beütéshez tartozó pixel azon szomszédjainak számát, melyekben a beütés nagyobb egy előre beállított értéknél. Az így azonosított szennyeződést a program ezután kizárja a kiértékelésből.

C) Hordozható, radioizotóp gerjesztésű XRF (röntgenfluoreszcencia) spektrométer megépítése és használata műtárgyak roncsolásmentes vizsgálatára

A kulturális örökség tárgyi emlékeinek megóvása, de a régészet, művészettörténet számára is elengedhetelen a műtárgyak összetételének minél pontosabb ismerete. Értelemszerűen különösen hasznosak a roncsolásmentes vizsgálati módszerek, ezek közül is azok, melyeket

akár a helyszínen (múzeum, káptár, ásatás, építmények, stb.) is használhatóak, azaz nem szükséges a tárgyat beszállítani a laboratóriumba. Megfelelő kiépítésben ilyen módszer lehet a radioaktív izotóp gerjesztésű röntgenfluoreszcencia spektroszkópia (XRF), mely módszernél a vizsgált mintában lévő elemek karakterisztikus röntgensugárzását alkalmas radioaktív forrás által kibocsájtott röntgen vagy gamma-sugárzás kelti. Laboratóriumi mérésekre használható XRF berendezésünkkel már szép eredményeket értünk el festmények, szobrok vizsgálatával, és elismerést és tekintélyt vívtunk ki régész és restaurátor körökben. Újabban egyre növekvő igény mutatkozik ilyen vizsgálatokra a gyűjtők körében is, akik elsősorban a műtárgy valódiságára várnának bizonyítékot. Pusztán elemanalízissel ilyen bizonyíték természetesen nem adható, de néhány különleges esetben erős állítások fogalmazhatók meg az eredetiséget illetően. Ilyen különleges eset a titánfehér jelenléte festékrétegekben. Titánfehéret ugyanis 1920 előtt nem használtak a festők. Ha egy régebbinek gondolt képen Ti mutatható ki, akkor a kép vagy hamisítvány, vagy utólag festettek át rajta részeket titánfehérrel. Korábbi berendezésünkkel éppen a Ti kimutatásával adtuk megerősítést annak a művészettörténeti, restauratori véleménynek, mely szerint egy Mészöly Gézának tulajdonított festmény minden bizonnyal nem eredeti. Jelen OTKA pályázat keretében egyrészt megépítettünk egy könnyen hordozható, „in situ” mérésekre is alkalmas radioizotóp gerjesztésű XRF berendezést, másrészt módszereket dolgoztunk ki a Ti jelenlétének kimutatására abban a gyakori esetben, amikor a Ti mérését megnehezíti a fehér festékekben gyakran nagy mennyiségben jelenlévő Ba röntgenvonalaik zavaró hatása. Részletesebben:



7. ábra

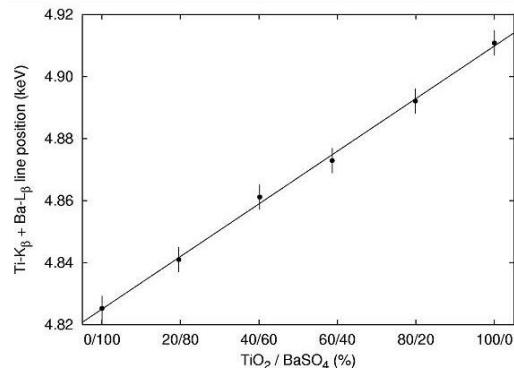
– Megépítettünk egy Fe-55 és Cd-109 gyűrű, valamint Am-241 pontforrással

működtethető, hordozható XRF spektrométert. Ennek a három forrásnak a segítségével gyakorlatilag valamennyi, az alumíniumnál nehezebb elem mérhető. A kibocsájtott karakterisztikus röntgensugárzást piezoelektromos hűtésű AMPTEK XR-100CR PIN detektor detektálja és egy notebookhoz csatlakozó AMPTEK zseb-sokcsatornás amplitúdó analízátor (Pocket MCA) dolgozza fel. A 7. ábrán az Am-241 radioizotópot tartalmazó gerjesztőfejjel felszerelt detektor látható egy vitatott festményen vézett *in situ* mérés közben. Az orosz gyártmányú Cd-109 forrásnál konstrukciós hibára vezethető Fe és Ni karakterisztikus röntgen háttérsugárzást észleltünk, melyet végül alkalmasan megválasztott Al abszorbens fólia beépítésével csökkentettük elviselhető szintre, igaz a gerjesztő sugárzás intenzitásának csökkenése árán. A berendezést bemutattuk a „Radioaktivitás a természet része” című ismeretterjesztő kiállításon az ELTE TTK-án is. A spektrométerrel először *in-situ* méréseket végeztünk egy vitatott eredetű, de többek által Csontváry alkotásának tartott festményen. Megállapítottuk, hogy korábbi véleményekkel ellentétben a festékrétegben nem található olyan mennyiségű Ti a fehér színű részekben, mely alapján a Ti fehér jelenlétére lehetne következtetni, azaz azt állítani, hogy a kép hamisítvány, vagy részlegesen átfestet. Ezután összehasonlításra alkalmas adatbázis létrehozásának céljából további *in-situ* méréseket végeztünk több, magángyűjteményben lévő vitatott eredetű, de Csontváry alkotásának remélt festményen. Az eredmények birtokában arra a következtetésre jutottunk, hogy csak akkor tudunk komolyabb megfontolásra méltó eredményeket felmutatni, hanem néhány, minden bizonnyal autentikus festményen végezhetünk.

- Éppen a fenti, Csontvárynak is tulajdonított képen végzett XRF mérések gondosabb analízise mutatta meg, hogy mekkora a veszélye annak, hogy az esetleg jelenlévő Ba L sugárzását Ti K sugárzásnak nézve, elhamarkodott következtetést vonjunk festmények valódiságára vonatkozóan. A Ti kimutatását megnehezítő Ti K – Ba L interferencia feloldására XRF méréseket végeztünk modell festékrétegeken és több kiértékelési módszert is javasoltunk a Ti mennyiségi meghatározására tömbbi mennyiségben jelenlévő Ba mellett. A 8. ábra ezek közül példának a feloldatlan Ti-K β + Ba-L β összetett csúcs helyzetét mutatja a Ti tartalom függvényében.
- Az XRF mérések többnyire nem alkalmasak érzékeny mélységi felbontásra. Speciális esetek azonban ebben a vonatkozásban is jelenthetnek kivételt. A vonalarányokra vonatkozó számításaink azt az érdekes eredményt hozták, hogy a Pb L vonalainak arányát megmérve, egyszerűen eldönthető, hogy a festő ráfestette-e a cinkfehér réteget az ólomfehér alapra, vagy összekeverte a két festéket, mivel az abszorpciós adatok éppen

olyanok, hogy a ráfestett réteg esetével ellentétben keverés esetén a szóbanforgó arány lényegében állandó marad, bármennyi cinkfehéret is keverünk az ólomfehérhez.

8. ábra



E) Az alkalmazási lehetőségek szélesítéséhez szükséges új és pontosabb fizikai alapadatok szolgáltatása, a kiértékelési módszerek fejlesztése

Alfa részecskékkel keltett abszolút gamma sugárzás hozamok

Az ionnyaláb módszerek egyik nagy előnye, hogy a különböző technikák - PIXE, részecskék keltette gamma sugárzás spektroszkópia (PIGE), visszaszórásos spektrometria (BS) – kombinálhatók, sőt gyakran egyidejűleg is alkalmazhatók. De amíg a PIXE és PIGE méréseknél a protonok, a visszaszóráson alapuló IBA módszereknél a He ionok a leggyakrabban használt részecskék. A kezdeti néhány MeV után újabban egyre nagyobb energiájú He nyalábokat is alkalmaznak, melyeknél már nem elhanyagolható a γ sugárzás keletkezése sem. A mennyiségi mérésekhez szükséges gamma hozamok azonban ezekre az energiákra szinte alig ismeretesek. Ezért a MTA és a Finn Akadémia közötti egyezményes együttműködés keretében már a jelen pályázatot megelőzően a Helsinkii Egyetem Tandem gyorsítójával 10 és 15 MeV energiájú He ionokkal keltett vastag target gamma hozamokat határoztunk meg Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu és Zn céltárgyakra. A mérések kiértékelése során azonban kiderült, hogy az irodalomban egyáltalán fellelhető korábbi hozam adatok olymértékben eltérnek az általunk mért értékektől, hogy publikálás előtt alaposabban meg kell győződnünk mérési eredményeink helyességéről. Ezért már ezen pályázati időszakban megismételtük a 15 MeV He bombázó energiára vonatkozó méréseket, az időközben bekövetkezett mérési geometriai változások miatt (a mérőberendezést időközben áthelyezték

egy másik nyaláb-csatornához) újra megmértük a detektálási hatásfokokat is, és gondos ellenőrző méréseket végeztünk a mérési adatok normálása szempontjából meghatározó fontosságú nyaláb-áram mérés megbízhatóságát illetően is. Végül azokra a gamma vonalakra, melyek nagy biztonsággal Coulomb-gerjesztés eredményének voltak tulajdoníthatóak, az irodalomban található magadatok segítségével kiszámítottuknek a Coulomb-gerjesztéssel várható hozamokat. A számított és az általunk mért eredmények oly mértékben egyeztek, hogy meggyőződéssel állíthattuk, hogy minden bizonnyal a mi hozam adataink a helyesek, az irodalomban közölt mérésekbe valahol hiba kellett, hogy csússzon. Ezek után már elküldtük eredményeinket a Nucl. Instr. Meth. B folyóiratba, és az a dolgozatot le is közölte.

Hatékony számítási módszer a belső gerjesztés hatásának figyelembevételére

Vékony minta esetében egy adott karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása, keltse azt proton vagy foton besugárzás, egyenesen arányos az azt kibocsájtó atomok koncentrációjával, vastagabb minták esetén egyre fokozódó mértékben jelentkezik két hatás. Egyrészt már nem lesz elhanyagolható a minta önabszorpciója, azaz a sugárzás egy része, útban a detektor felé, már magában a mintában elnyelődik, másrészt a megfelelő energia feltétel teljesülése esetén egyre nő annak a valószínűsége, hogy az elsődlegesen kibocsájtott röntgensugárzást elnyeli egy másik atom, miközben kibocsájtja saját karakterisztikus röntgensugárzását. Ez a két, együttesen mátrix effektusnak nevezett hatás azt eredményezi, hogy egy kérdéses röntgensugárzás intenzitása már nem csak az adott elem, hanem a mintát alkotó többi elem koncentrációjától is függeni fog. Ennek a mennyiségi analízis szempontjából nagyon fontos hatásnak a figyelembe vételére számos eljárás ismert az irodalomban. Az esetek többségében a számítások időigénye nem igazán jelentős szempont. Elemtérképezés esetén a sok mérési pont miatt már lehet jelentősége, hogy a választott számítási módszer mennyire gyors. Ezért kidolgoztunk egy olyan számítási eljárást és az azt kivitelező programot, mely a szokásos módszereknél átlagosan 7-szer rövidebb idő alatt veszi figyelembe a belső gerjesztés hatását. A módszer azon a gondolaton alapszik, hogy a program előre kiszámítja egy pontszerű forrás három paraméterrel jellemzett hozzájárulását a belső gerjesztéshez és a járulékot egy belső táblázatban elraktározza. Az aktuális paraméterekhez tartozó intenzitásokat ezek után ebből ma táblázatból veszi, ahelyett, hogy mindig újra és újra kiszámítaná azokat. A módszer teljesítőképességét alkalmasan választott mintákon elvégzett mérésekkel ellenőriztük.

Itt jegyzendő meg, hogy ez utóbbi eredmény, valamint a Ti kimutatását célzó munka és eredmény részét képezte Kocsonya András „Méréstechnikai és kiértékelési fejlesztések a kvantitatív röntgenemissziós analitikában” című, az ELTE TTK-án 2006 decemberében „summa cum laude” minősítéssel megvédett PhD értekezésének.

Összefoglalás

Az a kivételes fejlemény, hogy a Hamburgi Egyetemtől tudományos együttműködés keretében térítésmentesen átvehettük az ottani, saját készítésű, legalább 40 MFt értékű proton mikroszondát, a pályázat címébe foglalt „speciális fizikai módszerek” kifejezést részben új tartalommal töltötte meg. A KFKI RMKI 5 MV-os Van de Graff gyorsítójánál újra felépítettük, működésbe hoztuk és több ponton továbbfejlesztettük a Hamburg mikroszondát, lényegében elérve a korábbi térbeli felbontást, de a hamburgi 2 MeV proton energia helyett a nagyobb hatékonyságot biztosító 2.5 MeV proton energián is. Néhány demonstráló mérést követően sikeresen adaptáltuk a mikroszondára a korábban milli-nyalábra kidolgozott PIXE-PAGE módszerünket, melyről fontos eredményeket várunk a fémtartalmú fehérjemolekulák vizsgálatában. A kulturális örökség megóvását elősegítendő hordozható XRF berendezést építettünk, mellyel a műtárgyak roncsolásmentes analízise akár *in situ* is elvégezhető a restaurátor, régész, művészettörténész kollégákkal együttműködve. A mikroszonda újratelepítése és érdemi továbbfejlesztése ugyanakkor oly mértékben terhelte le a rendelkezésre álló szellemi és műszaki erőforrásainkat, hogy a proton radiolízis megvalósításának tervéről le kellett mondanunk, és a röntgensöves gerjesztésű XRF berendezés is csak egészen kezdeti formájában készülhetett el. Mindezekkel együtt úgy véljük, hogy jelen OTKA pályázati támogatás ennek a változtatásnak a következtében a tudományos eredmények elérésének elősegítésén túl nagyon jelentős mértékben járult hozzá egy sokoldalúan felhasználható, különleges mérési technika létrehozásához és lehetővé tette kutatócsoportunk számára a mikronyalábot használó nemzetközi kutatóközösségben „nézőből játékosná válhasson”.