

# Kemijski učinci u Kbeta spektrima rentgenskog zračenja pobuđenog protonskim snopom u 3d elementima i njihovim spojevima

---

Mandić, Luka

Doctoral thesis / Disertacija

2011

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:368966>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Luka Mandić

KEMIJSKI UČINCI  
U  $K\beta$  SPEKTRIMA RENTGENSKOG ZRAČENJA  
POBUĐENOG PROTONSKIM SNOPOM  
U  $3d$  ELEMENTIMA I NJIHOVIM SPOJEVIMA

Doktorski rad

Predložen Fizičkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja doktora prirodnih znanosti (fizika)

Zagreb 2011.

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Stjepka Fazinića, višeg znanstvenog suradnika IRB-a, u sklopu Sveučilišnog izvandoktorskog studija fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

## Zahvale

Posebno se zahvaljujem voditelju, dr. sc. Stjepku Faziniću, na svesrdnoj pomoći u svim fazama izrade ovog doktorskog rada, te voditelju Laboratorija za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković, dr. sc. Milku Jakšiću, na pruženoj podršci i stručnom doprinosu. Također se zahvaljujem i svim ostalim djelatnicima Laboratorija, kako na pomoći, tako i na prijateljskom odnosu: Andriji Gajskome, Damiru Španji, Ivančici Bogdanović Radović, Ivani Zamboni Mićanović, Ivi Božičević, Marku Karlušiću, Mladenu Bogovcu, Natku Skukanu, Tončiju Tadiću, Zdravku Siketiću, Željku Pastuoviću i Željku Periši.

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

## KEMIJSKI UČINCI U $K\beta$ SPEKTRIMA RENTGENSKOG ZRAČENJA POBUĐENOG PROTONSKIM SNOPOM U $3d$ ELEMENTIMA I NJIHOVIM SPOJEVIMA

Luka Mandić  
Sveučilište u Rijeci - Odjel za fiziku

### Sažetak

Visokorazlučiva spektroskopija rentgenskog zračenja induciranog protonima (PIXE) energije 2 i 3 MeV primjenjena je za kemijsku karakterizaciju izabranih  $3d$  elemenata (Ti, V, Cr) u različitim spojevima. U izmjerenim  $K\beta$  spektrima uočeni su kemijski učinci i identificirani su njihovi kvantitativni pokazatelji: relativne energije i intenziteti linija  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  koje posjeduju molekulski karakter. Mjerenje i modeliranje spektara izvedeno je sistematskim pristupom, kako bi se prevazišle diskrepancije u postojećim publiciranim podacima, temeljenim na različitim tehnikama (pobude ionima i fotonima) i spektralnim modelima. Predložen je novi model za određivanje utjecaja apsorpcije pobuđenog rentgenskog zračenja unutar same mete. Model uzima u obzir finu strukturu apsorpcijskog koeficijenta oko  $K$ -ruba, izvedenu iz XANES spektara istih spojeva. Prikupljena baza spektralnih parametara ovisnih o strukturi kemijskog okoliša pokazuje da je ovom metodom moguća: (i) identifikacija ligand atoma s kojim se vežu  $3d$  elementi, (ii) određivanje oksidacijskog stanja  $3d$  elementa u spoju, te (iii) određivanje srednje duljine veze između  $3d$  atoma metala i atoma liganda u spoju.

(128 stranica, 69 slika, 11 tablica, 152 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Centralnoj knjižnici Fizike, Bijenička cesta 32.

Ključne riječi: PIXE / WDS / visokorazlučiva spektroskopija rentgenskog zračenja /  $3d$  elementi /  $K\beta$  spektar / oksidacijsko stanje / kemijski učinci / kemijski okoliš / ligandno polje / srednja duljina veze / međuatomski prijelaz / apsorpcija u debeloj meti

Mentor: Dr. sc. Stjepko Fazinić, v. zn. sur.

Recenzenti: Prof. dr. sc. Damir Bosnar, Prof. dr. sc. Hrvoje Buljan,  
Dr. sc. Stjepko Fazinić, Prof. dr. sc. Ksenofont Ilakovac,  
Prof. dr. sc. Damir Veža

Rad prihvaćen: 25.05.2011.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Physics

Doctoral thesis

### CHEMICAL EFFECTS IN $K\beta$ SPECTRA OF X-RAY EMISSION INDUCED BY PROTON BOMBARDMENT OF $3d$ ELEMENTS AND THEIR COMPOUNDS

Luka Mandić

University of Rijeka - Department of Physics

### Summary

High resolution spectroscopy of x-ray emission induced by 2 and 3 MeV protons (PIXE) was used for chemical characterization of selected  $3d$  elements (Ti, V, Cr) in various compounds. In the measured  $K\beta$  spectra, specific chemical effects were observed and their quantitative indicators were identified: the energy and intensity of  $K\beta_{2,5}$  and  $K\beta''$  x-ray lines, which possess a molecular character. In order to reveal the background of large discrepancies in the existing experimental data, obtained by different techniques (ion or photon induced x-ray emission) and data analysis procedures, measuring and modelling of presented spectra were performed in a consistent way. A new spectral model and data analysis procedures were developed to resolve the influence of the thick target self-absorption on induced x-ray emission. The developed model takes in account the fine structure of x-ray absorption coefficients near the  $K$ -edge. These coefficients were extracted from published XANES data measured for identical compounds. The collected data set of spectral parameters sensitive to chemical environment confirmed that the method could be useful for: (i) ligand species identification in  $3d$  metal compounds, (ii) determination of oxidation state of  $3d$  metal, and (iii) average metal-ligand bond length determination.

(128 pages, 69 figures, 11 tables, 152 references, language: croatian)

Thesis deposited in Central library for Physics, Bijenička cesta 32.

Keywords: PIXE / WDS / high-resolution x-ray spectroscopy /  $3d$  elements /  $K\beta$  spectrum / oxidation state / chemical effects / ligand field / average bond length / inter-atomic transition / absorption in thick target

Supervisor: PhD. Stjepko Fazinić, Sen. Res. Assoc.

Recenzenti: PhD. Damir Bosnar, PhD. Hrvoje Buljan,  
PhD. Stjepko Fazinić, PhD. Ksenofont Ilakovac,  
PhD. Damir Veža

Thesis accepted: 25.05.2011.

— *Magdi, Svenu i Viti* —

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b>	1
1.1 Utjecaj kemijskog okoliša na emisijski spektar rentgenskog zračenja	1
1.2 Kemijski učinci u $K\beta$ spektrima $3d$ elemenata i njihovih spojeva	3
1.3 Cilj, hipoteza i znanstveni doprinos rada	6
<b>2. Teorijski pregled</b>	7
2.1 Teorija ligandnog polja	7
2.1.1 Metoda molekularskih orbitala (MO)	7
Prekrivanje atomskih orbitala	8
$\sigma$ i $\pi$ interakcija	9
Vezujuće, razvezujuće i nevezujuće molekularne orbitale	9
2.1.2 Molekularne orbitale kompleksa $3d$ metala	11
Tabela karaktera $O_h$ grupe simetrija	12
$\sigma$ interakcije u $ML_6$ kompleksu	12
Visoko-spinski i nisko-spinski kompleksi	16
$\pi$ interakcije u $ML_6$ kompleksu	16
Potpuni interakcijski MO dijagram $ML_6$ kompleksa	18
$ML_4$ kompleksi	21
2.1.3 Vjerojatnosti elektronskih prijelaza	21
2.2 Fizikalne osnove pobude rentgenskog zračenja pomoću ionskih snopova	23
2.2.1 Zaustavljanje ionskih projektila u materiji	24
2.2.2 Ionizacija unutrašnjih ljusaka	27
BEA teorija	28
SCA teorija	28
PWBA teorija	29
ECPSSR teorija	30
Višestruka ionizacija	31
2.2.3 Emisija rentgenskog zračenja	34
Procesi relaksacije	34
Emisija karakterističnog rentgenskog zračenja	35
Sateliti višestruke ionizacije	36
Satelitske linije uzrokovane interakcijom izmjene	38
Radijativni Augerov efekt	39
Pozadinsko zračenje	39
2.3 Interakcija rentgenskog zračenja i materije	41
2.3.1 Apsorpcijska spektroskopija	43



<b>3. Eksperimentalna metoda</b>	45
3.1 Eksperimentalni uređaj	45
3.1.1 Pobudni sustav	46
3.1.2 Detektorski sustav	46
3.2 Izbor i priprema meta	53
3.3 Modeliranje spektara	55
3.3.1 Emisijski $K\beta$ spektar	55
3.3.2 Korekcija zbog samo-apsorpcije u debeloj meti	57
3.3.3 Fina struktura masenog apsorpcijskog koeficijenta	58
3.3.4 Omjer prinosa debele i tanke mete - $Y_r$ funkcija	60
3.3.5 Model emisijskog spektra debele mete	63
<b>4. Rezultati mjerenja i diskusija</b>	67
4.1 Pregled izmjerenih $K\beta$ spektara	67
4.2 Maseni apsorpcijski koeficijenti	71
4.3 Omjeri prinosa tanke i debele mete	72
4.4 Ocjena spektralnih modela	74
4.5 Osvrt na eksperimentalnu rezoluciju	79
4.6 $K\beta'$ spektralna linija	82
4.7 $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$ spektralne linije	85
4.7.1 Relativna energija $K\beta_{2,5}$ spektralne linije	86
4.7.2 Energijska razlika između linija $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$	92
4.7.3 Relativni intenziteti $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$ spektralnih linija	95
Normaliziranje intenziteta na broj metal—ligand parova	96
Spojevi titana	97
Spojevi vanadija	101
Spojevi kroma	105
4.8 $K\beta L^1$ spektralna linija	108
<b>5. Zaključak</b>	110
Literatura	112

# 1. UVOD

Emisijska spektroskopija rentgenskog zračenja od velikog je značaja za simultanu multi-elementnu analizu sastava nekog uzorka. Za potrebe takvih mjerenja najčešće se koriste takozvani EDS detektorski sustavi (engl. *energy dispersive system*) koji se zasnivaju na poluvodičkim detektorima. Tipično mjereni spektri pokrivaju energijski pojas od 0–20 keV što je dovoljno da se na temelju pojave karakterističnih *K* i *L* dijagramskih linija rentgenskog zračenja kemijskih elemenata i njihovih intenziteta dođe do željenih spoznaja o zastupljenosti elemenata u uzorku. Osim zastupljenosti kemijskih elemenata u uzorku, vrlo su značajni i podaci o njihovoj povezanosti u spojeve i kemijskom stanju. Za opažanje ovih informacija razvijene su specijalizirane apsorpcijske tehnike (XAS, od engl. *X-ray absorption spectroscopy*), koje su vrlo efikasne kada se koriste u kombinaciji se sinhrotron-skim zračenjem. Emisijska rentgenska spektroskopija je u kemijskoj analizi materijala slabije zastupljena od apsorpcijskih tehnika, ali se unatoč tome pronalaze mogućnosti i njene primjene u ovom području.

## 1.1 Utjecaj kemijskog okoliša na emisijski spektar rentgenskog zračenja

Svaki pojedini element iz kompleksnog uzorka daje svoj određeni doprinos ukupno emitiranom spektru rentgenskog zračenja. Ti pojedini doprinosi, međutim, nisu potpuni identični spektrima koji bi se dobili iz meta svakog elementa ponaosob. Tako se u spektrima kemijskih spojeva visoke rezolucije uočavaju promjene energija dijagramskih linija reda veličine 1 eV ili manje, promjene intenziteta, pa i pojave novih spektralnih linija. Takve promjene u spektrima koje su odraz kemijskog okoliša nekog elementa nazivaju se *kemijskim učincima*. Skupljanje spoznaja o kemijskim učincima u emisijskim spektrima osim fundamentalnog značaja ima i svoju potencijalnu praktičnu primjenu: određivanje kemijskog stanja (valencije) i strukturnih informacija o okolišu elementa od interesa u nepoznatom uzorku.

Kemijski učinci manje su uočljivi u emisijskim spektrima koji su snimljeni poluvodičkim detektorima (EDS), jer njih karakterizira relativno slaba razlučivost. Tipična širina dijagramskih linija opaženih ovim detektorima iznosi oko 130–180 eV, dok je isto-

vremeno prirodna širina rentgenskih linija od interesa reda veličine 1 eV. Usprkos ovoj poteškoći postoje znanstveni radovi temeljeni na mjerenjima kemijskih učinaka poluvodičkim detektorima. Tako su na primjer Kallithrakas-Kontos i Moshohoritou [1] mjerili energijske pomake  $K\alpha$  i  $K\beta$  spektralnih linija u spojevima vanadija različite valencije pri čemu su konstatairali da su ti pomaci očitiji za  $K\beta$  liniju te da su manje opterećeni pogreškom u određivanju, kao i da se na temelju tih pomaka neki spojevi vanadija mogu identificirati i razlikovati od drugih, ali da postoje i iznimke. Papp *et al.* [2] istraživali su razlike između udaljenosti centroida  $K\alpha$  i  $K\beta$  linija za različite spojeve željeza, te su obznaneli da te razlike dosežu i do 2.2 eV. Na ovaj način teže je uočiti značajnije korelacije kemijskih učinaka s kemijskim parametrima, jer iako su pomaci cijelih  $K\alpha$  i  $K\beta$  vrpca mjerljivi, detalji koji stoje u pozadini, a potencijalno su vezani za pojedine nerazlučene doprinose iz tih vrpca, ostaju sakriveni. Osim pomaka istraživani su i omjeri intenziteta  $K\beta$  i  $K\alpha$  vrpca [3–10], pri čemu se u radovima Mukoyame i suradnika, osim eksperimentalnih rezultata redovito nalaze i teorijski proračuni.

Eksperimentalna istraživanja kemijskih učinaka na jednoj ili više pojedinih linija iz  $K\alpha$  ili  $K\beta$  vrpce emisijskog spektra moguća su isključivo pomoću visoko-razlučivih WDS (engl. *wavelength dispersive system*) detektorskih sustava koji se temelje na difrakciji rentgenskog zračenja na kristalnim ravninama [11, 12]. Ovi sustavi imaju ograničen energijski raspon (tipično 100–500 eV) koji se može odjednom obuhvatiti pa se fokus mjerenja postavlja na one djelove rentgenskog spektra gdje se očekuje vidljiv utjecaj kemijskog okoliša na element od interesa. Ponekad je izbor pojasa ograničen i laboratorijskom opremom, na što ponajviše utječu raspoloživi difrakcijski kristali.

U mjerenju  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$  spektralnih linija kod prijelaznih metala i njihovih spojeva došlo se do spoznaja da se smanjenjem oksidacijskog broja metala u spoju obje linije pomiču prema višim energijama [13, 14]. Za elemente iz drugog i trećeg reda periodnog sustava ustanovljeno je da su distribucije intenziteta  $K\alpha$  satelitskih linija proizašlih iz višestrukih ionizacija (prisutne dodatne šupljine u K i L ljusci) ovisne o kemijskom okolišu promatranog elementa [15]. Nedavno su Watson *et al.* [16] proveli istraživanja kemijskih učinaka na energije i intenzitete  $K\alpha$  satelitskih i hiper-satelitskih linija za brojne spojeve vanadija.

Najintenzivniji kemijski učinci očekuju se kod spektralnih linija onih prijelaza gdje se unutrašnje šupljine popunjavaju elektronima iz molekulskih orbitala ili valentnih vrpca. Najbolji primjer koji ukazuje na to su  $K\beta$  linije  $3d$  elemenata. Fina struktura te vrpce u različitim  $3d$  spojevima je stoga bila predmet istraživanja u znatnom broju znanstvenih radova. Uočene su male ali indikativne razlike u intenzitetima i energijama pojedinih spektralnih komponenti za različite kemijske spojeve istog elementa. Među tim radovima

postoje razlike u načinima pobude rentgenskog zračenja i modeliranju dobivenih spektara. Rentgensko zračenje izazvano je nekom od slijedećih tehnika:

- XRF (engl. *x-ray fluorescence*) - fluorescencija rentgenskog zračenja uslijed pobude fotonima dobivenih generatorima rentgenskih zraka, uz pomoć sinhrotronskog zračenja, ili korištenjem radio-izotopa s elektronskim uhvatom ( $^{55}\text{Fe}$  i sl.)
- PIXE (engl. *particle induced x-ray emission*) - emisija rentgenskog zračenja uslijed naleta ubrzanih protona ili težih iona
- EPMA (engl. *electron probe micro-analysis*) - mikroskopska analiza na temelju rentgenskog zračenja induciranoeg fokusiranim snopom elektrona.

## 1.2 Kemijski učinci u $K\beta$ spektrima $3d$ elemenata i njihovih spojeva

Elektronska konfiguracija izoliranih atoma prijelaznih metala iz četvrtog reda periodnog sustava (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) može se zapisati kao  $[\text{Ar}]3d^a4s^b$ , pri čemu je  $a + b$  broj valentnih elektrona, dok  $[\text{Ar}]$  opisuje konfiguraciju 22 unutrašnja elektrona koji čine stabilnu formaciju identičnu konfiguraciji argona ( $1s^22s^22p^63s^23p^6$ ). Zbog značajne uloge  $3d$  orbitala u valentnoj (vanjskoj) ljusci ovi se elementi nazivaju i  $3d$  elementima. Valentni elektroni iz  $3d$  i  $4s$  orbitale pokazuju u slučaju kroma i bakra nepravilnosti u raspodjeli ( $b = 1$ ) obzirom na redoslijed pojave ovih elemenata u periodnom sustavu (vidi Tab. 1.1). Naime, iako  $4s$  orbitala ima uglavnom niže energije stanja od  $3d$  orbitala, primjeri bakra i kroma pokazuju da gledano u cjelini, stanje potpune popunjenosti ili točno polovične popunjenosti  $3d$  orbitala, ipak daje nižu energiju sustava nego potpuna popunjenost  $4s$  orbitala [17]. Ova svojstva valentnih  $3d$  orbitala, te energijska bliskost  $4s$  stanja otvaraju višestruke mogućnosti kemijskog povezivanja s drugim elementima, pa se  $3d$  elementi u spojevima pojavljuju u širokom spektru oksidacijskih stanja (valencija). Pregled češćih oksidacijskih stanja po elementima prikazan je u tabeli 1.1.

Svojstva kemijskih spojeva jako ovise o oksidacijskom stanju elemenata, pa se stoga veliki značaj pridaje razvoju analitičkih metoda za njihovo ispitivanje. Evo i jednog primjera: spojevi kroma valencije +6 kao što je to slučaj kod  $\text{CrO}_3$  ili  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ističu se kao izrazito kancerogeni spojevi. Krom kao element lako je detektirati emisijskom rentgenskom spektroskopijom, no za određivanje njegove valencije u danom uzorku potrebno je posegnuti za visokorazlučivim tehnikama, i k tome posjedovati što veću bazu spektara različitih spojeva tog elementa.

Kada se područje  $K\beta$  spektra mjeri s visokorazlučivim spektrometrom, tada se osim glavne dijagramske linije  $K\beta_{1,3}$  ( $3p \rightarrow 1s$ ) razlučuju još i doprinosi drugog reda kao što su

**Tab. 1.1:** Vanjska elektronska konfiguracija izoliranih atoma  $3d$  elemenata i uobičajena oksidacijska stanja u spojevima.

Element	Atomski broj	Vanjska elek. konfiguracija	Oksidacijska stanja
Sc	21	$3d^14s^2$	+2, +3
Ti	22	$3d^24s^2$	+2, +3, +4
V	23	$3d^34s^2$	+2, +3, +4, +5
Cr	24	$3d^54s^1$	+1, +2, +3, +4, +5, +6
Mn	25	$3d^54s^2$	+2, +3, +4, +5, +6, +7
Fe	26	$3d^64s^2$	+2, +3, +4, +5, +6
Co	27	$3d^74s^2$	+2, +3, +4
Ni	28	$3d^84s^2$	+2, +3, +4
Cu	29	$3d^{10}4s^1$	+1, +2
Zn	30	$3d^{10}4s^2$	+2

dijagramska linija  $K\beta_{2,5}$  ( $3d \rightarrow 1s$ ), satelitske linije  $K\beta'$ ,  $K\beta''$  i  $K\beta'''$ , te linija radijativnog Augerovog prijelaza.

Linija  $K\beta'$  interpretirana je kao redovito prisutan manje energetski satelit linije  $K\beta_{1,3}$  [18]. Sustavno je proučavana od strane Gamblina i Urcha [19], te Penga *et al.* [20] na velikom broju spojeva prijelaznih metala. Nekoliko je autora uspješno iskoristilo mjerenje omjera intenziteta  $K\beta'/K\beta_{1,3}$  u istraživanju tlakom induciranih prijelaza iz stanja višeg u stanje nižeg spina u spojevima mangana i željeza [21–23].

Druga rentgenska pojava na strani niže energije linije  $K\beta_{1,3}$ , ali s nešto većim odmakom jest radijativni  $KMM$  Augerov satelit. U slučaju titana, odmak iznosi oko 100 eV, a njegov relativni intenzitet u odnosu na  $K\beta_{1,3}$  prema Budnaru *et al.* [24] iznosi oko 2.4%. Kawai *et al.* [25] su istraživali kemijske učinke na  $KMM$  u brojnim titanovim spojevima i legurama. Utvrdili su da je relativni intenzitet ove linije prema  $K\beta_{1,3}$  neovisan o koncentraciji titana u leguri, dok u spojevima on raste ako su veze ostvarene redom sa atomima F, B, C, N i O. Značajne razlike unutar oksida s različitim valencijama nisu utvrđene. Lépy *et al.* [26] i Campbell *et al.* [27] istraživali su utjecaj  $KMM$  satelita i drugih sekundarnih doprinosa na analizu  $K\beta$  i  $K\alpha$  linija spektara mjerenih poluvodičkim detektorima.

Na energijama iznad  $K\beta_{1,3}$  linije razlučuju se doprinosi označeni kao  $K\beta''$ ,  $K\beta_{2,5}$ , i  $K\beta L^1$ , poredani po porastu energije. Opće prihvaćeno je tumačenje opisa  $K\beta L^1$  linije kao  $K\beta_{1,3}$  dijagramske linije emitirane s postojanjem dodatne šupljine u  $L$ -ljusci. Budući da je energija ove linije iznad vrijednosti apsorpcijskog  $K$ -ruba, utjecaj samo-apsorpcije u

samoj meti na ovu liniju vrlo je velik. Njen intenzitet je također povezan s omjerom udarnog presjeka za dvostruku ionizaciju ( $\sigma_{KL}$ ) i udarnog presjeka za jednostruku ionizaciju ( $\sigma_K$ ). Ova činjenica dodatno maskira moguće varijacije zbog utjecaja kemijskog okoliša, pa se u literaturi ne mogu pronaći pokušaji analize kemijskog okoliša pomoću ove pojave.

Posebno zanimljiv slučaj je linija  $K\beta''$  koja je zabilježena u svim dosad mjerenim spektrima osim u slučaju elementarnih metala. U istraživanim spojevima atomi  $3d$  elementa bili su u vezi s nekim od atoma nemetala: F, B, C, N ili O. Osim značaja same pojave, još je značajnija i činjenica da je energijska razlika te linije prema  $K\beta_{2,5}$  liniji pokazatelj o kojoj točno vrsti ligand atoma se radi. Lijepi prikaz ove pojave može se uočiti na primjeru spojeva mangana [28].

Spektralna linija  $K\beta_{2,5}$  (ili samo  $K\beta_5$  u varijantama nekih autora) bila je predmet istraživanja u brojnim znanstvenim radovima. Török *et al.* istraživali su relativni intenzitet ove linije u ovisnosti o atomskom broju [29]. Na temelju vlastitih mjerenja i eksperimentalnih podataka sakupljenih iz literature ustanovili su da  $K\beta_5$  linija za kemijske elemente iz područja  $17 \leq Z \leq 30$  ima mnogo veći intenzitet nego što to predviđaju teorijski izračuni koji se temelje na izoliranom atomu. Kako ta linija predstavlja dipolno (E1) zabranjeni prijelaz, kao mogući uzrok porasta intenziteta navodi transformiranje  $3d$  orbitala u valentne vrpce koje se događa pri udruživanju atoma u kristalnu rešetku, pa je i to svojevrsni kemijski učinak. Istraživanje povezanosti spektralnih parametara ove linije s oksidacijskim stanjem  $3d$  elementa u raznovrsnim spojevima dovelo je do saznanja da se najčvršće korelacije mogu uspostaviti ako se uzme energija centroida mjerena relativno prema glavnoj  $K\beta_{1,3}$  liniji [28, 30, 31]. Uz manje iznimke pokazuje se da porastom valencije raste i navedena energijska razlika. Centroid ove linije smješten je ispred, ali vrlo blizu apsorpcijskog ruba. Stoga je moguće da, u slučaju kada se pobuda vrši PIXE metodom, više energijsko krilo linije  $K\beta_{2,5}$  bude djelomično zahvaćeno samo-apsorpcijom u debeloj meti. To predstavlja otežavajuću okolnost u prilagodbi spektra analitičkim modelom, pa su moguća pogrešna očitavanja intenziteta ove linije. Da bi se to izbjeglo, potrebno je izvršiti korekciju mjerenog spektra zbog utjecaja samo-apsorpcije u meti. U postojećim publikacijama ovaj element uglavnom nedostaje. U ovom radu će se u okviru realnih mogućnosti pristupiti detaljnim korekcijama te pojave u mjerenim spektrima. U tu svrhu upotrijebiti će se podaci o finoj strukturi apsorpcijskog koeficijenta dobavljeni iz publikacija temeljenih na apsorpcijskoj spektroskopiji u blizini  $K$ -ruba.

Rad Bergmanna i koautora [28] imao je najveću motivacijsku ulogu u planiranju istraživanja ovog rada. Oni su istraživali mangan i njegove okside te su izvjestili o eksponencijalnoj povezanosti normaliziranih intenziteta spektralne linije  $K\beta''$  i srednje udaljenosti veza između atoma mangana i kisika. Zaključili su kako bi to mogao biti temelj nove me-

tode za strukturnu karakterizaciju kompleksa s  $3d$  elementima kao središnjim atomima.

### 1.3 Cilj, hipoteza i znanstveni doprinos rada

Imajući u vidu spoznaje iz istraživanja navedenih u prethodnom odjeljku, kao temelj ovog rada postavljena je slijedeća hipoteza: sustavnim pristupom mjerenju i spektralnoj analizi  $K\beta$  spektara  $3d$  elemenata i njihovih spojeva pomoću PIXE metode i visoko-razlučive WDS spektrometrije, može se ustrojiti vrijedna baza podataka na temelju koje će biti moguće povezivanje spektralnih pojava fine strukture s kemijskim stanjem  $3d$  elementa u spoju i strukturnim informacijama o njegovom kemijskom okolišu.

Da bi se potvrdilo hipotezu u ovom su radu provedena detaljna istraživanja kemijskih učinaka u  $K\beta$  spektrima rentgenskih zraka nekih  $3d$  elemenata i njihovih spojeva. Spoznaje iz već publiciranih radova nadopunjene su novim eksperimentalnim podacima, to jest visokorazlučivim  $K\beta$  spektrima Ti, V i Cr, te mnogih njihovih spojeva, pobuđenih protonima energije 2 i 3 MeV. Mjerenja su provedena sustavno, s minimalnim razlikama u mjerenju spektara pojedinih elemenata. U računalnoj analizi spektara uvedeni su novi elementi za rješavanje problema samo-apsorpcije rentgenskih zraka u samoj meti, koji podrazumijevaju poznavanje i uporabu visoko razlučivih apsorpcijskih spektara (XANES - *X-ray Absorption Near Edge Structure*) istih kemijskih spojeva u blizini apsorpcijskog  $K$ -ruba  $3d$  elementa od interesa. Dobiveni podaci o relativnim energijama i intenzitetima pojedinih komponenti u spektru za dobro poznate kemijske spojeve povezani su sa oksidacijskim brojem  $3d$  elementa, vrstom ligand atoma, te prosječnom udaljenošću  $3d$  atoma i susjednih ligand atoma. Uspostavljene korelacije na taj način omogućavaju osnovnu analizu kemijskog stanja  $3d$  elementa i njegova okoliša u nepoznatom spoju ili uzorku, mjerenjem i analizom  $K\beta$  spektara visokorazlučivom PIXE metodom.

## 2. TEORIJSKI PREGLED

Radi razumijevanja pojava u  $K\beta$  spektrima  $3d$  metala i njihovih spojeva potrebno je teorijski sagledati koncept nastajanja molekulskih orbitala. To će ovdje biti učinjeno kroz izabrane segmente teorije ligandnog polja. Izabrana metoda analize protonskim snopom (PIXE) i sama će u određenoj mjeri doprinjeti određenim spektralnim pojavama, pa postoji potreba da se i o tome iznesu osnovni teorijski koncepti.

### 2.1 Teorija ligandnog polja

Kompleksi  $3d$  metala su molekulske strukture u kojima su jedan ili više centralnih atoma  $3d$  metala vezani s određenim brojem drugih atoma ili molekulskih fragmenata, takozvanim *ligandima*. U ovom radu obrađeni su jednostavni spojevi  $3d$  metala s ligandima B, C, N, O, F i Cl. Elektronska stanja tih kompleksa razlikuju se od elektronskih stanja izoliranih atoma. Sustavi s dvije ili više jezgre i više od jednog elektrona su složeni do te mjere da je nemoguće egzaktno odrediti valne funkcije koje opisuju elektronska stanja, te su morali biti razvijeni aproksimacijski pristupi.

Prva teorija koja je objasnila magnetska svojstva  $3d$  kompleksa bila je teorija kristalnog polja. Po toj se teoriji  $d$ -nivo u centralnom metalnom ionu cijepa pod utjecajem liganda aproksimiranih točkastim nabojima, ovisno o njihovom geometrijskom razmještanju. Ta teorija nije dobro opisivala nastajanje kemijske veze, pa su joj naknadno dodani elementi *metode molekulskih orbitala*, koja je nosila potpuniji opis liganda pomoću njihovih atomskih orbitala. Novonastala teorija nazvana je *teorijom ligandnog polja*. Ovdje će biti sažeto dani, za ovaj rad najzanimljiviji dijelovi navedene metode i teorije, dok se više detalja može naći u [32–34].

#### 2.1.1 Metoda molekulskih orbitala (MO)

Metoda molekulskih orbitala se temelji na pretpostavci da je svaki elektron u molekuli opisan vlastitom valnom funkcijom, to jest molekulskom orbitalom. Zbog nemogućnosti egzaktnog rješavanja Schrödingerove jednadžbe složenijih sustava, u praksi se molekulska



orbitala  $\psi_i$  aproksimira linearnom kombinacijom atomskih orbitala (LCAO):

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \phi_k, \quad (2.1)$$

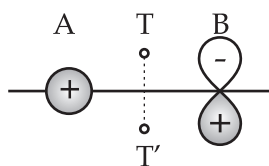
gdje su  $\phi_k$  orbitalne valne funkcije svih atoma u molekuli, a  $c_{ik}$  koeficijenti u razvoju koji su ujedno i indikatori udjela pojedinih atomskih orbitala u molekularnoj orbitali. Nadalje se pretpostavlja da su molekulske orbitale, koje u stvari definiraju kemijsku vezu među atomima u spoju, sačinjene uglavnom od doprinosa vanjskih (valentnih) atomskih orbitala. Totalna valna funkcija  $\Psi$  molekule konstruira se iz jedno-elektronskih molekularnih orbitala  $\psi_i$ , pri čemu se uzima u obzir zahtjev na antisimetričnost valne funkcije koja slijedi iz Paulijevega principa. Funkcije  $\Psi$  i  $\psi_i$  nalaze se rješavanjem Schrödingerove jednadžbe pomoću varijacijske metode, uglavnom na temelju Hartree-Fock sheme samousklađenog polja (SCF, od engl. *self-consistent field*).

### Prekrivanje atomskih orbitala

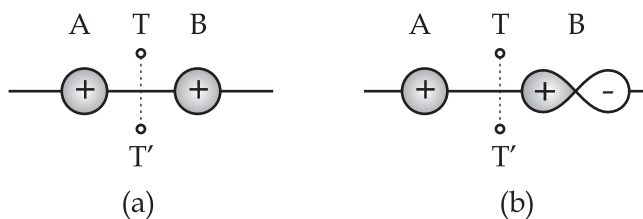
Pri približavanju, dva atoma svoj prvi "kontakt" ostvaruju preko valentnih atomskih lju-saka. Preduvjet da dvije orbitale iz valentnih lju-saka susjednih atoma A i B, opisane valnim funkcijama  $\phi_A$  i  $\phi_B$ , stupe u interakciju i formiraju veze, jest njihovo prekrivanje u smislu formalizma kvantne mehanike, odnosno mora vrijediti  $S = \langle \phi_A | \phi_B \rangle \neq 0$ . Kvalitativnu ocjenu prekrivanja orbitala moguće je izvesti razmatranjem simetrija uključenih orbitala.

U primjeru na slici 2.1 pokazan je slučaj kada je zbog simetrije integral prekrivanja jednak nuli. Riječ je o prekrivanju sferno simetrične  $s$  orbitale i na spojnu os okomito postavljene  $p$  orbitale. Valna funkcija  $p$  orbitale je antisimetrična obzirom na ravninu koja je okomita na os  $p$  orbitale i sadrži njezin čvor. U simetričnim točkama T i T' prikazanim na slici, rezultirajući predznaci nakon množenja valnih funkcija  $s$  i  $p$  orbitala su različiti pa je ukupni podintegralni doprinos prekrivanju u tim točkama jednak 0. Budući da svaka točka izvan ravnine simetrije ima takvog para, a točke u ravnini simetrije imaju vrijednost valne funkcije  $p$  orbitale jednaku nuli, integral prekrivanja je egzaktno jednak nuli. S druge strane, u primjerima na slici 2.2, pokazano kada integral prekrivanja neće iščezavati egzaktno. To je posljedica činjenice da se u simetričnim parovima točaka vrijednosti ne poništavaju, već dupliraju, te je općenito  $S \neq 0$ .

U primjeni teorije grupa na svojstva simetrije molekula i kristala, može se pokazati da su integrali prekrivanja valnih funkcija egzaktno jednaki nuli za onaj par orbitala (promatranih u okviru molekulske strukture), koje ne posjeduju zajednički element simetrije. U formalizmu grupe simetrija to znači da te funkcije nisu baze iste ireducibilne reprezen-



**Slika 2.1:** Primjer egzaktnog iščezavanja integrala prekrivanja uzrokovanog simetrijom.

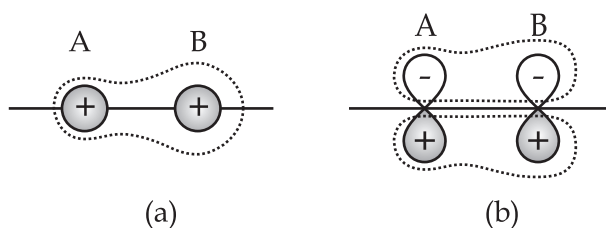


**Slika 2.2:** Neiščezavajuće prekrivanje uzrokovanog simetrijom u slučaju dvije  $s$  orbitale (a), te  $s$  i  $p$  orbitale, položenoj uzduž spojnice (b).

tacije grupe [35]. Međusobno, dakle, interagiraju samo one orbitale koje imaju zajednički element simetrije.

### $\sigma$ i $\pi$ interakcija

Prema načinu prekrivanja obzirom na os koja povezuje A i B centre, najčešće se ističu dva tipa interakcije, takozvane  $\sigma$  i  $\pi$  interakcije.  $\sigma$  interakcija nastaje kada se prekrivanje orbitala događa simetrično oko navedene osi. Kod  $\pi$  interakcije najveće prekrivanje se postiže "sa strane", simetrično obzirom na ravninu koja sadrži spojnu os (slika 2.3).



**Slika 2.3:** Shematski prikaz  $\sigma$  interakcije na primjeru  $s$  orbitala dva susjedna atomska centra (a) i  $\pi$  interakcije na primjeru jednako orijentiranih  $p$  orbitala (b).

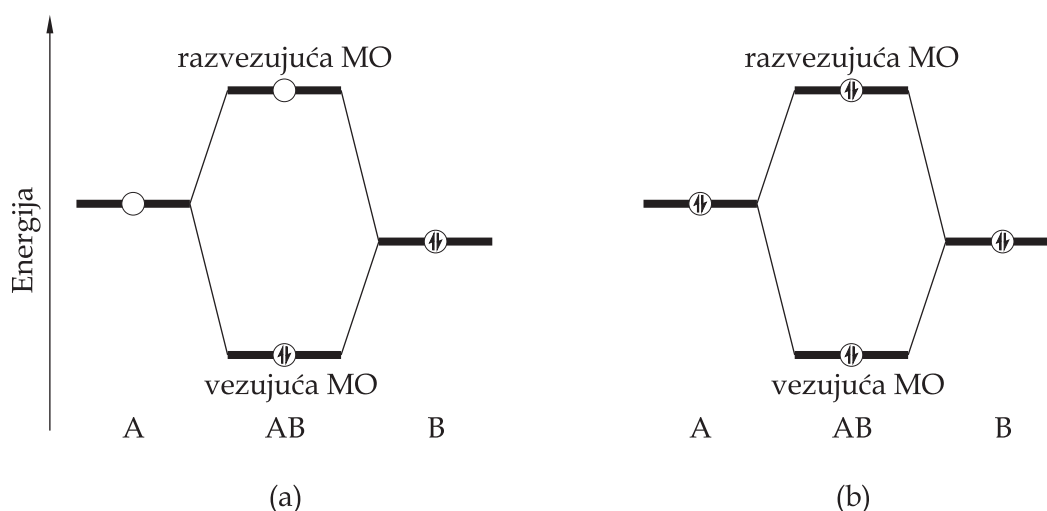
### Vezujuće, razvezujuće i nevezujuće molekulske orbitale

U interakciji dvije atomske orbitale kod kojih vrijedi  $S \neq 0$  nastati će dvije molekulske orbitale (slika 2.4), jedna vezujuća ( $\psi_+$ ), te jedna razvezujuća ( $\psi_-$ ). Energija  $E_+$  vezujuće

orbitale je niža, a energija  $E_-$  razvezujuće orbitale viša od energija pojedinih atomskih orbitala. Valne funkcije vezujuće i razvezujuće molekulske orbitale predstavljene su linearnom kombinacijom atomskih orbitala:

$$\psi_+ = c_{+A}\phi_A + c_{+B}\phi_B \quad (2.2a)$$

$$\psi_- = c_{-A}\phi_A + c_{-B}\phi_B. \quad (2.2b)$$



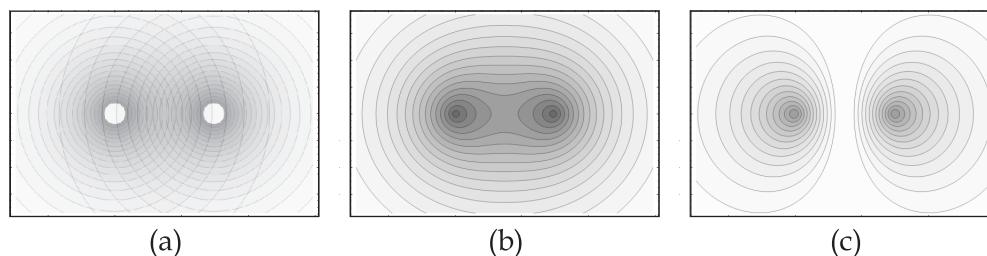
**Slika 2.4:** Vezujuće i razvezujuće molekulske orbitale (MO), te raspodjela elektrona u slučaju stabilne veze (a) i nestabilne veze (b).

Ako se kemijski spoj AB temelji samo na interakciji razmatranih orbitala, njegova će stabilnost ovisiti o broju elektrona koji se donosi iz tih atomskih orbitala. Veći broj elektrona voditi će k djelomičnom popunjavanju i razvezujuće orbitale, te veza neće biti postojana (slika 2.4-b). U suprotnom, ako svi elektroni stanu u vezujuće orbitale poštivajući Paulijev princip, veza će biti stabilna (slika 2.4-a).

Kod malih razlika energija  $E_A$  i  $E_B$  atomskih orbitala  $\phi_A$  i  $\phi_B$ , prekrivanje će dovesti do znatnog cijepanja tih energijskih nivoa. Kod većih razlika  $\phi_A$  i  $\phi_B$  energije molekularnih orbitala će biti vrlo slične energijama atomskih orbitala. Sukladno tome će se ponašati i koeficijenti u linearnoj kombinaciji (2.2): što je energija neke molekulske orbitale bliža energiji atomske orbitale, to znači da će pripadni koeficijent uz tu atomsku valnu funkciju dominirati nad koeficijentom one druge orbitale.

Na slici 2.5 je dan primjer interakcije 1s orbitala dva atoma vodika. Konturne linije povezuju točke iste gustoće elektronskog oblaka. Na slici (a) pokazano je prekrivanje atomskih orbitala, gdje je zbog njihovih sfernih simetrija očito  $S \neq 0$ . Na slici (b) prikazane su konture vezujuće, a na slici (c) razvezujuće molekulske orbitale. Vezujuća orbitala

pokazuje povećanu vjerojatnost u nalaženju elektrona u prostoru između dvije jezgre, dok razvezujuća orbitala pokazuje povećanu vjerojatnost nalaženja elektrona iza jezgara. Ovi efekti su posljedica pojačavanja ili poništavanja valnih funkcija  $\phi_A$  i  $\phi_B$ , što je regulirano predznakom (fazom) koeficijenata u LCAO.

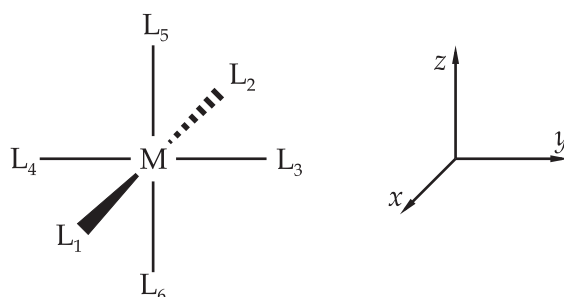


**Slika 2.5:** *Vežanje dva atoma vodika u molekulu: prekrivanje atomskih 1s orbitala (a), formiranje vezujuće (b) i razvezujuće (c) molekulske orbitale.*

U slučaju kada se  $\phi_A$  i  $\phi_B$  ne prekrivaju ( $S = 0$ ), one svaka za sebe formiraju neutralnu nevezujuću "molekulsku" orbitalu koja je locirana na matičnom atomu.

### 2.1.2 Molekulske orbitale kompleksa 3d metala

Ovdje će se, u okviru MO metode, za primjer izložiti formiranje molekularnih orbitala u oktahedralnom tipu kompleksa jednog atoma metala (M) i 6 istovrsnih atoma liganda (L), ili simbolično -  $ML_6$  kompleksa [32]. Prikaz oktahedralne strukture  $ML_6$  kompleksa dan je na slici 2.6. Nad skupom atomskih centara u oktahedralnoj strukturi moguće je uspostaviti  $O_h$  grupu operacija simetrija (rotacije oko osi, zrcalna preslikavanja, inverzija, ...)[35].



**Slika 2.6:** *Oktahedralni  $ML_6$  kompleks i pridruženi mu koordinatni sustav.*

### Tabela karaktera $O_h$ grupe simetrija

Iz *tabele karaktera*  $O_h$  grupe (tab. 2.1) mogu se iščitavati korisne informacije o simetriji  $ML_6$  kompleksa. U gornjem lijevom kutu stoji oznaka grupe. U prvom redu navedeni su elementi odgovarajućih operacije simetrije (rotacijske osi, zrcalne ravnine,...), a u prvom stupcu, označene Mullikenovim kristalografskim simbolima, navedene su ireducibilne reprezentacije grupe koje definiraju različite vrste simetrija unutar promatrane grupe. Glavna oznaka A ili B stoji uz nedegenerirane simetrijske vrste (analogno nedegeneriranoj orbitali), E stoji kao oznaka za dvostruko, a T za trostruko degenerirane simetrije. Stupanj degeneracije simetrije poklapa se kvantnomehaničkim značenjem degeneracije, u kojem različita kvantna stanja imaju istu energiju. Indeksi  $g$  i  $u$  ističu parnost, odnosno neparnost stanja u odnosu na centar inverzije, a indeksi 1 i 2 ističu simetričnost, odnosno antisimetričnost, obzirom na rotaciju oko  $C_2$  osi paralelne na glavnu  $C_4$  os u slučaju  $O_h$  grupe. Središnji dio tabele čine karakteri grupe ( $\chi$ ), čije značenje ovdje nije važno. Posljednja dva stupca tabele sadrže funkcije  $x$ ,  $y$  i  $z$  koordinata koje u logički pridruženom koordinatnom sustavu pripadaju vrsti simetrije odgovarajućeg retka tabele karaktera. Te su funkcije ključni sastavni dijelovi opisa  $p$  i  $d$  atomskih valnih funkcija s centrom u ishodištu, pa je time odmah naznačena vrsta simetrije tih orbitala centralnog atoma M u okviru pravilne oktaedralne strukture.

**Tab. 2.1:** Tabela karaktera  $O_h$  grupe operacija simetrije.

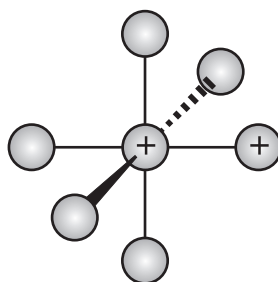
$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3\sigma_h$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0	2	$(z^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	1	0	0	-2	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	

### $\sigma$ interakcije u $ML_6$ kompleksu

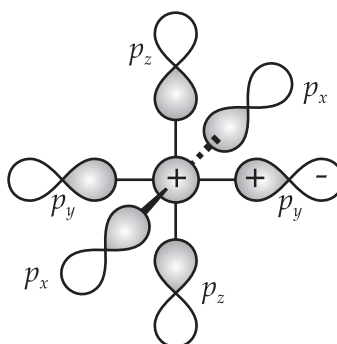
Na slici 2.7 shematski je prikazan prostorni odnos  $4s$  orbitale na metalu M i podsustava od šest ligand  $2s$  orbitala. Predznaci ili faze amplituda (prikazano istovrsnom ispunom)

$s$  orbitala liganda izabrani su tako da njihov podsustav ima sličnu simetriju kao i orbitala metala. Pritom nije izgubljeno na općenitosti, jer se podsustav od 6 ligand orbitala promatra kao LCAO, pa se potrebna simetrija može uvijek postići regulacijom predznaka koeficijenata u razvoju. Oba podsustava, i  $M$  i  $L_6$ , dijele potpunu simetriju  $O_h$  grupe, ekvivalentnu simetriji koju posjeduje funkcija  $x^2 + y^2 + z^2$  u pridruženom koordinatnom sustavu. Ta se potpuna simetrija označava Mullikenovim simbolom  $A_{1g}$ . Integral prekrivanja je prema tome različit od nule i postoji interakcija  $\sigma$  tipa, koja se najintenzivnije pruža po internuklearnim, odnosno koordinatnim osima.

Kao rezultat interakcije formiraju se dvije molekulske orbitale, jedna vezujuća, jedna razvezujuća, koje nose redom oznake  $1a_{1g}$  i  $2a_{1g}$ , sukladno simetriji koju posjeduju, dok predmetna znamenka 1 ili 2 daje redosljed po vrijednostima energija u konačnom energijskom dijagramu.

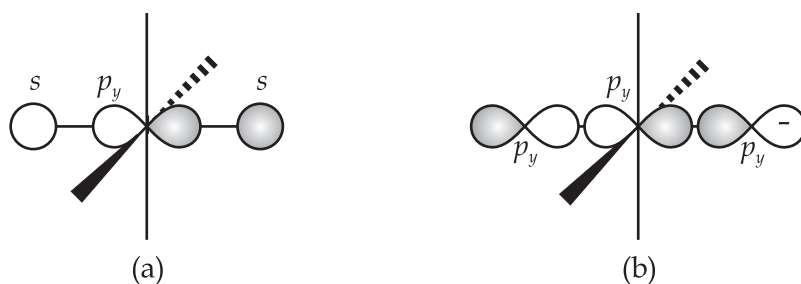


**Slika 2.7:** Simetrija fazno usklađenih  $s$  orbitala centralnog atoma metala i atoma liganda u  $ML_6$  kompleksu.

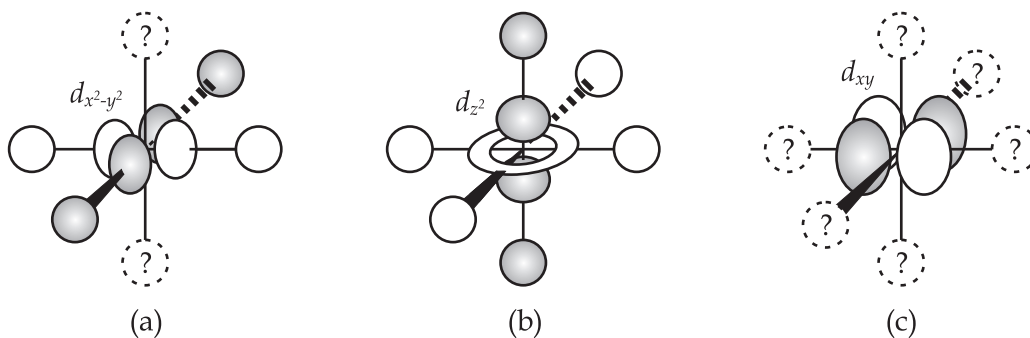


**Slika 2.8:** Simetrija fazno usklađenih  $s$  orbitala centralnog atoma metala i odabranih  $p$  orbitala atoma liganda u  $ML_6$  kompleksu.

U interakciji  $4s$  orbitala metala i  $2p$  orbitala liganda doći će do neiščezavajućeg prekrivanja samo u slučajevima prikazanim na slici 2.8, to jest kada su  $p$  orbitale položene po internuklearnim osima, uz odabranu orijentaciju predznaka. Nisu prikazane one  $p$  orbitale čiji integral prekrivanja sa  $s(M)$  iščezava u skladu sa zaključcima iz §2.1.1. Ovaj podsustav odabranih  $p$  orbitala sa  $s$  orbitalom metala također dijeli oblik simetrije  $A_{1g}$ , pa će



**Slika 2.9:** Simetrija  $4p$  orbitale metala i  $s$  (a), odnosno  $p$  (b) orbitala atoma liganda u  $ML_6$  kompleksu položenih na istoj osi ( $y$ ).



**Slika 2.10:** Simetrija  $3d$  orbitala metala i  $s$  orbitala atoma liganda u  $ML_6$  kompleksu.

linearne kombinacije ovih atomskih orbitala dati svoj određeni doprinos već definiranim  $1a_{1g}$  i  $2a_{1g}$  molekulskim orbitalama.

U  $\sigma$  interakciji gdje su umiješane  $p$  orbitale metala i  $2s$  orbitale liganda, ograničit će se razmatranje na slučaj  $4p_y$  orbitale metala i  $2s$  orbitala liganda položenih na osi  $y$  (slika 2.9a). Predznaci ligandovih orbitala izabrani su tako da, promatrani kao podsustav, vidljivo dijele istu simetriju kao  $p_y$  metala i koordinata  $y$  (ima različite predznake na različitim stranama  $y$  osi, a rotacijom oko  $y$  osi ne nastaju razlike). Prema tablici karaktera to je simetrija vrste  $T_{1u}$ . Analogno će i ostale kombinacije, formirane odvojeno po  $x$  i  $z$  osi imati istu vrstu simetrije. Ipak, neće sve tri komponente zajedno formirati jednu molekulsku orbitalu, jer  $T_{1u}$  simetriju posjeduju samo kada se promatraju odvojeno. To se vidi po tome da niti jedna orbitala sa slike 2.9-a nema simetriju kao veličine  $x$  i  $z$  (nema promjene predznaka na suprotnim stranama ovih osi). Uslijed ovakvih simetrija formirati će se tri nezavisna para vezujućih  $1t_{1u}$  i razvezujućih  $2t_{1u}$  molekulskih orbitala. Ta će stanja zbog svojih ekvivalentnih oblika biti trostruko degenerirana. Jednako zaključivanje može se primijeniti i kod  $p-p$   $\sigma$  interakcije, koja je prikazana na slici 2.9-b, pa će i te atomske orbitale doprinjeti formiranju  $t_{1u}$  orbitala.

U posljednjem stupcu tablice karaktera mogu se naći izrazi od  $x$ ,  $y$  i  $z$  koji se kao takvi pojavljuju u valnim funkcijama  $3d$  orbitala. Zbog toga  $3d$  orbitale dijele istu simetriju

kao i ti izrazi. Radi uvida u mogućnost interakcije, na slici 2.10 su shematski prikazana sva tri oblika  $3d$  orbitala, zajedno sa  $s$  orbitalama liganda. Za  $s$  orbitale je izabrana shema predznaka kojima se postiže ista simetrija podsustava liganda. Orbitale koje ne mogu zadovoljiti tu simetriju prikazane su iscrtkanom linijom i upitnikom umjesto ispune. Također je za te orbitale vidljivo da bez obzira koji bi predznak imale, svakoj od njih bi prekrivanje sa danim  $3d$  orbitalama egzaktno iščezavalo. Iako nije toliko očito, prema tabeli karaktera  $O_h$  grupe simetrije  $x^2 - y^2$  i  $z^2$  pripadaju istoj vrsti  $E_g$ . Pripadne  $3d$  orbitale metala će u interakciji sa, na slici istaknutim,  $s$  orbitalama liganda formirati dvostruko degenerirane vezujuće i razvezujuće molekulske orbitale  $1e_g$  i  $2e_g$ . Orbitala  $d_{xy}$  na slici 2.10-c ne može ostvariti interakciju s niti jednom  $s$  orbitalom liganda, a isto vrijedi analogno i za  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$  orbitale. One imaju  $T_{2g}$  simetriju i u molekulskom sustavu će u okviru  $\sigma$  interakcije predstavljati trostruko degenerirani nivo  $t_{2g}$  nevezujućeg (neutralnog) karaktera.

Na slici 2.11 prikazan je orbitalni dijagram temeljen na  $\sigma$  interakciji. Na lijevoj strani prikazane su valentne orbitale  $3d$  metala, na desnoj strani valentne orbitale ligandnog sustava, a u sredini molekulske orbitale kompleksa. U teoriji ligandnog polja, valentne orbitale liganda koje ulaze u isti tip interakcije ( $\sigma$ ) s metalom tretiraju se kao jedinstvene hibridne orbitale (slika 2.12). Ligandni podsustav se nadalje promatra kao cjelina, pa se hibridne orbitale ligandnih centara linearno kombiniraju, i to na način kojim dijele istu vrstu simetrije s orbitalama metala ( $E_g$ ,  $T_{1u}$  i  $A_{1g}$ ) kako bi bilo moguće uspostavljanje veze. Tako u dijagramu postoji 6 simetrijski adaptiranih orbitala ligandnog podsustava: nedegenerirana  $a_{1g}$ , trostruko degenerirana  $t_{1u}$ , i dvostruko degenerirana  $e_g$  orbitala. Među njima postoje male energijske razlike, s poretkom:

$$E(a_{1g}) < E(t_{1u}) < E(e_g), \quad (2.3)$$

koje se mogu objasniti međusobnom interakcijom liganda. Kvalitativno objašnjenje najniže energije u slučaju  $1a_{1g}$  može se zaključiti na temelju slike 2.7, gdje se vidi prekrivanje  $s$  orbitala s istim predznacima u prostoru između ligand centara što stvara dodatno vezujući doprinos, odnosno, stabilizira sustav ili drugim riječima, smanjuje mu energiju. U slučaju  $t_{1u}$  (slika 2.9) dva međudjelujuća liganda su na suprotnim stranama M centra te imaju suprotne predznake u njihovom međuprostoru, što znači da djeluju razvezujuće, no zbog povećane udaljenost je to djelovanje slabo. Kod  $E_g$  ligand simetrije (slika 2.10-a) gdje je istaknuta  $x^2 - y^2$  simetrija, četiri liganda leže u kvadratnoj postavi u XY ravnini, pri čemu su četiri superpozicije po stranicama kvadrata razvezujuće, a dvije dijagonalne vezujuće. No, dijagonalni centri su na većim udaljenostima, tako da je sveukupno ova simetrija za podsustav liganda razvezujuća, što blago podiže energiju ovog stanja.



Tri nevezujuće čiste  $3d$  orbitale metala  $t_{2g}$  simetrije se u konačnici nalaze u srednjem energijskom prostoru, između vezujućih i razvezujućih orbitala.

Jednoatomni ligandi tipa O, F, Cl i slično, su elektronegativniji, pa su njihove valentne orbitale na nižoj energiji u odnosu na  $3d$  metal, i u najvećoj mjeri će upravo one opisivati vezujuće molekulske orbitale. Ligandi će u stvaranju tih veza prisvojiti određen broj metalovih valentnih elektrona (oksidacijski broj  $3d$  metala u spoju). Preostali  $3d$  elektroni metala će u molekulskom sustavu popunjavati nevezujući  $t_{2g}$  nivo i razvezujući  $2e_g$ . Ta dva nivoa, te njihova energijska razlika  $\Delta_o$ , su od velike važnosti glede uspostavljanja stanja visokog ili niskog spina.

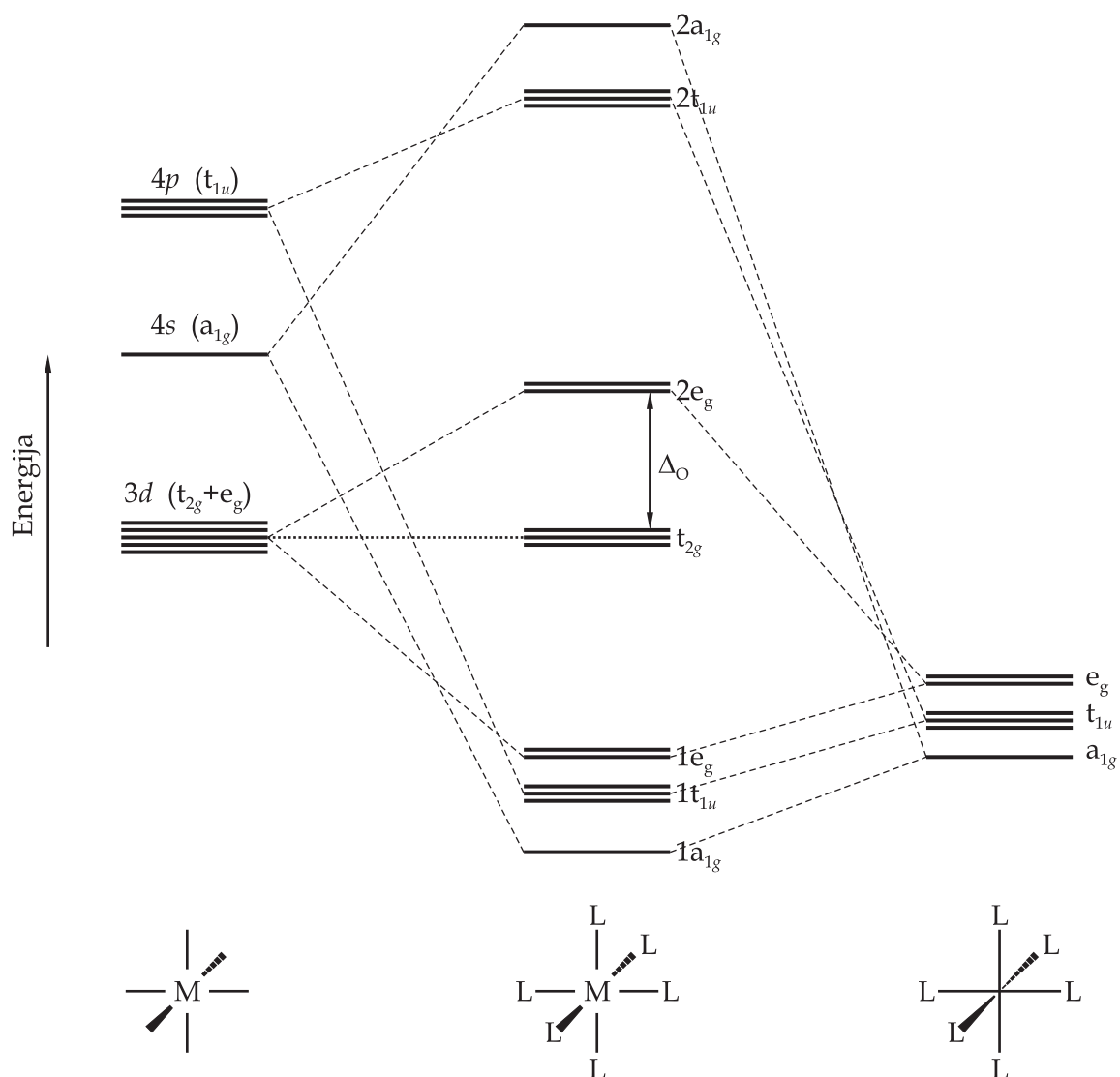
### Visoko-spinski i nisko-spinski kompleksi

Ligandno polje na temelju  $\sigma$  interakcije djelomično uklanja peterostruku degeneraciju  $3d$  orbitala atoma metala. Energijska razlika  $\Delta_o$  ovisiti će o jačini  $\sigma$  interakcije između metala i liganda. Ova veličina omogućuje razlikovanje dvije skupine oktahedralnih kompleksa, one s jakim ligandnim poljem (veliki  $\Delta_o$ ), i one s slabim poljem (mali  $\Delta_o$ ). To svojstvo, zajedno s brojem dostupnih  $3d$  elektrona iz metala diktira način popunjavanja tih orbitala i time direktno utječe na ukupni elektronski spin kompleksa.

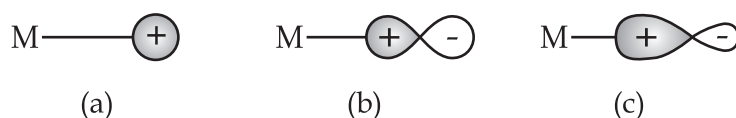
Za razliku od izoliranih atoma, u kristalnim rešetkama  $3d$  metala, najmanju energiju među valentnim orbitalama ima  $3d$  orbitala,  $4s$  ima nešto veću. Pri otpuštanju elektrona u vezivanju,  $3d$  metali najprije otpuštaju  $4s$  elektrone, a tek nakon toga  $3d$  elektrone.  $3d$  metal, s konfiguracijom  $[\text{Ar}]3d^a4s^b$  i oksidacijskim brojem  $c$ , će u  $t_{2g}$  i  $2e_g$  dati  $a + b - c$  elektrona, odnosno ući će u vezu kao ion konfiguracije  $[\text{Ar}]3d^{a+b-c}$ . Ti će elektroni započeti s popunjavanjem trostruko degenerirane  $t_{2g}$  orbitale. Prema Hundovom se pravilu, prije početka sparivanja elektrona, sve tri orbitale tog energijskog nivoa popunjavaju sa po jednim elektronom. Slijedeći elektroni, ako ih ima, ići će u sparivanje samo ako je energija sparivanja  $P$  manja od energijske razlike  $\Delta_o$  do nivoa  $2e_g$ . Slika 2.13 prikazuje primjer visokospinskih i niskospinskih kompleksa kada metalni ion ima konfiguraciju  $3d^5$ .

### $\pi$ interakcije u $\text{ML}_6$ kompleksu

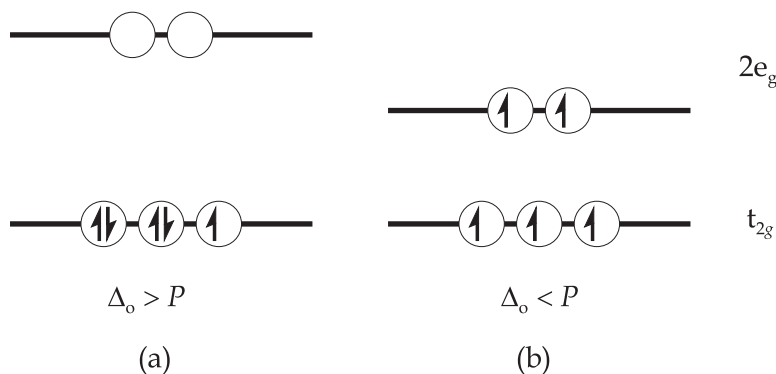
Interakcije  $\pi$  tipa zastupljene su u odnosu  $d_{xy}$  orbitale metala i odabranih  $p$  orbitala liganda kako je to pokazano na slici 2.14. Prikazane su one  $p$  orbitale liganda čiji integral prekrivanja s metalovom orbitalom ne iščezava. Predznaci su izabrani tako da je očita simetrijska podudarnost dva podsustava ( $T_{2g}$ ). Stvaranje veze i povećanje gustoće elektrona uslijed konstruktivnog prekrivanja orbitala "sa strane" internuklearne osi djelomično je istaknuto strelicama. Tako se ipak zahvaljujući  $\pi$  interakciji otklanja atomski karakter  $t_{2g}$



**Slika 2.11:**  $\sigma$  interakcijski dijagram oktahedralnog kompleksa. Orbitale metala su na lijevoj strani, simetrijski adaptirane orbitale liganda na desnoj strani, a molekulske orbitale kompleksa u sredini.



**Slika 2.12:** U teoriji ligandnog polja,  $s$  (a) i  $p$  orbitale liganda (b) koje ulaze u  $\sigma$  interakciju s atomom metala na temelju iste vrste simetrije unutar kompleksa, tretiraju se kao jedinstvena hibridna  $s - p$  orbitala (c).



**Slika 2.13:** Uspostavljanje niskog (a) i visokog spina (b) u ovisnosti o jakosti ligandnog polja na primjeru  $3d^5$  konfiguracije iona metala.

orbitala. Analogni zaključci vrijede i za kombiniranje  $d_{yz}$  i  $d_{xz}$  orbitala sa  $p$  orbitalama liganda.

Na slici 2.15 prikazana je  $\pi$  interakcija  $p_z$  orbitala metala i odabranih  $p_z$  orbitala atoma liganda. Cijeli podsustav prikazanih ligandovih orbitala dijeli istu  $T_{1u}$  simetriju koju posjeduje i centralno postavljena  $p_z$  orbitala metala. Prikazana interakcija, i analogne veze po  $x$  i  $y$  simetriji dati će " $\pi$  doprinos"  $t_{1u}$  molekulskim orbitalama.

Ligandove  $p$  orbitale mogu biti posložene i na način da se kao podsustav ne preklapaju s niti jednom orbitalom metala. Tako je na slici 2.16 pokazan primjer  $T_{2u}$  simetrije. Pridružena molekulska orbitala  $t_{2u}$  će biti nevezujuća. Ista stvar vrijedi i za odabrane  $p$  orbitale posložene u  $t_{1g}$  simetriji.

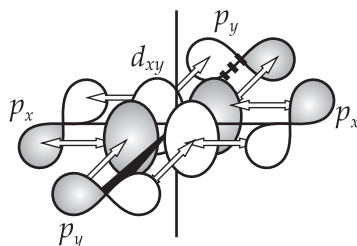
### Potpuni interakcijski MO dijagram $ML_6$ kompleksa

Kada se uzmu u obzir i  $\pi$  interakcije, struktura interakcijskog dijagrama postaje složenija jer sadrži dodatna cijepanja orbitala. Na slici 2.17 prikazan je energijski dijagram molekulskih orbitala  $[TiO_6]^{8-}$  kompleksa [36, 37]. Skala nije proporcionalna jer se inače neki različiti energijski nivoi ne bi mogli razlučiti. Slika uspostave visokih i niskih spinskih stanja nije ugrožena ovim detaljnijim MO pristupom. Razlog su nešto ipak slabije izražene

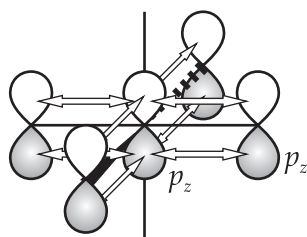
$\pi$  interakcije u usporedbi sa  $\sigma$  interakcijama, tako da se ova dodatna energijska cijepanja promatraju na razini perturbacija.

Kompleks  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  dio je kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$ , u kojem titan ima oksidacijsko stanje +4, a na šest atoma kisika dolaze tri atoma titana. Stoga u  $[\text{TiO}_6]^{8-}$  postoji "višak" od osam elektrona koji ligandi imaju uglavnom u svom posjedu, a potječu od dva titanova atoma (iona) koja nisu dio izabranog oktahedra. Sveukupno je na dijagramu prikazano 48 elektrona, kao rezultat  $6 \times (2s^2 2p^6)$  konfiguracija iona kisika (oksidacijsko stanje -2), dok ion  $\text{Ti}^{4+}$  više uopće nema elektrona u valentnoj ljusci.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  će zbog Ti(III) imati oktahedralni kompleks  $[\text{TiO}_6]^{9-}$  sa sveukupno 49 elektrona, a  $\text{TiO}$  zbog Ti(II) još jedan elektron više u  $[\text{TiO}_6]^{10-}$  kompleksu.

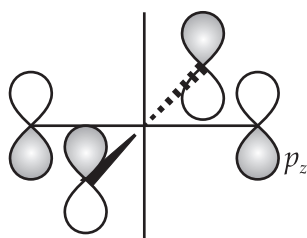
Na dijagramu je istaknut  $K\beta''$  kao prijelaz sa  $1t_{1u}$  na  $1s$  metala. Obzirom da je  $t_{1u}$  najvećim dijelom karaktera  $2s$  atomska orbitala kisika, ovaj elektronski prijelaz se u



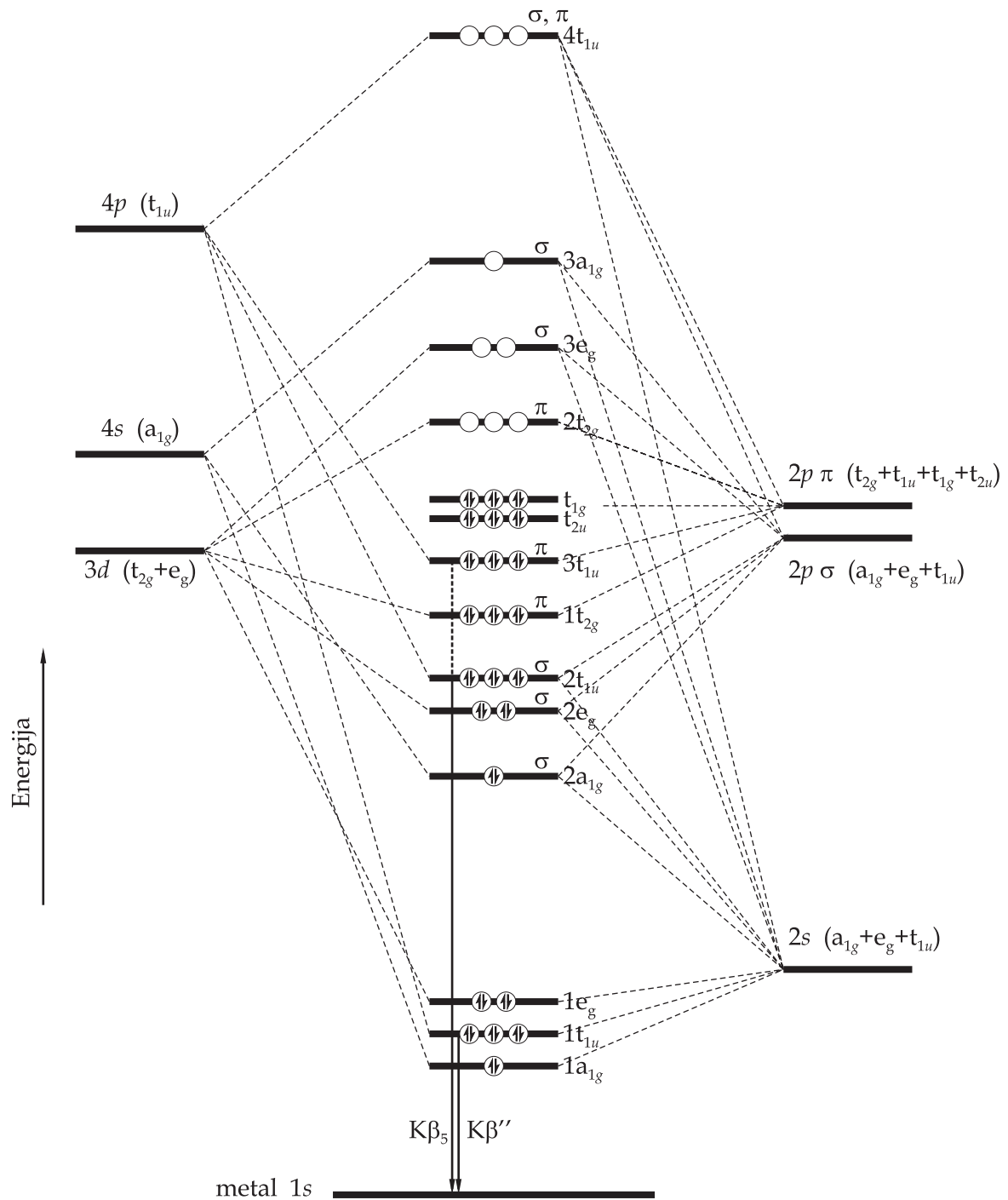
**Slika 2.14:** Simetrija  $d_{xy}$  orbitala metala i odabranih  $p$  orbitala atoma liganda u  $ML_6$  kompleksu.



**Slika 2.15:**  $\pi$  interakcija  $p_z$  orbitala metala i odabranih  $p_z$  orbitala atoma liganda u  $ML_6$  kompleksu.



**Slika 2.16:** Podsustav odabranih  $p_z$  orbitala atoma liganda  $T_{2u}$  simetrije u  $ML_6$  kompleksu.



**Slika 2.17:** Dijagram molekularnih orbitala  $[TiO_6]^{8-}$  kompleksa (energijska skala nije proporcionalna).

literaturi opisuje kao "međuatomski". No, pritom ne treba zaboraviti da ova MO ima malu primjesu metalnog  $4p$  karaktera zbog čega bi ovaj prijelaz bio dozvoljen izbornim pravilima.

### ML<sub>4</sub> kompleksi

Dvije najznačajnije pravilne forme ML<sub>4</sub> kompleksa su tetrahedralni kompleks i plošno-kvadratni kompleks. Oni se mogu opisati pomoću  $T_d$ , odnosno  $D_{4h}$  grupe simetrija, na sličan način kao što je prikazano u primjeru oktahedralnih kompleksa, a detalji se mogu pronaći u [32].

Mnogi spojevi  $3d$  elemenata nemaju strogu pravilnu strukturu navedenih kompleksa, pa su ili neke veze izdužene, ili postoji određena distorzija. Takve promjene ipak ne utječu značajno na opći izgled interakcijskih dijagrama pravilnih struktura, pa se oni prihvaćaju kao temeljni.

### 2.1.3 Vjerojatnosti elektronskih prijelaza

Vjerojatnost emisije fotona rentgenskog zračenja pri prijelazu iz elektronskog stanja  $i$  u elektronsko stanje  $f$  dana je prema [38] u nerelativističkoj dipolnoj aproksimaciji sa

$$P_{fi} = \frac{4}{3} \frac{e^2 \omega^3}{\hbar c^3} |\vec{r}_{fi}|^2 \quad (2.4)$$

gdje je  $e$  naboj elektrona,  $\hbar$  reducirana Planckova konstanta,  $c$  brzina svjetlosti,  $\omega = |E_i - E_f|/\hbar$  frekvencija emitiranog fotona, a  $\vec{r}_{fi}$  matrični element vektora položaja  $\vec{r}$  za prijelaz elektrona iz stanja opisanog valnom funkcijom  $\psi_f$  u stanje  $\psi_i$ :

$$\vec{r}_{fi} = \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i d\tau. \quad (2.5)$$

Dipolna aproksimacija očituje se u 2.4 formom  $e|\vec{r}_{fi}|$ . U kvantnoj mehanici operator  $e\vec{r}$  je ekvivalent klasičnom električnom dipolu, pa se sa  $\vec{d}_{fi} = e\vec{r}_{fi}$  definira dipolni matrični element.

Uobičajeno je da se za potrebe teorijskih proračuna emisije rentgenskog zračenja elementi ili spojevi u čvrstom stanju aproksimiraju molekulskim grozdovima (klasterima) s određenom simetrijom. Iako je formula 2.4 prvenstveno izvedena za elektronske prijelaze unutar atoma, ona je primjenljiva i za prijelaze u molekulama. Kako se u ovom radu eksperimentalno mjere isključivo relativni iznosi intenziteta spektralnih linija prema nekoj osnovnoj u spektru, tada se na temelju prethodnih zaključaka može za intenzitet prijelaza

$i \rightarrow f$  pisati

$$I_{fi} \propto (E_f - E_i)^3 |\vec{D}_{fi}|^2, \quad (2.6)$$

gdje je sa  $\vec{D}_{fi}$  označen dipolni matrični element pridružen elektronskom prijelazu u molekuli:

$$D_{fi} = e \int \psi_f^* \vec{r} \psi_i d\tau = e \langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle. \quad (2.7)$$

U teoriji molekulskih orbitala (MO teorija), molekulske valne funkcije  $\psi_i$  i  $\psi_f$  prikazuju se linearnom kombinacijom atomskih orbitala (LCAO). U matematičkom smislu, atomske valne funkcije čine bazu za prikaz molekulskih orbitala. U slučaju emisije rentgenskog zračenja, šupljina koja se popunjava nalazi se u unutrašnjoj ljusci atoma. Tada će konačno stanje  $\psi_f$  biti dovoljno dobro opisano i baznom atomskom funkcijom  $\phi_f$ , na koju susjedni atomi u spoju zanemarivo utječu. No, početno elektronsko stanje biti će dano sa:

$$\psi_i = \sum_k c_{ik} \phi_k, \quad (2.8)$$

gdje su  $c_{ik}$  koeficijenti u razvoju, a  $\phi_k$  orbitalne valne funkcije iz svih atoma u spoju, što podrazumijeva njihovu dislociranost u prostoru, odnosno vezanost ishodišta za pojedine atome. Sada za intenzitet rentgenskog zračenja vrijedi:

$$I_{fi} \propto (E_f - E_i)^3 \left| \sum_k c_{ik} \langle \phi_f | \vec{r} | \phi_k \rangle \right|^2. \quad (2.9)$$

Kada su  $\phi_f$  i  $\phi_k$  smještene na različitim centrima (jezgrama), integrale oblika  $\langle \phi_f | \vec{r} | \phi_k \rangle$  nije moguće analitički izračunati, a u numeričkom računu su vremenski vrlo zahtjevni, čak i za suvremena računala. Da bi se prevladala ova poteškoća, isprobavane su i aproksimacije jednostrukog centra za izračun intenziteta rentgenskih zraka iz  $K$  serije, prema kojoj se u izrazu 2.9 sumiralo samo preko onih indeksa  $k$  za koje su  $\phi_k$  pripadale istom centru kao i  $\phi_f$ . Time su izbačeni iz razmatranja doprinosi iz međuatomskih prijelaza. Rezultati aproksimacije su upućivali na opće trendove uočene u eksperimentalnim rentgenskim spektrima, ali nisu bili dovoljno precizni za detaljniju usporedbu teorije i eksperimenta. Prave multicentrične integracije učinjene su samo za jednostavne molekule od lakih elemenata.

U nastojanju da se primijeni uspješnija aproksimacija nastala je takozvana DV- $X\alpha$  metoda [38], gdje oznaka DV označava direktni varijacijski pristup integraciji [39], a  $X\alpha$  je oznaka za modifikaciju u kojoj se elektronski prijelaz ostvaruje u Slaterovom konceptu *prijelaznog stanja* [40]. Prema ovoj metodi, integral iz dipolnog matričnog elementa može

se prikazati kao

$$\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle \simeq \sum_{k=1}^N w(\vec{r}_k) \psi_f(\vec{r}_k) \vec{r}_k \psi_i(\vec{r}_k), \quad (2.10)$$

gdje je  $N$  broj slučajno odabranih točaka  $\vec{r}_k$  ( $k = 1 \dots N$ ) iz integracijskog volumena, a  $w(\vec{r}_k)$  su težinski koeficijenti. To znači da je trodimenzionalni policentrični integral zamjenjen sa težinskim koeficijentima korigiranom sumom podintegralne funkcije izračunatih u  $N$  slučajno odabranih točaka. Težinska funkcija  $w(\vec{r}_k)$  može se interpretirati kao lokalni volumen po slučajno odabranoj točki prostora, čime "zamjenjuje" diferencijal volumena iz integrala. Tada bi logičan izbor težinskih vrijednosti morao biti recipročan gustoći skupu odabranih točaka. Prema Ellisu i Painteru [39], gustoća vjerojatnosti  $\rho(\vec{r}_k)$  po kojoj se izabiru slučajne točke trebao bi se temeljiti na jednostavnoj superpoziciji gustoća atomskih centara:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_a \rho_a(\vec{r}) = w^{-1}(\vec{r}), \quad (2.11)$$

sa svojstvom

$$\rho_a(\vec{r}) \sim \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_a|^2}. \quad (2.12)$$

Iterativnim povećavanjem broja točaka  $N$  dobiva se konvergirajući niz čija je granična vrijednost približno jednaka željenom integralu.

Primjenom DV- $X\alpha$  metode može se izračunati relativni intenzitet rentgenskog zračenja po formuli 2.9, kako za teže elemente, tako i za složenije geometrije. Metoda je testirana na svojstvima ortogonalnosti i normiranosti elektronskih valnih funkcija atoma klora i pokazala je zadovoljavajuće rezultate. Odstupanje od normiranosti na jedinicu bilo je manje od  $10^{-3}$ , a od ortogonalnosti manje od  $10^{-5}$ . U izračunu dipolnih matričnih elemenata, teorija je s pozitivnim ishodom testirana na atomskim prijelazima u atomu klora i mangana, gdje je uspoređena s rezultatima standardnih računima baziranim na jednostrukom centru.

## 2.2 Fizikalne osnove pobude rentgenskog zračenja pomoću ionskih snopova

U ovom dijelu opisati će se efikasnost pobude rentgenskog zračenja protonskim snopom i razni doprinosi rentgenskom zračenju iz  $K\beta$  spektralnog područja. Posebno važni elementi u ovom razmatranju su:

- zaustavljanje ionskih projektila u materiji,
- ionizacija unutrašnjih ljusaka,



- emisija rentgenskog zračenja (dijagramske linije, satelitske linije, pozadinsko zračenje),  
i
- interakcija rentgenskog zračenja i materije.

### 2.2.1 Zaustavljanje ionskih projektila u materiji

Naletom iona energije nekoliko MeV-a na atome mete dolazi do snažnog međudjelovanja sa elektronima i jezgrom tih atoma. Moguće posljedice te interakcije su ionizacija atoma mete, emisija elektromagnetnog zračenja iz vrlo širokog spektralnog pojasa, nuklearne reakcije, izbacivanje lakših jezgara iz mete, te raspršenje iona projektila. Zbog ovih interakcija projektili postepeno gube energiju ulazeći sve više u dubinu mete, sve dok se konačno ne zaustave. Najveći dio energije u pojedinačnoj interakciji ion projektil gubi u eventualnim nuklearnim reakcijama. Zbog odnosa veličina jezgre i elektronskog oblaka te reakcije ipak imaju znatno manji udarni presjek od ionizacijskog udarnog presjeka i to u takvoj mjeri, da gledano u prosjeku na velikom broju projektila, glavni gubici energije nastaju u neelastičnim kulonskim sudarima s vezanim elektronima.

Fizikalna veličina koja se koristi u modeliranju penetracije iona u materiju naziva se *zaustavna moć* i definira se kao prosječna energija koja se izgubi po jedinici puta:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx}. \quad (2.13)$$

Bohr je klasičnim pristupom izradio prve teorijske proračune za gubitke energije ostvarene u sudaru s elektronima. U opisu pojedinačne interakcije uzeo je u obzir tešku česticu, naboja  $Ze$ , mase  $M$  i brzine  $v$  koja prolazi kroz neki medij i nailazi na atomski elektron koji se nalazi na udaljenosti  $b$  od početne putanje projektila. Brzina  $v$  projektila je u polaznoj aproksimaciji tretirana bitno većom od brzine elektrona tako da se može zanemariti orbitalno gibanje elektrona. Udarni parametar  $b$  tipičan je za klasični pristup, ali predstavlja prepreku u kvantno mehaničkom pristupu jer on nije mjerljiva veličina na tako maloj skali sudarnih procesa. Bohrova formula daje prihvatljiv opis za teže projekte, uključujući i  $\alpha$  čestice, ali zbog kvantnih efekata postaje nevažeća za lakše projekte, kao što su protoni. Ispravniji kvantno-mehanički račun među prvima su izveli Bethe i Bloch. Oni su prijenos energije u interakciji parametrizirali pomoću količine gibanja, što jest mjerljivo, a time i više realistično. Nakon objave prve inačice formule, uslijedilo je i dodavanje određenih korekcija pa se u praksi primjenjuje ovaj oblik Bethe-Bloch formule:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi r_e^2 m_e c^2 \frac{nz^2}{\beta^2} \left[ \ln\left(\frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2 W_{max}}{I^2}\right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right], \quad (2.14)$$

gdje je  $r_e$  klasični polumjer elektrona,  $m_e$  masa elektrona,  $n$  volumna koncentracija elektrona,  $Z$  atomski broj apsorbirajućeg medija,  $z$  naboj projektila (u jedinicama  $e$ ),  $\beta = v/c$  relativna brzina projektila,  $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ ,  $I$  usrednjena energija ionizacije,  $\delta$  popravka za učinak gustoće,  $C$  popravka za orbitalne elektrone,  $W_{max}$  maksimalna prenesena energija u pojedinom sudaru. Volumna koncentracija elektrona u apsorbirajućem mediju dana je sa

$$n = \frac{Z\rho}{A_r u}. \quad (2.15)$$

gdje je  $\rho$  gustoća medija,  $A_r$  relativna atomska masa, a  $u$  unificirana atomska jedinica mase.

Maksimalni prijenos energije ostvaruje se u direktnom sudaru, kada se projektil giba točno po pravcu spojnici dviju čestica. Za projektil mase  $M$  kinematika daje izraz

$$W_{max} = \frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2}{1 + 2\gamma(m_e/M) + (m_e/M)^2}. \quad (2.16)$$

Posebno za  $M \gg 2\gamma m_e$  vrijedi

$$W_{max} = 2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2, \quad (2.17)$$

a za nerelativističke brzine projektila ( $\gamma \approx 1$ ):

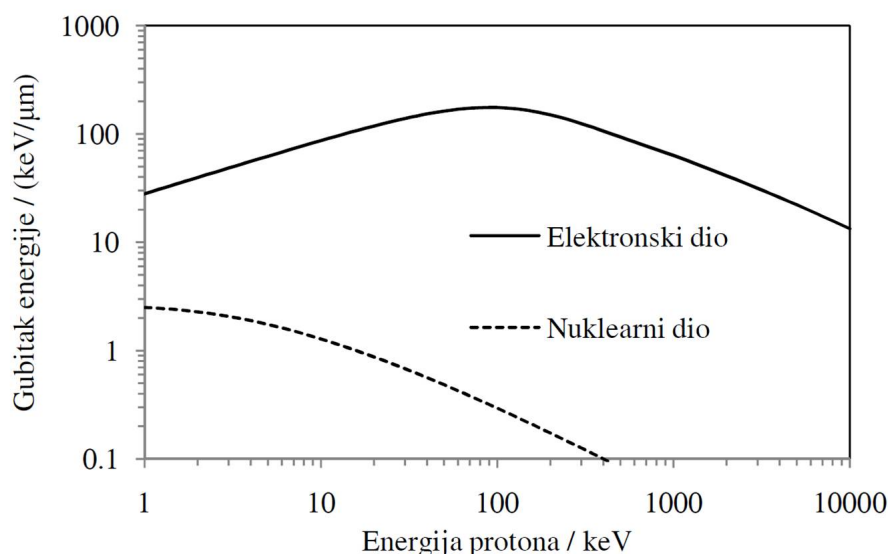
$$W_{max} = 2m_e v^2, \quad (2.18)$$

ili izraženo preko energije projektila  $E_p$ :

$$W_{max} = 4 \frac{m_e}{M} E_p. \quad (2.19)$$

Energija ionizacije  $I$ , usrednjena po svim elektronima promatranog atoma, glavni je parametar Bethe-Bloch formule. Njena vrijednost u ovisnosti o  $Z$  dana je poluempirijskim formulama koje su se mijenjale kroz povijest, kao uostalom i druge poluempirijske korekcije Bethe-Bloch formule. Detaljniji opis ovih formula, zajedno s Bohrovom teorijom mogu se naći u [41–43]. Popravka za orbitalne elektrone potrebna je kada se više ne može zanemariti njihovo gibanje, a to je u slučaju kada je brzina projektila reda veličine brzine orbitalnih elektrona ili manja. Potreba za popravkom zbog gustoće javlja se pri velikim energijama nabijenih projektila, kada dolazi do polarizacije atoma mete. Ovaj efekt je izraženiji u materijalima veće gustoće pa je prema tome popravka i dobila naziv. Riječ je o području energija i brzina koje nisu bitne za temu ovog rada.

Na nižim energijama projektila, kao što je keV-sko područje energija za protone, Bethe-



**Slika 2.18:** Elektronski i nuklearni doprinosi gubitku energije protona u titanu. Podaci su preuzeti iz SRIM baze.

Bloch formula postaje neupotrebljiva zbog toga što je u njoj projektil stalno opisan kao nabijena čestica, a pri takvim brzinama raste vjerojatnost uhvata elektrona iz mete. U ovom području se gubitak energije može dobro opisati pomoću Lindhard-Scharfovog modela [44] utemeljenog na Thomas-Fermievom modelu atoma u kojem je  $-dE/dx \propto v$ . Na još manjim brzinama (energije protona od nekoliko stotina eV) počinju dominirati odbojne interakcije s jezgrama mete.

Brojni eksperimentalni rezultati korišteni su u poluempirijskim modelima za formiranje baze podataka o zaustavnoj moći i ionskim dometima [45]. Ta se baza redovito nadopunjava i upotrebljiva je za sve elemente periodnog sustava. Razvijeno je i programsko sučelje SRIM (od engl. *The Stopping and Range of Ions in Matter*) [45]. U pojasu energija od 1–4 MeV-a, koji je najznačajniji za PIXE metodu, pogreške u vrijednostima dobivenim poluempirijskim formulama procjenjene su kao manje od 3%. Na slici 2.18 prikazani su podaci iz SRIM baze za zaustavnu moć protona u titanu.

Zaustavna moć za spojeve ili složenije matrice dobiva se iz zaustavnih moći sastavnih elemenata pomoću Bragg-Kleemann adicijskog pravila:

$$\frac{S(E)}{\rho} = \sum_{i=1}^n w_i \frac{S_i}{\rho_i}. \quad (2.20)$$

gdje je  $w_i$  maseni udio,  $S_i$  zaustavna moć, a  $\rho_i$  gustoća  $i$ -tog sastavnog elementa. Zaustavna moć podijeljena s gustoćom naziva se *masenom zaustavnom moći*.

Uz zaustavnu moć usko vezan pojam jest *doseg* - ukupno prijeđen put u materijalu do točke zaustavljanja. Doseg je slučajna varijabla, jer su za pojedini projektil vrste i količina interakcija s metom također slučajne varijable. *Projekcijski doseg* se definira kao srednja vrijednost dubine penetracije mjerene na smjeru početnog pravca uleta. Za razliku od elektrona u ulozi projektila, protoni i teži ioni u sudarima s vezanim elektronima vrlo malo mijenjaju smjer tijekom usporavanja. O tome najbolje svjedoči podatak da je u slučaju protona energije od nekoliko MeV-a razlika između projekcijskog dosega i punog srednjeg dosega manja od 1% [46].

U modelu kontinuiranog usporavanja moguće je odrediti srednji doseg izvlačenjem diferencijala puta iz 2.13 i integriranjem:

$$R = \int_{E_0}^0 -\frac{dE}{S(E)}, \quad (2.21)$$

pod pretpostavkom da je zaustavna moć poznata za energije koje su manje ili jednake početnoj energiji projektila. Granice integrala upućuju na proces u kojem je početna energija projektila  $E_0$ , a konačna 0. Štoviše, moguće je odrediti i funkciju dubine  $x$  u ovisnosti o trenutnoj energiji  $E$  projektila tijekom penetraciji postavljajući tu varijablu kao gornju granicu prethodnog integrala:

$$x(E) = \int_{E_0}^E -\frac{dE}{S(E)}. \quad (2.22)$$

Kako ionizacija  $K$ -ljuske ovisi o energiji, ova funkcija je od velikog značaja u eksperimentima gdje je važno poznavati dubinski profil generiranih ionizacija.

### 2.2.2 Ionizacija unutrašnjih ljusaka

Kulonska interakcija između iona projektila i atome mete može rezultirati izbacivanjem elektrona iz unutrašnjih ljusaka, odnosno ionizacijom atoma. Postoje tri vrste ionizacijskih mehanizama, pri čemu zastupljenost pojedinog mehanizma najviše ovisi o odnosu atomskog broja jezgre projektila ( $Z_1$ ) i atomskom broju atoma mete ( $Z_2$ ), te brzinama projektila ( $v$ ) u usporedbi s orbitalnom brzinom elektrona ( $v_e$ ):

1. direktna ionizacija ( $Z_1 \ll Z_2, v \gg v_e$ )
2. elektronski uhvat ( $Z_1 = Z_2, v \approx v_e$ )
3. prijelaz elektrona u kvazi molekulske orbitale ( $Z_1 \approx Z_2, v \ll v_e$ )

Kod direktne ionizacije elektron je izbačen iz matičnog elektrona u energijski kontinuum. U slučaju elektronskog uhvata, projektil preuzima elektron atoma mete u vlastito upražnjeno elektronsko stanje. U određenim uvjetima kada je vrijeme prolaza projektila relativno veliko (jer ima malu brzinu), može doći do formiranja kvazi-molekulskih orbitala, koje preuzmu elektron iz unutrašnje ljuske.

U slučaju ionizacije unutrašnjih ljusaka  $3d$  elemenata protonima kao najlakšim ionima ( $Z_1 \ll Z_2$ ), a posebno u energijskom pojasu karakterističnom za PIXE metodu ( $\sim 1$  MeV), direktna ionizacija dati će najveći doprinos. U teorijskom izračunu udarnih presjeka za proizvodnju unutrašnjih šupljina direktnom ionizacijom korištena su tri različita pristupa:

1. klasična aproksimacija binarnog sudara (BEA od engl. *binary encounter approximation*),
2. poluklasična aproksimacija (SCA od engl. *semiclassical approximation*),
3. Bornova aproksimacija ravnim valom (PWBA od engl. *plane wave Born approximation*)

### BEA teorija

Aproksimacija binarnog sudara (BEA) opisuje ionizacije kao klasični binarni sudara nabijenog projektila i elektrona atoma mete. Utjecaj jezgre mete i ostalih elektrona mete iskazuje se samo kroz definiranje početne distribucije količine gibanje vezanog elektrona i energije vezanja, a potpuno se zanemaruje njihov utjecaj tijekom same dinamike sudara. Detaljnu analizu interakcije nabijenog projektila i odbačenog elektrona prikazao je Gryzinski [47]. Rudd *et al.* [48] proširili su teoriju uvođenjem kvantno-mehanički izvedene razdiobe brzina vezanog elektrona mete.

### SCA teorija

Teoriju koja uključuje polu-klasičnu aproksimaciju (SCA) uveli su Bang & Hansteen [49], koji su izračunali udarne presjeke za ionizaciju  $K$ -ljuske atoma teškim ionskim projektilima niskih energija. Ova teorija omogućava prikaz veličina iz sudarnog procesa kao funkciju udarnog parametra  $b$ . Udio kvantne mehanike sastoji se u primjeni vremenski ovisnog računa smetnje u prvom redu razvoja. Kulonsko odbijanje promatra se s klasičnog gledišta pretpostavljajući hiperboličnu putanju projektila. Za velike energije projektila SCA je ekvivalentna PWBA teoriji. Diferencijalni udarni presjek za izbacivanje elektrona energije vezanja  $U_i$  u stanje energijskog kontinuuma s energijom  $E_f$  je dan sa:

$$\frac{d\sigma}{dE_f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int_0^\infty b db \left| \int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t} \langle \psi_f V(r, t) \psi_i \rangle dt \right|^2, \quad (2.23)$$

gdje je  $\omega = (E_f + U_i)/\hbar$ . Sa  $V(r, t)$  opisuje se vremenski ovisan kulonski potencijal između projektila i elektrona mete, dok su  $\psi_i$  i  $\psi_f$  jedno-elektronske valne funkcije početnog i konačnog stanja u samo-usklađujućem polju, budući da su u prvom redu računa smetnje moguće pobude samo jednog elektrona. Totalni ionizacijski udarni presjek će biti integral preko svih mogućih energija izbačenog elektrona:

$$\sigma_K = \int_0^{E_{max}} \left( \frac{d\sigma}{dE_f} \right) dE_f. \quad (2.24)$$

### PWBA teorija

PWBA kvantnomehanički model [50, 51] koristi račun smetnje za izračun vjerojatnosti prijelaza gdje je početno stanje definirano ravnim valom kao projektilom i vezanim atomskim elektronom kao metom, a konačno stanje je definirano također ravnim valom kao projektilom te elektronom u energijskom kontinuumu. Ovaj model dobro opisuje situaciju kada vrijedi

$$\frac{Z_1 e^2}{\hbar v_1} \simeq 1 \quad (2.25)$$

pri čemu je  $e^2/\hbar$  upravo brzina elektrona u  $K$ -ljusci atoma vodika. Dodatne aproksimacije koje se koriste u ovom modelu su i) interakcija između projektila i elektrona mete je vrlo slaba, ii) elektron mete se smatra nepokretnim unutar kratkog vremena interakcije, i iii) projektil djeluje kao točkasti naboj, to jest njegov elektronski oblak ima zanemariv efekt na interakciju [52]. Detalji izvoda udarnog presjeka mogu se naći u izvoru [53]. Rezultati za  $K$ -ljusku dani su formulom

$$\sigma_K^{PWBA} = \left( \frac{\sigma_{0K}}{\theta_K} \right) F_K \left( \frac{\eta_K}{\theta_K^2}, \theta_K \right), \quad (2.26)$$

gdje je  $\sigma_{0K}$

$$\sigma_{0K} = 8\pi a_0^2 \left( \frac{Z_1}{Z_{2K}} \right)^2, \quad (2.27)$$

pri čemu je  $a_0 = 5.29177 \cdot 10^{-11}$  m Bohrov radijus, a  $Z_{2K} = Z_2 - 0.3$  zasjenjeni naboj jezgre mete. Veličina  $\theta_K$  je bezdimenzionalna mjera za energiju vezanje  $K$ -ljuske koja pokazuje koliko je energija vezanja  $U_K$  u danom slučaju veća od energije vezanja  $K$ -elektrona

vodikolikog iona:

$$\theta_K = \frac{U_K}{Z_{2K}^2 R_\infty}, \quad (2.28)$$

gdje je  $R_\infty = 13.6$  eV Rydbergova konstanta. Uveden je i bezdimenzionalni parametar  $\eta_K$  koji predstavlja reduciranu brzinu definiranu kao:

$$\eta_K = \left( \frac{v_1}{v_{2K}} \right)^2, \quad (2.29)$$

pri čemu je  $v_{2K}$  srednja brzina  $K$ -elektrona mete. Podaci za funkciju  $F_K$  tabelirani su za  $K$  i  $L$ -ljusku u izvorima [54, 55].

Rezultati PWBA ionizacijskih udarnih presjeka se dobro slažu s eksperimentalnim rezultatima u slučaju lakih projektila većih brzina. Uslijedili su i prijedlozi za poboljšanje te teorije kako bi se prevazišlo ograničeno područje njene primjene. Primjeri su i) DWBA teorija (engl. *Distorted Wave Born Approximation*) koja uključuje interakciju između projektila i jezgre mete [56], ii) CDW teorija (engl. *Continuum-Distorted-Wave*) [57, 58] u kojoj je kulonska interakcija eksplicitno sadržana i u početnom, i u konačnom stanju, iii) ECPSSR teorija.

### ECPSSR teorija

ECPSSR teorija predstavlja najnapredniju doradu PWBA modela. Ona uključuje popravke za gubitak energije (E) projektila u neelastičnom sudaru [59–61], otklon putanje projektila zbog kulonske interakcije (C) s jezgrom mete [62], za efekte smetnje stacionarnih stanja (PSS) elektrona mete zbog polarizacijskog i vezujućeg djelovanja projektila [52, 62, 63], relativističke efekte (R)[64].

Popravka otklona zbog kulonskog odbijanja vrlo je važna kod projektila manjih energija. Efekt vezivanja odnosi se na pojačano vezanje koje osjeća elektron kada se u slučaju malih udarnih parametara projektila elektron nađe u kombiniranom polju jezgre mete i projektila. Polarizacijski efekt odnosi se na iskrivljavanje valnih funkcija elektrona zbog nailaska projektila s udarnim parametrom većim od polumjera elektronske ljuske.

U dodatku gore navedenim popravkama, ECPSSR također uzima u obzir proizvodnju šupljina putem uhvata elektrona od strane projektila temeljenu na Oppenheimer–Brinkman–Kramers (OBK) formuli [65]. Konačni ionizacijski udarni presjek za  $K$ -ljusku izražen pomoću ishodišne PWBA teorije jednak je [66]:

$$\sigma_K^{ECPSSR} = C_{BK}^E (dq_{0K} \zeta_K) \sigma_K^{PWBA} \left( \frac{m_K^R \left( \frac{\xi_K}{\zeta_K} \right) \eta_K}{(\zeta_K \theta_K)^2}, \zeta_K \theta_K \right), \quad (2.30)$$

gdje je  $C_{BK}^E$  korekcijski faktor zbog kulonskog otklona,  $d = Z_1 Z_2 / (M v_1)^2$  polovica najmanje pristupne udaljenosti u centralnom sudaru,  $q_{0K} = U_{2K} / v_1$  približni minimum prenesene količine gibanja,  $\zeta_K$  korekcijski faktor za efekte vezivanja i polarizacije,  $m_K^R$  relativistički korekcijski faktor, a  $\xi_K = 2v_1 / (\theta_K v_{2K})$  je redefinirana reducirana brzina projektila.

Slike 2.19 i 2.20 usporedno prikazuju udarne presjeke iz kompilacije eksperimentalnih podataka (Paul & Sacher al.[67]), empirijske modele (Paul & Sacher al.[67], Kahoul *et al.* [68]), te teorijske modele PWBA (izračunao Cipolla [69]) i ECPSSR (Brandt & Lapicki [70]). Za prikaz su izabrani elementi: Ti, V i Cr kao najzanimljiviji u pogledu ovog rada. Njima je pridodan još i Fe, budući da ima veći broj eksperimentalno mjerenih vrijednosti. U nizu je izostavljen Mn, zbog preglednosti prikaza.

### Višestruka ionizacija

U naletu brzog iona moguće je izbacivanje i više od jednog elektrona iz istog atoma mete. Tada govorimo o višestrukoj ionizaciji. Ova pojava je značajna jer predstavlja ishodište satelitskih linija koje se pojavljuju u spektru. O tim linijama više će biti rečeno u odjeljku §2.2.3, dok će se ovdje navesti omjer udarnog presjeka za višestruke ionizacije naspram običnoj jednostrukoj ionizaciji.

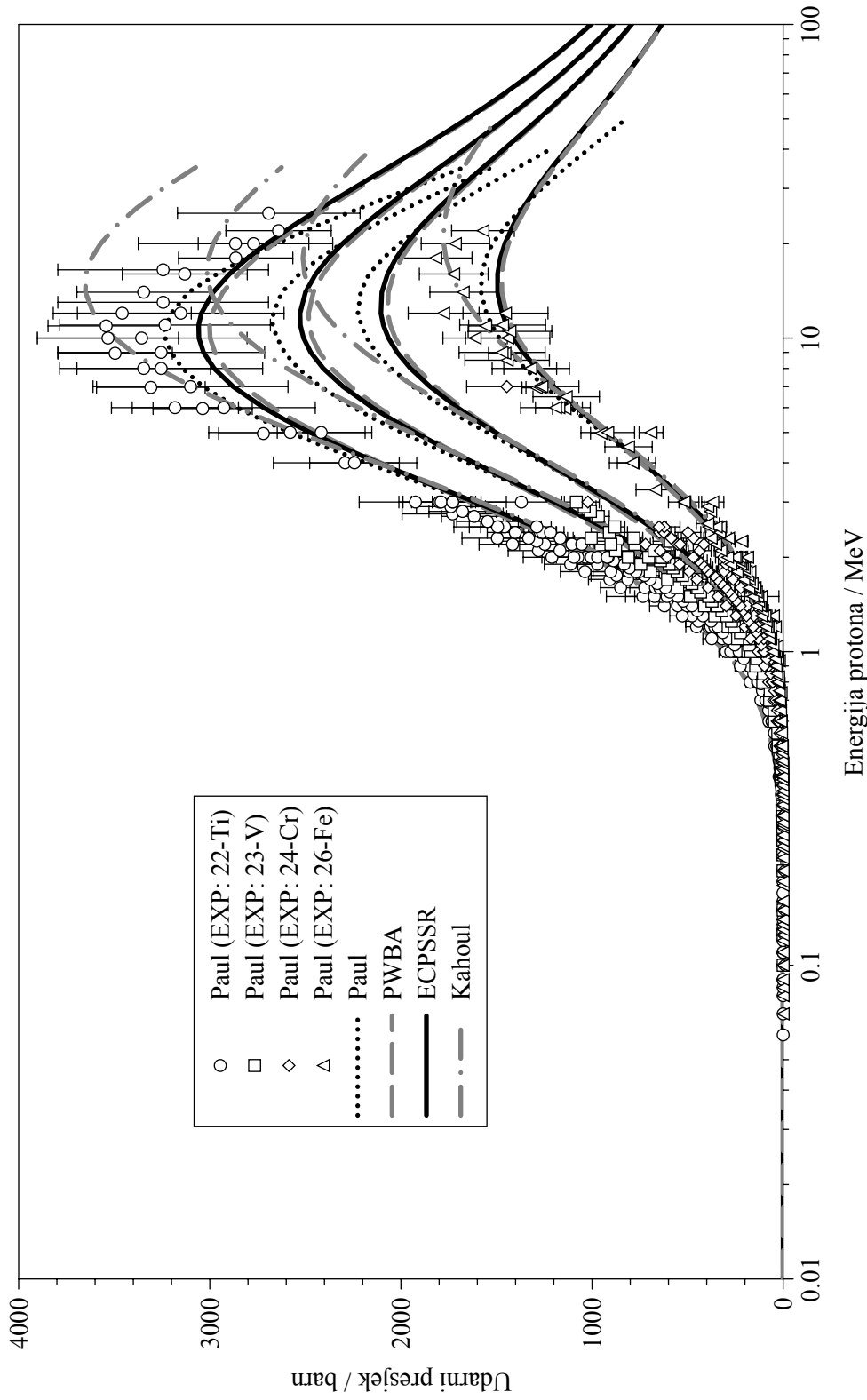
Teorijski pristup ovoj problematici obradili su Kavčič *et al.* [71]. Taj pristup se temelji na pretpostavci da se raspodjela direktnom ionizacijom kreiranih šupljina u unutrašnjim ljuskama, uz aproksimaciju nezavisnosti elektrona, može opisati binomnom raspodjelom. Razmatran je posebno zanimljiv slučaj, kada se postiže izbacivanje jednog elektrona iz  $K$ -ljuske i  $N$  elektrona iz  $L$ -ljuske. Tada je udarni presjek za ionizaciju dan sa:

$$\sigma_{KL^N} = 2\pi \int_0^\infty 2p_K(b)(1 - p_K(b)) \binom{8}{N} p_L^N(b) [1 - p_L(b)]^{8-N} b db, \quad (2.31)$$

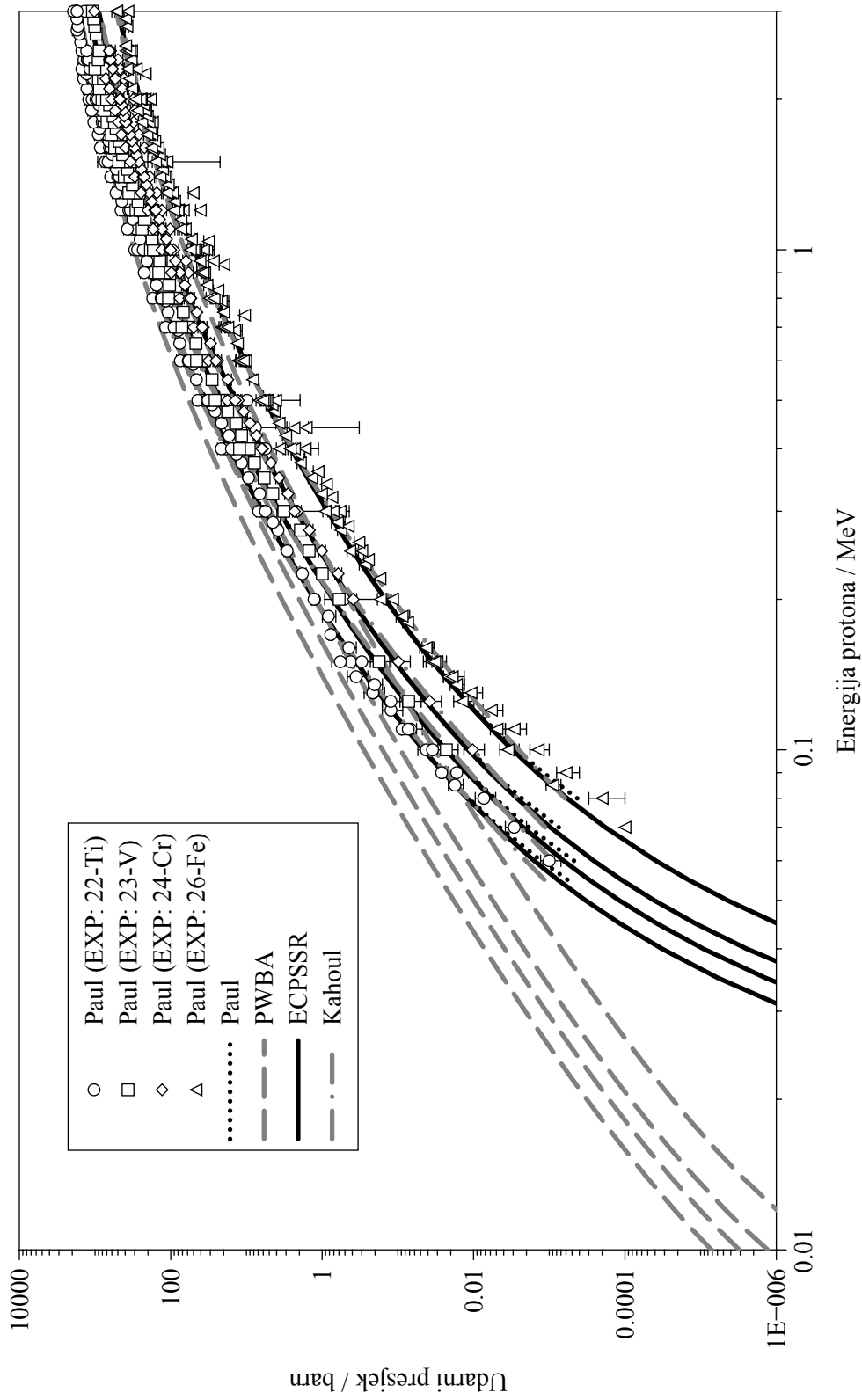
gdje je  $b$  udarni parametar iona projektila, a  $p_K$  i  $p_L$  su vjerojatnosti ionizacije za  $K$  i  $L$ -ljusku po jednom elektronu, u ovisnosti o udarnom parametru. Podintegralna funkcija može se smatrati značajnom samo u području gdje je značajna vjerojatnost  $K$  ionizacije, a u tom području se nadalje može ovisnost  $p_L(b)$  o udarnom parametru aproksimirati konstantom  $p_L(b_0)$ , gdje je sa  $b_0$  uveden efektivni udarni parametar, čija je vrijednost zapravo bliska nuli. Tada se izraz 2.31 pojednostavljuje na

$$\sigma_{KL^N} = \binom{8}{N} [p_L(b_0)]^N [1 - p_L(b_0)]^{8-N} \sigma_K. \quad (2.32)$$





**Slika 2.19:** Udarni presjeci (LIN skala) za ionizaciju  $K$  – ljuske protonima. Empirijski modeli: Paul, Kahoul. Teorijski modeli: ECPSSR, PWBA



**Slika 2.20:** Udarni presjeci (LOG skala) za ionizaciju  $K$ -ljuske protonima do 3 MeV-a. Empirijski modeli: Paul, Kahoul. Teorijski modeli: ECPSSR, PWBA

Sada se može postaviti traženi omjer udarnih presjeka kao

$$\frac{\sigma_{KL^N}}{\sigma_{KL^0}} = \frac{\binom{8}{N} [p_L(b_0)]^N}{[1 - p_L(b_0)]^N}. \quad (2.33)$$

Među teorijama koje opisuju ionizaciju kvantno opisanog atoma ionima samo SCA teorija (§2.2.2) omogućava analizu vjerojatnosti ionizacije kao funkcije udarnog parametra, pa su Kavčič *et al.* [71] upotrijebili upravo tu teoriju kako bi izračunali vrijednosti  $p_L(b_0)$ . Parametar  $b_0$  izabran je zahtjevom da umnožak  $p_K(b_0)b_0$  bude maksimalan. Izračunate su vrijednosti za  $p_{L_1}$  i  $p_{L_{2,3}}$  za 2 MeV-ske protone projektile i atomske brojeve mete u području  $12 \leq Z \leq 50$ . Na primjeru titana te vrijednosti iznose približno 0.0054 za  $p_{L_{2,3}}$  te 0.0042 za  $p_{L_1}$ . Ako se to uvrsti u (2.33) u slučaju dvostruke ionizacije ( $N = 1$ ) dobije se procjena prema kojoj je udio dvostrukih ionizacija  $KL^1$  svega 4% udjela jednostrukih  $K$  ionizacija. Opis odziva na intenzitet pridruženih linija u spektru dan je u odjeljku §2.2.3.

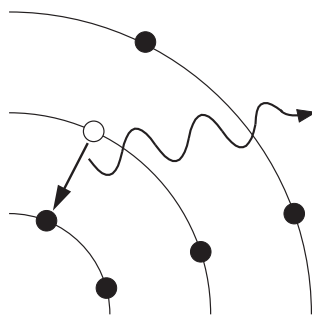
## 2.2.3 Emisija rentgenskog zračenja

### Procesi relaksacije

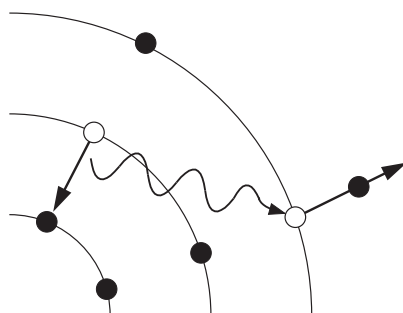
Elektronski oblak se nakon ionizacije unutrašnje ljuske nađe u nestabilnom stanju, te vrlo brzo nastupa relaksacija, to jest popunjavanje nastale šupljine u unutrašnjoj ljusci nekim od elektrona iz viših energijskih nivoa. Na taj se način smanjuje ukupna energija sustava jezgre i elektronskog oblaka, a da bi ukupna energija ostala očuvana, dolazi do emisije fotona ili elektrona. Mogući načini relaksacije su: (i) radijativna relaksacija, (ii) Augerov efekt, te (iii) Coster-Kronigov prijelaz.

Kod radijativne relaksacije (slika 2.21) oslobođena energija napušta sustav u obliku fotona rentgenskog zračenja. Fotoni koji su nastali istim elektronskim prijelazima daju doprinos odgovarajućim dijagramskim spektralnim linijama i predstavljaju osnovu elementne analize uzorka, jer su razlike energija elektronskih stanja karakteristika pojedinog kemijskog elementa.

Augerov efekt (slika 2.22) je proces u kojem inducirani foton prije svog izlaska iz matičnog atoma međudjeluje s drugim elektronom iz tog atoma te mu predaje svoju energiju, dovoljno veliku da ga izbacuje iz atoma. Krajnji učinak ove neradijativne relaksacije atoma jest izbacivanje jednog od slabije vezanih elektrona, čija je konačna kinetička energija malo manja od energije spomenutog fotona rentgenskog zračenja. Vjerojatnost ovog efekta se povećava sa smanjenjem energijskih razlika početnih stanja elektrona koji je inducirao foton i elektrona koji ga je apsorbirao, te je najveća za atome malog atomskog broja. Kako je ioniziranom atomu već nedostajao jedan elektron, ovim događajem nastat



**Slika 2.21:** Radijativna relaksacija - emisija fotona



**Slika 2.22:** Neradijativna relaksacija - emisija Augerovog elektrona

će manjak od dva elektrona. Naknadno popunjavanje tih šupljina elektronima iz viših razina rezultirati će emisijom zračenja koje pripada dijagramskoj liniji ili satelitskoj liniji.

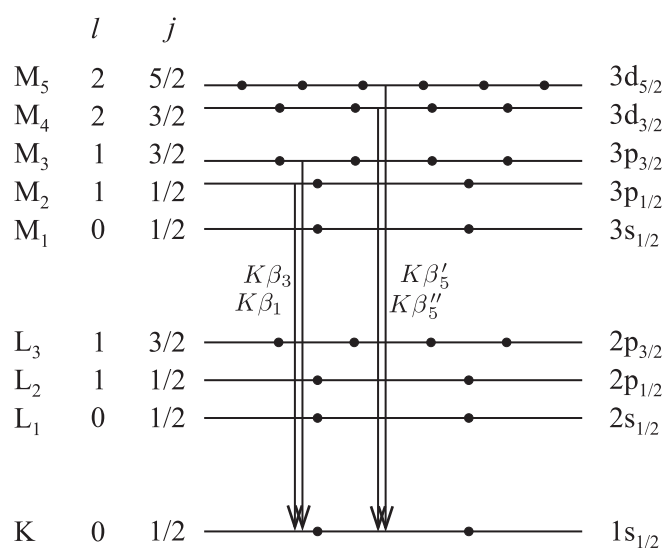
Coster-Kronigov prijelaz je specifičan slučaj Augerovog efekta za kojeg je karakteristično da se šupljina popuni elektronom iz više energijske orbitale koja pripada istoj ljusci (uglavnom  $L$ ), a oslobađa se elektron iz vanjske ljuske koji ima malu energiju veza-nja.

### Emisija karakterističnog rentgenskog zračenja

Za elektronske prijelaze popraćene elektromagnetnim zračenjem postoje ograničenja opisana kvantnim izbornim pravilima. Općenito dozvoljeni su električni dipolni prijelazi za koje vrijede:

$$\Delta n \geq 1, \quad \Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1$$

gdje je  $n$  glavni kvantni broj,  $l$  orbitalni kvantni broj, a  $j$  kvantni broj ukupne kutne količine gibanja. Prijelazi dozvoljeni ovim pravilima manifestiraju se u intenzivnim spektralnim linijama kakva je i  $K\beta_{1,3}$ . U takozvane zabranjene prijelaze spadaju magnetski dipolni prijelazi ( $\Delta l = 0, \Delta j = 0, \pm 1$ ), te električni kvadrupolni prijelazi ( $\Delta l = 0, \pm 2, \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$ ). Prijelaz  $N_{4,5} \rightarrow K$  koji odgovara spektralnoj liniji  $K\beta_5$  ima



**Slika 2.23:** Shema energijskih nivoa atoma s prikazom kvantnih brojeva, elektronskom popunjenosti, i elektronskim prijelazima.

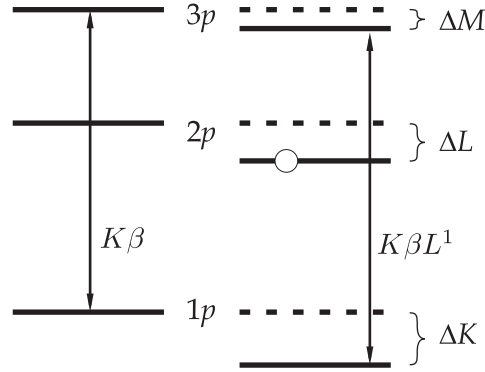
$\Delta l = 2$ , što ga svrstava u zabranjene kvadrupolne električne prijelaze, pa se u spektru manifestira kao linija dva reda veličine manjeg intenziteta u usporedbi s  $K\beta_{1,3}$ .

Na slici 2.23 prikazana je shema energijskih nivoa  $K$ ,  $L$  i  $M$  ljuske zajedno s pripadnim vrijednostima orbitalnog kvantnog broja  $l$  i kvantnog broja ukupne kutne količine gibanja  $j$ . Naznačena je i Siegbahnova notacija elektronskih prijelaza od posebnog interesa za ovaj rad. Budući da spin-orbitalna interakcija elektrona iz  $M_2$  i  $M_3$  eksperimentalno nije razlučiva, oznake prijelaza  $K\beta_1$  i  $K\beta_3$  pišu se zajedno kao  $K\beta_{1,3}$ . Neki izdavači još uvijek preferiraju ovakve notacije, iako postoji i novija [72], koju propisuje međunarodna udruga za fundamentalnu i primjenjenu kemiju IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Prema IUPAC notaciji  $K\beta_{1,3}$  označava se sa  $KM_{2,3}$  pri čemu prva oznaka  $K$  označava početno stanje s jednom šupljinom u  $K$ -ljusci, a druga oznaka  $M_{2,3}$  označava konačno stanje s šupljinom u  $M_2$  ili  $M_3$  podljusci.

Spektralna linija  $K\beta_5$ , ili  $KM_{4,5}$  prema IUPAC notaciji, karakteristična je za izolirani atom. No, kada se  $3d$  element nalazi u elementarnom, to jest čvrstom stanju, nastaju energijske vrpce u čijem formiranju sudjeluju i nepopunjene orbitale, pa se notacija ove linije u spektru proširuje na  $K\beta_{2,5}$ , pri čemu komponenta  $K\beta_2$  označava utjecaj  $N_{2,3}$  podljuski, to jest  $4p$  orbitala ( $KN_{2,3}$  prema IUPAC notaciji).

### Sateliti višestruke ionizacije

Satelitske linije su linije manjeg intenziteta koje su u spektru smještene nedaleko od glavne matične linije. Jedan od uzroka pojave satelitskih linija je višestruka ionizacija atoma



**Slika 2.24:** Shema energijskih nivoa elektrona u atomu sa i bez šupljine u  $L$  ljusci.

mete, pa se pripadna linija naziva *satelitom višestruke ionizacije*. Dodatna šupljina smanjuje efekt zasjenjenja jezgre unutarnjim elektronima i međusobno odbijanje elektrona, pa se energijski nivoi elektrona u tom atomu spuštaju još dublje (veće energije vezanja), kako je to prikazano na slici 2.24. U slučaju kada je početno stanje opisano s dvije šupljine u istoj ljusci, pripadajuće spektralne linije nazivaju se *hiper-satelitima*. Teorijski pristup koji su iznijeli Burch *et al.* [73] temelji se na pretpostavci da su energije prijelaza jednake razlikama energija vezanja elektrona u početnom i konačnom stanju. Tada se promjena energije  $K\beta$  prijelaza zbog postojanja dodatne šupljine u  $L$  ljusci može opisati kao:

$$\Delta K\beta = \Delta K - \Delta M, \quad (2.34)$$

gdje su  $\Delta K$  i  $\Delta M$  promjene energija vezanja. Ove promjene mogu se u računu smetnje odrediti kao srednja vrijednost potencijala izbačenog elektrona u stanjima između kojih se događa prijelaz ( $1s$  i  $3p$  za  $K\beta$  prijelaz). Burch *et al.* izveli su račun samo za slučaj izbacivanja  $2p$  elektrona, navodeći pritom da je za srednje i veće atomske brojeve  $Z$ , rezultat popravke gotovo neovisan o tome da li je dodatna šupljina nastala u  $2s$  ili  $2p$  orbitali. Računanjem  $\Delta K = \langle 1s|V_{2p}|1s\rangle$  i  $\Delta M = \langle 3p|V_{2p}|3p\rangle$ , te uvrštavanjem rezultata u 2.34 dobije se

$$\Delta K\beta \approx +4.38Z_L \quad (2.35)$$

gdje je  $Z_L = Z - 4.15$  efektivni naboj jezgre sa stajališta  $2p$  elektrona, prema Slaterovim pravilima zasjenjenja jezgre [74]. Ta je promjena pozitivna, pa se satelitska linija pojavljuje na većoj energiji od matične linije, a za  $3d$  metale taj pomak je reda veličine 100 eV. Dodatne šupljine u  $M$ -ljusci vrlo slabo utječu na promjenu energije  $K\beta$  prijelaza pa se takva dijagramska linija u eksperimentu ne može razlučiti od svoje matične linije.

Dvostruka ionizacija je manje vjerojatan proces od jednostruke ionizacije pa je samim time i intenzitet satelitske linije manji, iako je sam prijelaz dozvoljen po izbornim pravi-

lima. Procjena omjera vjerojatnosti dvostruke i jednostruke ionizacije  $I^V = \sigma_{KL^1}/\sigma_{KL^0}$  dana je u odjeljku §2.2.2. Taj omjer ne odražava nužno i omjer satelitske i matične linije u spektru, jer se stanje s dvije šupljine ne relaksira emisijom  $K$  rentgenskog zračenja s jednakom vjerojatnošću kao i stanje s jednom šupljinom. Mogući su procesi u kojem se šupljina u  $L$ -ljusci, putem emisije Augerovog elektrona ili  $M$  rentgenskog zračenja, promakne u više energijske nivoe, pa nisu zadovoljeni uvjeti nastanka promatrane satelitske linije  $K\beta L^1$ . Takve preraspodjele elektrona i šupljina prije konačne  $K$  emisije umanjuju efekt dvostruke ionizacije. Kavčič *et al.* [71] uveli su faktor preraspodjele  $R$  definiran kao

$$R = \sum_i \frac{w_i(\Gamma_{L_i}(R) + \Gamma_{L_i}(A))}{\Gamma_{L_i} + \Gamma_{K(L)}} \quad (2.36)$$

gdje su  $\Gamma_{L_i}$ ,  $\Gamma_{L_i}(R)$  i  $\Gamma_{L_i}(A)$ , redom totalna, radijativna i Augerova širina  $L_i$  podljuske ( $i = 1, 2, 3$ ),  $\Gamma_{K(L)}$  je širina  $K$  ljuske s prisutnom šupljinom u  $L$ -ljusci, a  $w_i$  ( $i = 1, 2, 3$  i  $\sum_i w_i = 1$ ) su težinski koeficijenti očekivane distribucije šupljina po  $L_i$  podljuskama. Faktor preraspodjele je zapravo vjerojatnost da će se stanje s šupljinama u  $K$  i  $L$  preraspodijeliti prije emisije  $K$ -zrake. Prema tome se omjer udarnih presjeka za doprinose satelitskoj i matičnoj spektralnoj liniji može izraziti kao

$$I^X = \frac{I^V(1 - R)\omega_K(L)}{(1 + I^V R)\omega_K} \quad (2.37)$$

gdje je  $\omega_K$  radijativni prinos u popunjavanju  $K$  šupljine pri jednostrukoj ionizaciji, a  $\omega_K(L)$  radijativni prinos uz postojanje dodatne šupljine u  $L$ -ljusci.

### Satelitske linije uzrokovane interakcijom izmjene

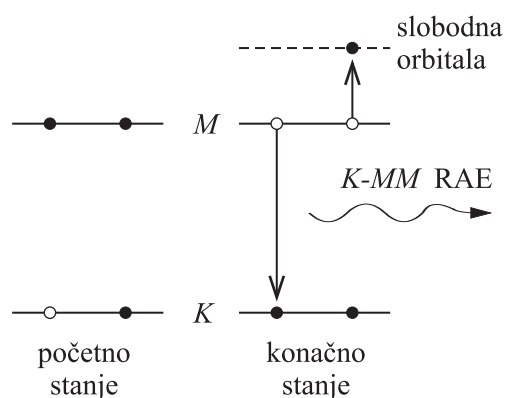
Atomi s nepopunjenim ljuskama, kao kod  $3d$  metala, pokazuju cijepanje određenih linija zbog elektronskih interakcija u kojima je uključena nepopunjena ljuska. Primjer takve linije u  $K\beta$  spektru je linija  $K\beta'$ . Prema Tsutsumiju [75] ishodište ove linije je interakcija izmjene između elektrona u nepopunjenoj  $3d$  orbitali prijelaznih elemenata i šupljine u  $3p$  orbitali koja je nastala  $K\beta_{1,3}$  prijelazom jednog elektrona iz  $3p$  u  $1s$ . Interakcija razmjene smanjuje energiju konačnog stanja pa je satelitska linija na nižoj energiji od matične dijagramske linije. Energijski razmak i intenzitet linije po ovoj pretpostavci jako ovisi o broju nesparenih elektrona u  $3d$  orbitalama metala. Broj nesparenih elektrona, osim o ukupnom broju  $3d$  elektrona, ovisi dodatno o jakosti ligandnog polja, kako je to prikazano u odjeljku §2.1.2

U literaturi je zabilježeno i alternativno objašnjenje prema kojem se pojava ove satelitske linije veže uz pobude plazmona [76]. Naime, u kristalnoj rešetki moguće su oscilacije

plazme, odnosno kolektivne oscilacije elektronske gustoće naboja koja nastaju kao posljedica određenih neuravnoteženosti naboja. Plazmon je definiran kao kvant energije ovih kolektivnih oscilacija. Prilikom emisije rentgenskog zračenja koja je nastala relaksacijom valentnog elektrona, moguća je pobuda plazmona u valentnoj vrpici. Tada je energija dijagramske linije podjeljena između fotona rentgenskog zračenja i plazmona, pa se u spektru javlja satelit nešto manje energije.

### Radijativni Augerov efekt

Jedna od satelitskih pojava u spektrima rentgenskog zračenja je i *radijativni Augerov efekt*. U slučaju  $K\beta$  spektra Augerov satelit nastaje pri prijelazu elektrona iz  $3p$  u  $1s$  pri čemu se paralelno pobuđuje drugi  $3p$  elektron u nepopunjenu  $np$  orbitalu više energijske ljuske (slika 2.25). Pomaci elektrona su vrlo slični kao kod pojave emisije Augerovog elektrona, pa je pojava po tome i dobila naziv. U odnosu na dijagramsku liniju, energija emitiranog fotona umanjena je za energijsku razliku  $np$  i  $3p$  stanja. Kako početno stanje ima jednu šupljinu u  $K$ -ljusci, a konačno stanje dvije šupljine u  $M$ -ljusci, ovaj satelit nosi oznaku  $KMM$ .



**Slika 2.25:** Shema radijativnog Augerovog efekta (RAE).

### Pozadinsko zračenje

Karakteristične spektralne linije rentgenskog zračenja u PIXE spektru smještene su povrh kontinuiranog pozadinskog spektra. Njegovoj pojavi, kako navode Ishii & Morita [77], doprinose tri procesa:

- zakočno zračenje kvazi-slobodnih elektrona (QFEB, od engl. *quasi-free electron bremsstrahlung*)



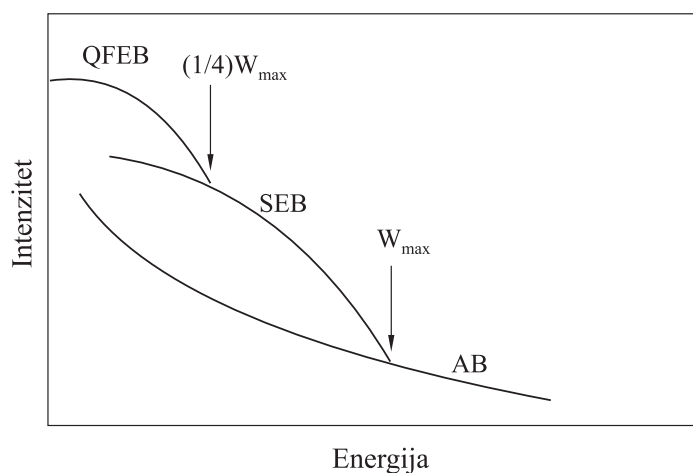
- zakočno zračenje sekundarnih elektrona (SEB)
- atomsko zakočno zračenje (AB).

SEB je dvostupanjski proces: projektil najprije izbacuje elektron iz atoma mete, a potom taj sekundarni elektron biva raspršen u kulonskom polju jezgara mete proizvodeći tako zakočno zračenje. Ovaj doprinos ima svojstvenu maksimalnu energiju  $W_{max}$  danu formulom 2.19. To je naime, maksimalna energija koju projektil može u jednom sudaru predati vezanom elektronu, pa onda taj sekundarni elektron niti ne može izračiti veću energiju od toga.

QFEB nastaje kada se promatrano u sustavu mirovanja projektila, neki elektron atoma mete raspršuje u kulonskom polju projektila. Maksimalna emitirana energija u ovom slučaju dana je kinetičkom energijom elektrona koji se gibaju brzinom projektila, te iznosi  $W_{max}/4$ .

AB proces nastaje kada se vezani elektron mete nailaskom projektila pobuđuje u energijski kontinuum, da bi se prolaskom projektila vratio u svoje prvobitno stanje uz emisiju fotona rentgenskog zračenja.

Relativni doprinosi ova tri procesa shematski su prikazani na slici 2.26. AB dominira na energijama većim od  $W_{max}$ , dok QFEB dominira na energijama nižim od  $W_{max}/4$ . Kako  $W_{max}$  linearno raste s energijom projektila  $E_p$ , izgled PIXE spektra koji se tipično proteže od 0 do 20–30 keV, dosta ovisi o  $E_p$ . Dodatno važnu ulogu u obliku i intenzitetu elektronskog zakočnog zračenja ima i sastav mete.



**Slika 2.26:** Shematski prikaz relativnih doprinosa zakočnog zračenja kvazi-slobodnih elektrona (QFEB), sekundarnih elektrona (SEB) i iona projektila (AB) ukupnom pozadinskom zračenju.

### 2.3 Interakcija rentgenskog zračenja i materije

U spektroskopiji rentgensko zračenje međudjeluje s materijom u nekoliko faza: na putu izlaska iz mete, pri difrakciji na kristalu, te prolazu kroz detektor i druge filtere (apsorbere) u sustavu. Kod visoko-razlučive spektroskopije s relativno malim obuhvaćenim energijskim pojasom, većina ovih interakcija rezultirati će jednolikim padom intenziteta u izmjenom spektru, no to nije slučaj kod interakcije s atomima same mete.

Kod pobude ionima (PIXE), projektili na svom zaustavnom putu u meti pobuđuju rentgensko zračenje. Postavljeni detektorski sustav od cjelokupno pobuđenog zračenja detektira uglavnom onaj dio koji je u fazi svog nastanka bio usmjeren prema detektorskom sustavu. Određeni dio detektiranih fotona rentgenskog zračenja nastao je na samoj površini mete, dok je drugi dio nastao na nekoj dubini u meti. Ova druga grupa fotona imala je mogućnost međudjelovanja s atomima mete pa postoji mogućnost da se njihov spektar razlikuje od fotona s površine. Da bi se znalo ocijeniti u kojoj mjeri se razlikuje, potrebno je poznavati interakciju rentgenskog zračenja i materije. Za fotone energija manjih od 1 MeV moguća su tri oblika interakcije:

- fotoelektrični efekt
- Rayleighovo (elastično) raspršenje
- Comptonovo (neelastično) raspršenje.

Kod fotoelektričnog efekta, foton se sudara s jednim od vezanih elektrona u atomu, te ga izbacuje iz tog atoma. Pritom foton u potpunosti predaje svoju energiju elektronu. Interakcija je karakteristična za atom kao cjelinu, i ne može se dogoditi na slobodnom elektronu. Ovisnost udarnog presjeka  $\sigma_F$  o atomskom broju mete i energiji fotona  $E$  u grubo se može prikazati [78] relacijom

$$\sigma_F \approx konst \cdot \frac{Z^4}{E^3}.$$

Osim ove opće ovisnosti, udarni presjek posjeduje karakteristične lokalne skokove u ovisnosti o energiji fotona. Ovdje posebno do izražaja dolazi činjenica o diskretnim vrijednostima energija vezanja elektrona u atomu. Da bi foton izbacio elektron iz neke ljuske mora imati energiju veću od energije vezanja elektrona u toj ljusci. Zbog toga vjerojatnost fotoelektričnog efekta naglo poraste ako lokalno iz područja energija manjih od energije vezanja neke ljuske prijedemo na područje većih energija. Ta se pojava očituje u apsorpcijskim spektrima ali i emisijskim spektrima debelih meta i naziva se *apsorpcijski rub*.

Comptonovo raspršenje je neelastično raspršenje fotona na elektronu čija se energija vezanja može zanemariti u odnosu na energiju upadnog fotona. Foton u tom međudjelovanju izgubi dio svoje energije i mijenja smjer gibanja. Ovaj tip interakcije postaje dominantan tek na energijama od 100 keV i više.

Rayleighovo raspršenje je elastično raspršenje fotona na vezanom atomskom elektronu ali bez ionizacije ili pobuđenja tog atoma. Rezultat je promjena smjera gibanja upadnog fotona, ali s očuvanom vlastitom energijom.

Sve tri navedene interakcije doprinose *atenuaciji* ili *prigušenju* snopa fotona koji se iz pobuđenih atoma emitira prema detektorskom sustavu. Atenuacija uskog, paralelnog i monokromatskog snopa u homogenom sredstvu opisuje se Lambert-Beer eksponencijalnim zakonom

$$I = I_0 e^{-\mu^* x}$$

gdje je  $I$  transmitirani intenzitet,  $I_0$  upadni intenzitet,  $x$  je duljina puta kroz homogeno sredstvo, a  $\mu^*$  je linearni atenuacijski koeficijent. Linearni atenuacijski koeficijent povezan je s udarnim presjekom  $\sigma$  za atenuaciju relacijom:

$$\mu^* = \sigma \frac{N}{V}$$

pri čemu je  $N/V$  broj atoma u jedinici volumena atenuirajućeg sredstva. Usko vezana veličina je i maseni atenuacijski koeficijent  $\mu$  koji se definira kao kvocijent linearnog apsorpcijskog koeficijenta i gustoće  $\rho$ :

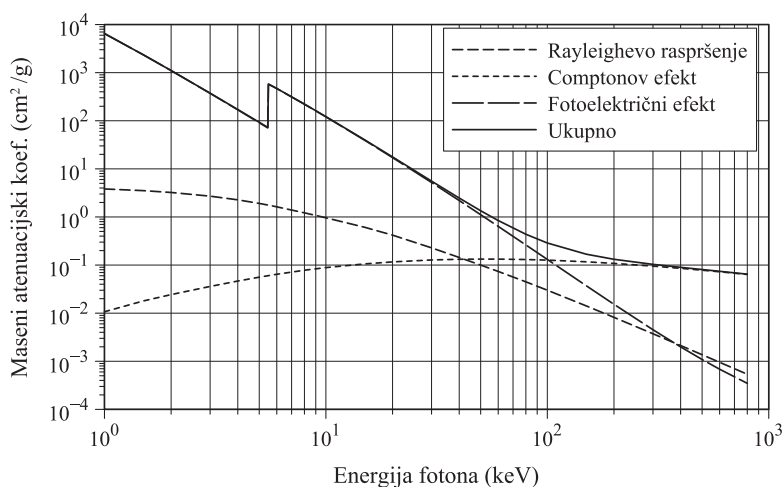
$$\mu = \frac{\mu^*}{\rho}.$$

pa se atenuacijski zakon može zapisati i kao:

$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}. \quad (2.38)$$

Tipična jedinica kojom se izražava maseni atenuacijski koeficijent je  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Grafički prikaz masenog apsorpcijskog koeficijenta vanadija kao atenuacijskog sredstva dan je na slici 2.27 za veliki spektar energija fotona. Prikazani su posebno doprinosi od različitih interakcija. Podaci su preuzeti iz baze XCOM [79]. U području energija koje su bitne za ovaj rad (do 10 keV), vjerojatnost fotoelektričnog efekta za dva reda veličine nadmašuje vjerojatnost Rayleighova raspršenja, a za tri reda veličine vjerojatnost Comptonovog raspršenja.

U slučaju kemijskih spojeva ili legura maseni atenuacijski koeficijent se može aproksi-



**Slika 2.27:** Maseni atenuacijski koeficijenti vanadija.

mirati formulom:

$$\mu = \sum_i W_i \mu_i$$

gdje je  $W_i$  maseni udio  $i$ -tog elementa u spoju, a  $\mu_i$  njegov maseni atenuacijski koeficijent. Ova aproksimacija zanemaruje promjene atomskih valnih funkcija koje nastaju povezivanjem elemenata što je prihvatljivo za zračenje energija iznad 10 keV, ali prema nižim energijama (ispod 1 keV) preciznost opada.

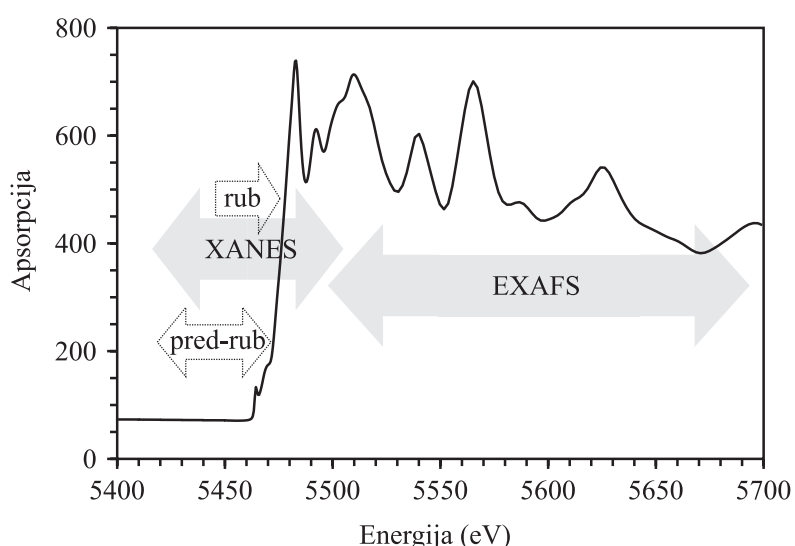
### 2.3.1 Apsorpcijska spektroskopija

Apsorpcijski rub koji se za slučaj vanadija može vidjeti na slici 2.27 pri energiji 5.464 keV posljedica je energije vezanja elektrona u  $K$ -ljusci, pa se preciznije naziva i  $K$ -rub. Fotoni manje energije ne mogu izbaciti te elektrone iz njihovih stanja, dok fotoni malo veće energije to mogu pa drastično raste vjerojatnost njihove apsorpcije kod takvih atoma. Analogna pojava događa se i kod ostalih ljusaka ( $K$ ,  $L$ ,  $M$ , ...) s tom razlikom što se unutar njih uočavaju pojedinačni rubovi podljusaka, pa govorimo o  $L_1$ -rubu,  $L_2$ -rubu itd. Razvojem sinhrotrona kao intenzivnih izvora monokromatskog zračenja visoke energijske rezolucije omogućena su istraživanja fine strukture apsorpcijskog ruba. Najzastupljenije apsorpcijske metode poznate su pod akronimima XANES (engl. *X-ray Absorption Near-Edge Structure*) ili NEXAFS (eng. *Near-edge X-ray Absorption Fine Structure*), te EXAFS (engl. *Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Na slici 2.28 dan je primjer jednog apsorpcijskog spektra vanadija, a na njemu su naznačeni karakteristični djelovi i metode koje su na njih usredotočene. XANES spektroskopija proučava užu dio uz sami rub, kao i predrubne pojave, odnosno pojave na malo nižim energijama. Te su pojave

usko vezane uz valenciju i gustoću elektronskih stanja apsorbera. Budući da se unutrašnji elektroni između ostalog pobuđuju i u prazna vezana stanja, izazivanjem apsorpcije se zapravo ispituje nezauzeti dio elektronske konfiguracije. U EXAFS spektroskopskom području, pobuđeni elektron ima značajnu kinetičku energiju, te se nalazi u stanju kontinuumu ali je prije detekcije međudjelovao s okolnim atomima njegovog matičnog atoma, pa se analizom spektra može doći do raznih saznanja o lokalnoj geometriji.

Kod apsorpcije fotona i pobude elektrona vrijede ista izborna pravila kao i pri emisiji fotona, pa će najznačajnije pojave u spektrima odgovarati električno-dipolno dozvoljenim prijelazima ( $\Delta l = \pm 1$ ) u nepopunjene orbitale. Tako će na primjer elektroni iz  $K$ -ljuske intenzivno prelaziti iz  $1s$  u  $np$  stanje.

$K$ -rubovi  $3d$  metala imaju energije u pojasu od 4 do 9 keV. Njihovo predrubno područje odnosi se na prijelaze u  $3d$  vrpce. Budući da je  $1s \rightarrow 3d$  prijelaz kvadrupolnog karaktera on je općenito slabija pojava. No u  $3d$  vrpce  $3d$  metala prisutan je i  $4p$  karakter uslijed hibridizacije orbitala, koji otvara mogućnost dipolnog prijelaza. Kvadrupolni prijelazi inače su u spektru zastupljeni samo sa 1% u usporedbi s dipolnim prijelazima, ali s druge strane, doprinos  $3d$  atomskih orbitala je u hibridnoj  $3d$  vrpce mnogo izraženiji od  $4p$  orbitala. Ovo može dovesti do pojave približnog izjednačavanja u doprinosima kvadrupolnih i dipolnih prijelaza u predrubnom području. De Groot, koji ima značajan opseg znanstvenih radova iz ovog područja, u svom revijalnom članku [11] ističe kako bi se apsorpcijske spektre trebalo interpretirati sa stajališta multipletne teorije, uključujući u obzir polje kristala i atomske interakcije u LS vezanju (ligand-polje multiplet teorija).



**Slika 2.28:** Karakteristična područja apsorpcijskih spektara fine strukture na primjeru  $K$ -ruba vanadija.

## 3. EKSPERIMENTALNA METODA

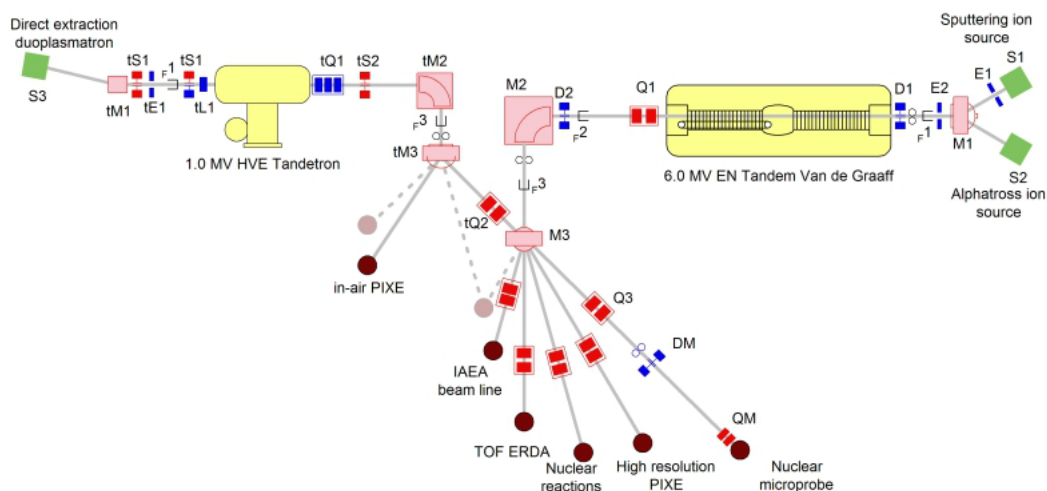
U rentgenskoj spektroskopiji pobuda se u pravilu postiže korištenjem ubrzanih čestica ili fotona. Kod pobude česticama koriste se elektroni, protoni, a ponekad i teški ioni. U ovom radu su za pobudu korišteni protoni energije 2 i 3 MeV-a. Ova je metoda u znanstvenom rječniku poznata pod akronimom PIXE (engl. *Particle Induced X-ray Emission*). PIXE pobudom iz uzorka nastaje emisija širokog spektra elektromagnetnog zračenja, od infra-crvenog pa sve do gama zračenja. Detektorski sustav koji će se u metodi koristiti ovisiti će onda o tome koji dio spektra nas zanima. PIXE metoda se najčešće koristi u sprezi s takozvanim EDS detektorskim sustavima (engl. *Energy Dispersive System*). Njihovu jezgru čine poluvodički detektori rentgenskog zračenja koji s velikom efikasnošću detektiraju fotone iz područja energija od oko 1 do 100 keV. Oni su u stanju pojedinačno detektirati i stotinjak tisuća fotona u jednoj sekundi. Značajnu primjenu ovi sustavi ostvaruju u elementnoj analizi uzoraka pri čemu je moguće istovremeno određivanje zastupljenosti velike većine kemijskih elemenata. Karakteristične linije u tako mjerenim spektrima imaju širinu pri polovini amplitude oko 150–200 eV. To znači da se dvije bliske spektralne linije, koje su međusobno razmaknute manje od 100 eV ne mogu razlučiti, nego se vide kao jedna linija. Ovo je ozbiljna zapreka u istraživanju fine strukture spektara rentgenskog zračenja. U tu svrhu razvijeni su tzv. WDS sustavi (engl. *Wavelength Dispersive System*) čiji se princip očitavanja energije fotona temelji na selekciji fotona pomoću difrakcije na kristalu i detekciji reflektiranih fotona pomoću pozicijski osjetljivog detektora. Upotrebom ovih sustava rezolucija detektorskog sustava povećava se za gotovo dva reda veličine te su moguća proučavanja i fine strukture rentgenskog zračenja. U literaturi se za PIXE pobudu nadopunjenu WDS detektorskim sustavom koristi akronim HR-PIXE, koji upućuje na visoko razlučivu spektroskopiju (engl. *High Resolution*).

### 3.1 Eksperimentalni uređaj

Eksperimentalni uređaj ili postav sastoji se od dva odvojena podsustava: pobudnog sustava i visoko razlučivog detektorskog sustava.

### 3.1.1 Pobudni sustav

Za proizvodnju snopova protona energije 2 i 3 MeV korišten je akceleratori sustav Instituta Ruđer Bošković koji se nalazi u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, u okviru Zavoda za eksperimentalnu fiziku. Njegovu jezgru čine dva akceleratora: Tandem Van de Graaf i Tandetron akcelerator. Tandetron postiže maksimalnu razliku potencijala od 1 MV, te može ubrzati protone na energije do 2 MeV. Tandem Van de Graaf može postići razliku potencijala od 6 MeV, odnosno može protonima dati energije do 12 MeV. Shema ubrzivačkog sustava prikazana je na slici 3.1.



**Slika 3.1:** Shema akceleratori sustava Laboratorija za interakcije ionskih snopova (Institut Ruđer Bošković)

### 3.1.2 Detektorski sustav

Za potrebe visoko razlučive PIXE spektroskopije u ovom radu koristio se WDS detektorski sustav koji vrši selekciju fotona po valnim duljinama, odnosno energiji. On se sastoji od difrakcijskog kristala i pozicijski osjetljivog detektora. Detektorski sustav zbog svojih dimenzija i izvedbe pozicijskog detektora nije smješten u vakuumskoj komori, već izvan nje i to u posebno skrojenom najlonskom omotaču čija je funkcija održavanje helijeve atmosfere (Slika 3.2).

U meti pobuđeno rentgensko zračenje iz vakuumske komore izlazi kroz kaptonski prozor debljine  $50 \mu\text{m}$  i ulazi u područje detektorskog sustava iz kojeg je istisnut zrak upuhavanjem helija. Helij znatno povećava transmisiju rentgenskog zračenja što pospješuje efikasnost eksperimenta. Rentgensko zračenje po ulasku u detektorski sustav najprije nailazi na difrakcijski kristal. Međusobni razmak  $d$  atomskih ravnina kristala ključna je

veličina koja određuje uspješnost selekcija fotona po valnim duljinama. Ta se selekcija odvija prema Braggovoj formuli

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

gdje je  $\theta$  kut između smjera upada fotona i kristalne ravnine,  $\lambda$  valna duljina fotona, a  $n$  red refleksije. Da bi bliske valne duljine bile dobro razlučene potrebno je da udaljenost ravnina  $d$  bude otprilike red veličine valne duljine fotona. Kako su se u ovom eksperimentu mjerili spektri  $K\beta$  rentgenskog zračenja  $3d$  metala tada je ciljano područje energija bilo od 4–10 keV-a. Za valne duljine to znači pojas od 0.3–0.12 nm. Laboratorij za interakcije ionskih snopova posjeduje LiF (110) kristal čija konstanta  $d$  iznosi 0.1424 nm. Ova vrijednost dobro pokriva područje energija od 4 do 6 keV, ali iznad toga se selektivna moć ovog kristala pokazala nedostatnom za kvantitativnu analizu  $K\beta$  spektara.

U ulozi pozicijski osjetljivog detektora našao se proporcionalni plinski brojač izrađen u samom Laboratoriju. Princip njegova rada prikazan je na slici 3.3. U ovom slučaju detektor je ispunjen P–10 plinskom smjesom koja se sastoji od 90% argona te 10% metana pri tlaku tek nešto većim od atmosferskog. Plin ima ulogu ionizacijskog medija. Fotoni koji uđu kroz 9  $\mu\text{m}$  tanki prozor od mylara ioniziraju atome plina pri čemu nastaju kation-elektron parovi. Središnjim dijelom detektora prolazi tanka nit od kevlar koji jeste električni vodič ali zbog vrlo malog promjera (6  $\mu\text{m}$ ) je njen omski otpor po jedinici duljine vrlo velik i iznosi približno 500  $\omega/\text{mm}$ . Ta se nit nalazi na visokom pozitivnom potencijalu, tipično oko 1100–1200 V, zbog čega snažno privlači oslobođene elektrone. Elektroni pritom ubrzavaju i sudaraju se s drugim atomima uzrokujući nove ionizacije. Posljedica je nastanak čitave lavine elektrona koja se obrušava na pozitivno nabijenu anodnu nit. Takav se poremećaj u količini naboja preko omskog otpora prenosi na krajeve anode, što je na slici prikazano simbolički signalima A i B. Zbog različite duljine puta preko anode i njenog omskog otpora, signali A i B će biti različito prigušeni. Kako je na shemi i istaknuto, zbroj tako dobivenih signala biti će gruba mjera za energiju

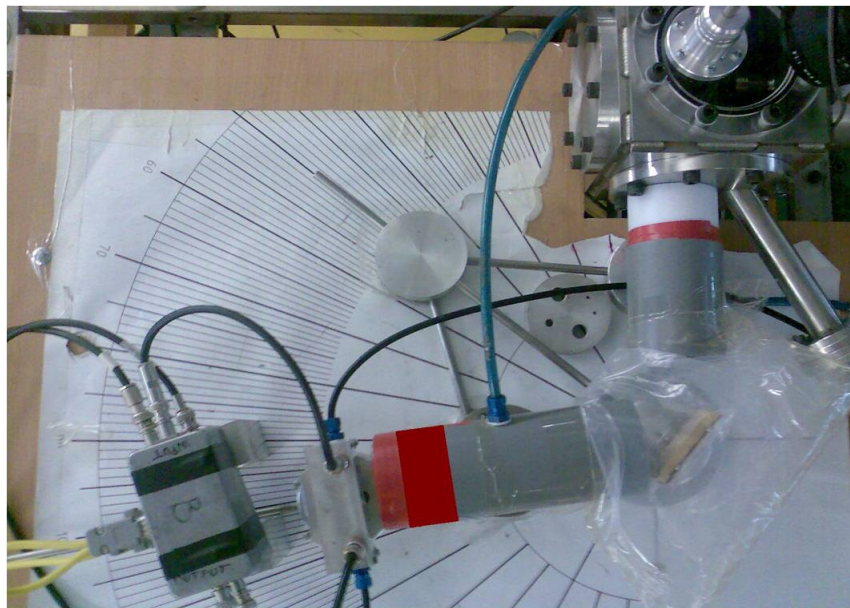
$$E = A + B \quad (3.2)$$

a omjer jednog od ta dva signala prema njihovom zbroju biti će dobra mjera za relativnu poziciju upada fotona:

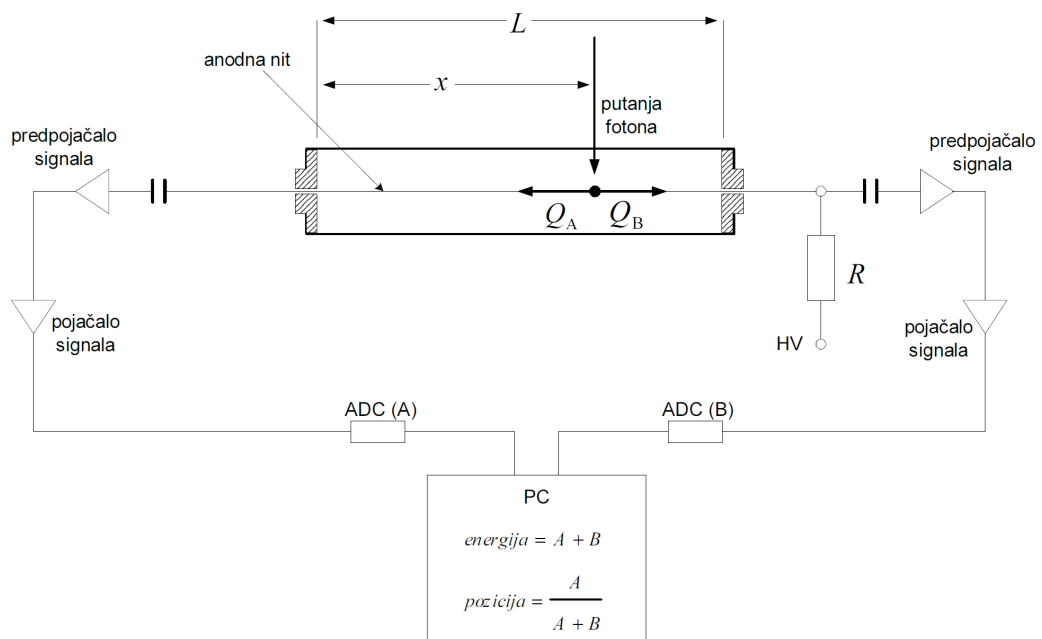
$$P = \frac{A}{A + B} \quad (3.3)$$

Selekcija po valnim duljinama nije linearna, što se vidi po sinusnoj funkciji u jednadžbi 3.1. Posljedica toga će biti različita energijska razlučivost duž same osi pozicijski osjetljivog detektora, ovisno o tome koje je točno kutno područje obuhvaćeno. Da bi se napravio proračun te razlučivosti potrebno je krenuti od geometrijske sheme detektorskog sustava





**Slika 3.2:** WDS detektorski sustav



**Slika 3.3:** Shema nastajanja signala u pozicijski osjetljivom detektoru

koja je prikazana na slici 3.4. Osim središnjeg Braggovog kuta  $\theta$ , uveden je i laboratorijski kut  $\varphi$  prema kojem je izveden sustav pozicioniranja kristala vidljiv na slici 3.2. Ostale veličine uvedene na slici su:  $L_1$ –udaljenost od mete do kristala,  $L_2$ –udaljenost od kristala do detektora,  $L$ –ukupna udaljenost od mete do detektora,  $w$ –širina detektorskog prozora, te  $\delta$ –kutna poluširina snopa zračenja koji ulazi u prozor detektora. Budući da refleksija rentgenskog zračenja na kristalu također poštuje i zakone geometrijske optike, to jest, kut upada jednak je kutu refleksije, drugi dio staze snopa  $L_2$  i detektor mogu se prikazati i iza zrcala–kristala, kao zrcalna slika, čime se postiže jednostavniji uvid u geometrijske jednakosti. Prva relacija koju treba istaknuti je veza između Braggovog kuta i laboratorijskog kuta:

$$\theta = 90^\circ - \frac{\varphi}{2} \quad (3.4)$$

U ovom radu će se mnoge stvari vezivati izravnije s energijama fotona rentgenskog zračenja, nego s valnim duljinama, pa ćemo nadalje valnu duljinu iz Bragrove formule 3.1 zamijeniti s energijom prema relaciji

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.5)$$

i dobiti

$$\sin \theta = \frac{nhc}{Ed} \quad (3.6)$$

Povezivanjem nekoliko prethodnih jednakosti dolazi se i do izraza za laboratorijski kut u ovisnosti o energiji na temelju kojeg se vrši osnovno pozicioniranje detektorskog sustava:

$$\varphi = 2 \arccos \frac{620 n}{\frac{E}{\text{eV}} \frac{d}{\text{nm}}} \quad (3.7)$$

Formula je uređena na način da se određene veličine unose u točno određenim primjerenim jedinicama, dok je rješavanje svih fizikalnih konstanti i jediničnih transformacija rezultiralo konačnim bezdimenzionalnim konstantnim faktorom 619.998 što je kraće zapisano kao 620. Ovime je riješeno postavljanje središnjeg laboratorijskog kuta i osigurano uočavanje željene središnje energije. Ukupno obuhvaćeni pojas energije ovisiti će o širini prozora detektora  $w$  i ukupnoj udaljenosti  $L$ . Širina prozora se ne može mijenjati, dok udaljenost u principu može. Ipak, trenutna izvedba laboratorijskog detektorskog sustava je takva da ne dopušta neku pretjeranu varijabilnost ove veličine. Os kristala je fiksirana na  $L_1 = 30$  cm, a u svim mjerenjima pokazala se je dostatnom ukupna udaljenost od

$L = 60$  cm. Kutna poluširina snopa je u tom slučaju definirana s

$$\delta = \arctan \frac{w}{2L}. \quad (3.8)$$

Rubni Braggovi kutovi snopa koja ulazi u prozor detektora su tada dani s

$$\theta_{1,2} = \theta \pm \delta, \quad (3.9)$$

a pripadni laboratorijski kutovi

$$\varphi_{1,2} = \varphi \mp 2\delta. \quad (3.10)$$

Poznavajući rubne laboratorijske kutove moguće je okretanjem odnosa  $E$  i  $\varphi$  iz 3.7 izračunati rubne energije spektra koji će se mjeriti:

$$\frac{E}{\text{eV}} = \frac{620 n}{\frac{d}{\text{nm}} \cos \frac{\varphi}{2}}. \quad (3.11)$$

Grafički prikaz ove funkcije dan je na slici 3.5. Vidi se da je donja granica primjenjivosti ovog sustava oko 4500 eV. Da bi se olakšalo računanje i planiranje postavke detektorskog sustava, izrađen je i jednostavan programski alat s grafičkim sučeljem za Windows platformu (slika:3.6)

Da bi se stekao uvid u nelinearnost transformacije, izvesti ćemo još i funkciju energijske rezolucije po jedinici duljine osi detektora,  $dE/dx$ . Polazna točka je geometrijska veza diferencijalnog kružnog luka, radijusa kružnice i diferencijala središnjeg kuta:

$$dx = Ld\theta. \quad (3.12)$$

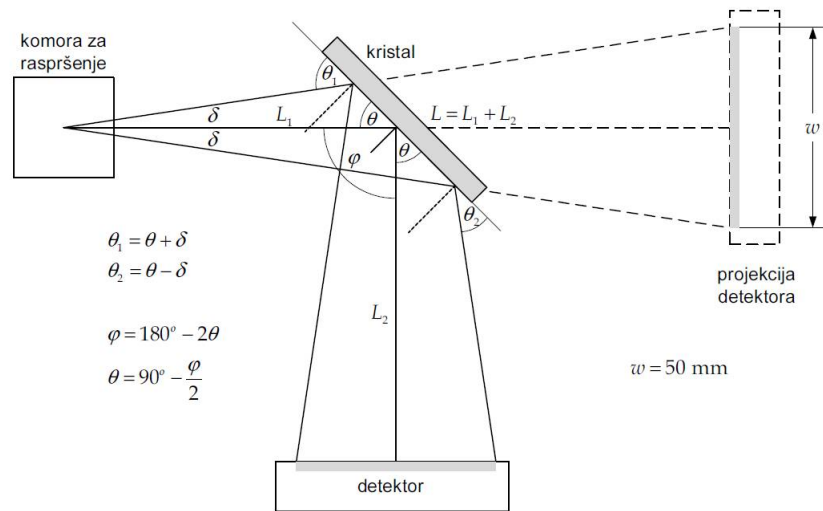
Diferenciranjem veze laboratorijskog i Braggovog kuta 3.4 ova jednakost postaje

$$dx = \frac{1}{2}Ld\varphi. \quad (3.13)$$

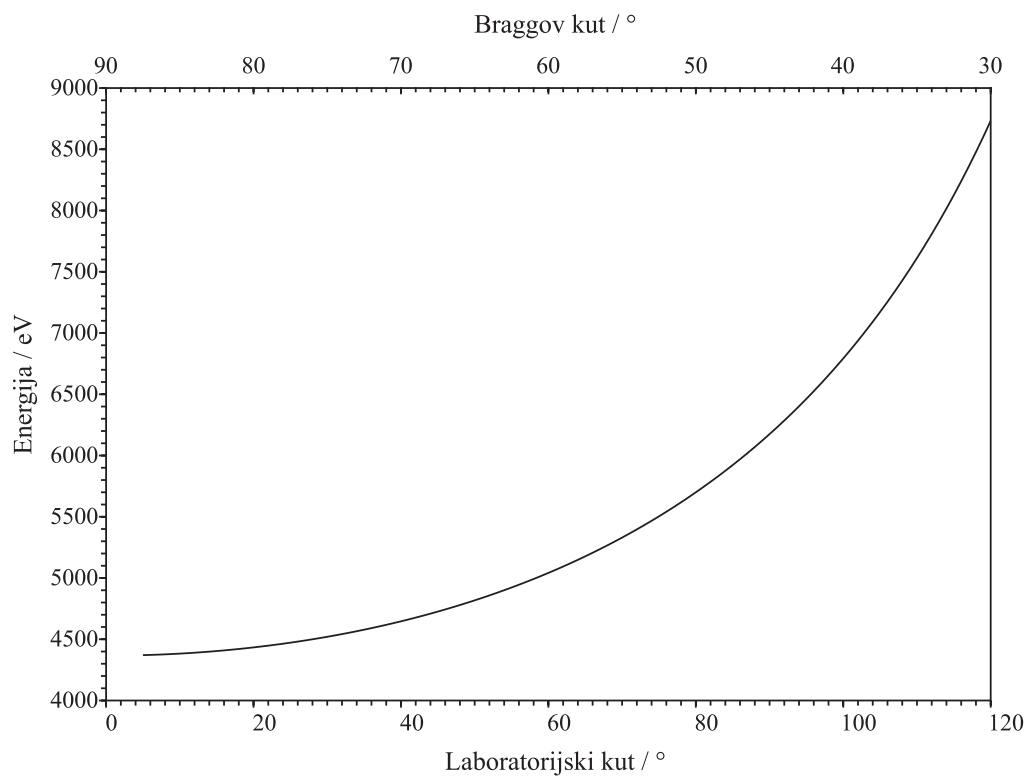
Preostaje još  $d\varphi$  zamijeniti odgovarajućim izrazom koji se dobije diferenciranjem jednadžbe 3.7 i srediti jednadžbu da bi se dobio konačni rezultat:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{L}E \tan \varphi. \quad (3.14)$$

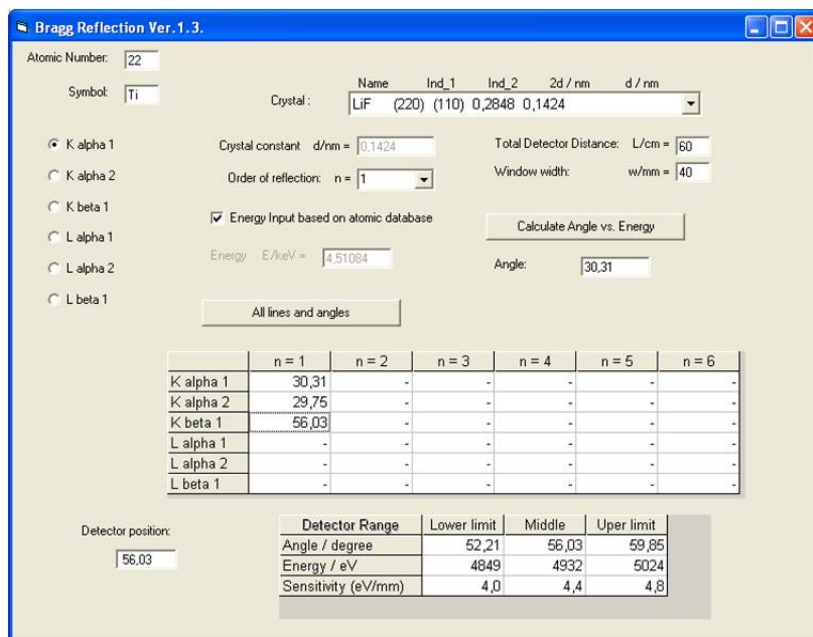
Ova se ovisnost sada može i grafički prikazati, pri čemu se  $L$  uzima kao parametarska veličina koja je fiksna za pojedino mjerenje. Optimalna jedinica za izražavanje  $dE/dx$



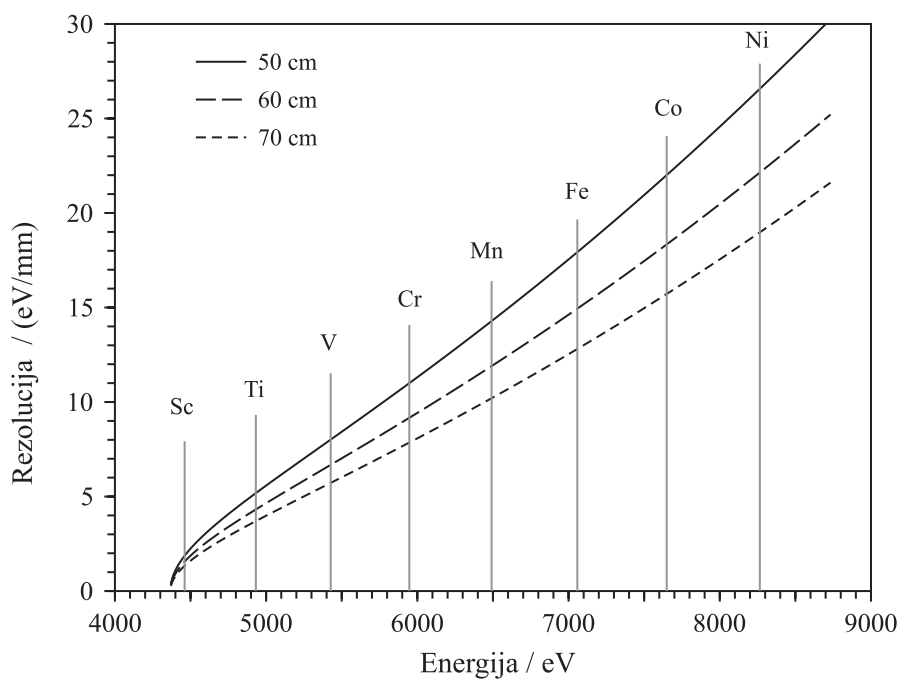
**Slika 3.4:** Geometrija detektorskog sustava



**Slika 3.5:** Energija fotona kao funkcija laboratorijskog kuta



Slika 3.6: Programski alat razvijen za proračun širine i položaja detekcijskog prozora



Slika 3.7: Energijska rezolucija po jedinici duljine osjetljive osi detektora

jest eV/mm. Na slici 3.7 je prikazana ova funkcija za tri različite vrijednosti ukupne udaljenosti  $L$ , a naznačene su i pozicije glavne  $K\beta$  spektralne linije ( $K\beta_{1,3}$ ) za pojedine  $3d$  elemente. Tamo gdje krivulja ima veći nagib, to jest, na većim kutevima, pojas energija uhvaćen detektorskim sustavom biti će veći, kao i vrijednost energijske rezolucije po jedinici duljine osi detektora, što znači da rezolucija u tom području slabi. Tako je već iz ovoga jasno da se  $K\beta$  spektri  $3d$  elemenata neće moći mjeriti u posve istim uvjetima, te da će za veće atomske brojeve (Mn, Fe) analiza fine strukture spektralnih linija biti ugrožena.

## 3.2 Izbor i priprema meta

Pri izboru uzoraka vodilo se računa o tri važna čimbenika:

1. pokrivanje što većeg broja oksidacijskih stanja  $3d$  elemenata,
2. pokrivanje što većeg broja oksida,
3. postojanost spojeva na temperaturama koje se razvijaju uslijed djelovanja protonskog snopa.

Raspon oksidacijskih stanja za svaki je  $3d$  element drugačiji, jer to ovisi o elektronskoj konfiguraciji izoliranog atoma  $3d$  elementa. Raspon oksidacijskih stanja dan je već ranije u tabeli 1.1. Posebno se htjelo prikupiti i što više oksida kako bi se mogla učiniti svojevrsna pod-analiza za tu vrstu spojeva. Prilikom selektiranja uzoraka ustanovljeno je da neki spojevi kao što je na primjer  $\text{TiCl}_4$ , imaju temperature taljenja ispod  $200^\circ$ , što predstavlja značajan problem budući da protonski snop može lokalno razviti takve temperature, te se mjerenje ne može izvršiti. Popis svih uzoraka čiji su  $K\beta$  spektri izmjereni u ovom radu dani su u tabeli 3.1. U tabeli su također dana i neka svojstva koja su korištena u analizi spektara i diskusiji rezultata. Podaci za gustoće uzoraka preuzeti su iz [80] i korišteni su u računu korekcije za apsorpciju rentgenskog zračenja u debeloj meti. Srednja duljina veze i broj veza koje središnji  $3d$  atom od interesa stvara s ligand atomima (B, C, N, O) korištena je za koreliranje s normaliziranim intenzitetima izmjerenih  $K\beta$  spektralnih linija.

Osim elementarnih vanadija i titana u obliku debelih folija, svi ostali uzorci nabavljeni su od nekoliko proizvođača (Aldrich Chemical, Kemika Ltd., Alfa Aesar) u obliku praškova čistoće 99.5% ili veće. Praškasti uzorci prešani su u tablete promjera 10 mm i debljine oko 1 mm, s pritiskom silom ekvivalenta težine 5 tona. Tablete su pomoću samoljepljive trake na bazi ugljika pričvršćene na nosač meta. Ugljična traka osim uloge pričvršćivanja

ima i ulogu provodnika naboja koji se generira u bombardiranoj meti, čime se sprječava neželjeno akumuliranje naboja na samoj meti.

**Tab. 3.1:** Popis uzoraka čiji su  $K\beta$  spektri mjereni i analizirani u ovom radu. Popisu su dodana fizikalna i kemijska svojstva tih spojeva koja su korištena u analizama.

Uzorak	Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	Oksidacijski broj metala	Veza od interesa	Broj veza	Srednja duljina veze (nm)	Izvor
Ti	4.506	-	Ti—Ti	12	0.2924	[81]
TiO	4.95	2	Ti—O	6	0.2089	[81]
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.486	3	Ti—O	6	0.2042	[82]
TiO <sub>2</sub> (rutile)	4.17	4	Ti—O	6	0.1959	[83]
MgTiO <sub>3</sub>	3.85	4	Ti—O	6	0.1979	[84]
FeTiO <sub>3</sub>	4.72	?	Ti—O	6	0.1982	[85]
TiC	4.93	4	Ti—C	6	0.216	[86]
TiN	5.21	3	Ti—N	6	0.212	[87]
TiB <sub>2</sub>	4.38		Ti—B	6	0.235	[88]
Cr	7.15	-	Cr—Cr	8	0.25	[81]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2	3	Cr—O	6	0.2	[89]
CrO <sub>2</sub>	4.9	4	Cr—O	6	0.19	[89]
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.676	6	Cr—O	4	0.171	[90]
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2.732	6	Cr—O	4	0.166	[89]
V	6.0	-	V—V	8	0.262	[81]
VCl <sub>2</sub>	3.23	2	V—Cl	6	0.22	[91, 92]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.87	3	V—O	6	0.201	[93]
VN	6.13	3	V—N	6	0.207	[81]
VO <sub>2</sub>	4.339	4	V—O	6	0.193	[94, 95]
VC	5.77	4	V—C	6	0.209	[96]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.35	5	V—O	5	0.183	[97, 98]
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	2.326	5	V—O	4	0.174	[99]
VOSO <sub>4</sub> ×5H <sub>2</sub> O	-	4	V—O	6	0.1965	[100]

### 3.3 Modeliranje spektara

U radovima sa sličnim istraživanjima može se naći pregršt različitih pristupa problemu modeliranja  $K\beta$  spektara  $3d$  elemenata. Posljedica je to činjenice da unatoč visoko razlučivim sustavima, fina struktura nije do temelja razotkrivena pa se u modeliranje unose različite pretpostavke i aproksimacije. Zbog toga će se ovdje opis modeliranja tretirati kao dio eksperimentalne metode.

#### 3.3.1 Emisijski $K\beta$ spektar

Osnovni sadržaj emisijskog spektra može se podijeliti na dva dijela: spektralne linije i pozadinski kontinuum. Teorijski detalji ovih komponenti opisani su već u poglavlju §2.2.3, a ovdje će biti dane dodatne pojedinosti vezane za eksperimentalni postav korišten u ovom radu.

Karakteristične spektralne linije po svojoj prirodi imaju profil Lorentzove krivulje

$$P^{Lorentz}(E) = \frac{A}{1 + \left(\frac{E-E_0}{0.5 w}\right)^2} \quad (3.15)$$

gdje su  $A$ ,  $E_0$  i  $w$  parametri profila i redom predstavljaju amplitudu, središnju energiju ili poziciju (centroid), te širinu na visini pola amplitude, a samo energija  $E$  ima ulogu nezavisne varijable. Prirodna širina karakterističnih linija ( $w$ ) manja je od razlučivosti većine spektrometara. U primijenjenom spektrometru širenje spektralnih linija proizlazi iz efektivne veličine pobudene površine na meti, svojstava difrakcijskog kristala, te prostorne rezolucije detektora. Točan analitički oblik spektralnog odziva ovog detektorskog sustava je teško odrediti te će se on aproksimirati Gaussovom krivuljom

$$P^{Gauss}(E) = Ae^{-\left(\frac{E-E_0}{0.6005 w_G}\right)^2} \quad (3.16)$$

čija širina  $w_G$  onda predstavlja mjeru rezolucije detektorskog sustava. Konačno izmjereni spektralni profil neke linije biti će konvolucija prirodnog Lorentzovog profila Gaussovom krivuljom spektralnog odziva. To je takozvani Voigt profil:

$$P^{Voigt}(E) = \int_0^\infty P^{Lorentz}(E', A_L, E_L, w_L) P^{Gauss}(E - E', A_G, E', w_G) dE'. \quad (3.17)$$

Modeliranje spektra konvolucijskim Voigt funkcijama je čak i za suvremena računala zahtjevan zadatak (u smislu utroška vremena), jer je riječ o integralnim funkcijama koje se u procesu optimizacije velikog broja parametara u modelu moraju izračunavati veliki



broj puta. Stoga se često u modeliranju umjesto Voigt profila koriste aproksimacije u vidu jednostavnijih analitičkih profila koji pružaju zadovoljavajuću prilagodbu spektralnim linijama. Jedna od takvih aproksimacija je pseudo-Voigt profil (oznaka  $pV$  u slijedećim jednadžbama). Ta je aproksimacija primjenjena i u ovom radu.

Pseudo-Voigt profil definira se kao mješavina Lorentzovog i Gaussovog profila iste amplitude  $A$ , centroida  $E_0$ , te širine  $w$  na visini pola amplitude  $A$ . Miješanje se postiže linearnom kombinacijom

$$P^{pV}(E) = \eta P^{Gauss}(E) + (1 - \eta) P^{Lorentz}(E), \quad (3.18)$$

gdje se jedan profil množi težinskim faktorom  $\eta$ , čije su vrijednosti iz intervala  $\langle 0, 1 \rangle$ , dok se drugi profil množi s težinskim faktorom  $1 - \eta$ , te i on poprima vrijednost iz istog intervala. Treba imati na umu da ova Gauss komponenta nema izravne veze s ranije spomenutim spektralnim odzivom.

Na specifičnosti pozadinskog kontinuuma bitno utječu vrsta i energije korištenih projektila. U ovom radu su korišteni protoni energije 2 i 3 MeV, pa prema formuli (2.19) proizlazi da su maksimalne energije sekundarnih elektrona iznosile redom 4.3 i 6.5 keV. To su ujedno i najveće energije fotona rentgenskog zračenja koje ti elektroni mogu generirati u zakočnom zračenju. Prva vrijednost uopće ne zalazi u pripadne mjerene spektre, pa u njima nema doprinosa zakočnog zračenja sekundarnih elektrona. Druga vrijednost korištena je u mjerenju vanadija i njegovih spojeva, i u tom slučaju postoji mali doprinos zakočnog zračenja. U svom završnom, trnućem dijelu, a pogotovo u ograničenom pojasu energija širine 200 eV taj se doprinos može aproksimirati blago nagnutim pravcem. Što se tiče zakočnog zračenja protona, ono je relativno slabo istraženo, te u literaturi ne postoje dostatni podaci upotrebljivi u ovom radu. U toj situaciji, pozadinski kontinuum je aproksimiran pravcem. Na temelju navedenih zaključaka o emisijskom spektru može se postaviti slijedeći jednostavni spektralni model:

$$S_1(E) = \sum_{i=1}^N P_i^{pV}(E) + kE + l, \quad (3.19)$$

koji se sastoji od  $N$  spektralnih linija i pozadinske linearne funkcije. U model su uključene slijedeće spektralne linije, poredane po energiji centroida:  $KMM$ ,  $K\beta'$ ,  $K\beta_{1,3}$ ,  $K\beta''$ ,  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta L^1$ . Sve navedene linije, odnosno njima pripadni prijelazi, opisani su u teorijskom uvodu. Po uzoru na rad Gamblina i Urcha [19], u model je dodatno uvedena i rezidualna  $K\beta_{res}$  linija na poziciji između  $K\beta'$  i  $K\beta_{1,3}$  linije. Inspirirani radom Penga *et al.* [20], koji su mjerili visokorazlučive  $K\beta$  emisijske spektre za velik broj Mn(II), Mn(III) i Mn(IV)

spojeva i izračunali njihove teorijske spektre koristeći atomski multipletni model ligandnog polja [11], Gamblin i Urch su rezidualnu liniju uveli kao zamjenu za složenu multipletnu strukturu u  $K\beta' - K\beta_{1,3}$  području.

Model  $S_1$  bi u potpunosti zadovoljavao kada bi meta koju se pobuđuje bila tanja od jednog mikrometra. U tom bi slučaju svi fotoni bili generirani nadomak površine. No, to nije slučaj kod takozvanih debelih meta koje su korištene u ovom radu. U njima se neki fotoni generiraju u dubljim slojevima. Dio tih fotona, koji su ispočetka i imali smjer prema detektoru, apsorbirani su u meti ili su skrenuti s svog pravca. Ključna stvar koja ovdje uzrokuje problem jest ta što vjerojatnost interakcije fotona s materijom bitno ovisi o energiji fotona. Štoviše,  $K\beta$  spektri u svojem pojasu obuhvaćaju i energiju apsorpcijskog  $K$ -ruba, iznad koje je apsorpcija bitno povećana u debljim slojevima jer fotoni tih energija mogu ionizirati  $K$ -ljusku atomske vrste iz koje su nastali, što se onda i događa. U emisijskom spektru se na toj lokaciji u spektru može uočiti područje obilježeno nižim intenzitetom. Dubina do koje je moguće generiranje fotona rentgenskog zračenja ovisi o energiji projektila. Kako bi se u publikacijama mogle postići neke usporedbe između radova različitih autora i metoda, poželjno je da se rezultati spektralne analize svedu na oblik za tanku metu. Drugim riječima, potrebno je načiniti korekciju intenziteta za samo-apsorpciju u debeloj meti.

### 3.3.2 Korekcija zbog samo-apsorpcije u debeloj meti

Korekciju zbog samo-apsorpcije u debeloj meti moguće je pouzdano učiniti ako je dobro poznato:

1. sastav i gustoća mete
2. funkcija gubitka energije projektila
3. udarnih presjeci za sve pojave čiji se efekti opažaju u spektru
4. ovisnost apsorpcijskog koeficijenta za svaki kemijski spoj u meti

Svim metama mjerenim u ovom radu sastav je bio poznat, odnosno deklariran od strane proizvođača, kao i njegova gustoća, pa se prvi uvjet smatra zadovoljenim.

Drugi uvjet podrazumijeva poznavanje interakcije brzih iona sa atomima mete, odnosno zaustavnu moć mete naspram vrsti i energiji projektila (§2.2.1). Zaustavljanje se temelji na nizu slučajnih sudara koje je moguće simulirati Monte Carlo metodom. Slika 3.9 prikazuje simulaciju bombardiranja debele mete titana protonima energije 2 MeV dobivenu programom SRIM [45]. Osim promatranja simulacija, u SRIM-u je moguće i

preuzimanje podataka o zaustavnoj moći proizvoljno izabrane matrice atoma u uzorku. Zaustavna moć ovisi o energiji, a slika 3.8 prikazuje tu funkciju za nekoliko  $3d$  elemenata. Od primjera prikazanih na slici vidi se da titan ima najslabiju zaustavnu moć pa će projektili iste inicijalne energije najviše prodirati upravo u njega. Na temelju zaustavne moći, može se izračunati očekivana energija projektila u svakom djeliću njegova prodiranja u metu, a samim time i točku gdje energija padne na nulu, to jest konačni domet projektila.

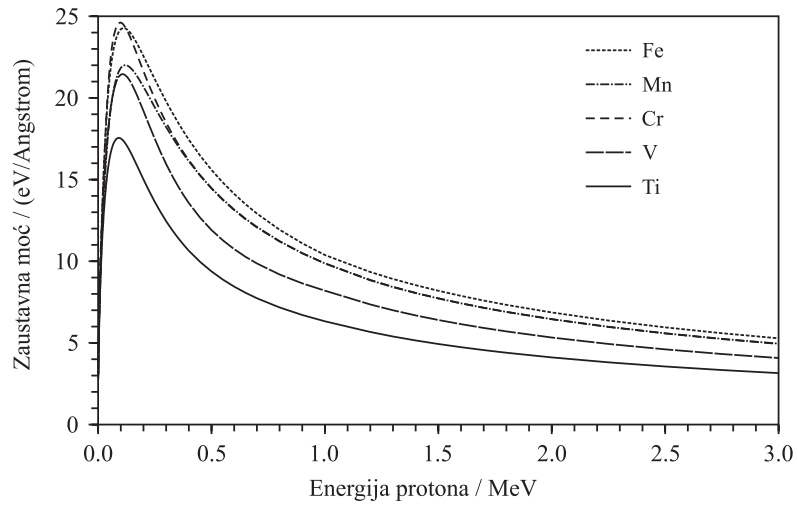
Poznavanje očekivane energije u svakom djeliću prodora važno je zbog ovisnosti udarnih presjeka za ionizaciju  $K$  ljuske o energiji, pa tako dolazimo na treći preduvjet iz uvodnog popisa. Udarni presjeci za ionizaciju  $K$ -ljuske mjereni su u mnogim znanstvenim radovima. Ionizacija  $K$ -ljuske prethodi većini pojava u mjerenim spektrima iz ovog rada. Izuzetak je  $K\beta L^1$  linija koja je satelit  $K\beta_{1,3}$  u smislu da je to prijelaz između istih elektronskih stanja ali uz postojanje dodatne šupljine u  $L$ -ljusci. Riječ je procesu kojem je prethodila dvostruka ionizacija atoma, pa su razlike između elektronskih stanja, a time i energije emitiranih fotona nešto promijenjene (§2.2.3). Udarni presjeci dvostrukih ionizacija još uvijek nisu tako pouzdani pa ovdje nailazimo na prvi nedostatak. Odmah će uslijediti i drugi nedostatak, jer slična situacija vrijedi i za vjerojatnost emisije zakročnog zračenja iona projektila, o čemu ima vrlo malo publiciranih radova, ili je njihove rezultate teško primijeniti za ovu svrhu.

Kada je poznata ovisnost dubinskog opadanja energije projektila, tada je moguće procijeniti relativnu vjerojatnost za ionizaciju  $K$ -ljuske na toj dubini. Udarni presjeci za ionizaciju  $K$ -ljuske dobro su poznati (§2.2.2). Budući da su udarni presjeci manji za manje energije projektila, više ionizacija  $K$ -ljuske očekuje se bliže površini mete, ali ne u tolikoj mjeri da bi se ionizacija u dubljim slojevima mogla zanemariti.

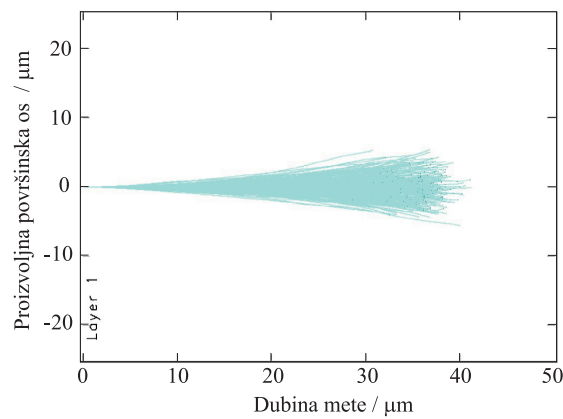
### 3.3.3 Fina struktura masenog apsorpcijskog koeficijenta

Maseni apsorpcijski koeficijent eksperimentalno se određuje pomoću visokorazlučivih metoda apsorpcijske spektroskopije: XANES, EXAFS i slično. Primjena ovih spektroskopskih metoda ponajviše je usmjerena na analize kemijskih stanja. Najkvalitetnije informacije u tom smislu daju spektri uskog područja oko apsorpcijskog ruba. Apsolutna vrijednost masenog apsorpcijskog koeficijenta u ovim analizama ne igra bitnu ulogu, pa se izmjereni spektri omjera intenziteta apsorbiranog i upadnog snopa fotona u publikacijama prezentiraju za u normaliziranom obliku pri čemu se relativna vrijednost ispred apsorpcijskog ruba normalizira na 0, a srednja vrijednost neposredno nakon ruba na vrijednost 1.

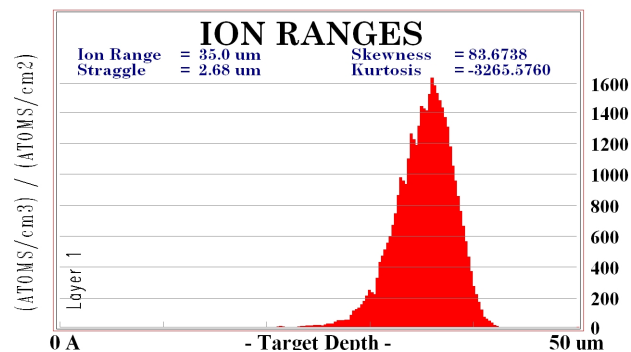
Za korekciju emisijskih spektara debelih meta dobivenih PIXE metodom potrebna je apsolutna vrijednost masenog apsorpcijskog koeficijenta, te se podaci iz navedenih



**Slika 3.8:** Zaustavna moć za protone kao projekte u nekim 3d metalima



**Slika 3.9:** SRIM simulacija putanja i konačnih dometa 2 MeV protona u metu od čistog titana



**Slika 3.10:** Distribucija dometa 2 MeV protona u čistom titanu temeljena na SRIM simulaciji

publikacija moraju logaritmirati i normalizirati na očekivane vrijednosti ispred i iza apsorpcijskog ruba, koristeći na primjer tabelirane podatke koje su objavili Hubbel *et al.* [101].

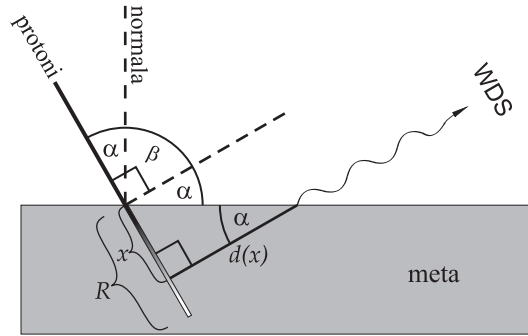
### 3.3.4 Omjer prinosa debele i tanke mete - $Y_r$ funkcija

Prinosi debele i tanke mete razlikuju se zbog dva čimbenika: i) apsorpcije proizvedenog zračenja u samoj meti, te ii) različitog broja proizvedenih šupljina po pojedinačnom projektilu. Protoni koji nalijeću na tanku metu (nanometarski film) prolaze kroz nju deponirajući u njoj vrlo mali dio svoje energije, pa proizvode i vrlo mali broj ionizacija unutrašnjih ljusaka potrebnih za pobudu rentgenskog zračenja. Dinamika prinosa tijekom trajanja eksperimenta je vrlo spora, ali oblik spektra neće zbog toga trpiti promjene. S druge strane, dinamika prinosa u debeloj meti će biti bitno veća, jer protoni deponiraju svu svoju energiju i stvaraju mnogo veći broj unutrašnjih šupljina, ali će različiti djelovi spektra, u ovisnosti o apsorpcijskom koeficijentu, biti različito modificirani. Da bi analize spektara dobivenih različitim energijama projektila i geometrijskim postavama bile usporedive, potrebno je u spektrima ili izmjerenim intenzitetima linija izvršiti odgovarajuću popravku.

U okviru ovog rada razvijena je metoda popravke cijelog spektra, korištenjem korekcijske funkcije  $Y_r(E)$ , kojom se definira omjer prinosa debele i tanke mete, promatrano isključivo sa stajališta utjecaja samo-apsorpcije.

Što je veća inicijalna energija protona, to će maksimalna dubina penetracije u metu biti veća, a time i utjecaj samo-apsorpcije na spektar. Na slici 3.11 prikazani su geometrijski odnosi potrebni za izračun utjecaja samo-apsorpcije u mjerenjima koja su izvršena u sklopu ovog rada. Kut između protonskog snopa i pravca na kojem se nalazi detektorski WDS sustav je fiksiran i iznosi  $90^\circ$ . Kut  $\alpha$  definiran je kao kut između protonskog snopa i normale na površinu mete. On je promjenljiv u eksperimentu zahvaljujući mogućnosti rotiranja mete. Kut  $\beta = 90^\circ - \alpha$  leži između normale i smjera WDS spektrometra. Oznaka  $R$  predstavlja konačni domet protona, a  $x$  predstavlja djelomično prijeđeni put protona, do točke gdje je generirana jedna od  $K$ -šupljina i posljedično, foton rentgenskog zračenja, koji je u zamišljenom slučaju dobio smjer gibanja upravo prema detektorskom sustavu. Taj foton mora kroz samu metu prijeći put  $d(x)$ , koji ovisi o varijabli  $x$  i parametru  $\alpha$ . Vjerojatnost uspješnog izlaska i zadržavanja smjera jednaka je koeficijentu transmisije  $T = I_T/I_0$  koji je prema formuli 2.38 jednak

$$T(E) = e^{-\mu(E)\rho d} \quad (3.20)$$



**Slika 3.11:** Geometrija eksperimentalne postave pobudnog snopa, mete i detektorskog sustava (WDS).

Učestalost pojave  $K$ -šupljine na mjestu  $x$  povezana je s ionizacijskim udarnim presjekom  $\sigma_K(E_p)$  koji ovisi o energiji projektila  $E_p$  na tom mjestu, a ta ista energija projektila je povezana s zaustavnom moći mete. Daljnji izvod korekcije biti će vezan uz primjer elementarnog kroma kao mete.

Zaustavna moć za protone pri uletu u elementarni krom dana je na slici 3.8. Iz tih podataka može se primjenom formule (2.22) numerički izračunati funkcija  $E_p(x)$ , odnosno opadanje energije protona tijekom penetracije u metu, sve do konačnog zaustavljanja. Rezultat je prikazan na slici 3.12(a).

Ako se udarni presjeci za ionizaciju  $K$ -ljuske povežu s funkcijom opadanja energije projektila u meti, dobiti će se funkcija udarnog presjeka u ovisnosti o prijedenoj puti projektila u meti  $\sigma_K(x)$ . Kako je udarni presjek proporcionalan vjerojatnosti, u radu je korišten pristup sa stajališta relativne vjerojatnosti. Njena je funkcija razdiobe (gustoća vjerojatnosti) po putu  $x$  dana sa:

$$q_K(x) = C_K \sigma_K(x), \quad (3.21)$$

pri čemu se konstanta  $C_K$  određuje iz uvjeta normiranosti

$$\int_0^R C_K \sigma_K(x) dx = 1. \quad (3.22)$$

Graf ove funkcije je za slučaj uleta protona energije 2 MeV u krom prikazan na slici 3.12(b). Uz ovako definiranu razdiobu, vjerojatnost

$$P(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} q_K(x) dx, \quad (3.23)$$

predstavlja statistički doprinos proizvodnji  $K$ -šupljina na dijelu puta gdje je  $x_1 \leq x \leq x_2$ . Drugim riječima, površina ispod krivulje pridružena određenom dijelu puta projektila daje udio generiranih  $K$ -šupljina u odnosu na cijeli put. Kao primjer istaknimo:

$$P(0 \leq x \leq 0.1R) = 22.5\%$$

$$P(0 \leq x \leq 0.5R) = 83.5\%$$

U prvih 10% dometa protona kreira se 22.5%  $K$ -šupljina, a u drugoj polovici puta samo 16.5% od ukupnog broja kreiranih  $K$ -šupljina.

Kreirane šupljine popunjavaju se elektronima na razne načine, od kojih svaki od njih posjeduje određenu vjerojatnost. Ovi događaji sami po sebi ne pridonose razlikama u spektrima tanke i debele mete jer ne ovise o dubini u meti na kojem je šupljina nastala.

Preostaje još odrediti utjecaj apsorpcije emitiranih  $K\beta$  fotona u smjeru detektorskog sustava. Put  $d(x)$  koji fotoni moraju prijeći da bi izašli van iz mete je prema slici 3.11 jednak

$$d = x \operatorname{ctg}\alpha. \quad (3.24)$$

Između svih generiranih fotona iste energije  $E \pm dE$ , koji nisu bili atenuirani u meti te su nastavili gibanje prema detektorskom sustavu, najviše će biti onih koji su nastali blizu površine mete, jer je tamo bilo više generiranih šupljina, a ujedno su imali i kraći put izlaska iz mete. Točnu relativnu statističku raspodjelu  $q_F(x, E)$  tih fotona prema mjestu nastanka  $x$  može se odrediti pomoću umnoška gustoće vjerojatnosti ionizacije  $K$ -ljuske (3.21) i vjerojatnosti transmisije (3.20) kada se u njenu formulu uvrsti duljina apsorpcijskog puta izražena preko  $x$  (3.24):

$$q_F(x, E) = C_F q_K(x) e^{-\mu(E)\rho x \cot\alpha}. \quad (3.25)$$

Ovdje je  $c_F$  nova konstanta proporcionalnosti. Kako neposredno ispred  $K$ -ruba postoji energija  $E_0$  s lokalnim minimumom vrijednosti masenog apsorpcijskog koeficijenta, odnosno lokalnim maksimumom transmisijskog koeficijenta  $T$ , može se ta energija i njena razdioba uzeti kao osnovna mjera za razdiobe pri drugim energijama fotona. Tada se  $c_F$  dobije iz uvjeta normiranosti:

$$\int_0^R C_F q_K(x) e^{-\mu(E_0)\rho x \cot\alpha} dx = 1. \quad (3.26)$$

Na slici 3.12(c) prikazana je razdioba  $q_F(x, E)$  za tri različite vrijednosti kuta  $\alpha$  ( $30^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $60^\circ$ ) i za dvije vrijednosti energije fotona, od kojih je jedna za 20 eV manja, a druga

za 20 eV veća od energije  $K$ -ruba kroma  $E_K$ . Uočava se bitna razlika: fotona energija većih od  $E_K$  gotovo i nema iz druge polovice puta protona.

Dane grafičke interpretacije služe kao zorna predodžba utjecaja pojedinih čimbenika. Za konačnu popravku spektra potrebno je razdiobu  $q_F(x, E)$  integrirati po  $x$ , posebno za svaku energiju  $E$  fotona koja je mjerena u eksperimentu. Time se dobije izvorna funkcija omjera prinosa tanke i debele mete

$$Y_{0r}(E) = \int_0^R q_F(x, E) dx. \quad (3.27)$$

Izgled te funkcije dan je na slici 3.13. Kada bi emisijski spektar kroma bio konstanta ( $S(E) = 1$ ) tada bi spektar debele mete bez popravki za apsorpciju izmjeren idealnim spektrometrom izgledao kao funkcija  $Y_{0r}$ . Ovdje je naglašen atribut 'idealan' zbog toga što realni WDS spektrometar kojim se mjeri emisijski spektar može imati lošiju rezoluciju od one koja je postignuta u apsorpcijskoj spektroskopiji za mjerenje fine strukture apsorpcijskog koeficijenta. Da bi se funkcija  $Y_{0r}$  mogla primijeniti u popravci spektra slabije rezolucije od nje same, potrebno ju je konvoluirati funkcijom spektralnog odziva detektorskog sustava. Funkcija spektralnog odziva može se aproksimirati Gaussovom krivuljom čija je širina (FWHM) ekvivalent rezolucije detektorskog sustava. Konvoluirana funkcija  $Y_r$  biti će jednaka:

$$Y_r(E) = \int_0^\infty Y_{0r}(\varepsilon) C_G \exp \left[ - \left( \frac{E - \varepsilon}{0.6005 \cdot \text{FWHM}_{exp}} \right)^2 \right] d\varepsilon, \quad (3.28)$$

gdje je  $C_G$  konstanta kojom se postiže normiranje Gaussove krivulje na jedinicu i čuva integral (norma) funkcije  $Y_r$ . Sada se spektar  $S_0(E)$ , u kojem je eliminiran utjecaj apsorpcije, može dobiti dijeljenjem eksperimentalno dobivenog spektra  $S_{exp}(E)$  sa konvoluiranom funkcijom  $Y_r$ :

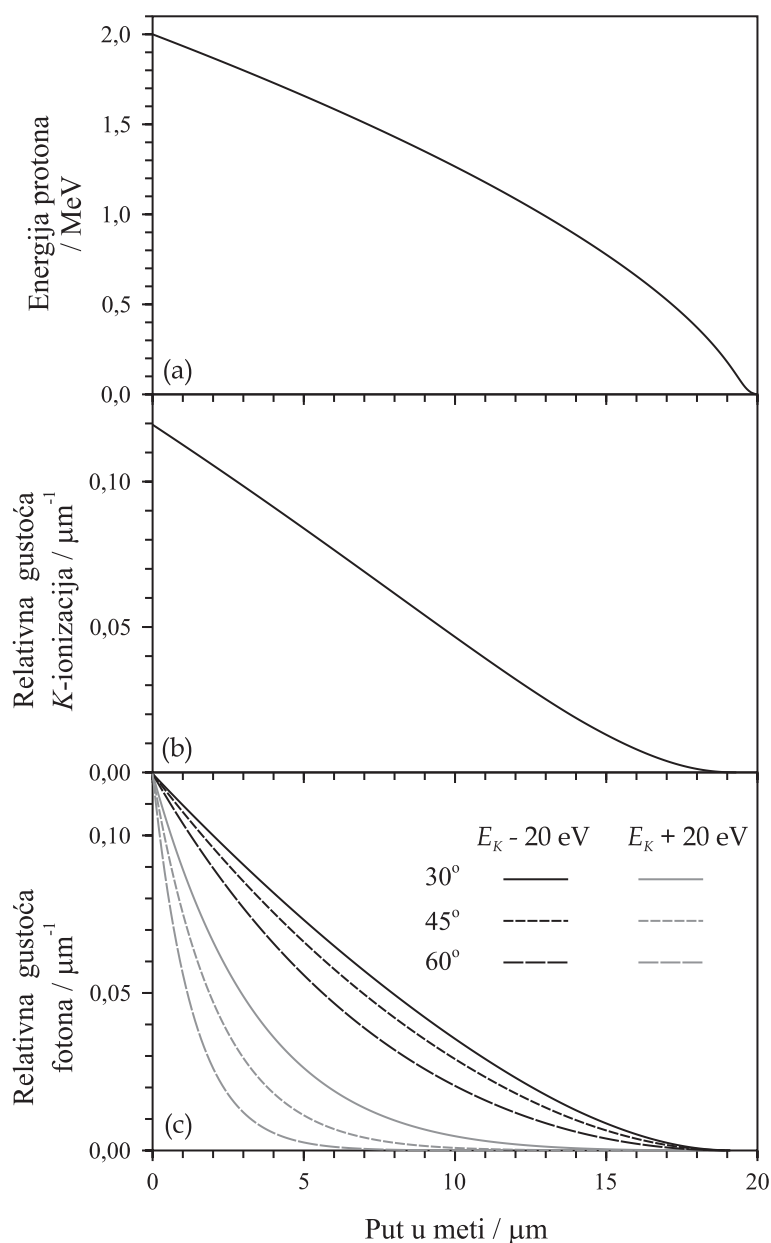
$$S_0(E) = \frac{S_{exp}(E)}{Y_r(E)}. \quad (3.29)$$

Na slici 3.14 prikazana je usporedba originalne funkcije  $Y_{0r}$  i konvoluirane funkcije  $Y_r$ .

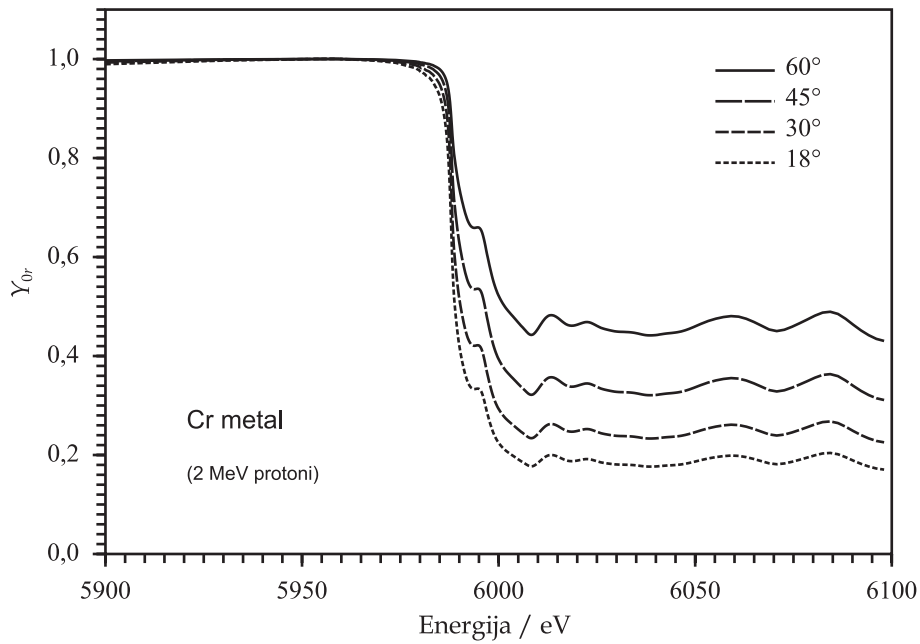
### 3.3.5 Model emisijskog spektra debele mete

U odjeljku §3.3.1 prikazan je model spektra  $S_1(E)$  koji odgovara tankoj meti (3.19). Taj model treba nadograditi korekcijom za apsorpciju u debeloj meti. Moguća su dva osnovna pristupa: (i) korekcija u okviru algoritma prilagodbe, te (ii), korekcija rezultata (intenziteti linija) nakon što su eksperimentalni podaci aproksimirani modelom spektra tanke mete. Prvi pristup je fizikalniji, ali i složeniji. On u principu nije podržan u postojećim

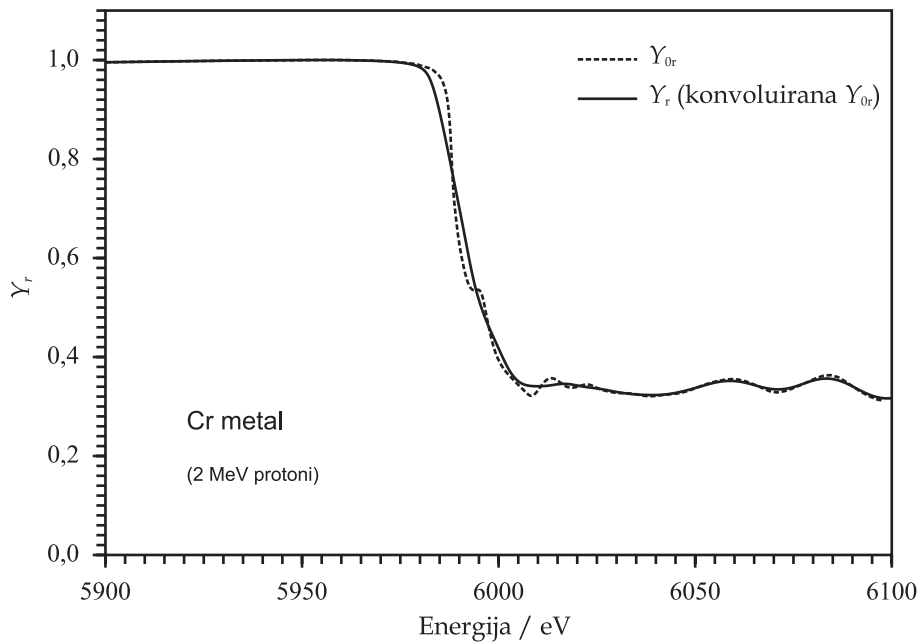




**Slika 3.12:** Faze u računu popravke spektra za samo-apsorpciju u debeloj meti na primjeru elementarnog kroma pobuđivane s protonima energije 2 MeV-a: a) Opadanje energije protona prilikom penetracije u metu b) Relativna gustoća vjerojatnosti ionizacije K-ljuske na pojedinom dijelu puta protona c) Ukupna relativna uspješnost izlaska  $K\beta$  fotona iz mete u smjeru detektorskog sustava, i to za tri različite vrijednosti kuta  $\alpha$  ( $30^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $60^\circ$ ) i dvije različite energije fotona: jedna s manjom vrijednosti, a druga s višom vrijednosti od energije K-ruba  $E_K = 5989 \text{ eV}$ .



**Slika 3.13:** Funkcija  $Y_r$ : omjer prinosa debele i tanke mete u slučaju pobude kroma 2-Mevskim protonima, za četiri različite eksperimentalne geometrije ( $\alpha = 18^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $60^\circ$ ).



**Slika 3.14:** Usporedba originalne funkcije  $Y_{0r}$  i njoj pripadne, spektralnim odzivom konvoluirane funkcije  $Y_r$  u slučaju  $\alpha = 45^\circ$ .

namjenskim računalnim programima za modeliranje spektara. U literaturi je pronađen samo jedan slučaj pokušaja analize HR-PIXE spektara sličnim modelom [102], no autori nisu koristili utjecaj fine strukture K-apsorpcijskog ruba, već su rub aproksimirali step-funkcijom konvoluiranom sa funkcijom spektralnog odziva detektorskog sustava. Drugi pristup je manje fizikalan iz razloga što se apsorpcijom deformirani spektar opisuje pravilnim profilima linija i pozadinom. Naknadno se intenziteti tih linija korigiraju potrebnim faktorima. Korekcija zbog apsorpcije obavlja se neovisno o algoritmu prilagodbe pa je moguća primjena raznih postojećih programskih rješenja. Očekuje se da će razlika u rezultatima između ova dva pristupa biti to manja, što je utjecaj apsorpcije manje izražen.

Opsežnim isprobavanjem prvog pristupa na mjerenim spektrima uočena su dva doprinosa u pozadini. Za prvu komponentu pozadine (oznaka  $A$ ) smatramo da je nastala u očekivanom, snopom pobuđenom, dijelu mete i da je bila izložena jednakim uvjetima apsorpcije kao i fotoni spektralnih linija. Za drugu komponentu (oznaka  $B$ ) smatramo da nije pod utjecajem apsorpcije u meti i da na difrakcijski kristal ne dolazi direktno sa pobuđene površine na meti. Naime, uslijed interakcije snopa protona i mete u vakuumskoj komori nastaje mnogo fotona koji "pršte" u svim smjerovima, te je sasvim moguće da oni u sustavu stvaraju homogenu (konstantnu) pozadinu na pozicijski osjetljivom detektoru. Ona je nefizikalna u tom smislu što se sastoji od nepravilno selektiranih fotona karakterističnog zračenja. Oni zbog nesavršenosti mjernog sustava ne mogu biti izuzeti iz mjerenja. Uzimajući u obzir obje komponente pozadine, a zatim i funkciju  $Y_r$  omjera prinosa tanke i debele mete promatranog spoja (§3.3.4), prihvaćen je slijedeći model spektra debele mete kao modifikacija modela  $S_1$  (3.19):

$$S_2(E) = \left[ \sum_{i=1}^N P_i^{pV}(E) + A \right] Y_r(E) + B. \quad (3.30)$$

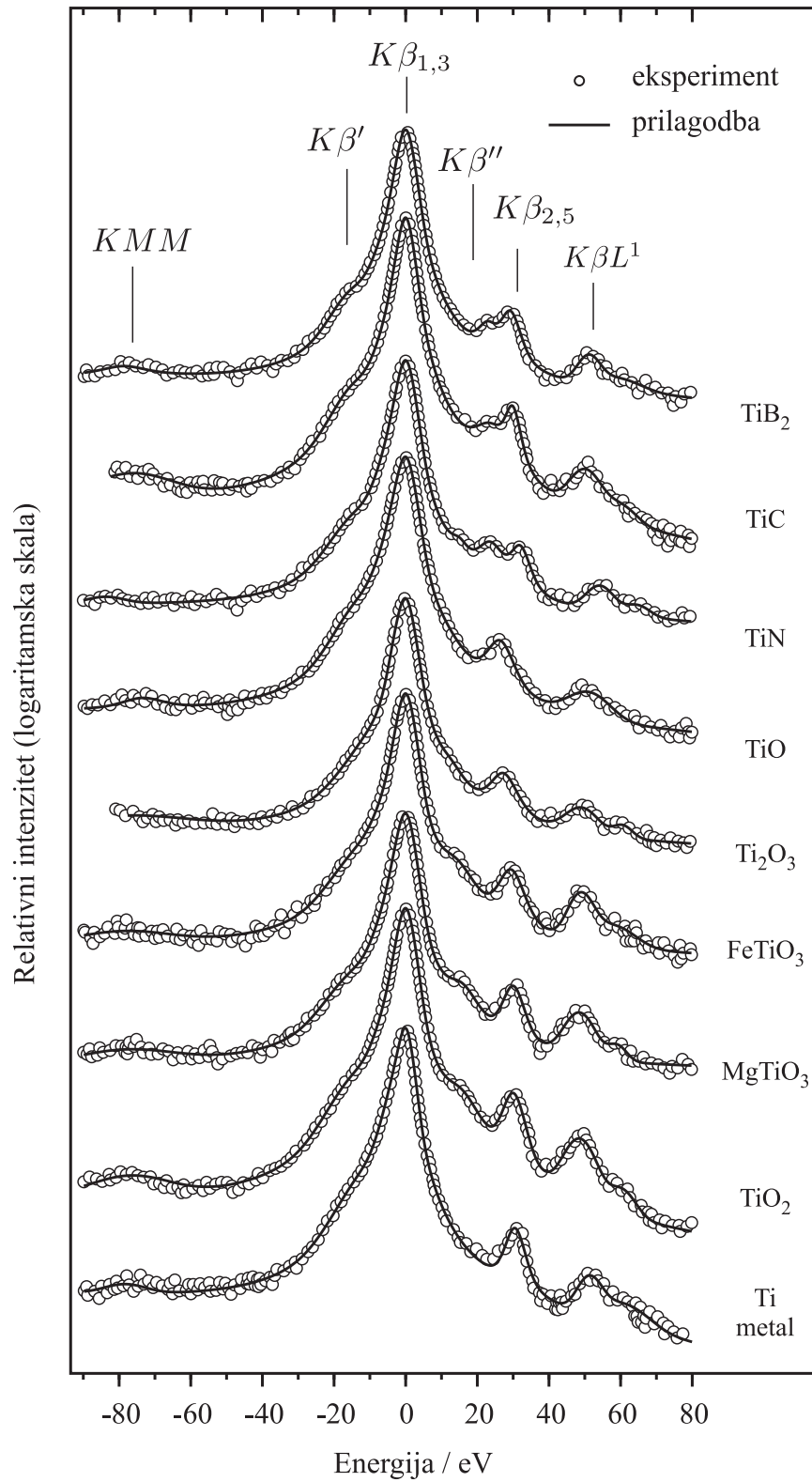
U odnosu na model  $S_1$ , izbačena je mogućnost nagiba pozadine jer se sloboda optimiziranja parametra nagiba  $k$  pokazala nepotrebnom, te je linearna funkcija svedena na konstantnu vrijednost. U novom modelu je nefizikalna komponenta pozadine  $B$  izvan utjecaja funkcije  $Y_r$  kojom se korigira apsorpcija. Funkcija  $Y_r(E)$  je tabelirana funkcija, a ne analitička pa ju stoga nije moguće ugraditi u bilo koji program za modeliranje spektara. U ovom radu je za potrebe modeliranja korišten programski paket *Mathematica*. Iako je model  $S_2$  fizikalniji i složeniji, kod meta sa slabije izraženom samo-apsorpcijom primjena osnovnog modela  $S_1$  se za većinu rezultata pokazala opravdanom i dostatnom. U modeliranju modelom  $S_1$  korišten je namjenski računalni program wxEWA (V0.29a-Alpha8) [103] za prilagodbu metodom minimalne sume kvadrata odstupanja.

## 4. REZULTATI MJERENJA I DISKUSIJA

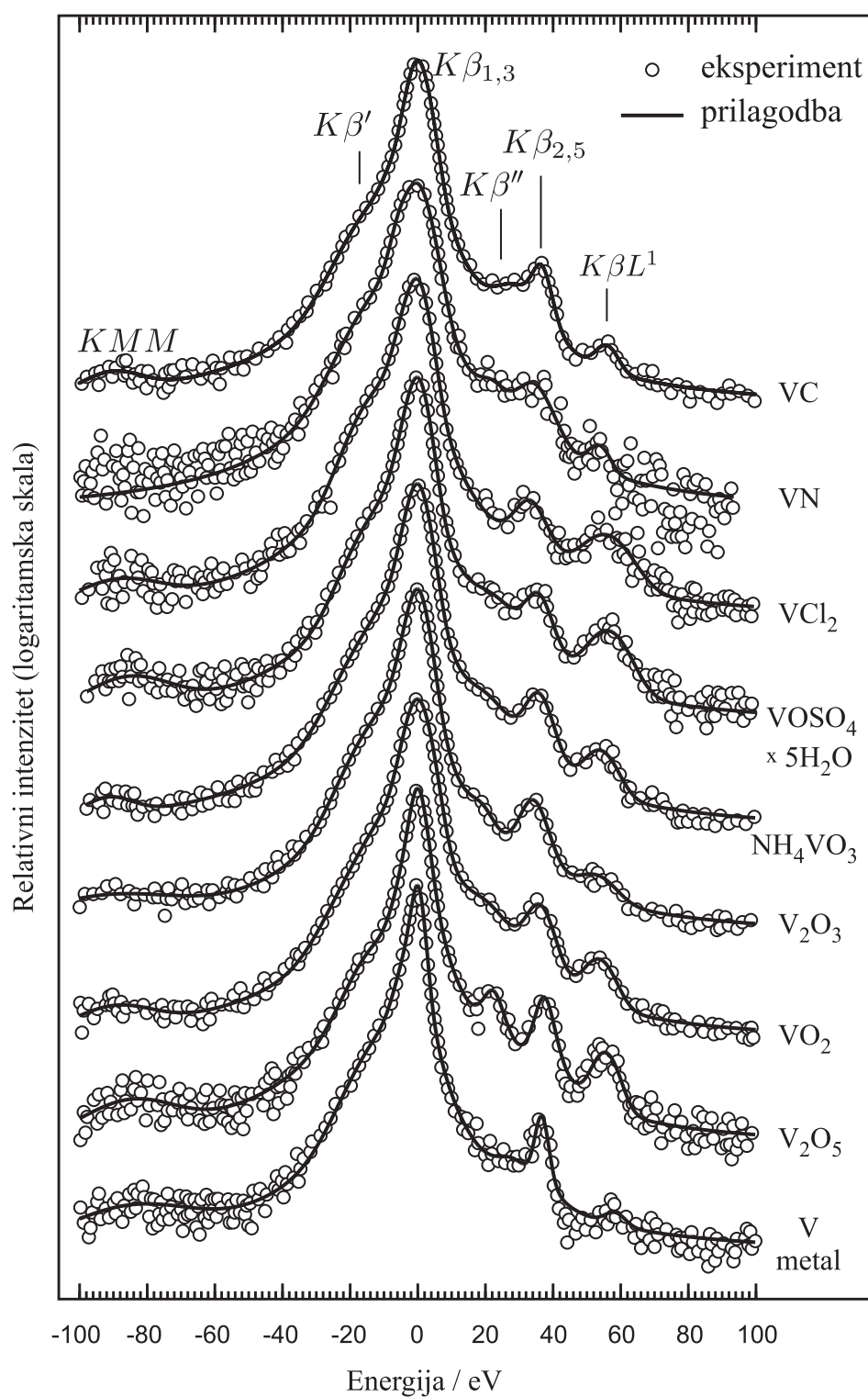
Na početku ovog poglavlja dan je pregled svih izmjerenih spektara i komentar o postignutoj eksperimentalnoj rezoluciji. U posebnim odjeljcima iznesena su opažanja pojedinih spektralnih pojava (linija) - udruženo za sve mjerene  $3d$  elemente i spojeve. U ovom radu fokus je postavljen na analize  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  spektralnih linija, pa će se i najveći dio diskusije odnositi na relativne energije i intenzitete tih linija. Iznesene vrijednosti energija relativne su prema energiji centroida  $K\beta_{1,3}$  linije, a intenziteti su normalizirani na sumu intenziteta  $K\beta_{1,3} + K\beta'$  linije.

### 4.1 Pregled izmjerenih $K\beta$ spektara

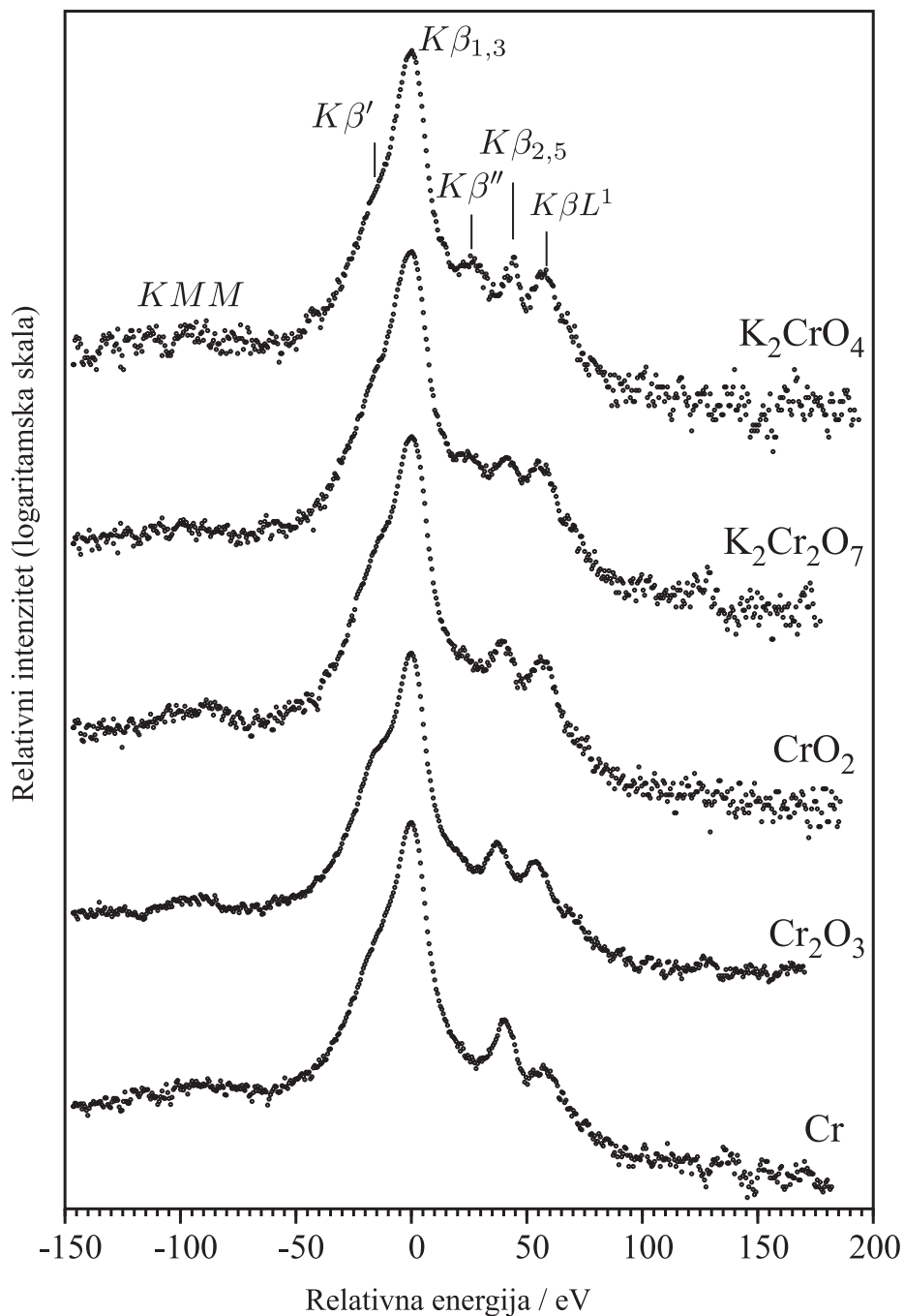
Spektri spojeva istog  $3d$  elementa mjereni su u istim eksperimentalnim uvjetima. Uvijek se prvo mjerila meta  $3d$  elementa, a zatim njegovi oksidi i ostali spojevi. Kako eksperimentalni uređaj nije omogućavao mjerenje apsolutnih energija, dvije dijagramske linije ( $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta_{2,5}$ ) čistog elementa koristile su se za osnovnu energijsku kalibraciju prema Beardenu [104], iz koje se ujedno dobivao i broj kanala kao jedinica mjerne elektronike po jednom elektronvultu kao jedinici energije. Taj je odnos korišten u kalibraciji  $K\beta$  spektara svih ostalih spojeva promatranog  $3d$  elementa. Iako spomenute kalibracijske linije postoje u svim spojevima tog elementa, nema jamstva da se one nalaze na apsolutno istim energijama. Štoviše, poznato je da se  $K\beta_{2,5}$  znatno pomiče, dok su pomaci  $K\beta_{1,3}$  manji ali ipak postoje. U nemogućnosti prikaza apsolutnih energija, spektri koji se odnose na isti  $3d$  element čiji se  $K\beta$  spektar promatra su u zajedničkom prikazu poravnati po centroidu  $K\beta_{1,3}$  spektralne linije, kojem je dodijeljena vrijednost 0. Drugim riječima, sve energije koje su u ovom radu dane kao izvedeni rezultati, su zapravo mjerene relativno prema energiji centroida  $K\beta_{1,3}$  linije odgovarajućeg spoja. Izmjereni spektri prikazani su na slikama 4.1, 4.2 i 4.3 Dobra strana prikaza pomoću relativne energijske kalibracije je bolja uočljivost razlika pozicija i intenziteta sekundarnih doprinosa ( $K\beta_{2,5}$ ,  $K\beta''$ ,  $K\beta L^1$ ) u različitim spojevima istog  $3d$  elementa. Pregledom spektara svim je skupinama na prvi pogled zajedničko slijedeće: (i)  $K\beta_{1,3}$  linija kod čistih  $3d$  elemenata ima najmanju širinu u usporedbi s istom linijom u spojevima, (ii) u većini spojeva se pojavljuje linija  $K\beta''$  koja kod čistih elemenata nije vidljiva, (iii) relativni položaji i intenziteti  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$



**Slika 4.1:** Izmjereni spektri titana i nekih njegovih spojeva.



**Slika 4.2:** Izmjereni spektri vanadija i nekih njegovih spojeva.

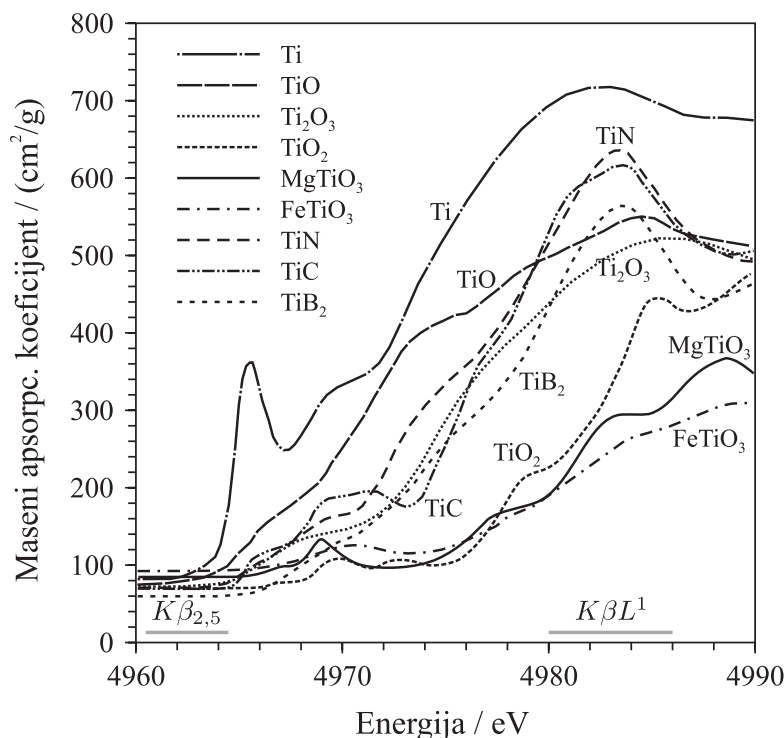


**Slika 4.3:** Izmjereni spektri kroma i nekih njegovih spojeva.

linija razlikuju se za različite spojeve istog  $3d$  elementa. Detaljna analiza s kvantitativnim pokazateljima ovih pojava dana je u zasebnim odjeljcima.

## 4.2 Maseni apsorpcijski koeficijenti

Računanje funkcije  $Y_r$  (§3.3.4) i primjena spektralnog modela  $S_2$  (3.30) zahtijevaju poznavanje apsolutnih vrijednosti masenih apsorpcijskih koeficijenata pri K-apsorpcijskom rubu. U svrhu njihovog određivanja učinjena je analiza publiciranih XANES spektara istih spojeva koji su mjereni u ovom radu. Podaci su obrađeni po principu opisanom u odjeljku §3.3.3. Pregledom relevantnih XANES spektara uočeni su nedostaci u njihovoj energijskoj kalibraciji. Tako su u analizi više XANES spektara koji se odnose na iste uzorke titana i rutila ( $\text{TiO}_2$ ) [37, 105–113] ustanovljeni kalibracijski pomaci do 3 eV za elementarni titan i do čak 8 eV za rutil. Ovo je vrlo važno za implementaciju u spektralni model, jer pomiče apsorpcijski rub u većoj ili manjoj mjeri u područje  $K\beta_{2,5}$  linije i time bitno utječe na izračun njenog izvornog intenziteta. Ne znajući kojem XANES izvoru dati povjerenje, izračunao se srednji položaj odabrane apsorpcijske linije i ta je vrijednost prihvaćena kao mjerodavna. Srednja vrijednost bila je vrlo bliska vrijednosti iz XANES



**Slika 4.4:** Fina struktura masenog apsorpcijskog koeficijenta titana i nekih njegovih spojeva u blizini K-ruba.

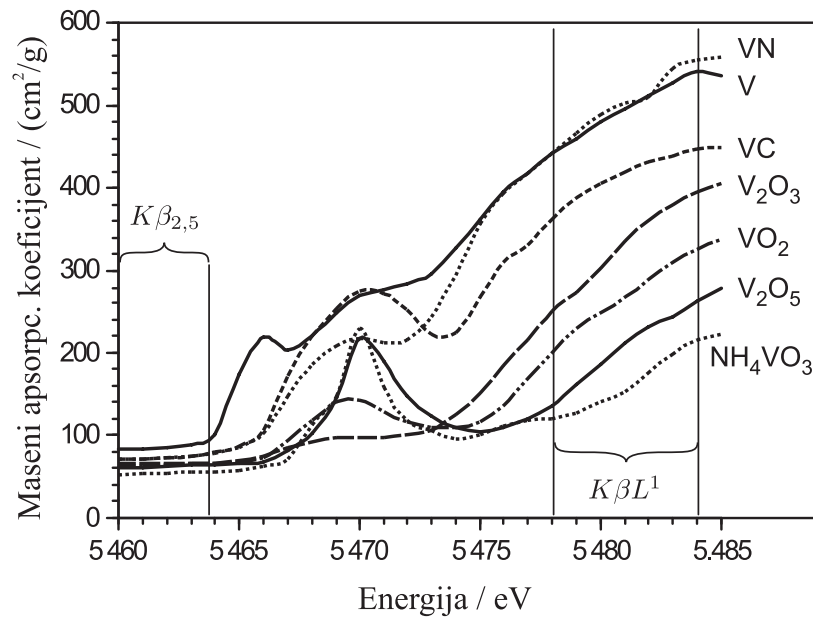


spektra prema Tsutsumi et al. [106]. Dodatnu sigurnost ulijevala je i činjenica da su u tom radu na istoj energijskoj skali prikazani i emisijski i apsorpcijski spektar titana, pa je povećana pažnja autora u kalibriranju tih spektara i očekivana. Ovisnost mase-nog apsorpcijskog koeficijenta o energiji, kao rezultat analize i normalizacije publiciranih XANES spektara za titan i njegove spojeve prikazani su na slici 4.4. Elementarni titan ima vrlo izraženu pred-rubnu apsorpcijsku liniju, koja malo zadire i u područje  $K\beta_{2,5}$  linije. To nije slučaj kod ostalih spojeva: tamo su pred-rubne linije mnogo slabije i malo udaljenije, dok je glavnina ruba još više udaljena od  $K\beta_{2,5}$  područja. Na slici je označeno i karakteristično energijsko područje pojave satelita dvostruke ionizacije  $K\beta L^1$ , te se već prema tome za njega očekuje veliko prigušenje u intenzitetu.

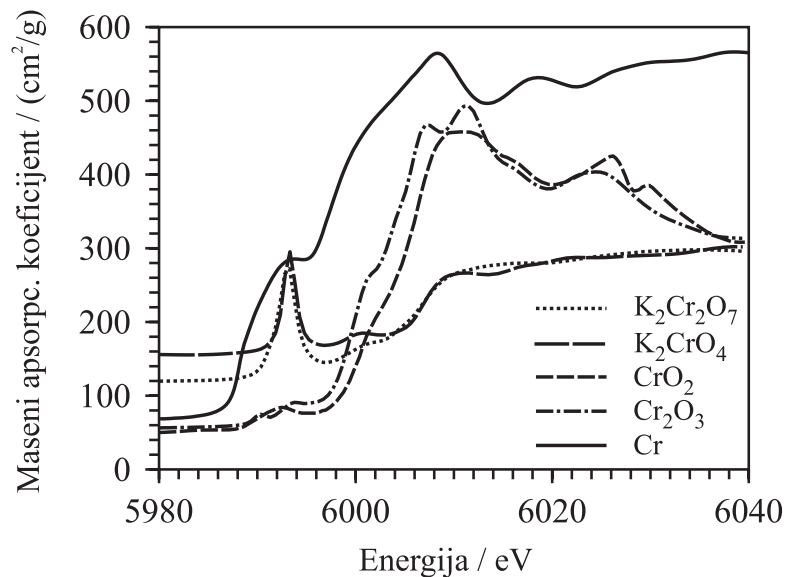
Spojevi vanadija i kroma pokazuju slična svojstva. Njihovi maseni apsorpcijski koeficijenti, izračunati korištenjem relevantnih XANES spektara dostupnih u bazi [114], prikazani su na slikama 4.5 i 4.6. Sva tri elementarna metala (Ti, V i Cr) imaju izraženu pred-rubnu apsorpcijsku liniju. Ona je najviše razlučena kod titana, dok je vanadij i krom posjeduju u obliku izbočenja na rubu. Spojevi s šesterovalentnim kromom ( $K_2Cr_2O_7$  i  $K_2CrO_4$ ) imaju u svojim okvirima intenzivne pred-rubne linije. One su po visini približno jednake globalnoj visini ruba. No, u apsolutnim jedinicama navedene su pojave slabijeg učinka kada se usporede s elementarnim kromom. To je u velikoj mjeri zasluga prisustva kalija u tim spojevima. Kalij znatno doprinosi ukupnoj apsorpciji ali u podjednakoj mjeri za sve energije fotona u okviru  $K\beta$  spektra kroma, što u konačnici izbljeđuje efekt skokovite apsorpcije na kromovim atomima.

### 4.3 Omjeri prinosa tanke i debele mete

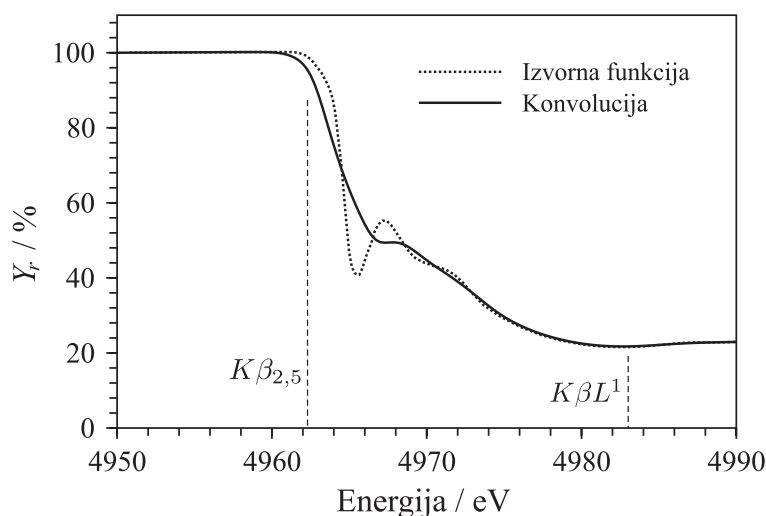
Nakon što su određene ovisnosti masenih apsorpcijskih koeficijenata o energiji, može se za danu energiju protona i kut između snopa i normale površine mete, odrediti funkcija  $Y_r(E)$ , to jest omjer prinosa tanke i debele mete za izmjerene spojeve, na način kako je to opisano u odjeljku §3.3.4. Na slici 4.7 je prikazana ova funkcija u slučaju elementarnog titana. U apsorpcijskom spektru titana izražena pred-rubna linija sada se manifestira kao lokalni minimum u funkciji  $Y_r$ . Taj izraziti apsorpcijski efekt ne može se opaziti u apsorbiranim emisijskim spektrima iz ovog rada, jer postignuta rezolucija u njima ne prati izvornu rezoluciju XANES spektara temeljenu na sinhrotronskom zračenju i selekcijom energija fotona sustavima uparenih difrakcijskih kristala. Dok je izvorna rezolucija manja od 1 eV, izmjereni emisijski spektri imaju rezoluciju od 5 eV pa navise. U tom smislu se izvorna funkcija omjera prinosa ne može koristiti za popravku apsorpcijskih učinaka izmjerenih spektara, već se prethodno mora konvoluirati spektralnim odzivom spektro-



**Slika 4.5:** Fina struktura masenog apsorpcijskog koeficijenta vanadija i nekih njegovih spojeva u blizini  $K$ -ruba.



**Slika 4.6:** Fina struktura masenog apsorpcijskog koeficijenta kroma i nekih njegovih spojeva u blizini  $K$ -ruba.



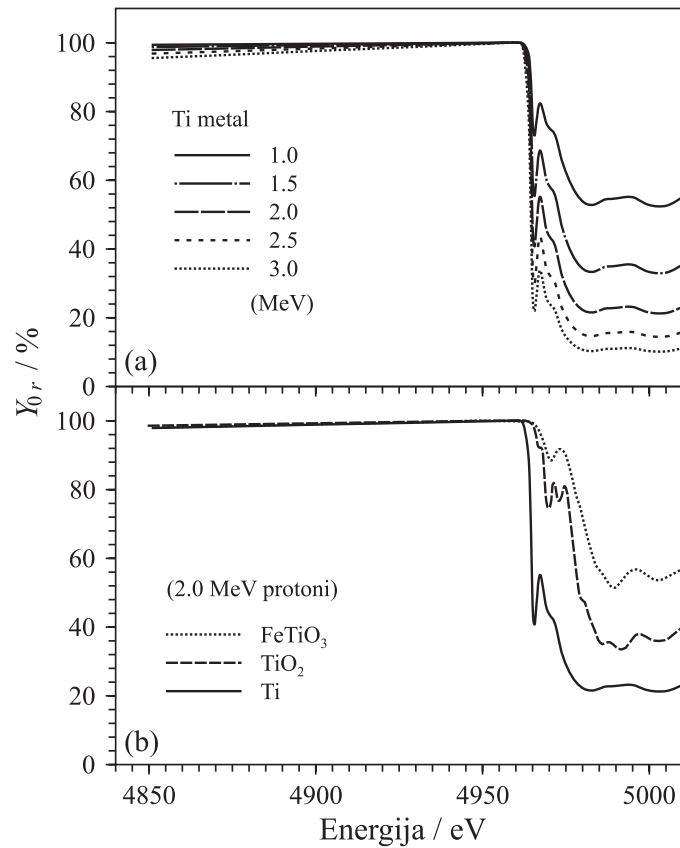
**Slika 4.7:** Omjer prinosa tanke i debele mete elementarnog titana za pobudu protonima energije 2 MeV, i kut snopa od  $45^\circ$ . Isprekidanom linijom prikazana je izvorna funkcija, a punom linijom funkcija koja je konvoluirana spektralnim odzivom detektorskog sustava.

metarskog sustava (slika 4.7). Na slikama 4.8 i 4.9 prikazane su izvorne funkcije omjera prinosa za neke spojeve titana i kroma mjerene u ovom radu. U slučaju spojeva vidi se da pojačana apsorpcija nastupa na energijama za oko 5 ili više eV većoj energiji, nego u slučaju metala, a nakon apsorpcijskog ruba, nivo funkcije omjera je viši nego kod metala. Taj nivo je zapravo to viši, što je udio broja atoma promatranog  $3d$  elementa u ukupnom broju atoma u molekulskoj formuli spoja manji. To je očekivano jer samo atomi elementa čiji se  $K\beta$  spektar promatra daje doprinos pojavi  $K$ -ruba.

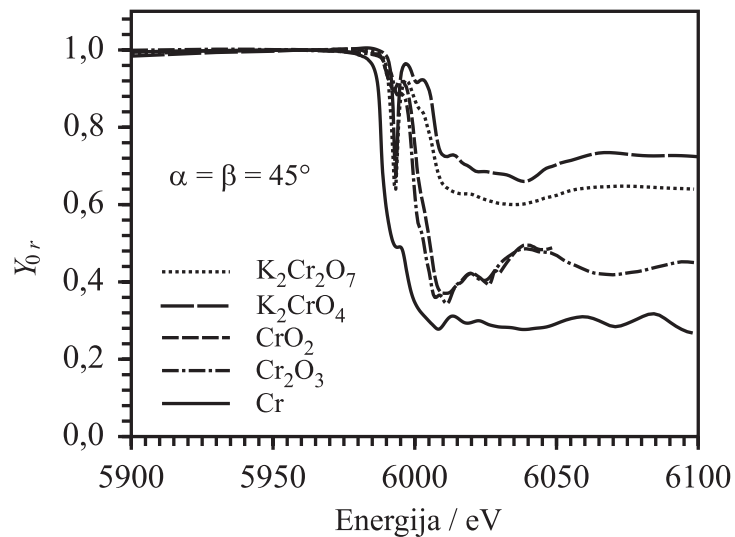
#### 4.4 Ocjena spektralnih modela

U nizu izvršenih mjerenja, vanadij i njegovi spojevi bili su prvi po kronološkom slijedu. Na slici 4.10 prikazan je dio spektra elementarnog vanadija induciran protonima energije 3 MeV. Efekt apsorpcije u meti je veći jer protoni dublje zalaze, a rentgenske zrake moraju prijeći veći put da bi izašle iz mete. Primjena spektralnog modela  $S_1$  (3.19), koji se optimizirao wxEWA programom, podcijenila je eksperimentalne vrijednosti ispred  $K\beta_{2,5}$  linije i kao da je ukazivala na "maskirano" postojanje  $K\beta''$  linije. Iako ta linija ima molekulski karakter, već prije je zabilježeno prisustvo slične linije u elementarnom metalu, i to skandiju [115]. Potaknuti tim primjerom, uključili smo  $K\beta''$  u spektar i optimizacijom parametara modela dobili bolju ukupnu prilagodbu, kako je to i prikazano na istoj slici.

Kasnija primjena modela  $S_2$  (3.30) pokazala je da u pozadini ove problematike stoji



**Slika 4.8:** Izvorni omjer prinosa tanke i debele mete titana za različite energije protona (a), te nekih njegovih oksida za pobudu protonima energije 2 MeV (b). Kut protonskog snopa je u svim slučajevima iznosio 45°.



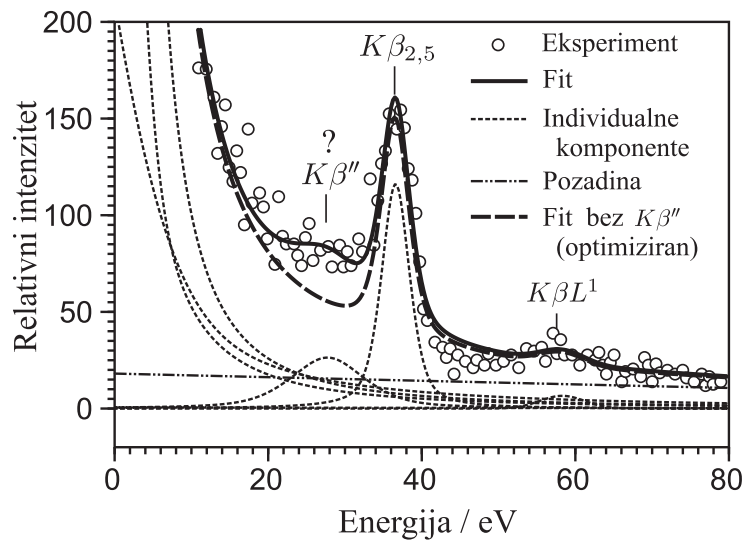
**Slika 4.9:** Izvorni omjer prinosa tanke i debele mete kroma i nekih njegovih spojeva za pobudu protonima energije 2 MeV, i kut snopa od 45°.

apsorpcija u debeloj meti. Spektar optimiziran ovim modelom pomoću programskog paketa *Mathematica* prikazan je na slici 4.11. Posebno su prikazane neprigušene izvorne komponente (osim konstantne pozadine), a posebno prigušene komponente, koje zapravo formiraju spektar. Razlike u profilu prigušene i pripadne neprigušene komponente počinju u blizini ruba, u području  $K\beta_{2,5}$  krila veće energije. Prednost modela  $S_2$  je također u tome što on opisuje spektar prigušenim i deformiranim linijama, što i jest realnije. Na slici je evidentno da novi model kvalitetnije opisuje područje oko  $K\beta_{2,5}$  linije, istovremeno odbacujući mogućnost prisustva linije  $K\beta''$ .

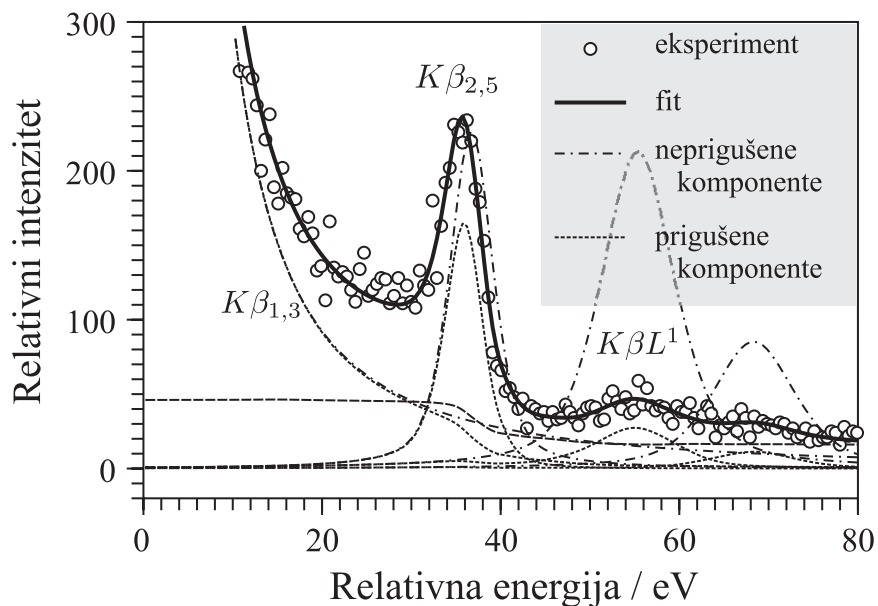
Na slici 4.12 prikazana je usporedba oba modela na primjeru prilagodbe spektra elementarnog titana, u namjeri da se pokaže kako izbor modela utječe na određivanje izvornog intenziteta  $K\beta_{2,5}$  linije. Prvi model ima definiranu pozadinu u obliku pravca. Algoritam taj pravac naginje tako da pada u smjeru porasta energije. To je neizbježno jer na toj strani, nakon apsorpcijskog ruba, spektar poprima niže vrijednosti. U slučaju novog modela pozadina je u početku definirana konstantnim platoom, a u samoj proceduri prilagodbe se pod utjecajem funkcije omjera prinosa tanke i debele mete formira stepenasta struktura. Osjenčana površina na slici pokazuje razlike između ta dva modela pozadine u području  $K\beta_{2,5}$  linije. Ta će površina u prvom modelu biti pridodana integralu  $K\beta_{2,5}$  linije što nije realno. Osim same pozadine, sličan efekt postoji i s široko protežućim "repom" glavne  $K\beta_{1,3}$  linije budući da ona djelomično ima karakter lorentzijana. To nije prikazano na slici kako bi se izbjegla nepreglednost. Sve što je na slici prikazano punom linijom odnosi se na  $S_2$  model (pozadina, individualne komponente i ukupni fit), a crta-točka stilom prikazan je  $S_1$  model. Točkastom linijom prikazani su profili individualnih linija  $S_1$  modela oslobođeni efekta apsorpcije u debeloj meti.

Uspoređivanjem omjera prinosa debele i tanke mete ustanovljena je slabija izraženost stepenastog efekta u slučaju spojeva nego kod elementarnih metala. To znači da je promjena uzrokovana apsorpcijom u meti manja. Kada je to dovedeno u vezu s činjenicom da su spektri spojeva kalibrirani samo u relativnoj skali i da postoje poteškoće s energijskim poravnavanjem emisijskog i apsorpcijskog spektra, odlučeno je da se ti spektri aproksimiraju jednostavnijim modelom  $S_1$ . Model  $S_2$  koji uključuje XANES podatke sistematski je korišten u spektrima elementarnih  $3d$  metala. Ovaj model bio bi također primjenjiv i za spojeve, ako bi se eventualno detektorski sustav nadogradio ili promijenio u smislu omogućavanja apsolutne energijske kalibracije emisijskog spektra.

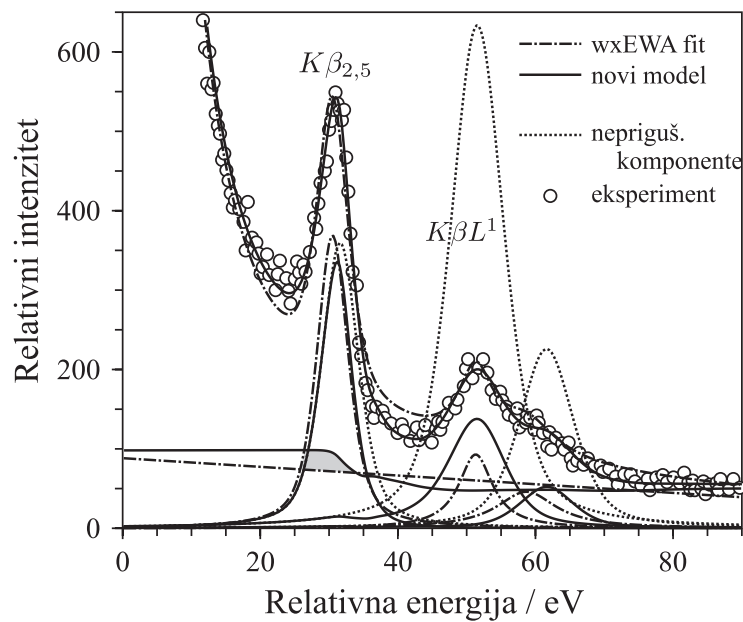
Na slici 4.13 prikazana je prilagodba (fit)  $K\beta$  spektra  $V_2O_5$  spoja. Primjenjen je  $S_1$  model čiji su parametri optimizirani wxEWA programom. Pozadina je aproksimirana pravcem. Na uvećanom umetku prikazano je poklapanje modela sa eksperimentalnim podacima. Ne uočava se problem utjecaja apsorpcijskog ruba i stepenaste strukture u



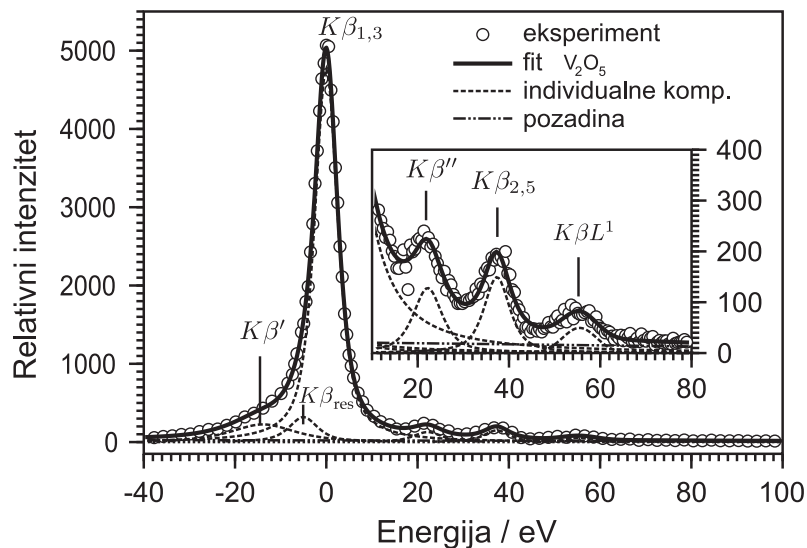
**Slika 4.10:** Detalj iz prilagodbe  $K\beta_{2,5}$  područja elementarnog vanadija pomoću modela  $S_1$ . Prikazane su optimizirane prilagodbe sa i bez  $K\beta''$  linije.



**Slika 4.11:** Prilagodba spektra elementarnog vanadija  $S_2$  modelom. Prikazane su prigušene komponente i njihovi izvornici (neprigušene komponente). Razdvajanja linija počinje u blizini ruba, u području desnog krila  $K\beta_{2,5}$  linije. Pobuda u vanadiju je izvršena protonima energije 3 MeV pa je stepenasta struktura izraženija. Vrijednost 0 relativne energije odgovara centroidu  $K\beta_{1,3}$  što je jednako 5427.3 eV.



**Slika 4.12:** Usporedba jednostavnog modela (wxEWA) i novog modela na primjeru prilagodbe spektra elementarnog titana. Osjenčana površina prikazuje integralnu razliku modela u podnožju  $K\beta_{2,5}$  linije. Vrijednost 0 relativne energije odgovara centroidu  $K\beta_{1,3}$  što je jednako 4931.8 eV.



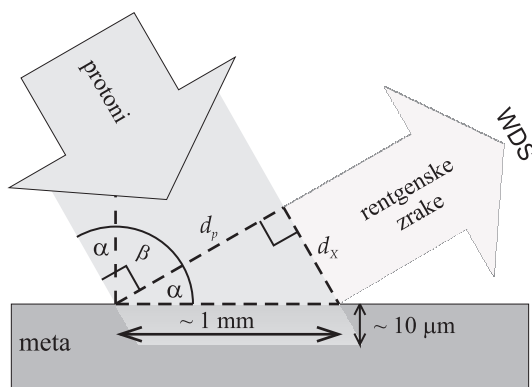
**Slika 4.13:** Modelirani  $K\beta$  spektar  $V_2O_5$  s prikazanim individualnim komponentama.

podnožju  $K\beta_{2,5}$  linije, te je zaključeno da će se ovim načinom modelirati spektri svih spojeva.

## 4.5 Osvrt na eksperimentalnu rezoluciju

Iako su spektri mjereni visokorazlučivim spektrometrom, profili spektralnih linija ipak odudaraju od njihovih prirodnih profila, to jest, prisutno je spektralno širenje tih linija. Najvažniji uzroci širenja u ovom slučaju su:

1. efektivna veličina snopom pobuđene površine na meti (slika 4.14),
2. nesavršena refleksija na ravnom kristalu,
3. temeljna prostorna razlučivost pozicijski osjetljivog detektora.



**Slika 4.14:** Odnos dimenzije protonskog snopa ( $d_p$ ), kuta upada snopa ( $\alpha$ ) i efektivne veličine protonskim snopom pobuđene površine na meti koja se vidi iz smjera detektora ( $d_x$ ).

Prva stavka posljedica je principa rada spektrometra s ravnim difrakcijskim kristalom. Širenja spektralne linije po ovoj osnovi ne bi bilo ako bi pobuđena površina na meti imala točkasti karakter. Pomak pobuđene točke na meti ujedno znači i pomak upadne pozicije fotona određene energije u detektoru. Iz navedenog se zaključuje da će razmazana pobuda na meti uzrokovati i odgovarajuću razmazanost pozicijske detekcije u detektoru, a time i pogrešku u interpretaciji energije. Točkastu pobudu protonskim snopom reda veličine mikrometra moguće je postići upotrebom fokusirajućih tehnika, no u tom slučaju su postignute struje snopa na meti 4 do 5 redova veličina manje, te bi se vrijeme potrebno za mjerenje jednog spektra povećalo za isti taj faktor. To je neprihvatljivo budući da su



tipična vremena mjerenja jednog spektra ovdje opisanim sustavom reda veličine sata. Doprinos širenju zbog geometrije protonske pobude može se u skladu s definicijama veličina na slici 4.14 procijeniti kao

$$\text{FWHM}_p = d_p \tan \alpha \frac{dE}{dx}. \quad (4.1)$$

Veličina  $dE/dx$  je energijska rezolucija po jedinici duljine osjetljive osi detektora, te je izvedena prilikom opisa eksperimentalnog uređaja (3.11,3.14) i prikazana na slici 3.7 kao funkcija energije fotona. Protonski snop je u svim mjerenjima bio kolimiran na prostornu širinu  $d_p = 0.8$  mm, osim u slučaju mjerenja vanadija i njegovih spojeva gdje je bio kolimiran na  $d_p = 1.0$  mm.

Druga stavka iz popisa uzroka širenja spektralnih linija ovisi o fizikalnim svojstvima difrakcijskog kristala. Jedno od njih je mozaičnost, odnosno, realno svojstvo da se u strukturi kristala nalaze regije koje su međusobno blago zarotirane. Fotoni određene energije  $E$  neće se reflektirati samo pod Braggovim kutem  $\theta$  iz formule 3.6 već će se to događati i za određeni raspon (Gaussovu distribuciju) kuteva neke širine  $\Delta\theta$ . U međunarodnoj literaturi je ova funkcija reflektivnosti poznata pod nazivom "rocking curve". Jedan lijepi pregled na ovu temu dan je u [116]. Iz tog izvora preuzete su  $\Delta\theta$  vrijednosti distribucije reflektivnosti za pojedine Braggove kuteve od interesa. Za mali kut devijacije  $\Delta\theta$  na duljini  $L$  ostvaruje se lateralni prostorni pomak od  $L\Delta\theta$ , pa se množenjem sa  $dE/dx$  i ponovljenom primjenom formule (3.14) dolazi do konačnog izraza za procjenu doprinosa širenja zbog kristala

$$\text{FWHM}_{kr} = E \tan \frac{\varphi}{2} \Delta\theta. \quad (4.2)$$

Temeljna prostorna razlučivost detektora kao treća stavka u širenju spektralnih linija svojstvo je samog pozicijski osjetljivog detektora. Detektor korišten u ovom radu detaljno je opisan u [117] i ima prostornu rezoluciju od 0.25 mm, što znači da točkastu pobudu detektira kao Gaussovu distribuciju širine 0.25 mm. Prostorna rezolucija ima svoj energijski ekvivalent koji ovisi o geometriji spektrometra te se u ovom slučaju može izračunati kao

$$\text{FWHM}_{det} = 0.25 \text{ mm} \frac{dE}{dx}. \quad (4.3)$$

Ako se radi jednostavnosti pretpostavi da svi izvori širenja spektralne linije zasebno slijede vlastitu normalnu Gaussovu razdiobu širine  $\text{FWHM}_i$  ( $i \in \{p, kr, det\}$ ), tada bi sveukupni ishod također imao Gaussovu razdiobu, a njena širina  $\text{FWHM}_{tot}$  bila bi

$$\text{FWHM}_{tot} = \sqrt{\sum_i \text{FWHM}_i^2} \quad (4.4)$$

Na temelju ove formule procjenjene su očekivane rezolucije, pri čemu je i prirodna širina linije formalno uzeta kao jedan od izvora širenja. Prirodna širina procijenjena je na temelju usporedbe podataka za širine  $K\alpha$  i  $K\beta$  linija iz dva različita izvora [80, 118], među kojima postoje određena razilaženja. Te su vrijednosti za  $K\beta_{1,3}$  liniju Ti, V i Cr redom procijenjene na 1.5, 1.7 i 2.0 eV.

Kao mjera eksperimentalne rezolucije uzeta je širina izmjerene i modeliranjem izvedene  $K\beta_{1,3}$  linije. Rezultati su zajedno s procijenjenim doprinosima od pojedinih uzroka širenja prikazani u tabeli 4.1. U drugom stupcu naznačen je osnovni geometrijski kut pobude  $\alpha$  pod kojim je izvršeno mjerenje. Za sustavno mjerenje svih spojeva primjenjen je kut od  $45^\circ$ . Samo su u slučaju Cr metala primjenjene i druge vrijednosti kuteva kako bi se ispitao utjecaj na rezoluciju i apsorpciju u samoj meti.

Ukupno očekivana rezolucija u pravilu premašuje eksperimentalno dobivenu rezoluciju, osim u slučaju mete Ti metala. S obzirom da su doprinosi prirodne širine i prostorne rezolucije detektora mali, za pretpostaviti je da su precijenjeni gubici rezolucije zbog veličine snopa ili difrakcije na kristalu. Pogreška procjene zbog utjecaja dimenzije snopa je vjerojatno uvjetovana složenijim profilom prostorne raspodjele intenziteta snopa, koji se još "reže" kolimatorskim sustavom, u odnosu na pretpostavljeni Gaussov profil. U slučaju pogreške koja se pridodaje zbog refleksije na kristalu, korišteni su ekstrapolirani podaci iz linearno aproksimiranog trenda danog literaturi. Dodatno, ti podaci nisu nužno općeniti, već mogu u nekoj mjeri varirati među pojedinim uzorcima kristala. Vrijednosti iz literature imaju prikazanu i pogrešku 10-15% koja ovdje nije projicirana na konačni rezultat.

**Tab. 4.1:** Usporedba predviđenih i mjerenih širina  $K\beta_{1,3}$  linije za mete elementarnih metala Ti, V i Cr. Odvojeno su prikazani doprinosi širenju od različitih izvora. Geometrija WDS spektrometra generira redom 4.4, 6.7 i 9.2 eV/mm prostorne distribucije energije duž osjetljive osi detektora za navedene uzorke, a  $\Delta\theta$  širine (vidi tekst) u kutnim minutama su redom 4.8, 4.6 i 4.3.

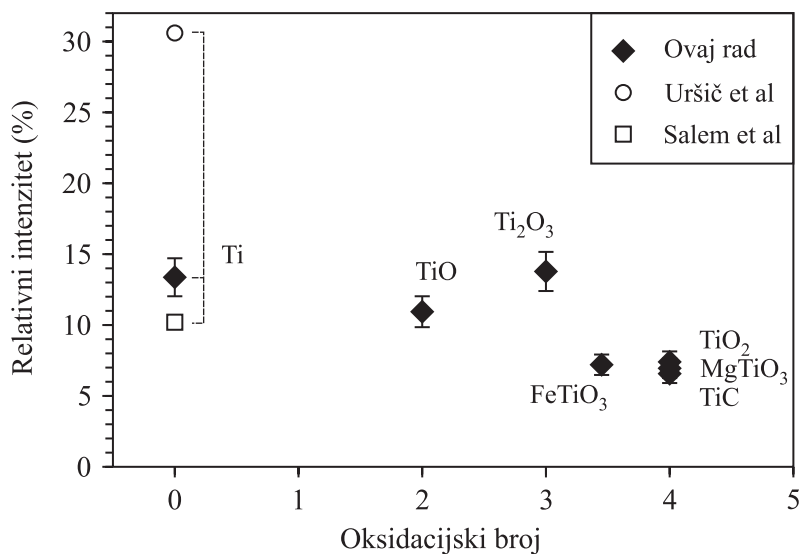
Meta	$\alpha/^\circ$	FWHM / eV					
		Snop	Detektor	Kristal	Prirodno	Ukupno	Eksperiment
Ti	45	3.5	1.1	3.7	1.5	5.4	5.3
V	45	6.7	1.7	5.4	1.7	8.9	6.8
Cr	60	12.7	2.3	6.9	2	14.8	10.8
	45	7.4	2.3	6.9	2	10.6	8.1
	30	4.2	2.3	6.9	2	8.7	7.4
	18	2.4	2.3	6.9	2	7.9	6.8

U svakom slučaju rezultati iz tablice mogu biti korisni u planiranju novih mjerenja gdje se ciljano želi postići određena rezolucija.

## 4.6 $K\beta'$ spektralna linija

Linija  $K\beta'$  se u većini snimljenih spektara u ovom radu uočava kao izvjesno rame na krilu niže energije linije  $K\beta_{1,3}$ . Analiza  $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$  strukture kod  $3d$  elemenata i uključenih procesa već je vrlo dugo predmet znanstvenog istraživanja. Prema jednostavnom modelu koji je prikazao Tsutsumi [75, 119], izvorište  $K\beta'$  linije opisano je kao emisija  $K\beta_{1,3}$  fotona čija je energija umanjena za energiju interakcije izmjene nesparenih elektrona u  $3p$  i  $3d$  orbitali konačnog stanja prijelaza. Sukladno tome, relativni intenzitet  $K\beta'$  linije u odnosu na  $K\beta_{1,3}$  je proporcionalan broju nesparenih  $3d$  elektrona u spoju. Kvantitativno slaganje ovog jednostavnog modela i eksperimenta u intenzitetu ove linije nije baš dobro. Eksperimentalni rezultati se također međusobno razilaze i teško su usporedivi zbog različitih metoda korištenih u spektralnoj analizi. Mjereni tipičnim spektrometrima ove se linije izrazito prekrivaju u  $3d$  elementima nižeg atomskog broja, a prema teorijskim izračunima Penga *et al.* [20]  $K\beta'$  struktura se sastoji od cijelog niza multipletnih linija koje nije moguće prikazati jednim širokim profilom. Većina starijih radova, ali i neki ne tako davno objavljeni radovi kao podatak o intenzitetu daju mjereni integrirani intenzitet  $K\beta'$  prema  $K\beta_{1,3}$  bez analitičkog modeliranja mjerenog spektra.

Gamblin i Urch su svojim uratkom [19] ostvarili jednu od najsistematičnijih studija posljednjih godina. Oni su izmjerili spektre preko 60 različitih spojeva titana, vanadija, kroma, mangana, željeza i kobalta. Analizirali su samo  $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$  područje aproksimirajući ga pomoću tri simetrične Voigt funkcije. Tijekom prilagođavanja tog analitičkog modela, dvije intenzivnije linije  $K\beta'$  i  $K\beta_{1,3}$  učinjene su što je bilo moguće većim, a treća linija, nazvana rezidualnom, je preuzela ulogu popunjavanja praznine koja je preostala nakon zbrajanja prve dvije linije. Rezidualnoj liniji zadali su profil koji je sličan glavnim linijama. U ovom je radu za analizu  $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$  područja primjenjen sličan postupak. Gamblin i Urch su uveli  $K\beta_{res}$  liniju inspirirani radom Penga *et al.* [20], koji su mjerili visokorazlučive  $K\beta$  emisijske spektre za velik broj Mn(II), Mn(III) i Mn(IV) spojeva i izračunali njihove teorijske spektre koristeći atomski multipletni model ligandnog polja [11]. Suprotno ovom pristupu, Uršič *et al.* [102] su koristili samo dva pseudo-Voigt profila za prilagodbu  $K\beta'$ - $K\beta_{1,3}$  strukture za različite spojeve kroma, dok su Salem *et al.* [120] koristili tri Gaussova profila nazvanih  $K\beta'$ ,  $K\beta_1$  i  $K\beta_3$ . U potonjem slučaju sva tri profila su bila definirana istom širinom na pola amplitude.  $K\beta_3$  oznakom označena je linija u sredini, između  $K\beta'$  u  $K\beta_1$ , a njena amplituda bila je u modelu postavljena na polo-



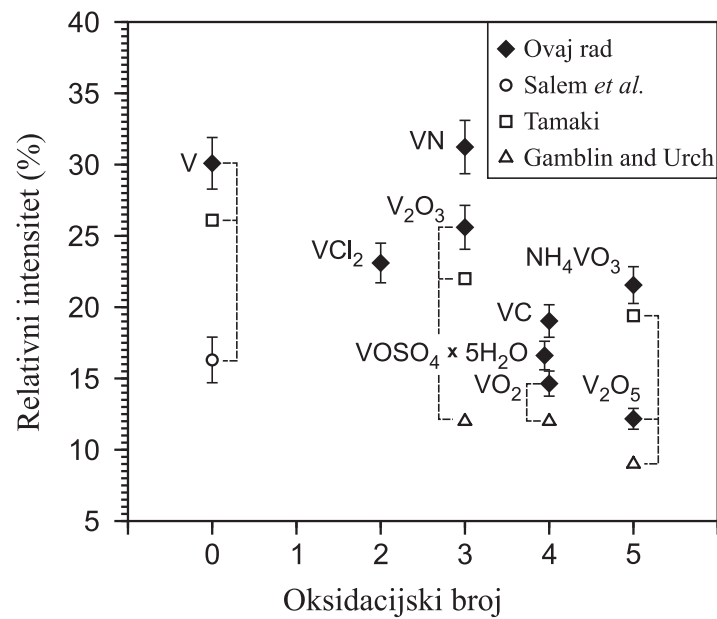
**Slika 4.15:** Relativni intenziteti  $K\beta'$  linije titana u različitim spojevima i korelacija s oksidacijskim brojem vanadija u spoju. Usporedno su prikazani rezultati Salem *et al.* [120] i Uršič *et al.* [102].

vicu amplitude  $K\beta_1$ , inspirirano Scofieldovim Hartree-Fock-Slater (HFS) proračunima za slobodne atome [121]. U svom izvješću, Tamaki [122] je koristio hiperboličke funkcije u modeliranju pojedinih linija, jednu za  $K\beta'$  a jednu za  $K\beta_{1,3}$  liniju, bez uvođenja treće rezidualne linije između.

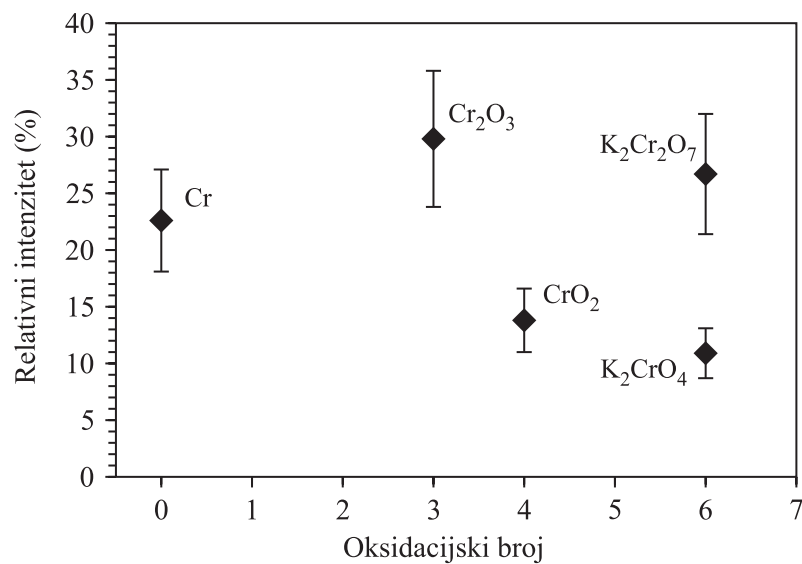
Slike 4.15, 4.16 i 4.17 prikazuju rezultate za omjere intenziteta  $K\beta'/(K\beta_{1,3} + K\beta_{res})$  izmjerene u ovom radu za spojeve titana, vanadija i kroma. Također su prikazani i ranije objavljeni rezultati drugih autora, uz napomenu da neki nisu imali u modelu uvedenu rezidualnu liniju, pa se njihov omjer svodio na  $K\beta'/K\beta_{1,3}$ .

Peng *et al.* [20] su zaključili da je  $K\beta'$  pojava slabija i proširenija za viša oksidacijska stanja, te da je gotovo neopaziva za stanja niskog spina kao u slučaju Mn(III). Oni su opazili da se snažna interakcija 3p3d izmjene u konačnom stanju nakon prijelaza manifestira u intenzitetu  $K\beta'$  linije u ovisnosti o 3d populaciji elektrona, te relativnoj orijentaciji spina 3p i 3d elektrona. U radovima drugih autora [19, 122, 123] istaknuto je da se relativni intenzitet  $K\beta'$  smanjuje s povećanjem oksidacijskog broja za mnoge ispitane spojeve prijelaznih metala. Rezultati iz ovog rada za izabrane spojeve 3d elemenata se također ponašaju na takav način, uz rijetke iznimke.

Ekstig *et al.* [124] i Salem *et al.* [120] izvijestili su veće mjerene intenzitete za metalne okside u usporedbi sa spektrima odnosnih metala. Teorijske vrijednosti izvedene na bazi računa interakcije zamjene predviđaju suprotan trend [120]. Uršič *et al.* [102] su istraživali



**Slika 4.16:** Relativni intenziteti  $K\beta'$  linije vanadija u različitim spojevima i korelacija s oksidacijskim brojem vanadija u spoju. Usporedno su prikazani rezultati Salem *et al.* [120], Tamaki [122], te Gamblina i Urcha [19].



**Slika 4.17:** Relativni intenziteti  $K\beta'$  linije kroma u različitim spojevima i korelacija s oksidacijskim brojem kroma u spoju.

$K\beta'$  intenzitete za krom i nekoliko njegovih oksida, te su u oksidima našli manji intenzitet nego u čistim metalima, što se slaže s rezultatima Tamakija [122] te rezultatima ovog rada za vanadij metal i njegove okside (slika 4.16).

U publikacijama je nešto teže naći podatke za intenzitete  $K\beta'$  u slučaju titanovih spojeva. Usporedno s rezultatima ovog rada, na slici 4.15 su prikazane izmjerene vrijednosti Uršiča *et al.* [102], te Salema *et al.* [120], i to samo za elementarni titan. Salem *et al.* su u svom radu iznijeli i vrijednost za okside, ali ne pojedinačno, već općenito za sve, i to 18.3%. Oni su također dali i svoju jednostavnu teorijsku predodžbu o tim veličinama, temeljeno na svojstvima spina, ali njihove teorijske vrijednosti bitno premašuju eksperimentalne ( $K\beta'/K\beta_{1,3}=50\%$  za slučaj Ti metala), pa su zaključili da su osim spina bitni i neki drugi čimbenici.

Položaj centroida  $K\beta'$  linije kao rezultat optimizacije parametara prilagodbe značajno ovisi o početno postavljenim vrijednostima parametara, pa je i procjenjena pogreška u određivanju tog podatka veća od 1 eV. U tom slučaju analiza pomaka koji su istog reda veličine gubi smisao. Tek su u slučaju mangana i željeza,  $K\beta'$  i  $K\beta_{1,3}$  više razmaknute pa je moguće točnije očitavanje centroida te linije, no ti elementi i njihovi spojeni nisu mogli biti mjereni zbog neodgovarajućeg difrakcijskog kristala.

Intenzitet  $K\beta'$  linije se već uhodano primjenjuje u recentnim istraživanjima utjecaja velikih tlakova na spinsko stanje minerala u Zemljinom plaštu [23, 125]. Kvantitativno zaključivanje o totalnom spinu 3d elektrona analizom  $K\beta$  vrpce otežano je prisutnošću brojnih multipleta koji se prekrivaju i onemogućuju opis tog dijela spektra s dobro utemeljenim teorijskim modelom [126]. Opis ovih pojava malim brojem spektralnih linija (a vrlo često i samo jednom) prema tome ne može predstavljati dobru osnovu za kvantitativno određivanje spinskog stanja, no u navedenim primjerima obećavajućim se pokazuju kvantitativni pristupi temeljeni na diferencijskim spektrima, bilo da se radi o određivanju intenziteta satelitske linije [23, 125], ili punog profila uključujući i  $K\beta_{1,3}$  [127].

#### 4.7 $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$ spektralne linije

Spektralne linije  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  udruženo su analizirane u ovom poglavlju. Razlog tome je što neki spektralni parametri ovih linija dobivaju na značaju ako se promatraju zajedno. Prema uočenom značaju detaljnija diskusija biti će dana za:

1. relativnu energiju  $K\beta_{2,5}$  linije prema  $K\beta_{1,3}$
2. energijsku razliku između linija  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$
3. pojedine relativne intenzitete i njihovu sumu.

### 4.7.1 Relativna energija $K\beta_{2,5}$ spektralne linije

U tabelama 4.2, 4.3 i 4.4 dane su energijske razlike između centroida  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta_{1,3}$  spektralnih linija redom za titan, vanadij, krom i njihove spojeve. Grafički prikazi ovih vrijednosti u ovisnosti o oksidacijskom broju  $3d$  metala u spoju dani su redom na slikama 4.18, 4.19 i 4.20. Radi usporedbe prikazane su i vrijednosti drugih autora. Neki od citiranih autora imali su tablični prikaz promatrane veličine, dok je kod drugih trebalo izvršiti očitavanje iz prikaza spektra, pa su tu u određenoj mjeri moguće i pogreške.

Skupovi podataka mjerenih u ovom radu aproksimirani su linearnom funkcijom uz vrlo mala odstupanja. U slučaju titana i njegovih spojeva vrijednosti se, u okviru eksperimentalne pogreške, poklapaju i s rezultatima drugih autora. Posebno je zanimljiv spoj  $\text{FeTiO}_3$  (ilmenit) jer se u njemu pojavljuju dva  $3d$  elementa pa njihova oksidacijska stanja nisu očita. Ranija mjerenja ovog spoja temeljena na Mössbauer spektroskopiji sugerirala su da je oksidacijsko stanje željeza +2, što bi značilo da je oksidacijsko stanje titana tada +4, kao i u  $\text{TiO}_2$ . Fukushima *et al.* [14] istraživali su također oksidacijsko stanje titana u tom spoju, pomoću visokorazlučive rentgenske spektroskopije. Oni su uspoređivanjem  $K\alpha_{1,2}$  i  $L\alpha_{1,2}$  linija titana, te  $K\alpha$  linije kisika u ilmenitu, sa onima u spojevima gdje je dobro poznato oksidacijsko stanje, zaključili da titan u ilmenitu mora barem djelomično biti trovalentan. Zbog tako nedefiniranog oksidacijskog stanja, njemu pripadna točka na grafu (slika 4.18) nije upotrijebljena u traženju linearne aproksimacije, već je naknadno interpolirana na pravac prema svojoj vrijednosti relativne energije. Projekcijom na apscisnu os dobivena je aproksimacijom očekivana vrijednost oksidacijskog stanja između 3.4 i 3.5, što je potvrda zaključka kojeg su izveli Fukushima *et al.*. Linearni trend prikazan na slici ima porast relativne energije od 2.02 eV po svakom oksidacijskom broju titana.

U slučaju vanadija i njegovih spojeva, linearna aproksimacija također dobro opisuje eksperimentalne vrijednosti, osim u jednoj iznimci,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Nije poznato što uzrokuje ovo odstupanje. Ako se taj spoj izostavi iz izračuna linearnog trenda dobije se vrijednost porasta relativne energije od 1.62 eV po svakom oksidacijskom broju. S obzirom da su pogreške u relativnoj energiji iz intervala  $\pm 0.4$  do  $\pm 0.5$  eV, iz koeficijenta smjera linearne aproksimacije može se izračunati da je pridruženi interval varijacije u oksidacijskom broju od  $\pm 0.25$  do  $\pm 0.3$ .

Kod kroma i njegovih spojeva eksperimentalni podaci iz ovog rada su zadovoljavajuće vjerno opisani pravcem. Ovdje ima nešto više podataka iz literature, no ti su podaci prilično raštrkani. Posebno u slučaju šesterovalentnoga kroma postoje znatna razilaženja kod citiranih autora. U legendi su istaknute i metode pobude korištene u tim mjerenjima, no ne može se uočiti da to ima utjecaj na rezultate u smislu odvajanja na dvije grupe. Linearni trend temeljen na podacima iz ovog rada ukazuje na porast relativne energije od

1.94 eV po svakom oksidacijskom broju.

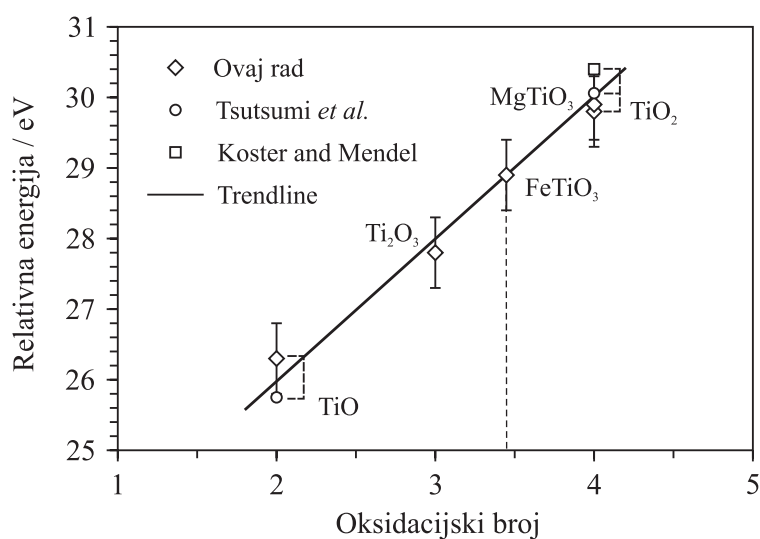
Slična zapažanja zabilježili su Bergman *et al.* [28] istraživajući spojeve mangana. Njihovi podaci su prikazani na slici 4.21. Njihov eksperimentalni postav omogućio je mjerenje apsolutne energije, no to ne mijenja bitno krajnji efekt. Nakon provučene trend linije, koja također dobro opisuje skup izmjerenih podataka, nalazi se koeficijent smjera u iznosu od 0.91 eV po jedinici oksidacijskog broja.



**Tab. 4.2:** Relativna energija  $K\beta_{2,5}$  prema  $K\beta_{1,3}$  kod titana i njegovih spojeva, u eV. Prikazani su i eksperimentalni rezultati drugih autora nađeni u literaturi.

Uzorak	$\Delta E(K\beta_{2,5} - K\beta_{1,3})$	Izvor
Ti	30.5	[104]
TiO	$26.3 \pm 0.5$	Ovaj rad
	$25.9^b$	[106]
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$27.8 \pm 0.5$	Ovaj rad
FeTiO <sub>3</sub>	$28.9 \pm 0.5$	Ovaj rad
TiO <sub>2</sub>	$29.8 \pm 0.5$	Ovaj rad
	$30^b$	[106]
	30.4	[128]
	$29.7^b$	[129]
MgTiO <sub>3</sub>	$29.9 \pm 0.5$	Ovaj rad
TiB <sub>2</sub>	$29.2 \pm 0.5$	Ovaj rad
TiC	$29.3 \pm 0.5$	Ovaj rad
TiN	$31.6 \pm 0.5$	Ovaj rad

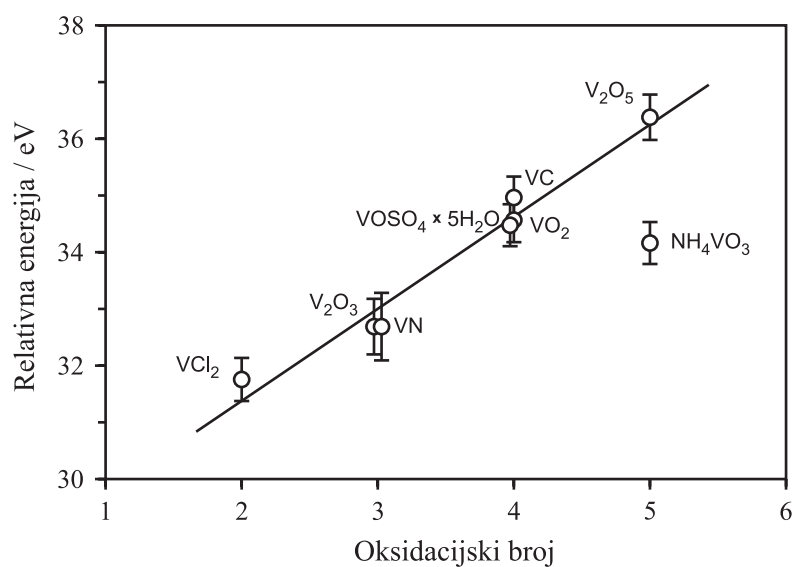
<sup>b</sup>Energija  $K\beta_5^{II}$  izabrana za predstavljanje  $K\beta_{2,5}$ .



**Slika 4.18:** Korelacija relativne energije  $K\beta_{2,5}$  linije s oksidacijskim brojem titana u spoju.

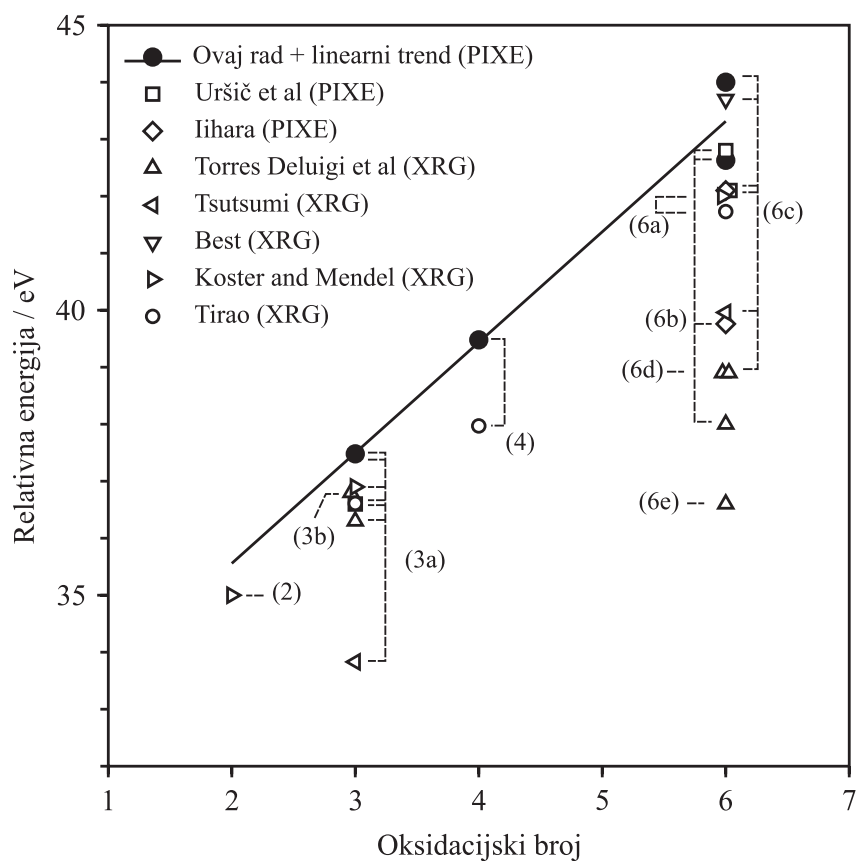
**Tab. 4.3:** Relativna energija  $K\beta_{2,5}$  prema  $K\beta_{1,3}$  kod vanadija i njegovih spojeva, u eV.

Uzorak	$\Delta E(K\beta_{2,5} - K\beta_{1,3})$	Izvor
V	$35.6 \pm 0.3$	[104]
$VCl_2$	$31.8 \pm 0.4$	Ovaj rad
$V_2O_3$	$32.7 \pm 0.4$	Ovaj rad
VN	$32.7 \pm 0.5$	Ovaj rad
$VO_2$	$34.5 \pm 0.4$	Ovaj rad
VC	$35.0 \pm 0.4$	Ovaj rad
$V_2O_5$	$36.4 \pm 0.4$	Ovaj rad
$NH_4VO_3$	$34.2 \pm 0.4$	Ovaj rad
$VOSO_4 \times 5H_2O$	$34.6 \pm 0.4$	Ovaj rad

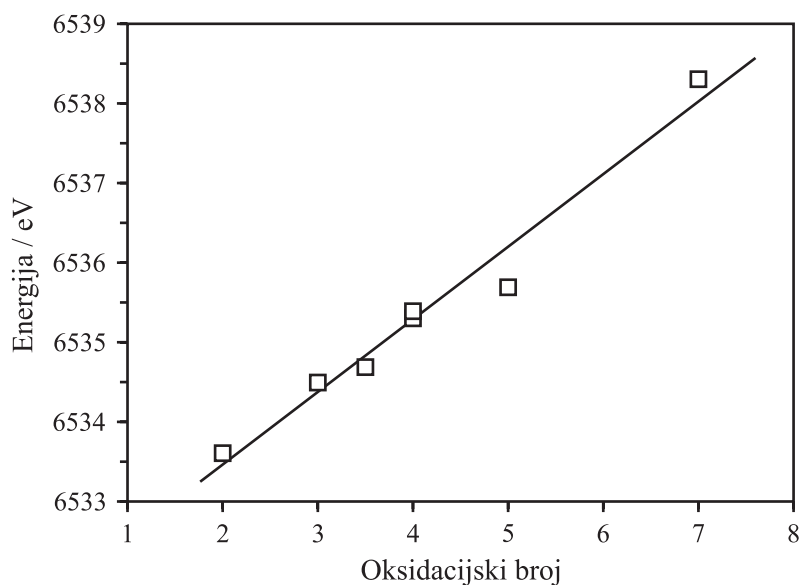
**Slika 4.19:** Korelacija relativne energije  $K\beta_{2,5}$  linije s oksidacijskim brojem vanadija u spoju. Podatak za spoj  $NH_4VO_3$  nije uključen u linearnu aproksimaciju.

**Tab. 4.4:** Relativna energija  $K\beta_{2,5}$  prema  $K\beta_{1,3}$  kod kroma i njegovih spojeva, u eV. Prikazani su i eksperimentalni rezultati drugih autora nađeni u literaturi, te je istaknuta metoda pobude.

Uzorak	$\Delta E(K\beta_{2,5} - K\beta_{1,3})$	Pobuda	Izvor
CrF <sub>2</sub>	35.0	XRG	[128]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.93	PIXE	Ovaj rad
	36.60	PIXE	[102]
	36.9	XRG	[128]
	36.30	XRG	[130]
	36.61	XRG	[131]
CrO <sub>2</sub>	39.44	PIXE	Ovaj rad
	37.97	XRG	[131]
CrO <sub>3</sub>	42.0	XRG	[128]
	41.7	XRG	[131]
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	42.1	PIXE	[132]
	38.9	XRG	[130]
	43.7	XRG	[133]
	42.1	PIXE	[134]
	43.9	PIXE	Ovaj rad
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	42.8	PIXE	[102]
	38	XRG	[130]
	39.8	PIXE	[134]
	41.1	PIXE	Ovaj rad



**Slika 4.20:** Korelacija relativne energije  $K\beta_{2,5}$  linije s oksidacijskim brojem kroma u spoju. Rezultati su nadopunjeni podacima iz drugih publikacija. Legenda spojeva: (2) - CrF<sub>2</sub> (3a) - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3b) - Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (4) - CrO<sub>2</sub> (6a) - CrO<sub>3</sub> (6b) - K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (6c) - K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (6d) - N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (6e) - N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>CrO<sub>4</sub>



**Slika 4.21:** Korelacija apsolutne energije  $K\beta_{2,5}$  linije s oksidacijskim brojem mangana u spoju. Podaci su preuzeti od [28].

#### 4.7.2 Energijska razlika između linija $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$

Bergmann i koautori [28] su u svom radu zorno prikazali usporedbu  $K\beta$  spektara spoja mangana sa različitim ligand vrstama: dušikom, kisikom i fluorom te zaključili da energetska razlika centroida  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  može biti indikator ligand atoma s kojim se u spoju povezuje  $3d$  element. Nastavljajući tim tragom, u okviru ovog rada napravljena je kompilacija podataka na tu temu, a u skup obuhvaćenih liganda dodan je i ugljik. Osim podataka iz izmjerenih spektara, u tablici 4.5 prikazani su i podaci drugih autora pronađeni u literaturi. Na kraju tablice dane su srednje vrijednosti i standardne devijacije. Iz tih je podataka vidljivo, da je putem visokorazlučive spektroskopije nedvojbeno moguće identificirati ligand vrstu u nepoznatom uzorku ako se pretpostavlja da je ona iz obrađenog skupa liganda. Dodatni pregled rezultata dan je na slici 4.22. Na toj slici su simboli podataka malo pomaknuti po diskretnoj osi atomskog broja, kako bi se vidjela stvarna količina podataka.

Tab. 4.5: Razlike energija između  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  kao indikator ligand vrste.

Spoj	Ugljik	Dušik	Kisik	Fluor	Izvor
VC	7.9				Ovaj rad
	6.5				[135]
	7.1				[136]
VC <sub>0.88</sub>	7				[137]
VC <sub>0.72</sub>	7				[137]
VN		11.9			Ovaj rad
		13			[135]
		11.1			[136]
		12.2			[138]
VN <sub>0.82</sub>		12.2			[138]
VO			14.7		[135]
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			14.8		Ovaj rad
VO <sub>2</sub>			15.5		Ovaj rad
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			14.8		Ovaj rad
			14.8		[139]
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>			15.4		Ovaj rad
			15.1		[139]
NH <sub>4</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			15.1		[139]
VOSO <sub>4</sub> ×5H <sub>2</sub> O			13.6		Ovaj rad
			12.1		[139]
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>			14.6		[133]
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			15.1		[115]
ScF <sub>3</sub>				19.8	[115]
TiC	7.2				Ovaj rad
	7				[140]
	7				[141]
	7.2				[36]
TiN		8.3			Ovaj rad
		10			[140]
		11.3			[141]
		Nastavlja se...			

Tablica 4.5 – Nastavak

Spoj	Ugljik	Dušik	Kisik	Fluor	Izvor
TiO			15.7		[142]
			15.5		[36]
			15		[143]
TiO <sub>2</sub>			14.7		Ovaj rad
			15.6		[144]
			15.2		[128]
			15.4		[145]
FeTiO <sub>3</sub>			15.0		Ovaj rad
MgTiO <sub>3</sub>			14.4		Ovaj rad
Na <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>				20	[146]
CrO <sub>2</sub>			15.4		Ovaj rad
			15.7		[131]
			15.8		Ovaj rad
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			13.9		[128]
			15.7		[131]
			17.4		[130]
			15.5		[128]
CrO <sub>3</sub>			15.5		[128]
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>			16.7		Ovaj rad
			15.9		[133]
			16.5		[102]
			18.7		[130]
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			15.6		Ovaj rad
			16		[102]
			18.4		[130]
Mn(salen)N		10.3			[28]
MnO			15.2		[119]
			15		[28]
MnO <sub>2</sub>			13.7		[128]
			14.6		[147]
			14.2		[123]
			16.1		[119]

Nastavlja se...

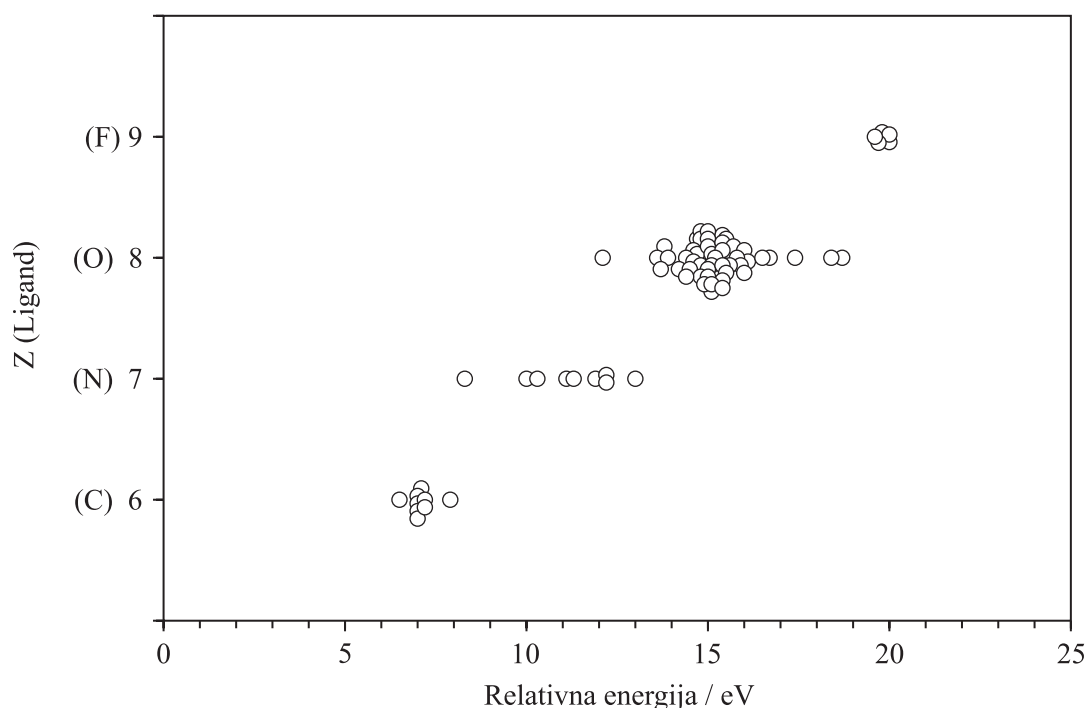
Tablica 4.5 – Nastavak

Spoj	Ugljik	Dušik	Kisik	Fluor	Izvor
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			15.1		[123]
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			15		[147]
			15.4		[123]
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			14.5		[128]
KMnO <sub>4</sub>			15.5		[28]
			14.8		[119]
			14.4		[133]
			13.8		[147]
K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>			16		[119]
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			15.4		[123]
Ba <sub>3</sub> (MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			15		[147]
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			14.9		[28]
MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			15.4		[123]
MnF <sub>2</sub>				20	[28]
K <sub>3</sub> MnF <sub>6</sub>				19.7	[146]
K <sub>2</sub> MnF <sub>6</sub>				19.6	[146]
Srednja vrijednost	7.1	11.1	15.2	19.8	
Stand. devijacija	0.4	1.4	1.1	0.2	

### 4.7.3 Relativni intenziteti $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$ spektralnih linija

U potrazi za eksperimentalno izmjerenim ili teorijski izračunatim intenzitetima  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  spektralnih linija spojeva 3d elemenata učinjena je opširna pretraga dostupne literature. Eksperimentalni podaci koji se odnose na intenzitete  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  linija često se grafički prikazuju prema formalnom oksidacijskom broju 3d metala čiji se  $K\beta$  spektar analizira. No, kako je već istaknuo Mukoyama [10], oksidacijski broj nije možda tako dobra količinska mjera za kemijsko stanje jer je definirana kao cjelobrojna veličina i stoga može biti korištena samo za kvalitativne diskusije. To je argumentirao i činjenicom da su različiti intenziteti promatranih linija izmjereni za spojeve s istim oksidacijskim brojem.





**Slika 4.22:** Kompilacija podataka koji ukazuju na vezu energijske razlike linija  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$ , i vrste ligand atoma.

Umjesto povezanosti s formalnim oksidacijskim brojem, Möser [148] i Mukoyama [10] istraživali su  $K\beta/K\alpha$  omjere kao funkciju duljine veze između središnjeg atoma  $3d$  metala i okolnih ligand atoma.

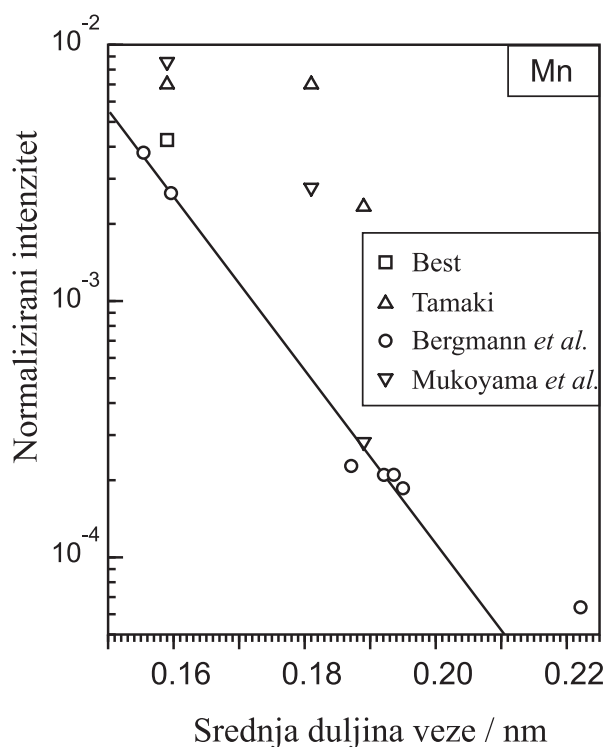
### Normaliziranje intenziteta na broj metal—ligand parova

Bergmann *et al.* [28] su mjerili visokorazlučive  $K\beta$  spektre rentgenskog zračenja pobuđene sinhrotronskim zračenjem u brojnim manganovim spojevima, sa fokusom na analizu  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  linija. Ustanovili su da u slučaju kisika kao ligand atoma, mjerena jačina  $K\beta''$  prijelaza eksponencijalno opada s porastom prosječne vrijednosti duljine Mn—O kemijske veze (slika 4.23). Kao mjeru jačine prijelaza istaknuli su relativni intenzitetet spektralne linije podjeljen sa brojem Mn—O veza (odnosno metal—ligand parova). Ova spektralna linija predstavlja prijelaz sa molekulske orbitale  $1t_{1u}$  na  $1s$  atomsku orbitalu metala (slika 2.17). Orbitala  $1t_{1u}$  u sebi sadrži djelomično  $4p$  karakter metala i  $2s$  karakter liganda kisika. Što su metalni i ligand centar udaljeniji jedan od drugoga, miješanje njihovih atomskih orbitala je slabije. Pretpostavlja se da prekrivanje eksponencijalno opada s udaljenošću budući da i same atomske orbitale trnu eksponencijalno s udaljenošću od svog centra. Bergmann i koautori pretpostavili su da se na taj način može određivati srednja

duljine veze u spojevima mangana do na preciznost od 0.01 nm. Zaključili su da prijelazi  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  mogu poslužiti kao alat za strukturnu karakterizaciju kompleksa prijelaznih metala. Radi provjere ove interpretacije prikupili smo dostupne podatke drugih autora za intenzitet  $K\beta''$  linije, kako za spojeve mangana, tako i za spojeve titana, vanadija i kroma. Podaci ostalih autora za spojeve mangana prikazani su na slici 4.23 i promatrani zajedno odudaraju od trenda uočenog od strane Bergmanna *et al.*. Podaci koje smo prikupili za spojeve kroma pokazivali su još veći rasap. Uzeli smo u obzir da su ovako različiti rezultati moguća posljedica korištenja različitih metoda spektralne analize i zaključili da bi sustavni pristup analizi većeg broja spojeva ipak mogao polučiti rezultate koji su konzistentniji s teorijom eksponencijalnog opadanja. Korišteni podaci pronađeni u literaturi za prosječnu duljinu veze svih mjerenih spojeva dani su u tabeli 3.1.

### Spojevi titana

Pregledom literature ustanovljeno je da nema kvantitativnih izmjera intenziteta  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  spektralnih linija u slučaju titanovih spojeva. Tsutsumi *et al.* [106] mjerili su  $K\beta$



**Slika 4.23:** Normalizirani intenzitet  $K\beta''$  linije u korelaciji s srednjom duljinom Mn—O veze. Podaci iz Bergmann *et al.* [28] su aproksimirani eksponencijalno opadajućom funkcijom. Ostali izvori podataka su: Best [133], Tamaki [122] i Mukoyama *et al.* [5].

spektre spojeva oblika  $\text{TiO}_x$  ( $x = 0, 0.4, 0.84, 0.9, 1.0, 1.12, 1.25$  i  $2$ ) ali nisu modelirali spektre, niti određivali intenzitete linija od interesa. Blokhin i Shuavev [140] napravili su komparativnu studiju energija, ali ne i intenziteta  $K\beta$  spektralnih linija spojeva  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiN}$  i  $\text{TiC}$ . U smislu usporedbe s rezultatima iz ovog rada, situacija je nešto bolja u slučaju elementarnog titana, za koji su nađena tri neovisna podatka. Rezultati iz ovog rada zajedno s drugim izvorima, dani su u tabeli 4.6. Osim pojedinačnih vrijednosti za  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  spektralne linije prikazane su i vrijednosti njihovog zbroja. Podaci iz ovog rada dobiveni su primjenom osnovnog spektralnog modela (3.19) i wxEWA programa, te su popravljeni za učinak samo-apsorpcije u debeloj meti uz pomoć  $1/Y_r$  korekcijskih faktora. Iznimka je bio metal titana za kojeg je rezultat  $K\beta_{2,5}$  intenziteta dobiven primjenom složenijeg modela (3.30) kojim se odmah dobiva konačni rezultat. Rezultat od 1.98% je u vrlo dobrom slaganju s vrijednostima koje su izvjestili Uršič *et al.* [102] (1.86%) i Török *et al.* [29] (2.02%). Rezultat koji su iznijeli Kavčič *et al.* [149] (2.53%) je nešto veći, ali oni su glavnu  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  strukturu u modelu opisali jednim jedinim profilom ( $K\beta_{1,3}$ ). U rezultatu ovog rada procjenjene pogreške u određivanju relativnog intenziteta  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  spektralnih linija iznose većinom oko 10%. To su pogreške koje u svojim rezultatima deklariraju računalni programi za prilagodbu (wxEWA ili Mathematica). Iznimku predstavlja mjerenje elementarnog titana gdje je pogreška određivanja intenziteta  $K\beta_{2,5}$  linije povećana na na 30%. U slučaju elementarnih metala pogreške su povećane radi nesigurnosti u određivanju intenziteta linije koju izaziva blizina predrubne apsorpcijske linije koja malo zadire u područje  $K\beta_{2,5}$  linije (vidi slike 4.4–4.6).

Određivanje intenziteta linije  $K\beta''$  bilo je otežano kod mjerenih spektara spojeva  $\text{TiO}$  i  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . U njima je ta linija vrlo slabo razlučiva ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), ili nerazlučiva ( $\text{TiO}$ ), iz razloga što je smještena u području još uvijek intenzivnog krila  $K\beta_{1,3}$  linije. Pretpostavka da se ona tamo zaista nalazi potječe od činjenice da se u ovim spojevima  $K\beta_{2,5}$  linija očito primiče  $K\beta_{1,3}$  liniji (slike 4.1 i 4.18), a  $K\beta''$  linija to isti čini održavajući stalnu razliku od oko 15.6 eV prema liniji  $K\beta_{2,5}$  (slika 4.22). Stoga je u optimiziranju parametara prilagodbe modela mjerenom spektru, parametar energije  $K\beta''$  linije bio izjednačen parametru energije  $K\beta_{2,5}$  linije umanjenom za navedeni iznos, a optimizirani su mu nezavisno samo parametri širine i amplitude.

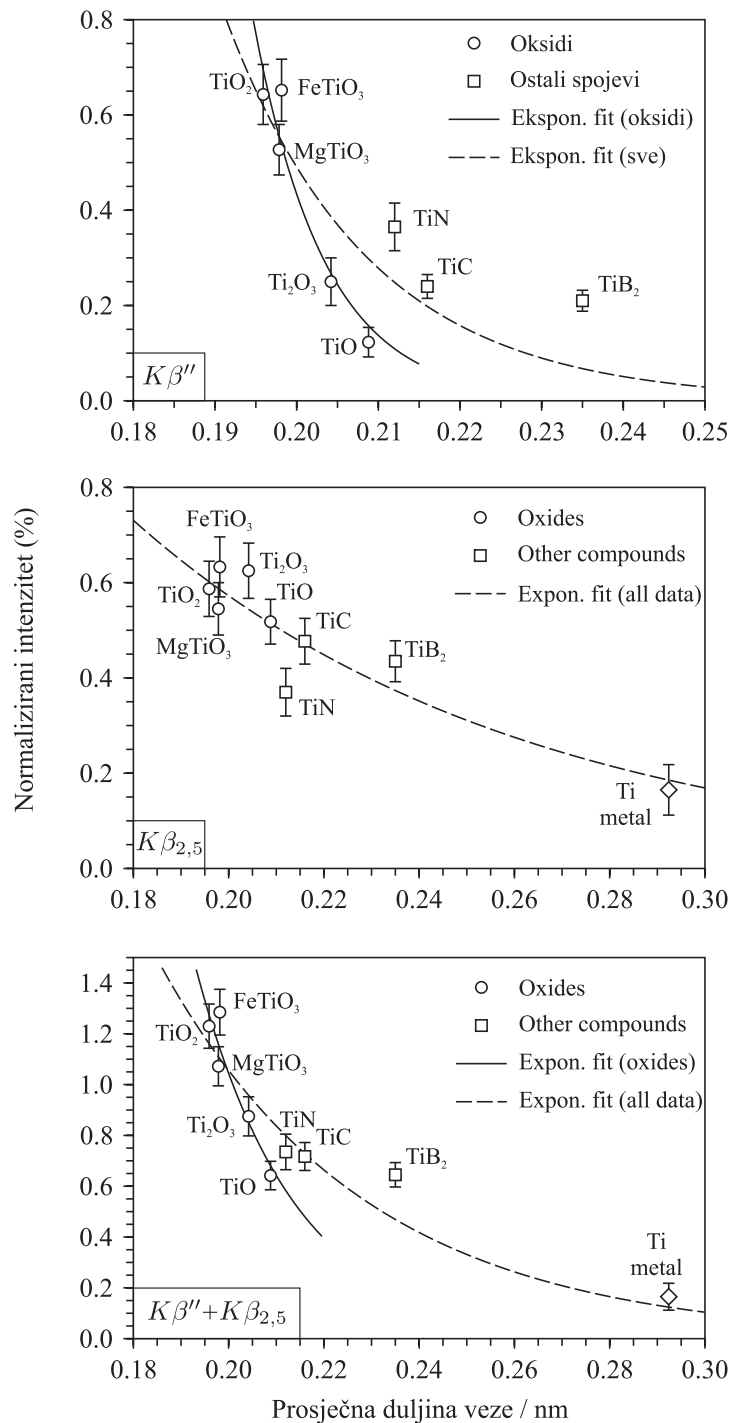
Na slici 4.24 prikazani su relativni intenziteti  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  spektralnih linija dodatno normalizirani na broj metal—ligand veza, kako je ranije opisano. Podaci su na grafu korelirani sa prosječnom duljinom veze između metala i ligand atoma. Normalizirani intenziteti opadaju s porastom prosječne duljine veze. Posebno su prikazane vrijednosti za  $K\beta''$  liniju (a), za  $K\beta_{2,5}$  liniju (b) i njihov zbroj (c). U skladu s zaključcima iz rada Bergmann *et al.* opisanih u prethodnom odjeljku, normalizirani intenziteti  $I_n$   $K\beta''$  linije u spojevima titana

također su aproksimirani eksponencijalno opadajućom funkcijom  $I_n(d) = ae^{-bd}$ , gdje je  $d$  srednja duljina veze, a parametri  $a$  i  $b$  se dobivaju metodom minimalne sume kvadrata odstupanja. Primjenjena na cijeli skup mjerenih spojeva, eksponencijalna krivulja ne opisuje sve podatke u zadovoljavajućoj mjeri, ako se kao kriterij uzme deklarirana pogreška u određivanju intenziteta. No, uočeno je da eksponencijalna aproksimacija određena samo na temelju podataka za okside puno bolje opisuje taj ograničeni skup podataka, sugerirajući da bi ove korelacije možda trebalo ipak promatrati u tako ograničenom kontekstu. Oksidi u svakom slučaju pokazuju brži trend opadanja normaliziranog intenziteta sa porastom srednje duljine veze, nego što je to slučaj kada se titan veže s drugim tipovima ligand atoma.

Prikazom normaliziranih intenziteta linije  $K\beta_{2,5}$  (b), gdje je dodan još i podatak koji se odnosi na elementarni titan, uočava se također trend opadanja s porastom srednje duljine veze, pa je i tu primjenjen opis eksponencijalno opadajućom funkcijom. U ovom slučaju funkcija nešto sporije opada. To dokazuje da i ova spektralna pojava ima udio među-atomskog karaktera, ali je on nešto manje izražen. To se slaže s zabilježenim opisom [11] da je kod spojeva riječ o prijelazu dvostrukog karaktera: (i) kvadrupolnog atomskog prijelaza između  $3d$  i  $1s$  stanja metala i (ii) dipolnog prijelaza koji potječe iz valentne vrpce, iz stanja opisanog karakterima  $4p$  orbitala metala i  $2p$  orbitala kisika. U ovom slučaju nije uočeno odvajanje oksida od ostalih spojeva.

**Tab. 4.6:** Relativni intenziteti  $K\beta''$ ,  $K\beta_{2,5}$  i njihovog zbroja u odnosu na zbroj intenziteta  $K\beta_{1,3} + K\beta_{res} + K\beta'$ , u titanu i njegovim spojevima, u %. Prikazani su i eksperimentalni rezultati drugih autora nađeni u literaturi.

Uzorak	$K\beta''$	$K\beta_{2,5}$	$K\beta'' + K\beta_{2,5}$	Izvor
Ti	-	$1.98 \pm 0.63$	$1.98 \pm 0.63$	Ovaj rad
	-	$1.86 \pm 0.71$	$1.86 \pm 0.71$	[102]
	-	2.02	2.02	[29]
	-	$2.53 \pm 0.40$	$2.53 \pm 0.40$	[149]
TiO	$0.74 \pm 0.08$	$3.11 \pm 0.28$	$3.85 \pm 0.29$	Ovaj rad
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.50 \pm 0.15$	$3.75 \pm 0.35$	$5.25 \pm 0.38$	Ovaj rad
FeTiO <sub>3</sub>	$3.91 \pm 0.39$	$3.80 \pm 0.38$	$7.71 \pm 0.54$	Ovaj rad
TiO <sub>2</sub>	$3.86 \pm 0.38$	$3.52 \pm 0.35$	$7.38 \pm 0.52$	Ovaj rad
MgTiO <sub>3</sub>	$3.16 \pm 0.32$	$3.27 \pm 0.33$	$6.43 \pm 0.46$	Ovaj rad
TiB <sub>2</sub>	$1.26 \pm 0.13$	$2.61 \pm 0.26$	$3.87 \pm 0.29$	Ovaj rad
TiC	$1.44 \pm 0.15$	$2.86 \pm 0.29$	$4.30 \pm 0.33$	Ovaj rad
TiN	$2.19 \pm 0.30$	$2.22 \pm 0.30$	$4.41 \pm 0.42$	Ovaj rad



**Slika 4.24:** Normalizirani intenziteti  $K\beta''$ ,  $K\beta_{2,5}$  i njihove sume u korelaciji s srednjom duljinom veze između titana i ligand atoma. Prikazane su i eksponencijalno opadajuće aproksimacije, kako na cijelom skupu spojeva, tako i posebno za okside.

Na slici 4.24(c) prikazan je normalizirani zbroj intenziteta  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  linija. Sistematsko prikazivanje i praćenje ove veličine posljedica je uočenog efekta kompenzacije, koji je istaknut u slučaju vanadija, pa će taj efekt biti i opisan u slijedećem odjeljku, koji se odnosi na spojeve vanadija. Usporedbom eksponencijalnih aproksimacija kod pojedinih komponenti i zbroja, zaključuje se da zbroj pruža bolju mogućnost korelacije normaliziranih intenziteta i prosječne duljine veze.

### Spojevi vanadija

Za vanadij i njegove spojeve u literaturi su pronađeni nezavisni rezultati nekoliko autora. Asada *et al.* [150] su mjerili  $K\beta_{2,5}$  intenzitete za velik broj oksida prijelaznih metala, uključujući i: VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Jednostavni omjeri intenziteta  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta_{1,3}$  isčitani iz mjerenih spektara bez prilagodbe modelom dani su kao vrijednosti od 4.56% do 5.5% s pripadnim oksidacijskim brojevima od +2 do +5. Jones i Urch [139] su za elementarni vanadij, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VOSO<sub>4</sub>×5H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> i NH<sub>4</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> iznijeli eksperimentalne podatke za relativne intenzitete  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$ , ali su umjesto integriranih površina ispod linija, u račun omjera uzimali samo amplitude tih linija. Tamaki [122] je u svom radu iznio omjere vanadijevih  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  linija iz elementarnog vanadija, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, koji su temeljeni na prilagodbi spektra pomoću hiperboličnih funkcija. Prema navedenom vidi se da su rezultati različitih autora dobiveni bitno drugačijim pristupima, pa se već na temelju toga mogu očekivati i različiti rezultati.

Tabela 4.7 prikazuje relativne intenzitete  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  dobivene u ovom radu, zajedno s rezultatima drugih autora. Neki autori ne prikazuju svoje rezultate prema sumi  $K\beta_{1,3}+K\beta'$ , već samo prema  $K\beta_{1,3}$ . U tim je slučajevim izračunata odgovarajuća vrijednost, ako je bio dan i podatak za relativni intenzitet  $K\beta'$ . Tabela također prikazuje i sume relativnih intenziteta od  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$ . Kvalitativno, relativni intenziteti obje linije rastu s oksidacijskim brojem, pa tako i njihov zbroj.

Slika 4.25 prikazuje normalizirane intenzitete za pojedine linije i njihov zbroj, u ovisnosti o srednjoj duljini V—ligand veza. Ovi se podaci od relativnih intenziteta prikazanih u tabeli 4.7 razlikuju po tome što su podjeljeni s brojem V—ligand veza iz kojih je izračunata srednja duljina veze. Sve tri komponente su po uzoru na prethodni odjeljak aproksimirane sa eksponencijalno opadajućom funkcijom. U slučaju  $K\beta''$  linije opadanje je vrlo izraženo, što potvrđuje tezu o međuatomskom prijelazu i ovisnosti o duljini veze. Ne uočava se posebno izdvajanje grupe oksida u odnosu na ostale spojeve, kao što je to bilo kod spojeva titana. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> izmiče općem trendu. To može biti posljedice toga što kao vanadijev oksid s najmanjim oksidacijskim brojem vanadija u grupi mjerenih spojeva, ima  $K\beta''$  liniju najbliže primaknutu  $K\beta_{1,3}$  liniji, slično kao TiO u prethodnom odjeljku. U

takvoj situaciji moguće je da se prilikom modeliranja spektra jedan dio te linije izgubio ili pretočio u  $K\beta_{1,3}$  liniju.

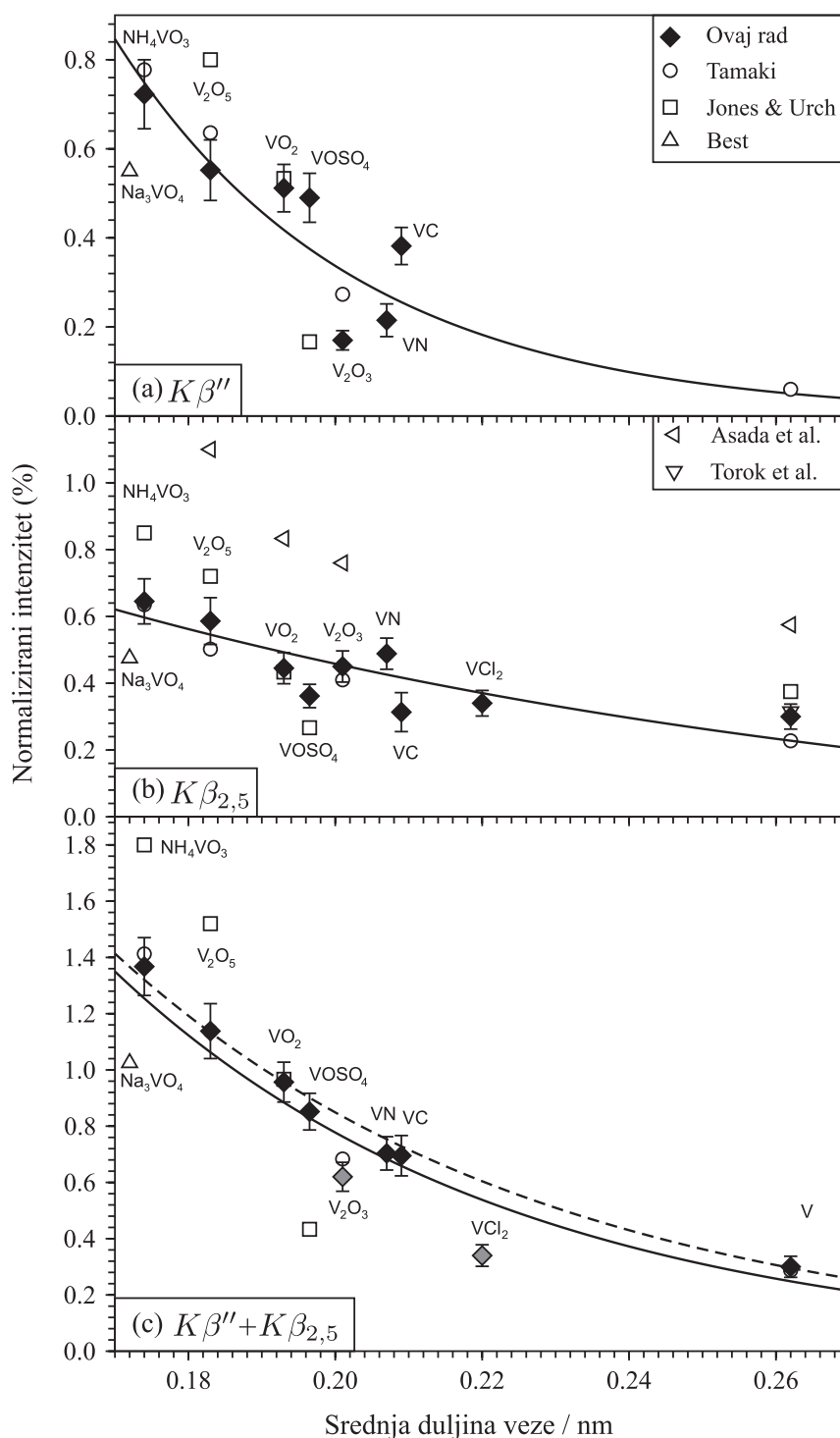
Kod  $K\beta_{2,5}$  linije, iako slabije izraženo, eksponencijalno opadanje ipak postoji. Najzanimljiviji je zbroj ovih intenziteta prikazan na dijelu (c). Eksponencijalne aproksimacije vrlo dobro opisuju eksperimentalne podatke, uz male iznimke za spojeve  $V_2O_3$  i  $VCl_2$ . Spojevi VN i VC koji imaju bliske srednje duljine veza, u prikazu pojedinačnih intenziteta pokazivali su izraženije razlike, dok im se zbrojeni intenziteti praktički izjednačavaju i vrlo dobro uklapaju u opći trend svih spojeva. Kao mogući uzrok ove pojave ističe se blizina susjednih  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  linija, što je posebno izraženo u slučaju C i N liganda kod kojih su ove linije manje razmaknute nego kod liganda kisika. Ako se jedna od tih linija

**Tab. 4.7:** Izmjereni intenziteti  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$ , kao i njihova suma, u vanadiju i njegovim spojevima. Rezultati su izraženi u postocima, relativno prema sumi  $K\beta_{1,3} + K\beta' + K\beta_{res}$ . Usporedno su dani i rezultati drugih autora.

Uzorak	$K\beta''$	$K\beta_{2,5}$	$K\beta'' + K\beta_{2,5}$	Izvor
V		$2.4\pm 0.3$	$2.4\pm 0.3$	Ovajrad
		2.52		[29]
		4.6		[150]
	-	3	3	[139]
	0.48	1.82	2.3	[122]
$VCl_2$		$2.04\pm 0.23$	$2.04\pm 0.23$	Ovajrad
$V_2O_3$	$1.02\pm 0.13$	$2.70\pm 0.28$	$3.72\pm 0.42$	Ovajrad
		4.56		[150]
	1.64	2.46	4.1	[122]
VN	$1.29\pm 0.22$	$2.93\pm 0.28$	$4.22\pm 0.36$	Ovajrad
$VO_2$	$3.07\pm 0.32$	$2.67\pm 0.28$	$5.74\pm 0.43$	Ovajrad
	3.2	2.6	5.8	[139]
		5		[150]
VC	$2.29\pm 0.25$	$1.88\pm 0.35$	$4.17\pm 0.43$	Ovajrad
$V_2O_5$	$2.76\pm 0.34$	$2.93\pm 0.35$	$5.69\pm 0.49$	Ovajrad
		5.5		[150]
	4	3.6	7.6	[139]
	3.18	2.51	5.69	[122]
$NH_4VO_3$	$2.89\pm 0.31$	$2.58\pm 0.27$	$5.47\pm 0.41$	Ovajrad
	3.8	3.4	7.2	[139]
	3.11	2.54	5.65	[122]
$VOSO_4 \times 5H_2O$	$2.94\pm 0.33$	$2.17\pm 0.21$	$5.11\pm 0.39$	Ovajrad
	1	1.6	2.6	[139]
$Na_3VO_4$	2.2	1.9	4.1	[133]

spektralnim modelom precijeni, onda je to zbog blizine ponajviše na račun susjedne linije, koja će tada biti podcijenjena. Zbrajanjem njihovih intenziteta pogreške suprotnih predznaka se kompenziraju. Manje izražene kompenzacije u zbrajanju intenziteta mogu se očekivati i za slučaj kisika kao liganda, pa se generalno zaključuje da će zbroj intenziteta bolje odgovarati eksponencijalnom opisu od pojedinačnih intenziteta.





**Slika 4.25:** Normalizirani intenziteti  $K\beta''$ ,  $K\beta_{2,5}$  i njihove sume u korelaciji s srednjom duljinom veze između vanadija i ligand atoma. Podaci izmjereni u ovom radu aproksimirani su eksponencijalno opadajućom funkcijom (puna linija). Iscrtkana linija u dijelu (c) aproksimira podatke iz kojih su izostavljeni podaci za  $\text{V}_2\text{O}_3$  i  $\text{VCl}_2$ . Prikazani su i rezultati iz drugih izvora: Török et al. [29], Asada et al. [150], Jones i Urch [139], Tamaki [122] i Best [133].

## Spojevi kroma

Prije nego što je pristupljeno mjerenju spojeva kroma, prikupljeni su postojeći podaci iz literature. U usporedbi s podacima za spojeve titana i vanadija, u spojevima kroma uočen je najveći rasap objavljenih intenziteta, pa su zbog toga mjerenja  $K\beta$  spektara kromovih spojeva u ovom radu bila dodatno motivirana. Rezultati izmjerenih relativnih intenziteta dani su u tabeli 4.8, dok su pripadne vrijednosti normalizirane na broj Cr—O veza (svi mjereni spojevi su iz grupe oksida) prikazane na slici 4.26, u ovisnosti o srednjoj duljini Cr—O veza u promatranom spoju. Dobivene vrijednosti se zadovoljavajuće uklapaju u eksponencijalnu aproksimaciju, čime se opći zaključak o ovoj ovisnosti proširuje na skup kojeg čine Ti, V, Cr i Mn. Eksponencijalno opadajući trend ponovo je jače naglašen kod  $K\beta''$  linije, a nešto manje kod  $K\beta_{2,5}$  linije.

Istom eksperimentalnom tehnikom (PIXE) u svom radu koristili su se Uršič *et al.* [102], za određivanje intenziteta  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  linija u elementarnom Cr i spojevima  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Od svih radova drugih autora povezanih s ovom temom, samo u njihovom radu je učinjen detaljniji pristup rješavanju problema apsorpcije. Oni su apsorpcijski rub (stepenastu funkciju) konvoluirali spektralnim odzivom svog detektorskog sustava, te su na temelju toga učinili direktnu popravku mjerenih spektara. Tek nakon ovih radnji izvršena je prilagodba spektra modelom koji je vrlo sličan modelu  $S_1$  iz ovog rada. Iako je ovo jedan od, u literaturi pronađenih, naprednijih načina obrade podataka, još uvijek ima nedostatak zbog neuključivanja fine strukture apsorpcijskog ruba ili zanemarivanja mogućnosti da jedan dio pozadinskog zračenja možda ne smije biti tretiran kao i ostatak spektra. Intenzitet  $K\beta''$  linije objavili su samo za  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , koji imaju manje prosječne duljine veze, dok u  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nije izmjerena nikakva vrijednost (spektri nisu prikazani). Izmjerene vrijednosti su ispod 50% razine vrijednosti mjerenih u ovom radu. Istovremeno se intenziteti  $K\beta_{2,5}$  linije podudaraju s rezultatima ovog rada, u okviru eksperimentalne greške. PIXE tehnikom, ali samo intenzitet  $K\beta_{2,5}$  linije mjerili su Iihara *et al.* [134]. Njihovi rezultati su istog reda veličine, međutim ne pokazuju opadanje intenziteta s porastom duljine veze.

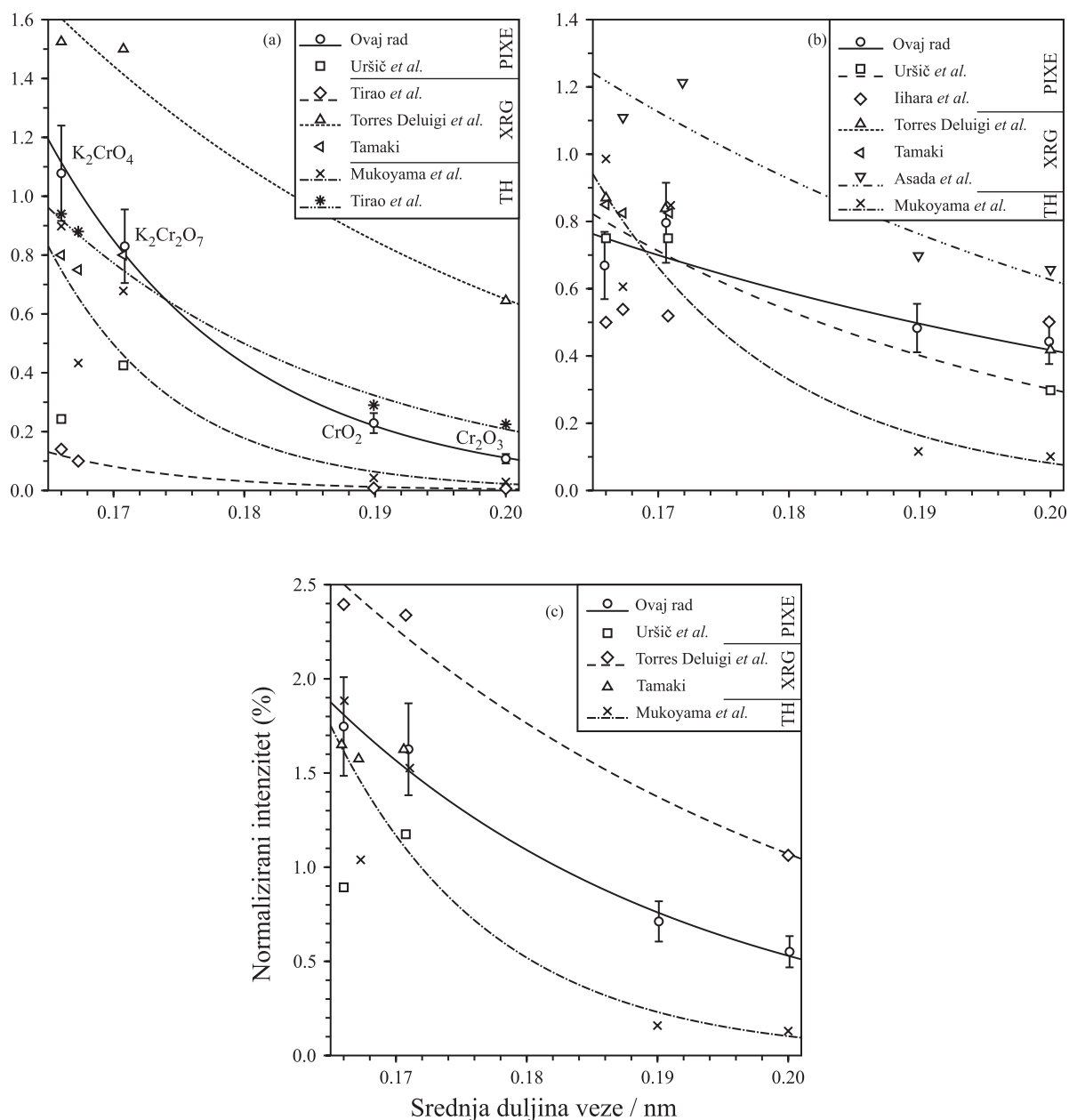
Tamaki [122], Torres Deluigi *et al.* [130], Tiraio *et al.* [131] i Asada *et al.* [150] su u svojim radovima koristili rendgensko zračenje za pobudu uzoraka, te su u grafičkom prikazu na slici 4.26 obilježeni oznakom XRG (engl. *x-ray generator*). Njihovi su rezultati međusobno najviše raspršeni. Ekstremne razlike javljaju se pri manjim prosječnim duljinama veza, a dosežu čak faktor 15 između  $K\beta''$  rezultata Tiraio *et al.* i Torres Deluigi *et al.*. Podaci koje je prikazao Tamaki, nalaze se u sredini između ovih ekstrema i bliski su rezultatima izmjerenim u ovom radu. Rezultati intenziteta  $K\beta_{2,5}$  linije koja se općenito bolje razlučuje nego linija  $K\beta''$ , nalaze se u okviru  $\pm 50\%$  vrijednosti izmjerenih u ovom

radu. Iako citirani XRG eksperimentalni rezultati imaju velika razilaženja, odstupanja u odnosu na PIXE usmjerena su u oba smjera, pa se između ovih različitih metoda pobude ne uočava neka sistematska razlika. Ovisnost o načinu pobude već ranije uočili su Paić i Pećar [151] istražujući omjere  $K\beta/K\alpha$ . Razlike u ionizaciji. No, rasap ovdje prikupljenih podataka je prevelik i raznovrstan, te se ne može govoriti o utjecaju načina pobude na omjere intenziteta koji su ovdje od interesa. Ako on i postoji, u potpunosti je zamaskiran raznovrсноšću pristupa spektralnom modeliranju.

Osim eksperimentalnih rezultata, u literaturi su pronađeni i teorijski izračuni autora Mukoyama *et al.* [5] i Tiraio *et al.* [131]. Mukoyama *et al.* zastupaju stav u kojem tetrahedralni spojevi čine odvojenu grupu od oktahedralnih spojeva, te da svaka od te dvije grupe ima vlastitu funkcijsku ovisnost o srednjoj duljini veze. Kod intenziteta  $K\beta''$  linije njihovi rezultati dobiveni DV- $X\alpha$  MO računom podcjenjuju vrijednosti koje su izmjerene u ovom radu, a to naročito dolazi kod izražaja za veće prosječne duljine veza. Tamo je zapravo dana vrijednost koja u eksperimentalnim spektrima vjerojatno ne bi bila uočljiva. Podatak koji se odnosi na spoj  $\text{CrO}_3$ , Mukoyama *et al.* su izračunali uzimajući vrijednost od 0.180 nm za srednju duljinu veze iz starijeg izvora, dok je u međuvremenu nastupilo nekoliko popravki te vrijednosti, od kojih najrecentnija daje vrijednost 0.167 nm [152], pa se time može protumačiti odstupanja koje pokazuju teorijski izračunati intenziteti. Tiraio *et al.* su objavili rezultate koji se mnogo bolje podudaraju s eksperimentalnim vrijednostima iz ovog rada. Što se tiče  $K\beta_{2,5}$  linije, teorijske vrijednosti dali su samo Mukoyama *et al.* Ovi rezultati zadržavaju svojstvo višestrukog podcjenjivanja na većim prosječnim udaljenostima. No, potrebno je istaknuti da se u slučaju ove zaista dobro razlučive linije, ipak opravdana sumnja stavlja pred teorijski model.

**Tab. 4.8:** Relativni intenziteti  $K\beta''$ ,  $K\beta_{2,5}$  i njihovog zbroja u odnosu na zbroj intenziteta  $K\beta_{1,3} + K\beta_{res} + K\beta'$ , u kromu i njegovim spojevima, u %.

Uzorak	$K\beta''$	$K\beta_{2,5}$	$K\beta'' + K\beta_{2,5}$
$\text{CrO}_2$	$1.37 \pm 0.20$	$2.90 \pm 0.49$	$4.27 \pm 0.53$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$0.65 \pm 0.10$	$2.66 \pm 0.40$	$3.31 \pm 0.41$
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$4.31 \pm 0.65$	$2.68 \pm 0.40$	$6.99 \pm 0.76$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$3.32 \pm 0.50$	$3.18 \pm 0.48$	$6.50 \pm 0.69$

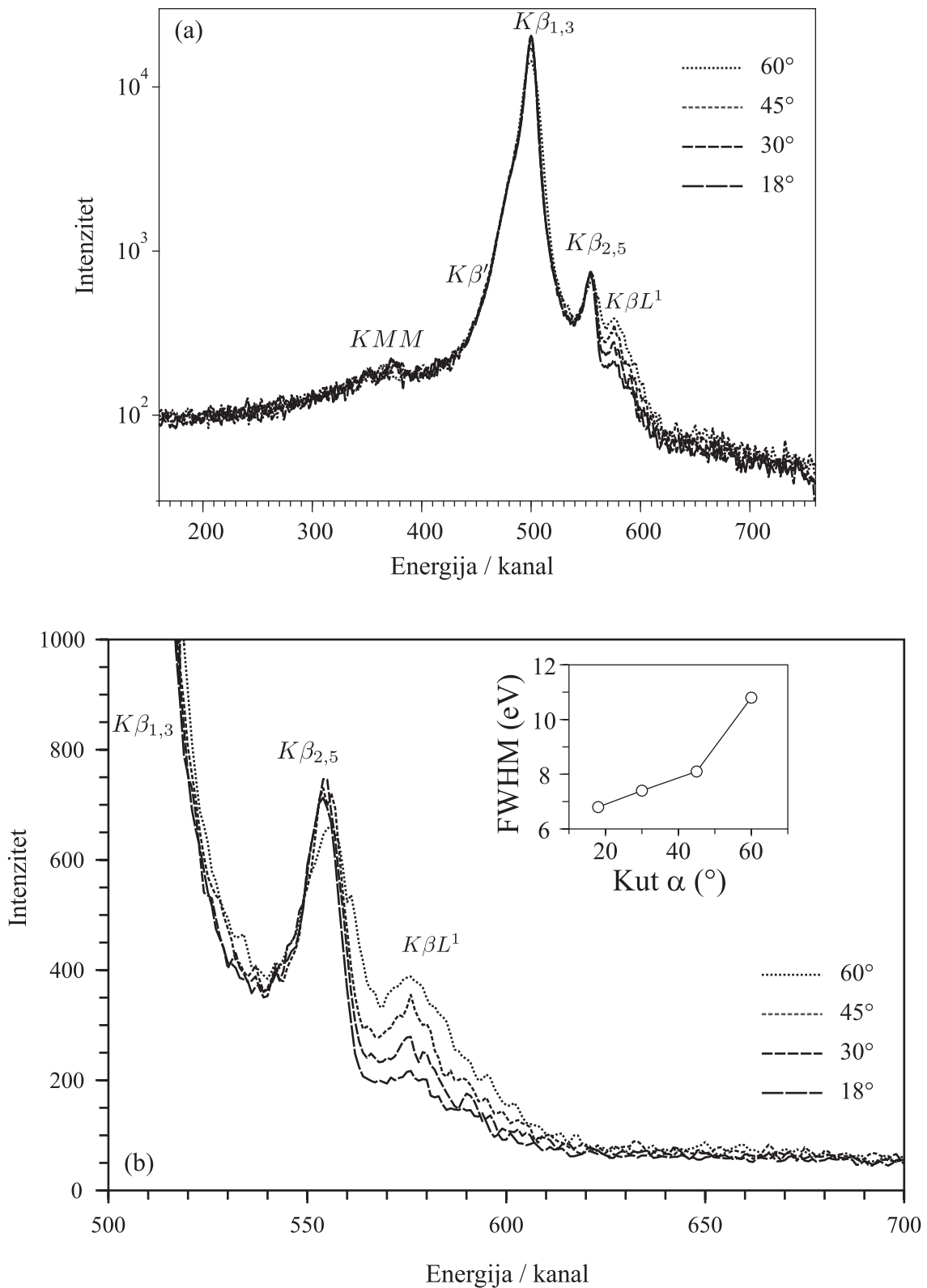


**Slika 4.26:** Normalizirani intenziteti  $K\beta''$  (a),  $K\beta_{2,5}$  (b) i njihove sume (c) u korelaciji s srednjom duljinom veze između titana i ligand. Prikazani su i podaci drugih autora pri čemu je istaknuta metoda pobude (PIXE, XRG) ili teorijski pristup (TH). Prikazane su i eksponencijalno opadajuće aproksimacije. Izvori podataka su: Tirao et al. [131], Mukoyama et al. [5], Uršič et al. [102], Tamaki [122], Torres Deluigi et al. [130], Iihara et al. [134] i Asada et al. [150].

## 4.8 $K\beta L^1$ spektralna linija

Spektralno područje u okolini  $K\beta L^1$  linije pod snažnim je utjecajem apsorpcije u debeloj meti. Teorijskim modelom aproksimirana prigušenja u slučaju elementarnog titana pobuđenog protonima energija 2 MeV dosežu faktor  $1/Y_r \simeq 5$ . Odnos izvornih i prigušenih komponenti zorno je prikazan na slici 4.12. Kada se velikom faktoru prigušenja pridoda činjenica da je u tom području, statistički gledano, količina događaja prilično mala, dolazi se do zaključka da je modeliranjem teško pouzdano odrediti izvorne parametre ove linije. U korištenom modelu također nije implementirana osobitost ove linije koja se odnosi na preduvjet njenog nastanka, a to je dvostruka ionizacija atoma mete. Vjerojatnost ove pojave u ovisnosti o energiji protona kao projektila općenito je drugačija nego za jednostruke ionizacije. Ta ovisnost nije dovoljno poznata da bi u ovoj fazi rada mogla biti uključena u spektralni model debele mete. Iz navedenih razloga, izmjerene i modelom određene vrijednosti intenziteta ove linije nisu sistematski prikazane. Približno određena izvorna vrijednost relativnog intenziteta ove linije iznosi oko 5% relativno prema zbroju intenziteta  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  linija, što je izvorno čini intenzivnijom pojavom i od  $K\beta_{2,5}$  linije.

U okviru ovog rada izveo se eksperiment u kojem su mijenjani geometrijski parametri pobude, to jest kut upada  $\alpha$  protona na metu kako je to već definirano na slici 3.11. Promjena kuta očekivano se odrazila na promjenu intenziteta apsorpcije u debeloj meti. Obzirom da je dimenzija linijskog kolimatora snopa protona pritom bila konstantna, promjena kuta utjecala je i na spektralnu rezoluciju (vidi §4.5). Mjerenja su izvršena za slučaj elementarnog kroma, a preklopljeni spektri prikazani su na slici 4.27. Spektri su normalizirani na način da imaju isti izbroj događaja u pojasu kanala energije između 400 i 560, koji je izabran tako da ne zalazi u područje s izraženim učinkom apsorpcije (kanal  $> 560$ ). Umetak u dijelu (b) pokazuje ovisnost rezolucije, izražene pomoću zabilježene širine (FWHM)  $K\beta_{1,3}$  linije, o kutu  $\alpha$ . Gubitak rezolucije očitiji je na oštrijim vertikalnim djelovima spektra kao što je krilo više energije  $K\beta_{2,5}$  linije. Ovako normalizirani spektri pokazuju bitnu razliku u uskom području oko  $K\beta L^1$  linije. U slučaju najmanje vrijednosti kuta  $\alpha$  protoni najizravnije, pa prema tome i najdublje, ulaze u metu povećavajući efekt apsorpcije u debeloj meti. Pri tom kutu  $K\beta L^1$  linija u mjenom spektru ima najmanji intenzitet. Taj intenzitet raste kako kut  $\alpha$  postaje veći. Eksperimenti s promjenama kuta pobude ili energije projektila mogli bi u ovom smislu poslužiti kao obećavajuća metoda u daljnjim istraživanjima usmjerenim ka teorijskom modeliranju pojave dvostruke ionizacije i apsorpciji u debeloj meti.



**Slika 4.27:**  $K\beta$  spektri elementarnog kroma dobiveni pobudom protonima energije 2 MeV, za različite kutove upada protona na metu. Dio (a) prikazuje kompletan spektar u logaritamskoj skali, a dio (b) prikazuje uvećani dio oko  $K\beta L^1$  područja, u linearnoj skali. Umetak pokazuje ovisnost rezolucije (FWHM  $K\beta_{1,3}$  linije) o kutu  $\alpha$ .

## 5. ZAKLJUČAK

Visokorazlučivom PIXE metodom izmjereni su  $K\beta$  spektri titana, vanadija, kroma i njihovih odabranih spojeva, među kojima prevladavaju oksidi. Već se vizualnom usporedbom (preklapanjem) mogu uočiti vidljive razlike između spektara elementarnog stanja određenog  $3d$  metala i njegovih spojeva, koje se mogu pripisati kemijskim učincima, to jest utjecaju kemijskog okoliša na središnji  $3d$  element od interesa. Da bi se utvrdile eventualne pravilnosti između spektralnih pojava i fizikalno-kemijskih svojstava spojeva učinjene su i kvantitativne analize spektara. Na temelju prilagodbe mjerenih spektara matematičkim modelom određene su energije i intenziteti linija  $K\beta_{2,5}$ ,  $K\beta''$ ,  $K\beta'$  i  $K\beta L^1$  relativno prema zbroju glavnog kompleksa vrpce kojeg čine  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  linije. U svrhu stvaranja konzistentne baze podataka, mjerenja i spektralne analize su izvršene sustavno, s minimalnim razlikama za pojedine elemente i spojeve. Prikupljeni su svi dostupni teorijski i eksperimentalni podaci drugih autora s ciljem usporedbe i provjere utjecaja moda ionizacije. Dio uočenih odstupanja u radovima drugih autora može se pripisati sistematskim pogreškama u kalibraciji ili različitom načinu integriranja površina ispod spektralnih linija. Ne vidi se utjecaj moda ionizacije na rasap eksperimentalnih podataka.

Između  $K\beta$  spektara  $3d$  elemenata i fizikalno-kemijskih svojstava spoja potvrđeno je postojanje čvrste veze u tri segmenta. Prvi segment je korelacija između oksidacijskog broja  $3d$  elementa u spoju i energije linije  $K\beta_{2,5}$  mjerene relativno prema glavnoj dijagramskoj  $K\beta_{1,3}$  liniji. Za sve obrađene  $3d$  elemente ova korelacija pokazuje dobro definiran linearni trend, pa je tako moguće za nepoznati uzorak nekog  $3d$  elementa, analizom njegovog  $K\beta$  spektra "izmjeriti" oksidacijsko stanje elementa u tom spoju. Ovaj se podatak mjeri s vrlo malom pogreškom, manjom od 0.5 eV, što pretvoreno u pogrešku oksidacijskog stanja iznosi oko 0.3 jedinica. Na primjeru ilmenita, koji je izabran kao spoj s nedeklariranim oksidacijskim stanjem, utvrđena je vrijednost oko 3.4 koja sugerira da je to mješavina trovalentnog i četverovalentnog titana.

Drugi važan zaključak koji se može donijeti na temelju kvantitativne obrade  $K\beta$  spektra  $3d$  elemenata u spoju povezan je s identifikacijom ligand atoma. Među ispitanim spojevima ligandi su većinom bili jednoatomni B, C, N, i O. Kod spojeva  $3d$  elemenata s ovim ligandima, proizvedenu šupljinu u  $K$  ljusci  $3d$  metala popunjavaju i elektroni iz molekularnih orbitala, pri čemu nastaje spektralna linija  $K\beta''$ . Energija spomenute mo-

lekulske orbitale najviše je definirana energijama  $2s$  i  $2p$  stanja navedenih ligand vrsta, pa se prijelaz  $K\beta''$  naziva i među-atomskim prijelazom. Potvrđeno je da je energijska razlika između linija  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  precizan kvantitativni indikator ligand atoma iz navedene skupine. Osim podataka mjerenih u ovom radu, formirana je i kompilacija podataka proizašlih iz radova drugih autora koja potvrđuje tu pretpostavku.

U radu je pokazano da se relativni intenziteti linija  $K\beta_{2,5}$ ,  $K\beta''$  i njihovog zbroja, normalizirani na broj istovrsnih ligand atoma, mogu korelirati s prosječnom udaljenošću između središnjeg  $3d$  atoma i atoma liganada koji su se ubrajali u normalizaciju. Normalizirani intenziteti eksponencijalno opadaju s porastom prosječne udaljenosti, pa se nakon empirijskog određivanja ove funkcije može na temelju intenziteta navedenih linija u nekom nepoznatom uzorku dobiti informacija o srednjoj međuatomskoj udaljenosti. Objašnjenje ove pojave vezuje se uz činjenicu da spektralne linije  $K\beta_{2,5}$  i  $K\beta''$  imaju potpun ili djelomičan molekularni karakter. Uključene molekulske orbitale nastaju prekrivanjem rubnih djelova atomskih orbitala središnjeg metala i ligand atoma. Atomske orbitale općenito eksponencijalno trnu s udaljenošću od svog centra pa je očekivano i da se prekrivanje orbitala sa različitih centara ponaša po istom principu u ovisnosti o udaljenosti među centrima. Iako se međuatomske udaljenosti najjednostavnije i preciznije određuju difrakcijskim metodama, ne treba zanemarivati mogućnost da se informacije vezane za međuatomsku udaljenost mogu isčitavati i iz emisijskih  $K\beta$  spektara (kao na primjer kod HR-PIXE spektara), istovremeno uz ostale informacije vezane za utjecaj kemijskog okruženja.

Jedna od važnih karakteristika ovog rada su sustavno izmjerene spektri, to jest korišten je jedinstven način pobude, eksperimentalni uvjeti su bili maksimalno ujednačeni, a spektralne analize učinjene su također sustavnim pristupom, pri čemu su uvedene inovacije u računu korekcije spektara za debele mete. Energija apsorpcijskog  $K$ -ruba unutar je pojasa energija mjerenih spektara pa se to odražava i na spektar.  $K$ -rub je svega par eV udaljen od  $K\beta_{2,5}$  pa je provedeno dodatno ispitivanje utjecaja ovog efekta na intenzitet te linije. Izračunate su teorijske funkcije omjera prinosa tanke i debele mete, kojima je zorno predložen utjecaj apsorpcije u čistom metalu i različitim spojevima. Pritom su po prvi put za apsorpcijske koeficijente uzeti u obzir eksperimentalni podaci dobiveni XANES spektroskopijom koji se odnose na finu strukturu apsorpcijskog ruba. Ustanovljeno je da je  $K\beta_{2,5}$  linija kod spojeva vrlo malo atenuirana (općenito manje od 10%) tijekom apsorpcije u meti. Ta je apsorpcija nešto veća kod čistih metala i može doseći 30%. Netrivijalan problem predstavlja i spektralno podnožje na kojoj stoji ova linija jer je ono stepenasto modificirano apsorpcijom. Zbog toga primjena neadekvatnog modela može rezultirati pogrešnim određivanjem intenziteta ove linije. Na primjer, to može čak rezul-



tirati zaključkom da i u metalima postoji  $K\beta''$ . Ovdje razvijeni model analize odbacuje takvu pretpostavku.

U analizi energija i intenziteta  $K\beta'$  spektralne linije nije nađena veza sa oksidacijskim stanjem  $3d$  metala, niti spinskim stanjem njegovih  $3d$  elektrona. Ispitivani elementi imaju najmanji broj  $3d$  elektrona u grupi  $3d$  metala, te uglavnom ne mogu postići stanja visokog elektronskog spina. Za različita stanja niskog spina u ovom radu nisu utvrđeni kvantitativni pokazatelji. Pretpostavljamo da je to posljedica značajnog prekrivanja  $K\beta'$  spektralne linije i glavne  $K\beta_{1,3}$  linije, kao i činjenice da je linija  $K\beta'$  sačinjena od mnogo bliskih multipletnih cijepanja koji sami za sebe nisu razlučivi. Stoga su i pogreške u modeliranju vjerojatno veće nego što to sugerira računalni program za prilagodbu eksperimentalnih podataka matematičkim funkcijama. Upravo je ovo bio razlog da se relativni intenziteti sekundarnih doprinosa ne mjere samo prema glavnoj  $K\beta_{1,3}$  liniji, nego zbroju intenziteta  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$ .

Satelit dvostruke ionizacije,  $K\beta L^1$ , značajno je atenuiran u debeloj meti, te zbog nedovoljne statistike događaja, ne može biti dovoljno dobro reproduciran korekcijskom funkcijom. Također, udarni presjeci za dvostruke ionizacije nisu dovoljno dobro poznati i mogu uzrokovati dodatne pogreške u korekcijama intenziteta rentgenskog zračenja u ovom dijelu spektra. Prema sadašnjem skupu spoznaja zaključuje se da  $K\beta L^1$  ne može biti upotrijebljena za analizu kemijskih učinaka.

Raspon  $K\beta$  energija svih  $3d$  elemenata premašuje mogućnosti difrakcijskog kristala koji je bio na raspolaganju tijekom izrade ovog rada. Zbog smanjene moći razlučivanja na većim energijama izostala su mjerenja  $K\beta$  spektara mangana, željeza, nikla i kobalta, te se to planira izvršiti u budućem radu, kada odgovarajuća oprema bude na raspolaganju.

## BIBLIOGRAFIJA

- [1] N. Kallithrakas-Kontos and R. Moshohoritou. Vanadium speciation by EDXRF. *X-Ray Spectrom.*, **27**, 173–176 (1998).
- [2] T. Papp, J. L. Campbell, and E. Papp-Szabó. Chemical state sensitivity by PIXE, using solid state detectors. *Nucl. Instrum. Methods B*, **189**, 33 – 38 (2002).
- [3] E. Arndt, G. Brunner, and E. Hartmann.  $K\beta/K\alpha$  intensity ratios for x-ray production in 3d elements by photoionisation and electron capture. *J. Phys. B*, **15**, L887 (1982).
- [4] G. Brunner, M. Nagel, E. Hartmann, and E. Arndt. Chemical sensitivity of the  $K\beta/K\alpha$  X-ray intensity ratio for 3d elements. *J. Phys. B*, **15**, 4517–4522 (1982).
- [5] T. Mukoyama, K. Taniguchi, and H. Adachi. Chemical effect on  $K\beta:K\alpha$  x-ray intensity ratios. *Phys. Rev. B*, **34**, 3710–3716 (1986).
- [6] C.-N. Chang, C.-T. Chen, C.-C. Yen, Y.-H. Wu, C.-W. SU, and S.-K. Chiou. The vanadium  $K\beta/K\alpha$  intensity ratios of some vanadium compounds. *J. Phys. B*, **27**, 5251–5256 (1994).
- [7] L. Rebohle, U. Lehnert, and G. Zschornack.  $K\beta/K\alpha$  intensity ratios and chemical effects of some 3d elements. *X-Ray Spectrom.*, **25**, 295–300 (1996).
- [8] M. Polasik. Influence of changes in the valence electronic configuration on the  $K\beta$ -to- $K\alpha$  x-ray intensity ratios of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A*, **58**, 1840–1845 (1998).
- [9] S. Raj, H. C. Padhi, M. Polasik, and D. K. Basa. Charge transfer studies in  $V_3Si$ ,  $Cr_3Si$  and  $FeSi$ . *Solid State Commun.*, **110**, 275 – 279 (1999).
- [10] T. Mukoyama, K. Taniguchi, and H. Adachi. Variation of  $K\beta/K\alpha$  x-ray intensity ratios in 3d elements. *X-Ray Spectrom.*, **29**, 426–429 (2000).

- [11] F. de Groot. High-resolution x-ray emission and x-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **101**, 1779–1808 (2001).
- [12] M. Kavčič, A. G. Karydas, and C. Zarkadas. Chemical state analysis employing sub-natural linewidth resolution PIXE measurements of  $K\alpha$  diagram lines. *X-Ray Spectrom.*, **34**, 310–314 (2005).
- [13] Y. Gohshi, T. Nakamura, and M. Yoshimura. Chemical state analysis of vanadium by high resolution x-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrom.*, **4**, 117–118 (1975).
- [14] S. Fukushima, T. Kimura, K. Nishida, V. A. Mihai, H. Yoshikawa, M. Kimura, T. Fujii, H. Oohashi, Y. Ito, and M. Yamashita. The valence state analysis of Ti in  $\text{FeTiO}_3$  by soft x-ray spectroscopy. *Microchim. Acta*, **155**, 141–145 (2006).
- [15] R. L. Watson, T. Chiao, and F. E. Jenson. Chemical effect on  $K\alpha$  x-ray satellites: New evidence for interatomic transitions. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 254–257 (1975).
- [16] R. L. Watson, V. Horvat, and Y. Peng.  $K\alpha$  x-ray satellite and hypersatellite spectra of vanadium metal and oxides excited in heavy-ion collisions. *Phys. Rev. A*, **78**, 062702 (2008).
- [17] G. Singh. *Chemistry of D-Block Elements*. Discovery Publishing House, New Delhi (2007).
- [18] L. G. Parratt. Electronic band structure of solids by x-ray spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 616–645 (1959).
- [19] S. D. Gamblin and D. S. Urch. Metal  $K\beta$  x-ray emission spectra of first row transition metal compounds. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **113**, 179 – 192 (2001).
- [20] G. Peng, F. M. F. deGroot, K. Hämäläinen, J. A. Moore, X. Wang, M. M. Grush, J. B. Hastings, D. P. Siddons, W. H. Armstrong, O. C. Mullins, and S. P. Cramer. High-resolution manganese x-ray fluorescence spectroscopy. Oxidation-state and spin-state sensitivity. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2914–2920 (1994).
- [21] J. Badro, J. P. Rueff, G. Vankó, G. Monaco, G. Fiquet, and F. Guyot. Electronic transitions in perovskite: Possible nonconvecting layers in the lower mantle. *Science*, **305**, 383–386 (2004).

- [22] C. S. Yoo, B. Maddox, J. H. P. Klepeis, V. Iota, W. Evans, A. McMahan, M. Y. Hu, P. Chow, M. Somayazulu, D. Häusermann, R. T. Scalettar, and W. E. Pickett. First-order isostructural mott transition in highly compressed MnO. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 115502 (2005).
- [23] J. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, M. Y. Hu, P. Chow, J. Kung, H. Liu, H. Mao, and R. J. Hemley. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle. *Nature*, **436**, 377–380 (2005).
- [24] M. Budnar, A. Mühleisen, M. Hribar, H. Janžekovič, M. Ravnikar, Ž. Šmit, and M. Žitnik.  $K - MM$  radiative auger effect in solid Ca, Ti and Cr targets after ionization with 0.7-1.5 MeV protons. *Nucl. Instrum. Methods B*, **63**, 377–383 (1992).
- [25] J. Kawai, T. Nakajima, T. Inoue, H. Adachi, M. Yamaguchi, K. Maeda, and S. Yabuki. Chemical effects on the intensity of Ti  $K\eta$  (radiative auger satellite) x-ray fluorescence spectra. *Analyst*, **119**, 601 (1994).
- [26] M. C. Leřy, J. Plagnard, and J. Morel. Radiative auger effect: an explanation for discrepancies between theoretical and experimental  $K\beta/K\alpha$  x-ray emission probability ratios? *Nucl. Instrum. Methods A*, **339**, 241 – 247 (1994).
- [27] J. L. Campbell, J. A. Maxwell, T. Papp, and G. White. Si(Li) detector lineshapes: Contributions from atomic physics and detector properties. *X-Ray Spectrom.*, **26**, 223–231 (1997).
- [28] U. Bergmann, C. R. Horne, T. J. Collins, J. M. Workman, and S. P. Cramer. Chemical dependence of interatomic x-ray transition energies and intensities - a study of Mn  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  spectra. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 119–124 (1999).
- [29] I. Török, T. Papp, J. Pálinkás, M. Budnar, A. Mühleisen, J. Kawai, and J. L. Campbell. Relative intensity of the  $K\beta_5$  x-ray line. *Nucl. Instrum. Methods B*, **114**, 9 – 14 (1996).
- [30] S. Fazinić, M. Jakšić, L. Mandić, and J. Dobrinić. Chemical dependence of second-order radiative contributions in the  $K\beta$  x-ray spectra of vanadium and its compounds. *Phys. Rev. A*, **74**, 062501 (2006).
- [31] L. Mandić, S. Fazinić, and M. Jakšić. Chemical effects on the  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  x-ray lines of titanium and its compounds. *Phys. Rev. A*, **80**, 042519 (2009).

- [32] Y. Jean. *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*. Oxford University Press, New York (2005).
- [33] M. Gerloch and E. C. Constable. *Transition metal chemistry: the valence shell in d-block chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).
- [34] D. Grdenić. *Molekule i kristali*. Školska knjiga, Zagreb, 4th edition (1989).
- [35] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New-York, 3rd edition (1996).
- [36] D. W. Fischer. Electronic band structure and the  $K$  and  $L$  x-ray spectra from TiO, TiN, and TiC. *J. Appl. Phys.*, **41**, 3922–3926 (1970).
- [37] L. A. Grunes. Study of the  $K$  edges of  $3d$  transition metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **27**, 2111–2131 (1983).
- [38] T. Mukoyama. Chemical effect of the  $K\beta/K\alpha$  ratios for  $3d$  elements. In H. Adachi, T. Mukoyama, and J. Kawai, editors, *Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science*, page 179. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2006).
- [39] D. E. Ellis and G. S. Painter. Discrete variational method for the energy-band problem with general crystal potentials. *Phys. Rev. B*, **2**, 2887–2898 (1970).
- [40] J. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume 4. McGrawHill, New York (1974).
- [41] W. R. Leo. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [42] K. Nakamura and Particle Data Group. Chapter: Passage of particles through matter. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, **37**, 075021 (2010). [Http://pdg.lbl.gov](http://pdg.lbl.gov).
- [43] J. F. Ziegler. The stopping of energetic light ions in elemental matter. *J. Appl. Phys / Rev. Appl. Phys.*, **85**, 1249–1272 (1999).
- [44] J. Lindhard and M. Scharff. Energy dissipation by ions in the keV region. *Phys. Rev.*, **124**, 128 (1961).
- [45] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York (1985).

- [46] W. Maenhaut and K. G. Malmqvist. *Handbook of X-Ray Spectrometry*, volume 29 of *Practical Spectroscopy Series*, chapter Particle-Induced X-ray Emission, page 719. Marcel Dekker, Inc., New York, 2nd edition (2002).
- [47] M. Gryziński. Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions. *Phys. Rev.*, **138**, A336–A358 (1965).
- [48] M. E. Rudd, D. Gregoire, and J. B. Crooks. Comparison of experimental and theoretical values of cross sections for electron production by proton impact. *Phys. Rev. A*, **3**, 1635–1640 (1971).
- [49] J. Bang and J. M. Hansteen. Coulomb deflection effects on ionization and pair-production phenomena. *Kgl. Dan. Vid. Selsk. Mat.-Fys. Medd.*, **31** (1959).
- [50] E. Merzbacher and H. Lewis. *Handbuch der Physik*, volume 34, page 166. Springer-Verlag, Berlin (1958).
- [51] M. H. Chen, B. Crasemann, and H. Mark. Atomic *L*-shell ionization by protons: Dirac-Hartree-Slater calculation of cross sections. *Phys. Rev. A*, **26**, 1243–1251 (1982).
- [52] G. Basbas, W. Brandt, and R. Laubert. Universal cross sections for *K*-shell ionization by heavy charged particles. ii. intermediate particle velocities. *Phys. Rev. A*, **17**, 1655–1674 (1978).
- [53] B. Crasemann. *Ionization and Transition Probabilities*, volume 1. Academic Press, New York (1975).
- [54] B.-H. Choi, E. Merzbacher, and G. Khandelwal. Tables for born approximation calculations of *L*-subshell ionization by simple heavy charged particles. *At. Data Nucl. Data Tables*, **5**, 291 – 304 (1973).
- [55] G. Khandelwal, B. Choi, and E. Merzbacher. Tables for born approximation calculations of *K*- and *L*-shell ionization by protons and other charged particles. *At. Data Nucl. Data Tables*, **1**, 103 – 120 (1969).
- [56] M. E. Rudd, Y. K. Kim, D. H. Madison, and J. W. Gallagher. Electron production in proton collisions: total cross sections. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 965–994 (1985).
- [57] D. Trautmann and F. Rösel. On the semiclassical description of coulomb ionization of inner shells. *Nucl. Instrum. Methods*, **169**, 259 – 272 (1980).

- [58] D. Trautmann, G. Baur, and F. Rosel. Fast evaluation of the relativistic ionisation form factor: momentum space representation. *J. Phys. B*, **16**, 3005 (1983).
- [59] M. Pauli and D. Trautmann. On the coulomb ionisation of  $k$ -shell electrons. *J. Phys. B*, **11**, 667 (1978).
- [60] W. Brandt, R. Laubert, and I. Sellin. Characteristic x-ray production in magnesium, aluminum, and copper by low-energy hydrogen and helium ions. *Phys. Rev.*, **151**, 56–59 (1966).
- [61] P. A. Amundsen. Coulomb deflection effects in ion-induced  $K$ -shell ionisation. *J. Phys. B*, **10**, 2177 (1977).
- [62] W. Brandt and G. Lapicki. Binding and coulomb-deflection effects in  $L$ -shell coulomb ionization by heavy charged particles. low particle velocities. *Phys. Rev. A*, **10**, 474–483 (1974).
- [63] W. Brandt and G. Lapicki.  $L$ -shell coulomb ionization by heavy charged particles. *Phys. Rev. A*, **20**, 465–480 (1979).
- [64] M. Pauli, F. Rosel, and D. Trautmann. Electronic relativistic effects in the semi-classical theory of  $K$ -shell ionisation. *J. Phys. B*, **11**, 2511–2526 (1978).
- [65] G. Lapicki. Electron Capture from Inner Shells by Fully Stripped Ions. *IEEE T. Nucl. Sci.*, **28**, 1066–1068 (1981).
- [66] Z. Liu and S. J. Cipolla. ISICS: A program for calculating  $K$ -,  $L$ - and  $M$ -shell cross sections from ECPSSR theory using a personal computer. *Comput. Phys. Commun.*, **97**, 315–330 (1996).
- [67] H. Paul and J. Sacher. Fitted empirical reference cross sections for  $K$ -shell ionization by protons. *J. At. Data Nucl. Data Tables*, **42**, 105 (1989).
- [68] A. Kahoul, M. Nekkab, and B. Deghfel. Empirical  $K$ -shell ionization cross-sections of elements from 4Be to 92U by proton impact. *Nucl. Instrum. Methods B*, **266**, 4969 – 4975 (2008).
- [69] S. J. Cipolla. The united atom approximation option in the ISICS program to calculate  $K$ -,  $L$ - and  $M$ -shell cross sections from PWBA and ECPSSR theory. *Nucl. Instrum. Methods B*, **261**, 142–144 (2007).

- [70] W. Brandt and G. Lapicki. Energy-loss effect in inner-shell coulomb ionization by heavy charged particles. *Phys. Rev. A*, **23**, 1717–1729 (1981).
- [71] M. Kavčič, M. Budnar, and J. L. Campbell. A database for  $KL$  ionization satellites in PIXE. *Nucl. Instrum. Methods B*, **196**, 16 – 24 (2002).
- [72] J. Inczedy, T. Lengyel, and A. Ure. *Compendium on Analytical Nomenclature (The Orange Book)*. Blackwell Science, 3rd edition (1998).
- [73] D. Burch, L. Wilets, and W. E. Meyerhof. Simple model for  $K$  x-ray and auger-electron energy shifts in heavy-ion collisions. *Phys. Rev. A*, **9**, 1007–1010 (1974).
- [74] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, **36**, 57–64 (1930).
- [75] K. Tsutsumi. The x-ray non-diagram lines  $K\beta'$  of some compounds of the iron group. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**, 1696–1706 (1959).
- [76] K. S. Srivastava, S. Singh, A. K. Srivastava, R. S. Nayal, A. Chaubey, and P. Gupta. Electron-electron interaction in transition-metal x-ray emission spectra. *Phys. Rev. A*, **25**, 2838 (1982).
- [77] K. Ishii and S. Morita. Scaling law for a continuum of x-rays produced by light-ion-atom collisions. *Nucl. Instrum. Methods B*, **22**, 68 (1987).
- [78] R. D. Evans. *The Atomic Nucleus*. McGRAW-HILL, Bombay - New Delhi (1955).
- [79] M. Berger, J. Hubbell, S. Seltzer, J. Chang, J. Coursey, R. Sukumar, D. Zucker, and K. Olsen. XCOM: Photon cross sections database. NIST Standard Reference Database 8 (1998).
- [80] e. D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, chapter Physical Constants of Inorganic Compounds. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 89th edition (2009). Internet Version).
- [81] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures*. John Wiley & Sons, New York (1963).
- [82] S. C. Abrahams. Magnetic and crystal structure of titanium sesquioxide. *Phys. Rev.*, **130**, 2230–2237 (1963).
- [83] R. Restori, D. Schwarzenbach, and J. R. Schneider. Charge density in rutile,  $\text{TiO}_2$ . *Acta Crystallographica Section B*, **43**, 251–257 (1987).



- [84] B. A. Wechsler and R. B. Von Dreele. Structure refinements of  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{MgTiO}_3$  and  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  by time-of-flight neutron powder diffraction. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **45**, 542–549 (1989).
- [85] B. A. Wechsler and C. T. Prewitt. Crystal structure of ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) at high temperature and at high pressure. *Am. Mineral.*, **69**, 176 (1984).
- [86] B. V. Reddy and S. N. Khanna. Structure and stability of  $t_i n_m$  clusters. *Phys. Rev. B*, **54**, 2240–2243 (1996).
- [87] B. Song, H. Nakamatsu, R. Sekine, T. Mukoyama, and K. Taniguchi. Valence band structures of titanium nitride and titanium carbide calculated with chemically complete clusters. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9443–9454 (1998).
- [88] X.-B. Wang, D.-C. Tian, and L.-L. Wang. The electronic structure and chemical stability of the  $\text{AlB}_2$ -type transition-metal diborides. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 10185–10192 (1994).
- [89] C. Suzuki, J. Kawai, H. Adachi, and T. Mukoyama. Electronic structures of 3d transition metal (Ti-Cu) oxides probed by a core hole. *Chem. Phys.*, **247**, 453 – 470 (1999).
- [90] J. K. Brandon and I. D. Brown. An accurate determination of the crystal structure of triclinic potassium dichromate,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . *Canad. J. Chem.*, **46**, 933 (1968).
- [91] I. R. Beattie, M. D. Spicer, and N. A. Young. *J. Chem. Phys.*, **100** (1994).
- [92] M. Hargitta, O. V. Dorofeeva, and J. Tremmel. *Inorg. Chem.*, **24** (1985).
- [93] R. Newnham and Y. de Haan. Refinement of the alpha  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  structures. *Z. Kristallogr.*, **117** (1962).
- [94] G. Anderson. Studies on vanadium oxides. II. the crystal structure of vanadium dioxide. *Acta Chem. Scand.*, **10** (1956).
- [95] F. Thesbald, R. Cabala, and J. Bernard. Essai sur la structure de  $\text{VO}_2(\text{B})$ . *J. Solid State Chem.*, **17** (1976).
- [96] E. Rudy, F. Benesovsky, and L. Toth. *Z. Metallkd.*, **54** (1963).
- [97] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, and W. H. Barnes. The crystal structure of vanadium pentoxide. *Z. Kristallogr.*, **115** (1961).

- [98] R. Enjalbert and J. Galy. *Acta crystallogr. A Refinement of the Structure of  $V_2O_5$* , **C42** (1986).
- [99] H. T. Evans Jr. Crystal structure refinement and vanadium bonding in the meta-vanadates  $KVO_3$ ,  $NH_4VO_3$  and  $KVO_3 \cdot xH_2O$ . *Z. Kristallogr.*, **114** (1960).
- [100] M. Tachez, F. Théobald, and R. Mercier. *Acta Crystallogr.*, **B35** (1979).
- [101] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements  $Z = 1$  to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest. Technical Report NISTIR 5632, NIST (1995).
- [102] M. Uršič, M. Kavčič, and M. Budnar. Second order radiative contributions in the  $K\beta_{1,3}$  x-ray spectra of 3d transition metals and their dependence on the chemical state of the element. *Nucl. Instrum. Methods B*, **211**, 7 – 14 (2003).
- [103] J. Végh. Design principles of the wxEWA spectrum evaluation program for the photoelectron spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods A*, **557**, 639–647 (2006).
- [104] J. Bearden. X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 78 (1967).
- [105] F. Farges, G. E. Brown, and J. J. Rehr. Ti  $k$ -edge xanes studies of ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. *Phys. Rev. B*, **56**, 1809–1819 (1997).
- [106] K. Tsutsumi, O. Aita, and K. Ichikawa. X-ray Ti  $K$  spectra and band structures of oxides of titanium. *Phys. Rev. B*, **15**, 4638–4643 (1977).
- [107] X. Yang, M. Dubiel, D. Ehrt, and A. Schütz. X-ray absorption near edge structure analysis of valence state and coordination geometry of ti ions in borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 1172 – 1174 (2008). Proceedings of the 2005 International Conference on Glass - In conjunction with the Annual Meeting of the International Commission on Glass.
- [108] T. Hashimoto, A. Yoshiasa, M. Okube, H. Okudera, and A. Nakatsuka. *AIP Conf. Proc.*, **882**, 428 (2007).
- [109] M. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, M. Jablonski, A. Wolska, R. Minikayev, W. Paszkowicz, A. Przepiera, Z. Spolnik, and R. V. Grieken. Combined xrd, epma and x-ray absorption study of mineral ilmenite used in pigments production. *J. Alloys Compd.*, **401**, 281 – 288 (2005). 7th International School and Symposium on

- Synchrotron Radiation in Natural Science and Proceedings of the International Conference on Experimental and Computing Methods in High Resolution Diffraction Applied for Structure Characterization of Modern Materials HREDAMM.
- [110] G. A. Waychunas. Synchrotron radiation xanes spectroscopy of ti in minerals: Effects of ti bonding distances, ti valence, and site geometry on absorption edge structure. *Am. Mineral.*, **72**, 89 (1987).
- [111] W. B. Kim and J. S. Lee. Gas phase transesterification of dimethylcarbonate and phenol over supported titanium dioxide. *J. Catal.*, **185**, 307 – 313 (1999).
- [112] A. Balzarotti, M. De Crescenzi, and L. Incoccia. Electronic relaxation effects on x-ray spectra of titanium and transition-metal carbides and nitrides. *Phys. Rev. B*, **25**, 6349–6366 (1982).
- [113] E. Piskorska, K. Lawniczak-Jablonska, R. Minikayev, A. Wolska, W. Paszkowicz, P. Klimczyk, and E. Benko. Quantitative phase analysis of cubic boron nitride based composites by X-ray absorption near edge structure. *Spectrochim. Acta, Part B*, **62**, 461–469 (2007).
- [114] International XAFS Society. Farrel Lytle database. [http://ixs.iit.edu/database/data/Farrel\\_Lytle\\_data/](http://ixs.iit.edu/database/data/Farrel_Lytle_data/).
- [115] J. Kawai, E. Nakamura, Y. Nihei, K. Fujisawa, and Y. Gohshi. Sc  $K\alpha$  and  $K\beta$  x-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta, Part B*, **45**, 463 – 479 (1990).
- [116] H.-J. Wiebicke. Description of OXS, the SODART Bragg spectrometer. <http://www.aip.de/groups/xray/sodart/Descript.html>. Rocking curve parameters.
- [117] L. Mandić. *Visoko razlučiva spektroskopija X-zraka induciranih ionima MeV-skih energija*. Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (2005). Voditelj: M. Jakšić.
- [118] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic  $K$  and  $L$  levels,  $K\alpha$  x-ray lines and several  $KLL$  auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 329 (1979).
- [119] K. Tsutsumi, H. Nakamori, and K. Ichikawa. X-ray Mn  $K\beta$  emission spectra of manganese oxides and manganates. *Phys. Rev. B*, **13**, 929–933 (1976).
- [120] S. I. Salem, G. M. Hockney, and P. L. Lee. Splitting of the  $3p$  levels in the transition elements and their oxides. *Phys. Rev. A*, **13**, 330–334 (1976).

- [121] J. H. Scofield. Exchange corrections of  $K$  x-ray emission rates. *Phys. Rev. A*, **9**, 1041–1049 (1974).
- [122] Y. Tamaki. Chemical effect on intensity ratios of  $K$ -series x-rays in vanadium, chromium and manganese compounds. *X-Ray Spectrom.*, **24**, 235–240 (1995).
- [123] H. Eba and K. Sakurai. Site occupancy determination for manganese in some spinel-type oxides by  $K\beta$  x-ray fluorescence spectra. *J. Solid State Chem.*, **178**, 370 – 375 (2005).
- [124] B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, and R. Manne. Electron Interaction in Transition Metal X-ray Emission Spectra. *Phys. Scr.*, **2**, 38–44 (1970).
- [125] J. Badro, V. V. Struzhkin, J. Shu, R. J. Hemley, H.-k. Mao, C.-c. Kao, J.-P. Ruff, and G. Shen. Magnetism in FeO at megabar pressures from x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4101–4104 (1999).
- [126] G. Vankó and F. M. F. de Groot. Comment on “spin crossover in (Mg,Fe)O: A Mössbauer effect study with an alternative interpretation of x-ray emission spectroscopy data”. *Phys. Rev. B*, **75**, 177101 (2007).
- [127] G. Vankó, T. Neisius, G. Molnár, F. Renz, S. Kárpáti, A. Shukla, and F. M. F. de Groot. Probing the 3d spin momentum with x-ray emission spectroscopy: The case of molecular-spin transitions. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11647–11653 (2006). PMID: 16800459.
- [128] A. S. Koster and H. Mendel. X-ray  $K\beta$  emission spectra and energy levels of compounds of 3d- transition metals–I : Oxides. *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2511 – 2522 (1970).
- [129] J. A. Tossell, D. J. Vaughan, and K. H. Johnson. The electronic structure of rutile, wustite, and hematite from molecular orbital calculations. *Am. Mineral.*, **59**, 319 (1974).
- [130] M. Torres Deluigi, G. Tirao, G. Stutz, C. Cusatis, and J. Riveros. Dependence with the oxidation state of x-ray transition energies, intensities and natural line widths of  $CrK\beta$  spectra. *Chem. Phys.*, **325**, 477 – 484 (2006).
- [131] G. Tirao, S. Ceppi, A. Cappelletti, and E. P. Miner. Oxidation state characterization in Cr oxides by means of Cr- $K\beta$  emission spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 199 (2010).

- [132] G. Leonhardt and A. Meisel. Über den einfluß der chemischen bindung auf die  $K\alpha_{1,2}$ - und  $K\beta_{1,3}$ -linien von eisen und chrom in ihren verbindungen - ein beitrag zur theoretischen interpretation rontgenspektroskopischer untersuchungen an verbindungen der  $3d$ -übergangselemente. *Spectrochim. Acta, Part B*, **25**, 163 – 174 (1970).
- [133] P. E. Best. Electronic structure of the  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{VO}_4^{3-}$  ions from the metal  $K$  x-ray spectra. *J. Chem. Phys.*, **44**, 3248–3253 (1966).
- [134] J. Iihara, T. Omori, K. Yoshihara, and K. Ishii. Chemical effects in chromium  $L$  x-rays. *Nucl. Instrum. Methods B*, **75**, 32 – 34 (1993).
- [135] V. Gubanov, B. Kasimov, and E. Kurmaev. X-ray emission spectra and electronic structure of VO, VN, VC. *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 861 – 869 (1975).
- [136] L. M. Sheludchenko, Y. N. Kucherenko, and V. G. Aleshin. Electron structure and chemical binding in the titanium and vanadium compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 733–742 (1981).
- [137] L. Ramqvist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, and R. Manne. X-ray emission spectra of  $\text{VC}_x$ ,  $\text{NbC}_x$ ,  $\text{TaC}_x$ , and  $\text{ZrC}$ . *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 149 – 157 (1971).
- [138] M. Romand, J. Solomon, and W. Baun. Performances et nouvelles possibilités de la microsonde électronique en spectrométrie des rayons X-I: Bandes d'émission  $K\beta_5$  du vanadium et de ses nitrures VN et  $\text{VN}_{0,82}$ . *Spectrochim. Acta, Part B*, **28**, 17 – 21 (1973).
- [139] J. B. Jones and D. S. Urch. Metal-ligand bonding in some vanadium compounds: a study based on x-ray emission data. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 1885–1889 (1975).
- [140] M. A. Blokhin and A. T. Shuvaev. *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. English Transl.*, **26**, 429 (1962).
- [141] É. E. Vainshtein and V. I. Chirkov. Some structural features of the titanium x-ray emission spectrum in carbonitrides. *Sov. Phys. Dokl.*, **7**, 724 (1963).
- [142] V. Ern and A. C. Switendick. Electronic band structure of TiC, TiN, and TiO. *Phys. Rev.*, **137**, A1927–A1936 (1965).

- [143] S. Bartkowski, M. Neumann, E. Z. Kurmaev, V. V. Fedorenko, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, S. N. Nemnonov, A. Winiarski, and D. C. Rubie. Electronic structure of titanium monoxide. *Phys. Rev. B*, **56**, 10656–10667 (1997).
- [144] G. Dräger, O. Brümmer, V. Heera, G. Seifert, and P. Ziesche. Polarized Ti  $K\beta$  Valence Band Spectra of  $\text{TiO}_2$  (Rutile). *Phys. Status Solidi B*, **104**, 219–226 (1981).
- [145] D. W. Fischer. X-ray band spectra and molecular-orbital structure of rutile  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Rev. B*, **5**, 4219–4226 (1972).
- [146] A. S. Koster and H. Mendel. X-ray  $K\beta$  emission spectra and energy levels of compounds of 3d- transition metals-II : Non-oxidic compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2523 – 2530 (1970).
- [147] K. Sakurai and H. Eba. Chemical characterization using relative intensity of manganese  $K\beta'$  and  $K\beta_5$  x-ray fluorescence. *Nucl. Instrum. Methods B*, **199**, 391 – 395 (2003).
- [148] B. Möser. *Cryst. Res. Technol.*, **20**, 1503 (1985).
- [149] M. Kavčič, M. Budnar, A. Mühleisen, and I. Török. High resolution study of the  $K$  x-ray spectra from low  $Z$  elements. *Nucl. Instrum. Methods B*, **136-138**, 173–178 (1998). Ion Beam Analysis.
- [150] E. Asada, T. Takiguchi, and Y. Suzuki. The effect of oxidation state on the intensities of  $K\beta_5$  and  $K\beta''$  of 3d-transition elements. *X-Ray Spectrom.*, **4**, 186 (1975).
- [151] G. Paić and V. Pećar. Study of anomalies in  $K\beta/K\alpha$  ratios observed following  $K$ -electron capture. *Phys. Rev. A*, **14**, 2190–2192 (1976).
- [152] J. S. Stephens and D. W. J. Cruickshank. The crystal structure of  $(\text{CrO}_3)_\infty$ . *Acta Crystallogr. Sect. B*, **26**, 222–226 (1970).

# DODATAK

## Životopis

Luka Mandić rođen je 11. srpnja 1975. godine u Rijeci. Osnovnu školu pohađao je u Mošćeničkoj Dragi, a srednješkolno obrazovanje stekao je u *Gimnaziji Andrije Mohorovičića* u Rijeci. Nakon pet godina studija, 1999. godine stječe diplomu profesora matematike i fizike na *Filozofskom fakultetu u Rijeci*. Slijedeće godine počinje raditi na *Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci* kao znanstveni novak pri *Samostalnoj katedri za fiziku i zaštitu okoliša*. Osim znanstvenog rada, održava auditorne vježbe iz fizike i sudjeluje u pisanju udžbenika i skripti. Paralelno upisuje Poslijediplomski studij Atomske i molekularne fizike i astrofizike na *Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu*, gdje 2005. godine stječe stupanj magistra znanosti na temu *Visoko razlučiva spektroskopija X-zraka induciranih ionima MeV-skih energija*. Od 2009. godine član je *Odjela za fiziku Sveučilišta u Rijeci*.

## Popis radova

### Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

- Fazinić, Stjepko; Mandić, Luka; Kavčič, Matjaž; Božičević, Iva. Crossover and valence band  $K\beta$  x-rays of chromium oxides. Prihvaćeno za objavu u *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2011)
- Orlić, Mandi; Jelovica Badovinac, Ivana; Orlić, Nada; Mandić, Luka; Lofrumento, Cristiana. Evaluation of elemental concentrations in environmental specimens using X-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 619 (2010), 1-3; 86-88.
- Mandić, Luka; Fazinić, Stjepko; Jakšić, Milko. Chemical effects on the  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  x-ray lines of titanium and its compounds. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 80 (2009), 4; 042519-1-042519-10
- Fazinić, Stjepko; Jakšić, Milko; Mandić, Luka; Dobrinić, Julijan. Chemical dependence of second-order radiative contributions in the  $K\beta$  x-ray spectra of vanadium and its compounds. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*. 74 (2006), 6; 2501-2510

### Sažeci u zbornicima skupova



- Fazinić, Stjepko; Mandić, Luka; Božičević, Iva. Chemical effects on the  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  x-ray lines of 3d transition elements and their oxide compounds by PIXE // European Conference on X-Ray Spectrometry, Coimbra, Portugal, 2010. // Book of Abstracts. 2010. OS2-1
- Mandić, Luka; Fazinić, Stjepko; Jakšić, Milko; Dobrinić, Julijan. Spectrum modelling and influence on chemical state analysis using WDS-PIXE system // European Conference on X-Ray Spectrometry, Cavtat, Hrvatska, 2008. // Book of Abstracts / Fazinić, S., Jakšić, M. (ur.). Zagreb : Institut Ruđer Bošković, 2008. 237
- Mandić, Luka; Fazinić, Stjepko; Jakšić, Milko; Dobrinić, Julijan. Characterisation of Ti valence state in  $\text{FeTiO}_3$  by analysis of high-resolution Ti  $K\beta$  x-ray spectra induced by the proton impact // Book of Abstracts. 2007. 47-47
- Mandić, Luka; Fazinić, Stjepko; Jakšić, Milko; Tadić, Tonči. A fine structure of  $K\beta$  x-ray line in titanium and vanadium compounds // 10th International Conference on Particle Induced X-Ray Emission And its Analytical Applications, Portorož, Slovenija, 2004. // Conference Programme and Abstracts. Ljubljana, 2004. 42

#### **Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom**

- Orlić, Nada; Dobrinić, Julijan; Mandić, Luka; Jelovica, Ivana. Elementna analiza Balejevih novaca // Proceedings of the 5th international numismatic congress in Croatia. 2008. 203-208

#### **Magistarski rad**

- Mandić, Luka. Visoko razlučiva spektroskopija X-zraka induciranih ionima MeV-skih energija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2005., 90 str. Voditelj: Jakšić, Milko.