

Fluorescență de raze X

I. Obiectivul lucrării

Studierea proprietăților razelor X caracteristice de fluorescență ale elementelor chimice, verificarea legii lui Moseley și obținerea constantelor de ecranare pentru seriile K și L, calcularea energiei razelor X caracteristice precum și determinarea numărului atomic Z necunoscut al unor elemente. Determinarea compoziției chimice a unui aliaj.

II. Principiul lucrării

Una dintre tehnicile folosite în identificarea elementelor chimice constituente ale unei probe este metoda de fluorescență de raze X.

Din analiza datelor de fluorescență de raze X se pot găsi energia și intensitatea fotonilor caracteristici emiși de către probă. Aceste caracteristici ne permit să identificăm elementul chimic care intră în compoziția probei precum și determinarea masei sau concentrației în care acesta se găsește. Elementele folosite în astfel de analize pornesc de la Be ($Z=4$) și merg până la U ($Z=92$).

Raze X de fluorescență.

Razele X primare obținute în tubul de raze X în urma bombardării anodului cu electroni emiși de filamentul tubului, au din punct de vedere energetic două componente:

1. O componentă continuă - radiația de frânare
2. O componentă discretă de linii - radiația de dezexcitare caracteristică atomilor anodului

Razele X de fluorescență sau secundare sunt tot radiații de dezexcitare caracteristice atomilor, dezexcitarea acestora făcându-se cu ajutorul emisiei de radiații X de joasă energie. Mecanismul de producere a acestora este următorul:

Dacă pe un atom cu numărul atomic Z , cade un foton cu energie $h\nu \geq E_K$, unde E_K este energia de legătură a unui electron din pătura K a atomului, unul dintre cei doi electroni ai acestei pături poate primi o energie suficient de mare ca să părăsească pătura respectivă și să ajungă pe o stare superioară, ori să părăsească atomul.

Golul pozitiv astfel apărut în pătura K este ocupat de un electron din pătura L sau M, tranziția respectivă executându-se cu respectarea regulilor de selecție. Rezultatul tranzițiilor este mutarea golului din pătura K în pătura L, M, N și apariția radiațiilor X caracteristice de fluorescență sub forma de linii de energie $h\nu_{K\alpha} = E_K - E_L$, $h\nu_{K\beta} = E_K - E_M$ sau $h\nu_{K\gamma} = E_K - E_N$.

Totalitatea razelor X apărute în urma trecerii golului din pătura K în păturile superioare formează seria K de linii de raze X. Astfel, liniile care se obțin în urma

tranzițiilor a căror stare finală este nivelul K ($n=1$), formează seria K, cele ale căror stare finală este nivelul L ($n=2$) formează seria L, la fel avem seria M, seria N, etc.

Tranziția cea mai probabilă este cea dintre pătura L și K, astfel încât aceasta este cea mai intensă. Nu toate tranzițiile posibile de pe păturile superioare pentru ocuparea golului pozitiv sunt permise. Sunt permise doar acele tranziții care respectă regulile de selecție pentru radiația de dipol electric.

Configurația electronică a atomilor

Referindu-ne la învelișul electronic care înconjoară nucleul acesta arată că o structură de pături și subpături formate din electroni mult mai complicată de ceea am putea imagina gândindu-ne la un exemplu sugestiv din lumea microscopică.

Dacă ne-am apropia de un atom venind de departe am constata existența mai multor straturi formate din mai mulți electroni.

Fiecare electron dintr-un atom este caracterizat de patru numere cuantice. Nu există într-un atom doi electroni caracterizați de același set de patru numere cuantice, principiul lui Pauli interzice acest lucru. Aceste patru numere cuantice sunt:

1. numărul cuantic principal n este asociat straturilor care sunt notate cu literele K, L, M, N, O, pentru $n = 1, 2, 3, 4$ și respectiv 5.
2. În interiorul unei pături electronii sunt distribuiți în una sau mai multe grupe (substraturi) care corespund aceluiași număr cuantic " l " asociat momentului cinetic orbital. Acesta poate avea valori de la 0 la $n-1$; Ex. pt. $n=3$, $l=0,1,2$. Când grupa este completă aceasta este formată din $2(2l+1)$ electroni.
3. În interiorul substraturilor de electroni aceștia pot diferi prin valoarea numărului cuantic magnetic " m ". Acesta poate avea valori de la $-l$ la $+l$;
Ex. pt. $n=3$: $l=0$ și $m=0$; $l=1$ și $m=-1,0,1$; $l=2$ și $m=-2,-1,0,1,2$.
4. În cazul electronilor cu același valoare a numerelor n , l și m găsim câte doi electroni care se mișcă în spațiu pe același orbital dar cu valori ale proiecției numărului cuantic de spin " s " $1/2$ și $-1/2$.

Natura a generat atomii după constituirea nucleelor acestora prin reacții nucleare de sinteză din stele. Fiecare nucleu și-a colectat ulterior electronii ca să ajungă un obiect cât mai stabil adică neutru din punct de vedere electric. Astfel odată cu creșterea sarcinii nucleare Z se ocupă aproximativ în ordine crescătoare stările disponibile pentru electroni definite de valorile numerelor cuantice n , l , m și s . Așadar dacă adunăm toate stările unui strat asociate numărului cuantic " n " avem un număr total de stări electronice de $2n^2$:

$$\sum_{l=1}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$

Reguli de selecție: tranziții permise

Reluând considerațiile făcute în legătură cu diagrama nivelelor în atom pentru electroni, un fapt important pentru spectrele de emisie a radiației X este legat de existența

momentului cinetic și magnetic propriu al electronului, care este reprezentată prin termenul de “spin”.

Plecând de la momentul cinetic pentru mișcarea orbitală a electronului al cărui număr cuantic este notat cu “ l ”, care are $2l+1$ proiecții pe o direcție privilegiată în spațiu dată de existența unui câmp magnetic B , s-a extins acest concept la momentul cinetic intrinsec de “spin” care admite $2s+1$ proiecții. Pentru valorile acestora ținem seama că pentru electron $s=1/2$ rezultă două orientări posibile ale spinului corespunzătoare la $m_{s1} = 1/2$; $m_{s2} = -1/2$.

În aceste condiții trebuie să se țină seama de diversele posibilități pe care le au cele două momente cinetice “ l ” și “ s ” ale aceluiași electron de a se compune. Astfel este necesară introducerea unui număr cuantic asociat momentului cinetic total “ j ” care admite în consecință valori semiîntregi. În aparență pare greu de acceptat un număr cuantic semiîntreg mai ales relativ la ideile inițiale ale cuantificării momentului cinetic. Totuși rezultatele experimentale sunt în concordanță excelentă cu teoria. Totodată mecanica ondulatorie a spinului electronic elaborată de Dirac a condus “liber” la valori semiîntregi ale numărului cuantic de spin pentru electron ca urmare a impunerii condițiilor de invarianță relativistă, fără impunerea forțată a unor ipoteze auxiliare.

Așadar un electron care se rotește în jurul nucleului cu un moment cinetic “ l_i ” și având un moment cinetic de spin “ s_i ” va conduce prin compunere vectorială la un moment cinetic rezultat :

$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$$

Pentru fiecare valoare a lui “ l_i ” vom avea două valori semiîntregi pentru j : $j_1=l+1/2$ și $j_2=l-1/2$. Dacă vom ține seama de toți electronii din strat, momentul cinetic total va fi legat de compunerea vectorială a momentelor individuale după natura cuplajelor dintre aceștia. Dacă interacția coulombiană domină interacția dintre spin și orbită atunci momentul cinetic total este dat de Cuplajul (LS) Russel-Saunders:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^q \vec{L}_i + \sum_{i=1}^q \vec{S}_i$$

Este important de menționat că păturile interne în care se produce ionizarea ce precede emisia razelor X de fluorescență sunt pături complete. Acest lucru simplifică foarte mult înțelegerea spectrelor de emisie datorită faptului că momentul cinetic total J și momentul cinetic orbital total L al unei pături sau grupări complete este nul. Dacă se compun vectorial toate momentele rezultă un contur poligonal închis. Dacă un atom este ionizat atunci conturul rămâne deschis prin dispariția unui electron iar valorile lui L și J vor fi egale chiar cu valorile pe care le-a deținut electronul extras (l_i, j_i).

Considerând afirmația de mai sus se poate construi cu ușurință diagrama stărilor electronice implicate în tranziții care conduc la spectrele de emisie X. (fig.1)

Regulile de selecție cer ca simultan să fie satisfăcute:

1. numărul cuantic principal trebuie să se modifice cu cel puțin 1: $\Delta n \geq 1$
2. numărul cuantic unghiular trebuie să se schimbe numai cu +/-1: $\Delta l = +/-1$
3. numărul cuantic J trebuie să se modifice cu 0 sau +/-1: $\Delta J = 0, \pm 1$

Aplicarea regurilor de selecție pentru tranziția $n=2$ la $n=1$ (între nivelele L și K) demonstrează că singurele tranziții permise sunt L_2-K și L_3-K , tranziția între L_1 și K fiind interzisă.

Se observă că seria K se datorează tranzițiilor între nivelul unic K și nivelele notate LI, LII sau MI, MII sau NI, NII. În consecință din fig.1 unde am figurat tranzițiile din seria K fotonii emiși generează linii spectrale sub formă de dubleți așa cum se va observa și în experiment.

Nivel energetic	n	l	J
K	1	0	$\frac{1}{2}$
LI	2	0	$\frac{1}{2}$
LII	2	1	$\frac{1}{2}$
LIII	2	1	$\frac{3}{2}$
MI	3	0	$\frac{1}{2}$
MII	3	1	$\frac{1}{2}$
MIII	3	1	$\frac{3}{2}$
MIV	3	2	$\frac{3}{2}$
MV	3	2	$\frac{5}{2}$

Tabel 1. Valorile numerelor cuantice n, l, j corespunzătoare nivelelor energetice ale straturilor K, L și M

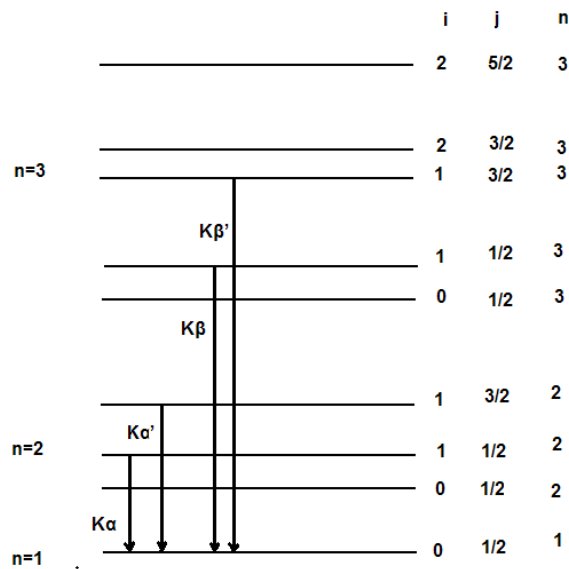


Figura 1. Tranzițiile asociate seriei K în care se observă structura de dublet a spectrelor de emisie.

Legea lui Moseley

Energiile stărilor din diferite pături ale atomului depind de Z, deci energiile liniilor X de fluorescență sunt caracteristice fiecărui element chimic.

Energia electronului din modelul lui Bohr este data de:

$$E = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1)$$

Considerând expresia constantei Rydberg:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \quad (2)$$

Valoare energiei devine din (2):

$$E_n = RhcZ^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (3)$$

În cazul în care discutăm de energia unui electron din stratul K ($n=1$), aceasta înseamnă că avem $2n^2 = 2$ electroni. Spre deosebire de teoria Bohr din care a rezultat relația (3), aici o parte din liniile de câmp electric ce izvorăsc din nucleu se scurg în doi electroni fapt ce va determina ca fiecare să vadă o sarcină pozitivă mai mică față de situația în care ar fi singur. Așadar va trebui să introducem un termen care să corespundă ecranării nucleului s_k . Din (3) rezultă ca pentru stratul $n=1$ avem:

$$E_1 = Rhc(Z - s_k)^2 \cdot \frac{1}{1^2} \quad (4)$$

După interacția cu particula incidentă sau fotonul X de energie mare care produce ionizarea pe pătura K, are loc o tranziție a unui electron de pe una din păturile L, M, N..., pentru a ocupa golul produs prin ionizare cu contribuția în energie de:

$$E_n = Rhc(Z - s_k)^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad (5)$$

Această tranziție, conduce la emisia unui foton cu energia:

$$h\nu = E_1 - E_n$$

Moseley a studiat sistematic pentru seria K poziția liniilor spectrale. În relația următoare este dată, în număr de undă, poziția în spectrul discret de emisie a razelor X:

$$\nu_k = R(Z - s_k)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{cu } n=2,3,\dots \quad (6)$$

unde s_k reprezintă constanta de ecranare.

Pentru $n=2$ rezultă numărul de undă al liniei K_α iar pentru $n=3$ cel al liniei K_β . Introducând aceste valori în (1) rezultă :

$$\nu_{K_\alpha} = 0,75R(Z - s_k)^2 \quad \nu_{K_\beta} = 0,88R(Z - s_k)^2 \quad (7)$$

Considerând relațiile (7) sub forma

$$\sqrt{\frac{v_{K\alpha}}{R}} = \sqrt{a}(Z - \alpha_k) \quad (8)$$

cu “a” având valoarea 0,75 sau 0,88 se obțin două dependențe liniare dacă pe axa verticală reprezentăm radicalul și pe cea orizontală valorile lui Z (diagrama Moseley). Din intersecția cu axa valorilor lui Z se determină constanta de ecranare pentru seria K care se dovedește a fi egală cu 1.00

Și în cazul seriei L experimentul confirmă același tip de dependență liniară. Refacând calculele de mai sus pentru $n'=2$ în (1) adică pentru seria L avem:

$$v_L = R(Z - s_L)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{cu } n=3,4,5,\dots \quad (9)$$

$$v_{L\alpha} = 0,139R(Z - s_L)^2 \quad v_{L\beta} = 0,1875R(Z - s_L)^2$$

În cazul seriei L valoarea constantei de ecranare este de 7,4.

Analiza cantitativă a compoziției chimice

Pentru realizarea unei analize cantitative a compoziției chimice a unei probe, vom folosi faptul că înălțimea picului detectat este proporțională cu numărul atomilor care emit pe frecvența respectivă, n . Pentru spectrul de referință acest număr, n_0 , este determinat de densitatea substanței, ρ , masa atomică A , suprafața iradiată S , și grosimea efectivă a stratului iradiat, d :

$$n_0 = S \cdot d \cdot \frac{\rho}{A}$$

Pentru numărul de atomi din fiecare specie din aliaj, într-o primă aproximație poate fi folosită expresia:

$$n = n_0 \cdot \frac{H}{H_0} = V \cdot \frac{\rho}{A} \cdot \frac{H}{H_0},$$

unde H și H_0 sunt amplitudinile liniilor în spectrul de analizat și respectiv în cel de referință. $V = S \cdot d$ este volumul iradiat.

Astfel, ponderea masei elementului i în aliaj este

$$C_i = \frac{n_i \cdot A_i}{\sum_i n_i \cdot A_i} = \frac{\rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}}{\sum_i \rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}} \quad (1)$$

III. Dispozitivul experimental

În figura 2 este prezentat dispozitivul experimental. Acesta este alcătuit din:

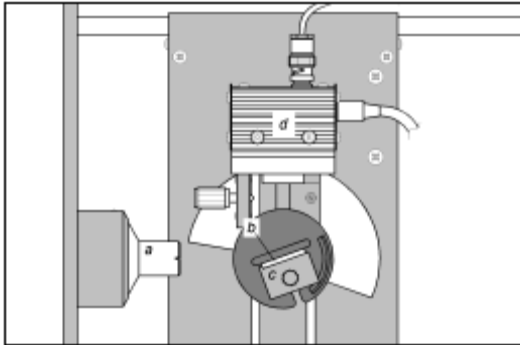



Figura 2. Dispozitivul experimental

- colimator - acesta transformă fasciculul de raze X divergent într-unul paralel.
- proba țintă - aceasta este proba pe care dorim s-o analizăm
- suportul probei - suportul pe care se așează proba
- detectorul - detectorul care evidențiază radiația provenită de la probă

IV. Modul de lucru

- Se conectează la rețea alimentarea aparatelor.
- Verificați ca atât pe detector cât și pe interfața Cassy sunt aprinse ledurile verzi, adică sunt alimentate ambele componente.
- Se apasă butonul SENSOR de pe panoul de comandă al spectrometrului și se fixează unghiul senzorului rotind manual butonul ADJUST la 90°.
- După plasarea probei standard pe suportul probei se apasă butonul TARGET (tot de pe panoul spectrometrului de raze X) și se fixează unghiul țintei manual prin rotirea butonului ADJUST la 45°.
- Tot de pe panoul spectrometrului se setează tensiunea și curentul aplicate tubului de raze X. După apăsarea butonului U se rotește butonul ADJUST până la 35kV. După apăsarea butonului I se rotește butonul ADJUST până la 0.95mA.
- Se deschide programul CASSY Lab prin dublu click pe icoana de pe desktop.
- Pe fereastra care se deschide selectați o nouă diagramă dând click pe figura din mijloc.
- Se setează parametrii măsurătorii: Multichannel measurement, 512 Channels, Negative Pulses, Gain -2.5, Measuring Time 100s.
- De pe panoul spectrometrului se alimentează tubul de raze X, apăsând butonul HV.
- Se pornește înregistrarea spectrului de raze X de fluorescență cu tasta F9 sau butonul .
- La sfârșitul achiziției (după 100 s) se oprește alimentarea sursei de înaltă tensiune a tubului de raze X.

- Se înregistrează spectrele țintelor: Fe și Sn ca spectre de referință pentru liniile K, precum și spectrele țintelor necunoscute.
- Salvați spectrele pentru analiză.

Se așează pe rând în fața sursei atât elementele cu Z cunoscut (Fe, Sn) cât și cele cu Z necunoscut. Pentru fiecare element se ridică spectrul multicanal. În felul acesta pentru fiecare element se determină canalul corespunzător poziției maximului și valoarea amplitudinii pulsurilor care au fost produse de radiația X caracteristică de fluorescență a fiecărui element.

V. Prelucrarea rezultatelor

Un exemplu de spectru de referință este dat mai jos

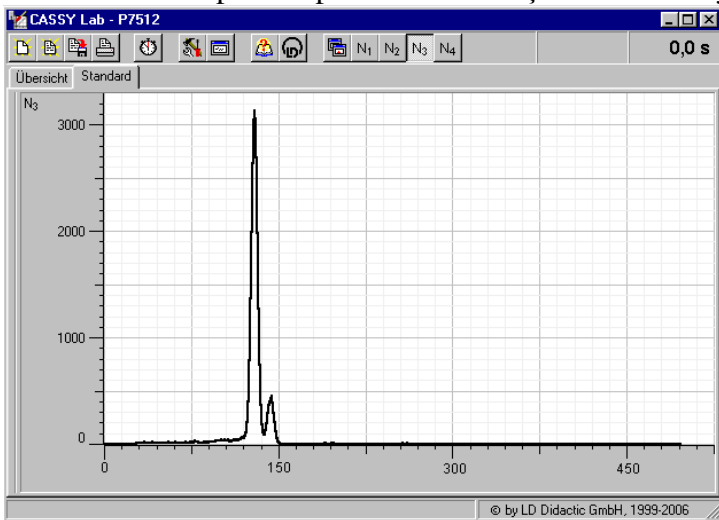


Figura 2. Spectrul de fluorescență al Zincului

a) Determinarea unui element necunoscut. Verificarea legii lui Moseley. Determinarea constanței de ecranare pentru seria K.

Etalonarea în energie a spectrului se face cu ajutorul spectrelor de referință, respectiv a Fe și Mo.

Selectând din meniul de context al spectrului „Other Evaluations” → „Calculate Peak Center”, marcați linia Fe-K α , și notați canalul central. Apoi procedați în mod similar pentru linia Mo-K α .

Știind energiile liniei Mo K α (17.479 keV) și Fe K α (6.404 keV) și că dependența energie-canal este liniară, puteți etalona în energie spectrul.

În urma etalonării se va determina energia razelor X caracteristice de fluorescență ale elementului necunoscut aparținând seriei K.

Cunoscând valorile numerelor atomice Z pentru Fe (Z=26) și Mo (Z=42) și energiile corespunzătoare, se va verifica legea lui Moseley, obținându-se numărul atomic pentru elementul necunoscut (ecuația 8).

Cu etalonarea efectuată pentru seria K și folosind liniile L_{α} ale elementelor Sn ($Z=50$, 3.444keV), Pb($Z=92$, 10.533 keV) se va identifica elementul necunoscut din seria L_{α} folosind legea lui Moseley pentru această serie (ecuația 9)

Cu datele obținute se vor completa două tabele pentru liniile K_{α} și respectiv L_{α} :

Element chimic	Nr.atomic	Nr.canal	Energia(keV)	λ (nm)	Nr.unda(nm^{-1})
Fe					
Mo					

Din analiza dependenței număr de undă în funcție de numărul atomic Z să se determine constantele de ecranare pentru seriile K și L.

b) Analiza cantitativă a compoziției chimice

Se compară liniile din spectrul aliajului necunoscut cu cele din spectrele de referință pentru identificarea elementelor componente. În cazul în care sunt linii suprapuse sau foarte apropiate, trebuie efectuată fitarea lor individuală cu curbe gaussiene pentru a putea determina amplitudinile. Acest lucru se poate face selectând din meniul de context al diagramei „Other Evaluations” → „Gaussians of specified energy” și apoi alegând zona dorită. Valorile parametrilor, care apar în linia de informații din josul ferestrei, sunt introduse într-un tabel de forma:

Element	ρ , g/cm^3	Line	H	H_0	$\rho \cdot H / H_0$	C, %

Pentru liniile nesuprapuse, se face un fit cu o curbă gaussiană („Other Evaluations” → „Fit Gaussians”), introducându-se apoi amplitudinea rezultantă în tabel (coloana H).

Cu ajutorul unor fituri cu curbe gaussiene, cum a fost explicat anterior, se găsesc amplitudinile liniilor spectrale ale elementelor din spectrele de referință, completându-se în tabel valorile H_0 .

Cu ajutorul ecuației (1), se determină folosind datele din tabel compoziția aliajului, adică procentajul masic al fiecărui element component. Se trag concluzii privitoare la rezultate.

Notă:

Atunci când în spectrul X sunt prezente mai multe linii cu energii diferite, poate apărea fenomenul de *fluorescență secundară*, care constă în excitarea unei tranziții de energie mai joasă de către dezexcitarea uneia cu energie superioară. Astfel, forma spectrului suferă modificări care pot duce la abateri de câteva procente în concentrațiile determinate.