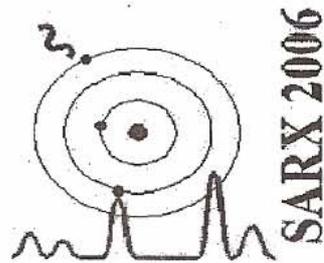
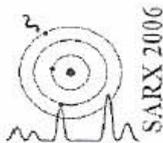


ISSN 1515-1565

**AVANCES EN ANÁLISIS POR
TÉCNICAS DE RAYOS X
VOL. XIV**



Anales del X Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X



AVANCES EN ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X
VOLUMEN XIV

Anales del X Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X
SARX 2006

ESTUDIO DE PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN RELATIVA HACIA LAS
CAPAS M EN Pb, Bi, Th Y U

S. Limandri(1), C. Visñovezky(1), A. Carreras(2),(3), R. Bonetto(3),(4) y J. Trincavelli(1),(3)

(1) Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba,
Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina. jorge@quechua.fis.uncor.edu

(2) Instituto de Investigaciones en Tecnología Química, UNSL CC290-5700, San Luis, Argentina

(3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina

(4) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge Ronco,
Calle 47 N° 257, CC 59, 1900 La Plata, Argentina; Facultad de Ciencias Exactas y
Facultad de Ingeniería de la UNLP, La Plata, Argentina

ABSTRACT

Relative transition probabilities filling M vacancies were determined for Pb, Bi, Th and U by wavelength dispersive electron probe microanalysis. Spectra were processed by means of a method for parameter refining in order to obtain the relative intensities of characteristic lines, X-ray production cross sections and transition energies.

Keywords: M lines, Transition probabilities, WDS

RESUMEN

Se determinaron experimentalmente probabilidades relativas de transición desde estados iniciales con vacancias en las capas M para Pb, Bi, Th y U. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda. Los espectros fueron procesados mediante un método de refinamiento de parámetros, con el fin de determinar las intensidades relativas de las líneas características y secciones eficaces de producción de rayos x (producto de la sección eficaz de ionización por el coeficiente de producción de fluorescencia) para cada subcapa atómica. Por último, se calcularon las energías características de cada transición.

Palabras clave: Líneas M, Probabilidades de transición, WDS

INTRODUCCIÓN

La probabilidad relativa de transición, la sección eficaz de producción de rayos x desde estados de vacancia en capas atómicas internas y la energía de las transiciones atómicas son parámetros de interés en distintos ámbitos de la física atómica y en particular son de gran utilidad en diversas técnicas espectroscópicas.

Una correcta determinación de estos parámetros es importante además pues estos datos experimentales pueden utilizarse como prueba directa para evaluar distintos modelos teóricos que los involucren.

Si bien existe mucha información sobre la emisión de líneas características K y L, los datos disponibles sobre los distintos parámetros que involucran las capas M en elementos pesados son mucho más escasos, debido a la gran dificultad teórica y experimental relacionada con la complejidad de las capas más externas.

Para determinar experimentalmente dichos parámetros es imprescindible contar con una buena descripción del espectro para lo cual debe disponerse de datos confiables de anchos naturales de línea, energías de bordes de absorción, coeficientes másicos de atenuación, etc. Por otro lado, la presencia de bandas satélites con energías del orden de los 10 eV por encima de las líneas $M\alpha_1$ y $M\alpha_2$ produce un ensanchamiento adicional que debe tenerse en cuenta. Estas bandas provienen de un gran número de líneas satélites debidas a transiciones radiativas en configuraciones de doble vacancia creadas predominantemente por transiciones Coster-Kronig en las capa M[1].

En este trabajo se determinaron experimentalmente las probabilidades relativas de transición, las secciones eficaces de producción de rayos x y los valores de las energías de transición para un gran número de transiciones hacia la capa M en elementos con número atómico entre 82 y 92.

Los espectros fueron procesados utilizando un método de refinamiento de parámetros en microanálisis con sonda de electrones (EPMA)[2]. Este método que involucra regiones del espectro completo es muy utilizado en el área de difracción de rayos x (Método de Rietveld) y consiste en minimizar las diferencias cuadráticas entre un espectro experimental y una función analítica que lo representa.

Las funciones utilizadas para predecir el espectro están basadas en expresiones analíticas semiempíricas que describen la generación de líneas características[3] y de radiación de fondo (Bremsstrahlung)[4], teniendo en cuenta también los efectos propios de la detección. Es decir; el espectro es predicho como una función compleja que involucra magnitudes relacionadas con la producción, atenuación y detección de rayos x, composición de la muestra, parámetros experimentales etc. Dependiendo de la situación, ciertas variables pueden ser conocidas a priori y quedar fijas permitiendo optimizar los parámetros desconocidos.

Los cocientes entre intensidades correspondientes a decaimientos hacia diferentes subcapas pueden depender de las condiciones experimentales como la energía del haz incidente, por ello se obtuvieron probabilidades relativas de transición separadas de acuerdo a cada subcapa final involucrada.

EXPERIMENTAL

Se midieron espectros de rayos x de patrones puros de: Pb, Bi, Th y U en el microscopio LEO 1450 VP del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la UNSL, equipado con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS) INCAWave con una resolución de alrededor de 6 eV para la línea Th- $M\alpha_1$ (2,996 keV). Los espectros fueron medidos utilizando un cristal PET (en geometría de Johansson) a un potencial de 15 kV con un ángulo de take-off de 29° y una corriente de sonda de 190 nA para Bi, 125nA para Pb y Th y 186,1 nA para U. Los fotones reflejados por el cristal fueron colectados por dos contadores proporcionales configurados en serie; uno de flujo continuo de P10 (90%Ar-10%CH₄) y otro sellado de Xe.

DESCRIPCIÓN DEL METODO

La información buscada en este trabajo se obtiene a partir de las posiciones, anchos y relaciones de intensidades entre distintas líneas características, que a su vez están montadas sobre un espectro continuo. Para deconvolucionar adecuadamente cada pico es necesario sustraer el fondo, separar correctamente los picos superpuestos, ajustar una función que describa fielmente la forma de cada pico y tener en cuenta que para llegar a la intensidad generada en el interior de la muestra es necesario corregir el espectro experimental por la eficiencia de detección y la autoabsorción de la radiación en el material. Con este fin se utilizó el método de refinamiento de parámetros mencionado en la introducción. Este método, implementado en el programa POEMA, ha sido desarrollado originariamente para el procesamiento de espectros obtenidos con un sistema de detección dispersivo en energías (EDS), por lo que debieron realizarse varias modificaciones para la aplicación a espectros medidos con WDS. Las modificaciones implementadas involucran los siguientes ítems:

CONVERSIÓN DE UN ESPECTRO EN LONGITUDES DE ONDA A ENERGÍAS

Para los espectros adquiridos con sistema WDS existe una relación lineal entre el canal i -ésimo y la longitud de onda λ correspondiente:

$$\lambda = G \cdot i + Z_0 \quad (1)$$

donde G y Z_0 son la ganancia y el cero del espectrómetro respectivamente.

Puesto que es necesario introducir en el programa los espectros experimentales en función de la energía, la intensidad medida I_{med} en el canal i correspondiente a la energía E se expresa como:

$$I_{med}(E) = I_{med} \left(\frac{hc}{G \cdot i + Z_0} \right) \quad (2)$$

donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío.

De las expresiones anteriores se deduce que el espaciado ΔE entre canales contiguos es $\Delta E = GE^2/hc$ para un espaciado constante en λ ($\Delta\lambda = G$). Esto se traduce en el espectro como una acumulación de canales en regiones de bajas energías; por lo tanto, asumiendo una intensidad de fotones uniforme con la energía, a cada canal le correspondería un número de cuentas menor a medida que la energía (y el ancho de cada canal) disminuye; de esta manera se mantendría constante el área integrada (número total de cuentas) en distintas regiones de ese espectro uniforme hipotético. Para tener en cuenta adecuadamente este efecto es preciso entonces multiplicar la intensidad predicha en cada canal $I_{pred}(E)$ por el ancho correspondiente GE^2/hc .

FUNCIÓN RESPUESTA DEL ESPECTRÓMETRO

La función respuesta del espectrómetro, relacionada con la resolución, es más difícil de predecir teóricamente para un sistema WDS que para un EDS. Asumiendo que la reflectividad del cristal es perfecta, el proceso de pérdida de resolución experimental está gobernado por la divergencia angular del haz de fotones incidente sobre el cristal. Con esta hipótesis, partiendo de la ley de Bragg se obtiene para la resolución experimental σ :

$$\sigma = \Delta\theta E \sqrt{\left(\frac{2d}{hc} E \right)^2 - 1} \quad (3)$$

donde $\Delta\theta$ es el paso angular del cristal y d , el espaciado entre sus planos atómicos.

FORMA DE LOS PICOS CARACTERÍSTICOS

La resolución σ de los espectrómetros WDS es suficientemente pequeña como para que la incerteza cuántica en la energía de las transiciones influya en la forma de los picos detectados, especialmente cuando los anchos naturales de las líneas superan los 3 eV, lo que es usual para líneas M.

El perfil natural de una transición radiativa, gobernada por el tiempo de vida media, es una convolución de las distribuciones de energía de cada uno de los niveles involucrados en la transición, respondiendo a una curva lorentziana cuyo ancho a altura mitad (FWHM) es igual a la suma de los FWHM de los dos niveles. La forma observada de una línea característica de rayos x esta determinada además por las propiedades intrínsecas del espectrómetro y su arreglo geométrico, como se mencionó en el apartado anterior, la cual puede ser representada en un cierto nivel de aproximación por una distribución gaussiana de ancho σ .

La forma de una línea característica observada está dada por la convolución de la función gaussiana $G(E)$ correspondiente a la respuesta del espectrómetro y la lorentziana $L(E)$ propia del ancho natural. La resultante función Voigt puede ser aproximada por una pseudo Voigt $P(E)$ que es la combinación lineal de la gaussiana y la lorentziana[5]. Siguiendo esta línea, en este trabajo se utilizó una función pseudo Voigt para ajustar los picos experimentales:

$$P(E) = C_g G(E) + (1 - C_g) L(E) \quad (4)$$

donde C_g y $(1-C_g)$ son las contribuciones de la gaussiana y la lorentziana respectivamente,

$$G(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5)$$

y

$$L(E) = \frac{2,355}{2\pi} \gamma_i \frac{1}{(E-E_i)^2 + (2,355 \gamma_i / 2)^2} \quad (6)$$

γ_i es el ancho natural correspondiente a la línea característica E_i , que en este trabajo ha sido calculado a partir del artículo de Campbell y Papp[6] para Pb, Bi y las líneas M_4O_2 , M_4O_6 , M_3N_5 , M_2N_1 , M_1N_3 y M_1N_2 de Th y U, mientras que los anchos naturales para las restantes líneas de estos dos últimos elementos son las publicadas por P. Raboud de Villarsiviriaux[7].

EFICIENCIA DEL ESPECTRÓMETRO

La eficiencia del sistema de detección podría ser calculada considerando la reflectividad del cristal, factores geométricos y la eficiencia de los contadores proporcionales, con sus respectivas ventanas, pero este cálculo estaría sujeto a algunas aproximaciones y grandes incertezas, por lo cual se optó por medir la eficiencia directamente. Para ello se colectaron dos espectros utilizando un patrón de U puro en condiciones similares; uno con el espectrómetro WDS y otro con el espectrómetro EDS con que también cuenta el equipo. Una vez adquiridos ambos espectros, se procesó el primero transformando sus canales de longitudes de onda a energías y luego se agruparon las cuentas de los canales de manera que cada nuevo canal represente un intervalo de 10 eV, al igual que el espectro medido con EDS. El cociente entre ambos espectros (WDS/EDS) canal por canal es una buena estimación de la razón de eficiencias de ambos espectrómetros; sin embargo, la forma de los picos varía según sea el sistema utilizado, por lo

cual se decidió evitarlos. Con este fin, en lugar de dividir los espectros experimentales se dividió la predicción para el fondo atenuado en la muestra ajustada para cada uno de los dos espectros; esto permitió contar con más información que si se hubiera dispuesto sólo de las regiones libres de picos. En todo ajuste las regiones próximas a los extremos del intervalo de interés suelen presentar las mayores discrepancias con respecto a los datos experimentales; para tener en cuenta esto, en la zona de bajas (2,37-3 keV) y altas energías (4,54-4,90 keV) se utilizó el cociente de los espectros experimentales y en la zona media (3-4,54 keV), el de las predicciones del fondo. Los datos resultantes fueron ajustados en función de la energía con un polinomio de grado 5:

$$\varepsilon(E) = -10,14 + 26,1E - 23,9E^2 + 10,01E^3 - 1,90E^4 + 0,135E^5 \quad (7)$$

Esta expresión fue tomada directamente como la eficiencia del espectrómetro WDS dado que la eficiencia del EDS es prácticamente 1 en la región de energías considerada, debido a que el detector de Si(Li) cuenta con una ventana ultradelgada de polímero y contacto óhmico de Al, en lugar de las tradicionales ventanas de Be y contacto de Au.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores obtenidos para las probabilidades relativas de transición se muestran en la tabla 1. Para U y Pb se incluyen datos de Chen y Crasemann[9] a modo de comparación. Se observa un buen acuerdo general con los datos teóricos para las líneas principales de cada subcapa ($\leq 5\%$ cuando son distinguibles), con la excepción de M_2 , donde pueden verse grandes discrepancias. La dispersión de valores en este caso parece extenderse a otros tratamientos teóricos: según datos publicados por Bhalla[11] para las mismas transiciones en Gd, Yb, Hg y Np, la probabilidad relativa de transición M_2N_1 oscila entre el 27% y el 30%, contra el 53% determinado aquí y el 17% publicado por Chen y Crasemann. Con respecto a las líneas menos intensas, las discrepancias son mucho más importantes.

También se determinaron las energías de transición con relación a la energía de la línea $M\alpha_1$, que fue tomada del trabajo de Bearden[10]; las restantes se comparan con las publicadas por ese autor en la tabla 2. Los datos resultan experimentalmente indistinguibles salvo en 7 transiciones; en todos los casos comparados se obtuvo una cota menor para el error.

Al estudiar los espectros de los cuatro elementos se observó un marcado ensanchamiento asimétrico en los dos picos más intensos $M\alpha_1$ y $M\beta$ hacia la zona de altas energías. Esto, tal como ha sido analizado

por otros autores[1],[8] corresponde a un gran número de líneas satélites que forma una banda algunos eV por encima de la línea principal cuya intensidad es un porcentaje importante del área de aquella. El mecanismo predominante en la aparición de estas bandas es la emisión de un electrón N que sigue a una transición Coster-Kronig dentro de la capa M, posterior a la creación de la vacancia primaria M₅ ó M₄. En esta situación, el átomo doblemente ionizado decae para llenar la vacancia M, pero al hacerlo los niveles de energía de cada orbital están alterados debido a la vacancia en la capa N y, por lo tanto, el fotón característico es emitido con una energía levemente diferente (mayor) que la línea principal.

Según sea la capa del electrón eyectado como consecuencia de la transición Coster-Kronig, será la magnitud del corrimiento de la línea satélite. Otra forma de decaimiento de un átomo ionizado es la autoionización o "shake-off", por la cual sin mediar transiciones Coster-Kronig un segundo electrón de una capa más externa (O, P ó Q en el caso de los elementos más pesados) es eyectado.

Tabla 1. Probabilidades relativas de transición. El error estimado se encuentra en el último dígito. Nuestros datos son comparados con cálculos teóricos de Chen y Craseman[9].

LÍNEA	Pb (82)		Bi (83)		Th (90)		U (92)	
	Este trabajo	Ref [10]						
M5-N3	1,839 ± 1	1,8395 ± 8	1,9008 ± 2	1,901 ± 1	2,3635 ± 2	2,364 ± 2	2,5058 ± 1	2,507 ± 1
M5-N6		2,3397 ± 9		2,4170 ± 9	2,9874 ± 3	2,987 ± 1	3,1603 ± 3	3,1595 ± 8
M5-N7		2,3455 ± 4		2,4226 ± 5		2,9961 ± 7		3,1708 ± 8
M4-N2	1,8222 ± 3	1,823 ± 1	1,8820 ± 3	1,883 ± 1	2,3227 ± 2	2,322 ± 2	2,4539 ± 3	2,455 ± 1
M4-N6	2,44269 ± 3	2,4427 ± 5		2,5255 ± 5	3,14582 ± 2	3,1458 ± 8	3,33635 ± 2	3,3367 ± 9
M4-O2			2,5700 ± 3	2,571 ± 2	3,2564 ± 4	3,256 ± 3	3,4680 ± 6	3,467 ± 1
M4-O6							3,7529 ± 6	
M3-N1	2,1708 ± 4	2,174 ± 3	2,2363 ± 3	2,239 ± 3	2,7173 ± 3	2,714 ± 3	2,8613 ± 2	2,863 ± 1
M3-N4	2,6222 ± 5	2,630 ± 2	2,7140 ± 7	2,712 ± 3	3,3416 ± 6	3,335 ± 3	3,5226 ± 4	3,521 ± 2
M3-N5	2,6518 ± 2	2,6527 ± 5	2,7367 ± 1	2,735 ± 1	3,3693 ± 1	3,370 ± 2	3,5635 ± 1	3,563 ± 1
M3-O1			3,0201 ± 6	3,021 ± 7			3,9810 ± 7	3,980 ± 9
M3-O4,5	3,0467 ± 4	3,047 ± 4	3,1544 ± 3	3,153 ± 5	3,9593 ± 3	3,959 ± 4	4,2033 ± 3	4,205 ± 3
M2-N1	2,657 ± 4	2,664 ± 5					3,7240 ± 3	3,724 ± 4
M2-N4	3,1185 ± 4	3,124 ± 4	3,2335 ± 3	3,234 ± 3	4,1171 ± 4	4,117 ± 3	4,400 ± 1	4,401 ± 3
M2-O4			3,669 ± 1		4,739 ± 4	4,735 ± 9		
M1-N2	3,0780 ± 6		3,1942 ± 5	3,185 ± 7	3,9913 ± 8			
M1-N3	3,2077 ± 6	3,202 ± 7	3,3192 ± 7	3,315 ± 8	4,227 ± 2	4,23 ± 1		

Tabla 2. Energías de las líneas características (en keV). Nuestros datos son comparados con datos experimentales de Bearden[10]. El error estimado se encuentra en el último dígito.

LÍNEA	Pb (82)		Bi (83)	Th (90)	U (92)	
	Este trabajo	Ref [9]	Este trabajo	Este trabajo	Este trabajo	Ref [9]
M5-N3	0,019 ± 2	0,0365	0,023 ± 1	0,031 ± 2	0,037 ± 2	0,0302
M5-N6	0,019 ± 3	0,0468	0,024 ± 2	0,038 ± 2	0,036 ± 1	0,0471
M5-N7	0,962 ± 6	0,9167	0,953 ± 5	0,930 ± 4	0,927 ± 3	0,9227
M4-N2	0,013 ± 2	0,0448	0,018 ± 2	0,033 ± 3	0,040 ± 2	0,0420
M4-N6	0,987 ± 6	0,9552	0,973 ± 5	0,961 ± 4	0,948 ± 4	0,9353
M4-O2			0,0091 ± 7	0,0063 ± 6	0,0055 ± 5	0,0087
M4-O6					0,0061 ± 6	0,0141
M3-N1	0,08 ± 1	0,1687	0,12 ± 1	0,106 ± 7	0,137 ± 7	0,1656
M3-N4	0,13 ± 1	0,0832	0,09 ± 1	0,072 ± 8	0,080 ± 5	0,0775
M3-N5	0,66 ± 2	0,6442	0,60 ± 1	0,65 ± 1	0,570 ± 7	0,5832
M3-O1			0,061 ± 5		0,069 ± 5	0,0388
M3-O4,5	0,128 ± 7	0,1039	0,126 ± 5	0,166 ± 6	0,143 ± 4	0,1349
M2-N1	0,2 ± 1	0,1610			0,53 ± 2	0,1716
M2-N4	0,80 ± 4	0,8390	0,80 ± 4	0,90 ± 4	0,47 ± 2	0,8284
M2-O4			0,20 ± 2	0,10 ± 2		
M1-N2	0,54 ± 7	0,5521	0,60 ± 5	0,70 ± 5		
M1-N3	0,46 ± 6	0,4479	0,40 ± 4	0,30 ± 4		

Esta segunda vacancia altera muy débilmente los niveles de energía del átomo, de manera que el fotón característico que completa el decaimiento es emitido con una energía prácticamente igual a la de la línea principal ($\Delta E < 1 \text{ eV}$), de la cual suele ser indistinguible. Puede verse que este efecto contribuye en más del 20% de la intensidad de las líneas $M\alpha$, y $M\beta$ [1]. En la figura 1 se observan, para U, las bandas satélites asociadas a estas dos líneas. Para tener en cuenta esta asimetría (que se repite en la mayoría de las líneas analizadas) se agregó otra función pseudo Voigt centrada alrededor de 10 eV por encima del máximo principal (8 eV para Pb y Bi, 10 eV para Th y 11 eV para U), con los mismos anchos que el pico principal correspondiente y un factor de escala libre para el ajuste.

Tabla 3. Secciones eficaces de producción de rayos x relativas a la capa M_5 obtenidos en este trabajo. Los errores estimados se encuentran en el último dígito

	Pb (82)	Bi (83)	Th (90)	U (92)
M1/M5	0,029 ± 3	0,028 ± 2	0,031 ± 2	-
M2/M5	0,045 ± 2	0,035 ± 2	0,042 ± 2	0,096 ± 3
M3/M5	0,182 ± 4	0,158 ± 3	0,147 ± 2	0,215 ± 3
M4/M5	0,704 ± 6	0,681 ± 5	0,677 ± 4	0,698 ± 4

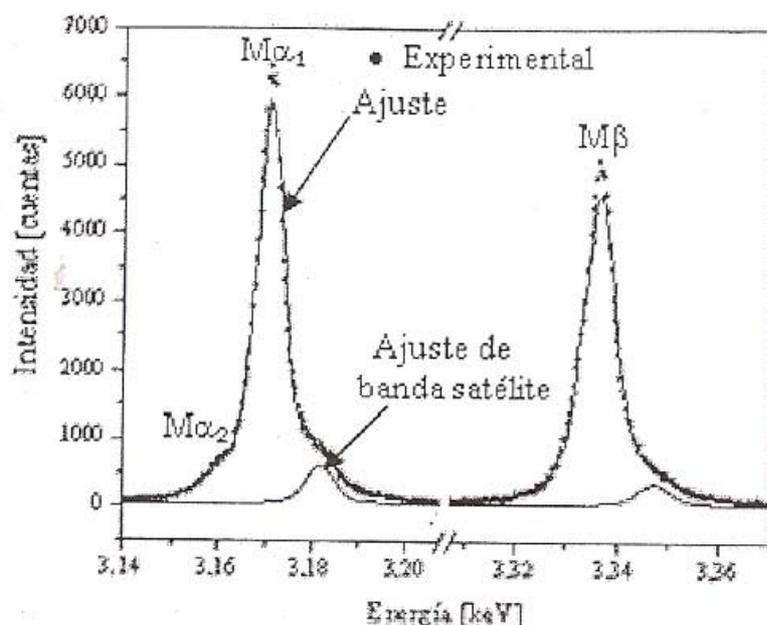


Figura 1. Líneas $M\alpha$ y $M\beta$ de U. Se detalla por separado el ajuste a las bandas satélites.

Por último, se obtuvo la sección eficaz de producción de rayos x, que se define como el producto de la sección eficaz de producción de vacancias y el coeficiente de producción de fluorescencia. Este parámetro, que es función de la energía de incidencia E_0 , se muestra en la tabla 3 para $E_0=15$ keV en relación al valor correspondiente a la capa M_5 .

CONCLUSIONES

Se determinaron probabilidades relativas de 56 transiciones para líneas M de Pb, Bi, Th y U encontrándose un buen acuerdo general para las líneas más intensas de cada subcapa y grandes discrepancias en las restantes al compararlas con datos teóricos. Estas discrepancias se observan también entre otros resultados publicados. Los valores obtenidos para las energías muestran un excelente acuerdo con los datos de Bearden[10]. Además se presentan valores de sección eficaz de producción de rayos x, no disponibles en la literatura según nuestro conocimiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O. Keski-Rahkonen y M. Krause, Phys. Rev. A 15, 959-966 (1977).
- [2] R. Bonetto, G. Castellano y J. Trincavelli, X-Ray Spectrom. 30, 313-319 (2001).
- [3] J. Trincavelli y G. Castellano, X-Ray Spectrom. 28, 194-197 (1999).
- [4] G. Castellano, J. Osán y J. Trincavelli, Spectrochim. Acta B 59, 313-319 (2004).
- [5] G. Rémond, R. Myklebust, M. Fialin, C. Nockolds, M. Phillips y C. R. Carmes, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 107, 509-529 (2002).
- [6] J. Campbell y T. Papp, X-Ray Spectrom. 24, 307-319 (1995).
- [7] P. Raboud de Villarsiviriaux, Ph. D. Thesis Université de Fribourg, Suiza (2001).
- [8] M. Ohno, A. Laakkonen, A. Vuoristo y G. Graeffe, Physica Scripta 34, 146-150 (1986).
- [9] M. Chen y B. Crasemann, Phys. Rev. A 30, 170-176 (1984).
- [10] J. Bearden, Rev. Mod. Phys. 39, 78-124 (1967).
- [11] C. Bhalla, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 3, 916-924 (1970).