

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CALIBRAÇÃO DO SISTEMA PIXE-SP
DE ANÁLISE ELEMENTAR

MANFREDO HARRI TABACNIKS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVER-
SIDADE DE SÃO PAULO PARA A
OBTENÇÃO DE GRAU DE MESTRE.

ORIENTADOR: PROF. DR. CELSO MARIA QUEIROZ ORSINI

ABRIL - 1983

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

CALIBRAÇÃO DO SISTEMA PIXE-SP
DE ANÁLISE ELEMENTAR

MANFREDO HARRI TABACNIKS

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVER-
SIDADE DE SÃO PAULO PARA A
OBTENÇÃO DE GRAU DE MESTRE.

ORIENTADOR: PROF. DR. CELSO MARIA QUEIROZ ORSINI

ABRIL - 1983

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação foi realizada com o apoio financeiro da FAPESP, da qual fui bolsista de 1976 a 1979, e da FINEP e com o apoio logístico dos laboratórios do Acelerador Pelletron e do Acelerador Linear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

É difícil citar todas as pessoas que contribuíram para esta dissertação. Foram muitas. Diretamente, desde o meu orientador, prof. Dr. Celso Orsini que pacientemente vem me acompanhando desde os primeiros anos de faculdade, e o prof. Luiz Carlos Bouéres que me iniciou no "PIXE" até, indiretamente, a Nadir que cuidava das crianças enquanto eu e a Erly trabalhávamos. Muitas pessoas tiveram contribuições decisivas. São professores do IFUSP que nos apoiaram na gênese do GEPA e do PIXE-SP. São funcionários, em particular, os da secretaria e da oficina, estes freqüentemente tendo que transformar meus desenhos em peças reais. Talvez, uma das características do trabalho em física experimental é ser, justamente, fruto do apoio, da colaboração e do trabalho de muitas pessoas. Desejo agradecer a todos. Especialmente aos colegas do GEPA e particularmente ao Paulo Artaxo Netto, companheiros infalíveis nas grandes e pequenas decisões. Por fim, quero agradecer à Izabel que transformou meus garranchos numa bela seqüência de letras, fórmulas e figuras que ora apresento.

A Erly, Etíka e Adriana

À Erly, Erika e Adriana

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação foi realizada com o apoio financeiro da FAPESP, da qual fui bolsista de 1976 a 1979, e da FINEP e com o apoio logístico dos laboratórios do Acelerador Pelletron e do Acelerador Linear do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

É difícil citar todas as pessoas que contribuíram para esta dissertação. Foram muitas. Diretamente, desde o meu orientador, prof. Dr. Celso Orsini que pacientemente vem me acompanhando desde os primeiros anos de faculdade, e o prof. Luiz Carlos Bouêres que me iniciou no "PIXE" até, indiretamente, a Nadir que cuidava das crianças enquanto eu e a Erly trabalhávamos. Muitas pessoas tiveram contribuições decisivas. São professores do IFUSP que nos apoiaram na gênese do GEPA e do PIXE-SP. São funcionários, em particular, os da secretaria e da oficina, estes freqüentemente tendo que transformar meus desenhos em peças reais. Talvez, uma das características do trabalho em física experimental é ser, justamente, fruto do apoio, da colaboração e do trabalho de muitas pessoas. Desejo agradecer a todos. Especialmente aos colegas do GEPA e particularmente ao Paulo Artaxo Netto, companheiros infalíveis nas grandes e pequenas decisões. Por fim, quero agradecer à Izabel que transformou meus garranchos numa bela seqüência de letras, fórmulas e figuras que ora apresento.

A B S T R A C T

The set-up and calibration of the PIXE-SP System of Elementary Analysis located at the Institute of Physics of the University of São Paulo is described. The PIXE-SP, that operates with 8 MeV alpha beam, has been calibrated for elements with $Z \geq 11$, by means of homemade evaporated standard targets of Al, Si, BaCl₂, K₂CrO₄, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Ag, Sn, and Au. Those targets are thin, homogeneous, and have been calibrated on a microbalance within an average precision of 6%. The overall precision of the PIXE-SP System is estimated in 10% for elements with $16 \leq Z < 30$, going up to 30% for the others. The detection limit of a blank Kimfol target 220 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ thick, irradiated with a 10 μC electric charge, shows a minimum of about 0,1 ng (~ 4 ppm) for Mn. The PIXE-SP System has also been intercalibrated with the PIXE located at University of Gent, Belgium, by means of 12 atmospheric aerosol targets collected on two Batelle Cascade Impactors. The analyzed masses of elements with $16 \leq Z < 30$ agree within 20%.

RESUMO

Descreve-se a implantação e calibração do Sistema PIXE-SP de Análise Elementar no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

O PIXE-SP, que opera com alfas de 8 MeV, foi calibrado quantitativamente para as linhas $K\alpha$ e $L\alpha$ de elementos com $11 \leq Z < 40$ e $Z > 30$ respectivamente. Utilizaram-se alvos-padrões evaporados de Al, Si, BaCl₂, K₂CrO₄, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Ag, Sn e Au. Os padrões, preparados no próprio IFUSP, são finos, homogêneos e foram calibrados por gravimetria com precisão média de 6%.

A precisão da calibração do PIXE-SP foi avaliada em cerca de 30% para elementos com $Z < 16$ e $Z > 30$, melhorando para 10% em média, para $16 \leq Z < 30$. O limite de detecção estimado num alvo de Kimfol com 220 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de espessura, irradiado com 10 μC de carga, apresenta o mínimo de 0,1 ng (~ 4 ppm) no Mn.

O PIXE-SP foi intercalibrado com o PIXE da Universidade de Gent, Bélgica, por meio de 12 amostras de aerossol atmosférico coletadas por Impactador em Cascata, modelo Batelle. Para $16 \leq Z \leq 30$ os resultados concordam em 20%.

A B S T R A C T

The set-up and calibration of the PIXE-SP System of Elementary Analysis located at the Institute of Physics of the University of São Paulo is described. The PIXE-SP, that operates with 8 MeV alpha beam, has been calibrated for elements with $Z \geq 11$, by means of homemade evaporated standard targets of Al, Si, BaCl₂, K₂CrO₄, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Ag, Sn, and Au. Those targets are thin, homogeneous, and have been calibrated on a microbalance within an average precision of 6%. The overall precision of the PIXE-SP System is estimated in 10% for elements with $16 \leq Z < 30$, going up to 30% for the others. The detection limit of a blank Kimfol target 220 µg/cm² thick, irradiated with a 10 µC electric charge, shows a minimum of about 0,1 ng (~ 4 ppm) for Mn. The PIXE-SP System has also been intercalibrated with the PIXE located at University of Gent, Belgium, by means of 12 atmospheric aerosol targets collected on two Batelle Cascade Impactors. The analyzed masses of elements with $16 \leq Z < 30$ agree within 20%.

R E S U M O

Descreve-se a implantação e calibração do Sistema PIXE-SP de Análise Elementar no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

O PIXE-SP, que opera com alfas de 8 MeV, foi calibrado quantitativamente para as linhas K α e L α de elementos com $11 \leq Z < 40$ e $Z > 30$ respectivamente. Utilizaram-se alvos-padrões evaporados de Al, Si, BaCl₂, K₂CrO₄, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Ag, Sn e Au. Os padrões, preparados no próprio IFUSP, são finos, homogêneos e foram calibrados por gravimetria com precisão média de 6%.

A precisão da calibração do PIXE-SP foi avaliada em cerca de 30% para elementos com $Z < 16$ e $Z > 30$, melhorando para 10% em média, para $16 \leq Z < 30$. O limite de detecção estimado num alvo de Kimfol com 220 µg/cm² de espessura, irradiado com 10 µC de carga, apresenta o mínimo de 0,1 ng (~ 4 ppm) no Mn.

O PIXE-SP foi intercalibrado com o PIXE da Universidade de Gent, Bélgica, por meio de 12 amostras de aerossol atmosférico coletadas por Impactador em Cascata, modelo Batelle. Para $16 \leq Z < 30$ os resultados concordam em 20%.

Í N D I C E

	Página
INTRODUÇÃO.....	1
1. HISTÓRICO	
1.1. Breve Histórico do PIXE.....	4
1.2. O Projeto PIXE-SP	
1.2.1. Introdução.....	5
1.2.2. Histórico do PIXE-SP.....	6
1.2.3. A nova câmara PIXE.....	8
1.2.4. O estágio atual.....	10
2. A FORMULAÇÃO BÁSICA DO PIXE	
2.1. O Espectro Característico de Raios-X.....	11
2.2. A Análise Elementar Qualitativa.....	13
2.3. A Formulação Básica para Análise Quantitativa	
2.3.1. A equação diferencial do PIXE.....	16
2.3.2. Atenuação e autoatenuação dos raios-X....	18
2.3.3. Condições de integração da fórmula do PIXE .	19
2.3.4. Definição de parâmetros e fórmula do PIXE ..	20
2.3.5. O Fator de Resposta do PIXE.....	22
2.3.6. Amostras homogêneas maiores que a seção transversal do feixe.....	23
3. A PRODUÇÃO DE RAIOS-X E DE FUNDO CONTÍNUO	
3.1. Introdução.....	25
3.2. A Seção de Choque de Produção de Raios-X, K.....	26
3.3. A Seção de Choque de Produção de Raios-X, L.....	27

	Página
3.4. A Seção de Choque de Ionização por PWBA.....	29
3.5. A Seção de Choque de Ionização pela BEA.....	30
3.6. σ_I para Prótons e Alfas.....	31
3.7. PWBA x BEA.....	32
3.8. A Produção do Fundo Contínuo.....	34
3.9. A Radiação de Freamento de Elétrons Secundários.	35
3.10. Relação Sinal/Ruído para Prótons e Alfas.....	36
3.11. A Radiação de Freamento dos Íons Incidentes.....	37
3.12. Conclusões	
3.12.1. Comportamento qualitativo de σ_I	38
3.12.2. Variação da razão de emissão para linhas L .	39
 4. O CRITÉRIO DE ALVO FINO HOMOGÊNEO	
4.1. Introdução.....	41
4.2. O Poder de Freamento.....	42
4.3. Auto-Atenuação da Radiação Emitida.....	43
4.4. Expansão em Série de Taylor.....	46
4.5. O Limite de Alvo Fino Homogêneo.....	48
 5. O ARRANJO EXPERIMENTAL DO PIXE-SP	
5.1. Introdução.....	49
5.2. A Câmara de Irradiações do PIXE-SP.....	49
5.3. O Sistema de Detecção de Raios-X	
5.3.1. O detector de Si(Li).....	53
5.3.2. O absorvedor de Raios-X.....	55
5.4. A Eletrônica de Aquisição de Dados.....	56
5.5. A Rotina de Análise de Espectros de Raios-X	
5.5.1. A redução de espectros.....	58
5.5.2. Determinação da massa elementar contida <u>nu</u> ma amostra.....	58
5.5.3. O limite de detecção.....	59

6. A CALIBRAÇÃO DO PIXE-SP	
6.1. Introdução.....	62
6.2. Preparação de Alvos-Padrões.....	63
6.3. Qualidade dos Alvos-Padrões	
6.3.1. Introdução.....	67
6.3.2. A condição de alvo fino.....	67
6.3.3. Verificação da homogeneidade de alvo ex- tenso.....	70
6.3.4. Teste de alvos-padrões na FSU.....	71
6.4. O Fator de Resposta Nominal do PIXE-SP.....	73
6.5. Resultados e Fator de Resposta do PIXE-SP	
6.5.1. Ajuste experimental.....	76
6.5.2. Notas.....	81
6.5.3. Teste de parâmetros.....	82
6.6. O Limite de Detecção do PIXE-SP.....	83
6.7. Intercalibração do PIXE-SP com o PIXE da Univer- sidade de Gent, Antuérpia	
6.7.1. Introdução.....	87
6.7.2. Descrição das amostras.....	87
6.7.3. Resultados.....	88
6.7.4. Análise dos resultados.....	88
6.7.5. Conclusões.....	93
7. CONCLUSÕES, DISCUSSÕES E RECOMENDAÇÕES	
7.1. Conclusões.....	94
7.2. Discussões e Recomendações	
7.2.1. Quanto ao arranjo experimental.....	97
7.2.2. Quanto aos alvos-padrões.....	97
7.2.3. Quanto à calibração do PIXE-SP.....	98

REFERÊNCIAS..... 100

APÊNDICE 1

Fator de Resposta Nominal..... 106

INTRODUÇÃO

O PIXE* é um método físico de análise quantitativa multielementar, não destrutiva e de alta sensibilidade. Consiste em irradiar por feixe de íons (prótons, alfas, etc.) a amostra a ser analisada, visando induzir-lhe a emissão do espectro de raios-X característicos, cuja detecção é feita em detector de Si(Li), dispersivo em energia. A análise e redução desse espectro juntamente com a curva do Fator de Resposta do Sistema (curva de calibração quantitativa) permite então obter as massas elementares da amostra irradiada.

No PIXE a rotina de análise se processa em tempos relativamente curtos. Em cerca de 10 a 20 minutos é possível detectar e quantificar, simultaneamente, todos os elementos contidos em uma amostra, com $Z > 10$, até o limite inferior de 10^{-10} g.

O PIXE é essencialmente insensível ao estado químico (especiação) do elemento analisado posto que a emissão de raios-X envolve apenas transições eletrônicas nas camadas mais internas dos átomos.

A operação em vácuo limita a aplicação do método às amostras sólidas que não sejam voláteis. Já existem, entretan-

*PIXE - "Particle Induced X-Ray Emission". Sigla oficialmente adotada na "1st International Conference on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications" - Lund, Suécia - 1976.

to, sistemas PIXE capazes de analisar amostras líquidas. Nestes, o feixe de íons é extraído da câmara para irradiar a amostra em pressão atmosférica.

As amostras comumente analisadas no PIXE devem preferencialmente ser finas ($< 1 \text{ mg/cm}^2$), podendo ser depositadas em folhas de carbono ou filmes plásticos especiais tais como Mylar, Kimfol, Nuclepore e outros.

No Instituto de Física da USP, o PIXE foi instalado com o objetivo inicial de apoiar pesquisas em poluição do ar e aerossóis atmosféricos a que se propõe o Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) desde 1976.

O aerossol atmosférico, constituído pelas pequenas partículas em suspensão no ar é um sistema físico-químico com propriedades próprias: o aerossol emitido por fontes naturais ou antropogênicas ingressa na atmosfera e se modifica por condensação, coagulação, dispersão, sedimentação, etc., para finalmente ser removido pelo solo, pela água ou pelos objetos e seres vivos. Ele é amostrado pelo GEPA em aparelhos que o classificam por tamanho, em faixas, desde $0,1 \mu\text{m}$ até $16 \mu\text{m}$.

A análise gravimétrica dos filtros complementada pela análise PIXE, em que se quantifica a composição elementar do particulado, permite caracterizar o aerossol amostrado, quer por meio de suas distribuições de tamanho e parametrizações log-normais, quer utilizando modelos de dispersão em que se estuda a relação entre as fontes dos aerossóis e seus receptores e os mecanismos de transporte, modificação e remoção do particulado.

A utilização do método PIXE como instrumento de apoio para análise elementar de amostras exige a sua compatibilização com os métodos de coleta de amostras, ou sua recíproca, ou

ainda o meio termo, em que ambos são ajustados um ao outro. É neste sentido que se homogeniza o feixe de íons, o que permite analisar amostras não homogêneas, ou então, que se utiliza de a mostras finas, em que a correção por autoabsorção dos raios-X é pequena.

O principal objetivo deste trabalho é obter a calibração quantitativa do Sistema PIXE-SP de Análise Elementar que, expressa na curva do Fator de Resposta, especifica o relacionamento, em função do número atômico, entre o número de raios-X detectados e a massa irradiada. Inicialmente o Fator de Resposta pode ser determinado com dados do arranjo experimental e seções de choque de ionização tabeladas. Seu posterior ajuste a dados experimentais é feito irradiando-se alvos-padrões calibrados. Finalmente, a intercalibração do Sistema com algum outro laboratório considerado padrão permite aferir o trabalho realizado e verificar a acurácia da calibração.

1. HISTÓRICO

1.1. BREVE HISTÓRICO DO PIXE

A espectroscopia de raios-X, data desde 1910, ano em que Barkla⁽¹⁾ obteve a primeira evidência positiva do espectro de emissão de raios-X característicos. Três anos depois, Moseley^(2,13) estabelece a relação entre a frequência das radiações características e o respectivo número atômico, fundamentando a identificação elementar a partir da análise do espectro de raios-X. Apesar do grande potencial da nova técnica, havia dificuldades práticas no uso do equipamento disponível que limitavam severamente sua aplicação. O maior problema consistia no uso de elétrons como fonte de excitação. As exigências de alto vácuo e amostra condutora, quase toda energia dos elétrons é convertida em calor, causavam problemas de evaporação devido ao excessivo aquecimento da amostra.

Em meados de 1920 desenvolveu-se a fluorescência de raios-X induzida por fótons (XRF) que evitava a maioria dos problemas oriundos do uso de elétrons, porém sua menor eficiência de excitação e os primitivos equipamentos de detecção, tornavam este processo de difícil aplicação. Entretanto, desde o início da década de 50 a técnica de fluorescência de raios-X para análise elementar vem sendo utilizada em instrumentos comerciais.

Apenas em 1970, Johanson e colaboradores^(4,5), mos-

traram experimentalmente que a combinação da emissão de raios-X induzida por prótons, com cerca de 2 MeV, e sua detecção pelo recém descoberto detector de Si(Li), dispersivo em energia, constituía um novo e poderoso método de análise multielementar não destrutivo. Aplicou-se então o método que se tornaria conhecido apenas pela sua sigla, PIXE, à análise de uma amostra de poluição do ar na cidade de Lund, Suécia⁽⁴⁾.

Atualmente o PIXE tem sido largamente utilizado na análise de amostras de poluições ambientais, de amostras biológicas, etc.. Sua alta sensibilidade sobre quase toda tabela periódica e rapidez tem contribuído para a rápida disseminação deste método de análise pelo mundo.

1.2. O PROJETO PIXE-SP

1.2.1. Introdução

Com o objetivo de introduzir a tecnologia de análise PIXE no Instituto de Física da USP e apoiar estudos de poluição do ar a partir da análise elementar de aerossóis atmosféricos, iniciou-se em 1975, o projeto PIXE-SP. Para tanto foi instalada no laboratório Pelletron do Instituto de Física da USP, uma câmara de irradiações especialmente projetada para análises pelo método PIXE.

Desde o seu início, o projeto tem contado com estreita colaboração do grupo de aerossóis atmosféricos da "Florida State University" - EUA - dirigido pelo Prof.Dr. John W. Winchester^(6,7) que lá opera sistema semelhante ao aqui instalado. Tal colaboração concretizada no empréstimo de equipamentos, troca de informações, trabalhos conjuntos, intercalibração dos sistemas de a-

nálise e visitas mútuas têm contribuído ao bom êxito do empreendimento.

1.2.2. Histórico do PIXE-SP

A primeira "irradiação PIXE" em São Paulo ocorreu em 05/12/76⁽⁸⁾. As condições experimentais eram precárias. A câmara de irradiação do PIXE^(9,10), figuras 1.1 e 1.2, era montada num suporte móvel imediatamente após a câmara de espalhamento do espectrôgrafo magnético na canalização 15A no laboratório Pelletron. Tal montagem possibilitava a retirada da câmara para operação do espectrôgrafo, porém sua remontagem exigia demorados ajustes e realinhamentos.

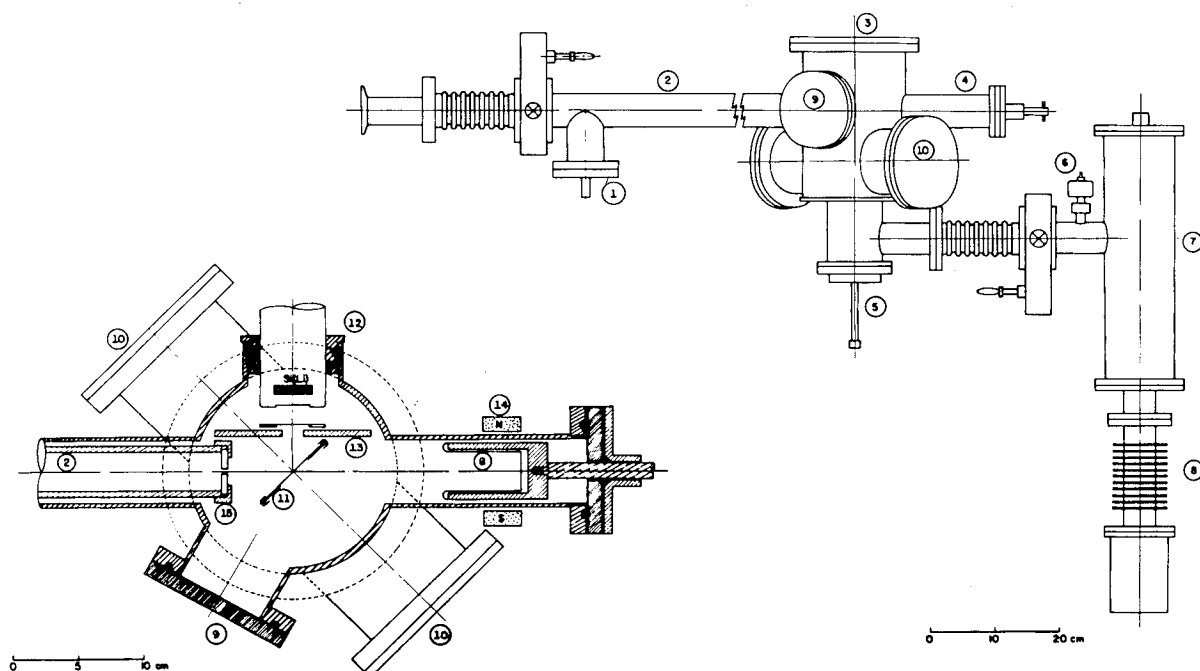


FIGURA 1.1 - Diagrama esquemático da câmara PIXE. 1. Difusor de feixe; 2. colimador; 3. câmara de alvos; 4. copo de faraday; 5. trocador de alvos; 6. sensor de vácuo; 7. "cold trap"; 8. bomba de difusão; 9. janela de observação; 10. janela para carga e descarga de alvos; 11. alvo; 12. detector de Si(Li); 13. colimador de raios-X e absorvedor; 14. Supresor magnético de elétrons.

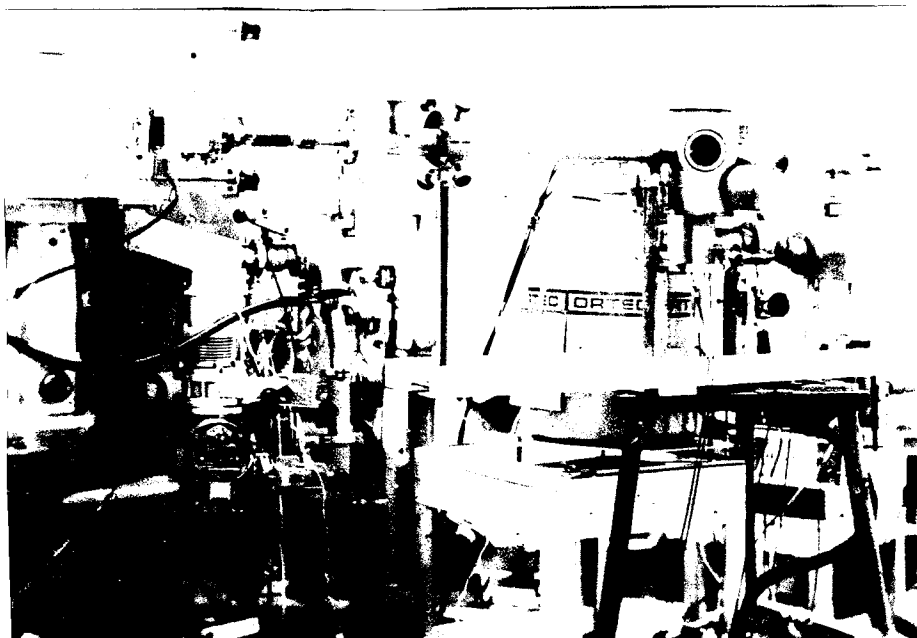


FIGURA 1.2 - Primeira instalação do Sistema PIXE-SP. Vê-se à esquerda o espectrôgrafo magnético, câmara de espalhamento e à direita, a câmara PIXE.

Na dissertação de mestrado de Maristela D. Souza - "Contribuição à Calibração do Sistema PIXE-SP"⁽¹¹⁾ -, apresentada em 1978, alguns parâmetros de operação do sistema PIXE-SP foram verificados e confirmados:

- a reprodutibilidade do sistema de análise;
- a homogeneidade do feixe;
- a relação linear entre a massa do alvo e o número de raios-X característicos detectados numa irradiação.

M.D. Souza estudou também duas formas distintas de calibração: diretamente, a partir de alvos padrões com massas calibradas e indiretamente, determinando a curva de eficiência de detecção e utilizando resultados experimentais da literatura para seção de choque de produção de raios-X.

Em suas conclusões recomenda:

- aperfeiçoar a técnica de confecção de alvos padrões, em particular, utilizar alvos de calibração evaporados e não micropipetados;

- em se continuando a utilizar feixe de alfas, deve-se dedicar esforços à determinação das seções de choque de produção de raios-X;
- rever periodicamente a curva de eficiência do detector de Si(Li), principalmente em baixas energias de raios-X (<10 keV) ;
- aperfeiçoar o uso de absorvedores de raios-X.

1.2.3. A Nova Câmara PIXE:

Em 1979 a câmara PIXE foi totalmente reformada e montada definitivamente na canalização 30A. Ainda após outra câmara de espalhamento, agora porém, em montagem rígida com apenas uma interconexão móvel. Veja figuras 1.3 e 1.4.

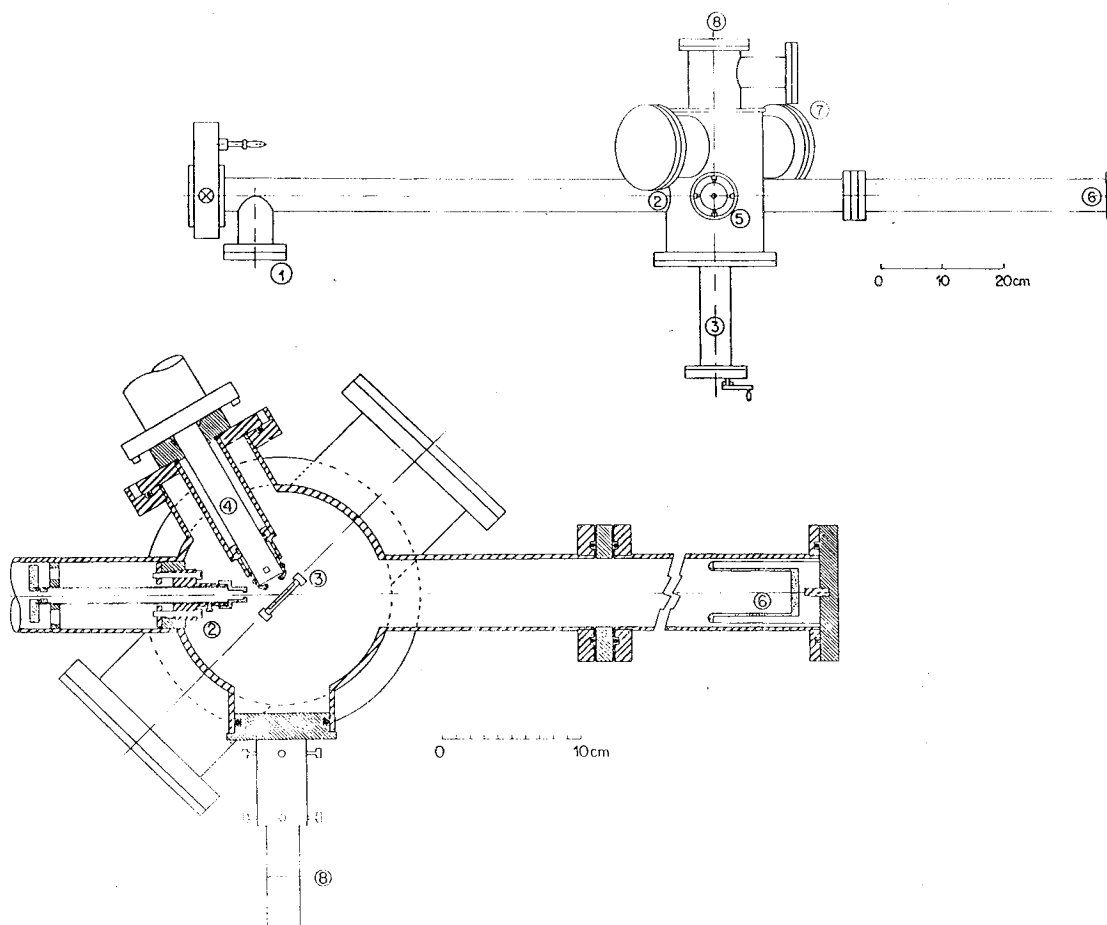


FIGURA 1.3 - Diagrama esquemático da nova câmara PIXE.

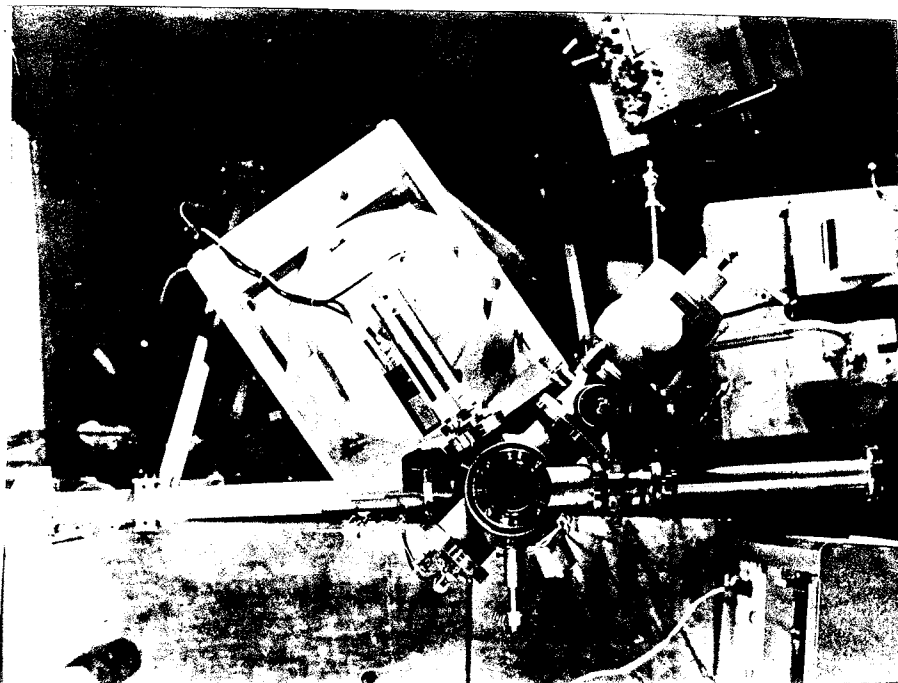


FIGURA 1.4 - Montagem atual da câmara PIXE na canalização 30A no laboratório Pelletron.

Foi instalado também um novo trocador de alvos com capacidade para armazenar 8 anéis de IC*, podendo centralizá-los horizontal e verticalmente e irradiá-los sem quebra de alto vácuo.

As modificações realizadas permitiram otimizar a operação do PIXE-SP. A nova montagem possibilita ao PIXE-SP entrar em operação com um mínimo de preparação. A maior capacidade da torre de alvos aliada à substituição da antiga bomba de alto vácuo por uma bomba Turbo-Molecular, reduziu o tempo "aberto" da câmara para cerca de 10%.

*Anel de IC: Anel de plástico ($25,4 \times 1,27 \times 0,2$ cm) utilizado no amostrador de aerossóis atmosférico: Impactador em Cascata.

1.2.4. O Estágio Atual

A partir das conclusões da referida dissertação de mestrado⁽¹¹⁾, o trabalho se desenvolveu no sentido de operacionalizar o PIXE-SP, visando a análise rotineira de grande número de amostras.

1. Estabeleceu-se técnica de preparação de alvos padrões evaporados, sobre extensa faixa da tabela periódica.
2. Os principais parâmetros envolvidos na análise quantitativa pelo PIXE foram revistos.
3. Adotou-se novo absorvedor de raios-X com furo axial com $\sim 10\%$ do ângulo sólido de detecção.
4. Determinou-se, a partir de curvas de secção de choque tabeladas, o Fator de Resposta Nominal do PIXE-SP para elementos $Z \geq 11$ que em seguida, foi ajustada aos pontos experimentais.
5. O Sistema PIXE-SP vem sendo intercalibrado com laboratórios internacionais.

2. A FORMULAÇÃO BÁSICA DO PIXE

2.1. O ESPECTRO CARACTERÍSTICO DE RAIOS-X

Um átomo com uma vacância em camada interna encontra-se em estado excitado. A desexcitação ocorre por meio de transições eletrônicas de camadas mais externas para a vacância interna, podendo a diferença de energia ser emitida em forma de um quanta de radiação eletromagnética*.

Nem todas as transições são permitidas. Além de umas serem mais prováveis que outras, algumas são proibidas. As transições mais prováveis e observadas no PIXE, são as de dipolo elétrico que escritas em notação convencional devem respeitar regras de seleção que apenas permitem transições em que⁽¹²⁾:

$$\Delta n = \text{ilimitado}$$

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta m = 0 \text{ ou } \pm 1$$

sendo

$$\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 ; \text{ proibido } j = 0 \rightarrow j = 0$$

Um diagrama de níveis atômicos com as transições permitidas é apresentado na figura 2.1 .

*Existem dois outros processos competitivos no preenchimento de vacâncias eletrônicas que são não-radioativos: a emissão de elétrons Auger e as transições Coster-Kronig.

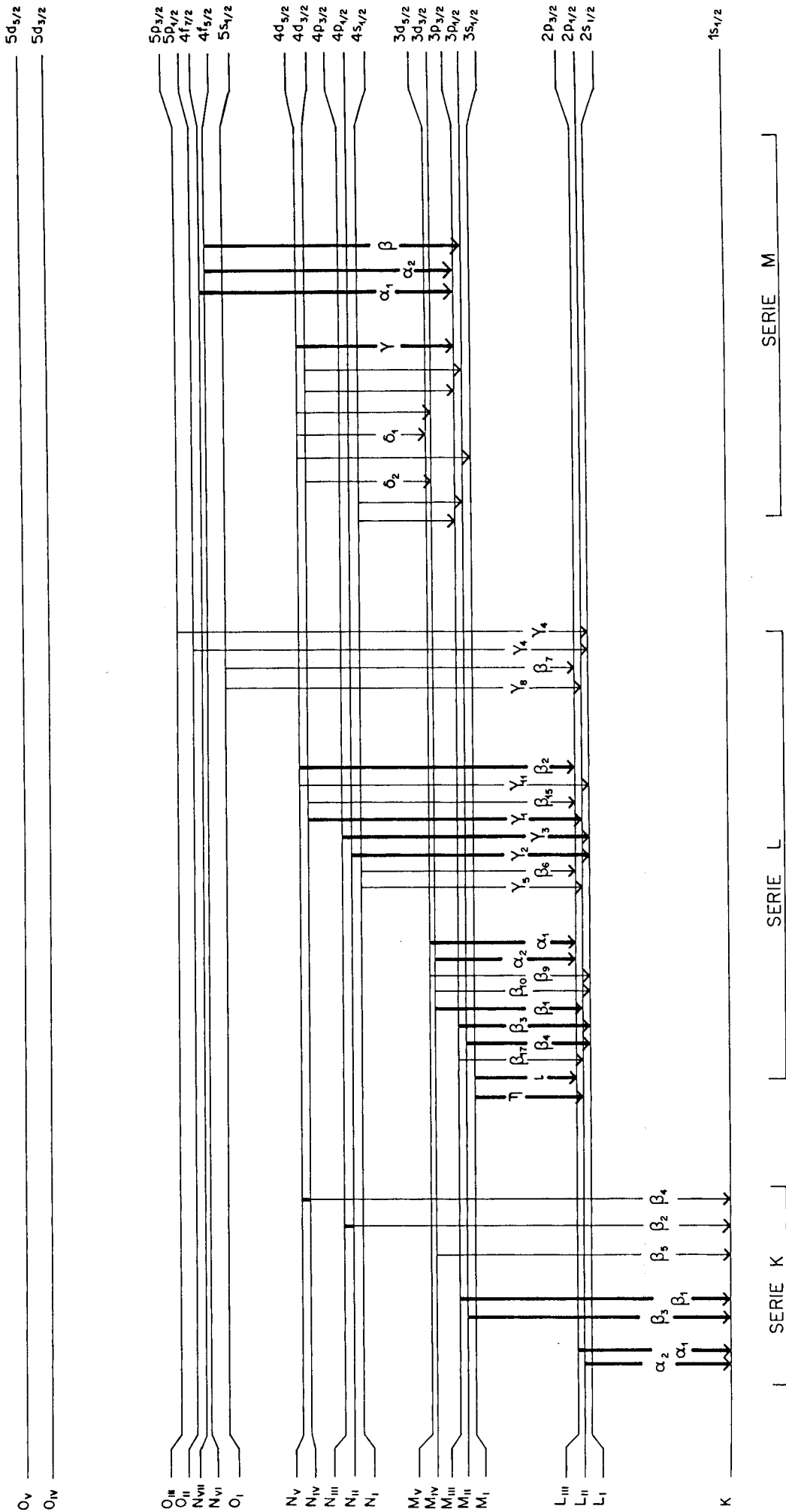


FIGURA 2.1 - Diagrama de níveis atômicos e transições permitidas. A notação à esquerda é de Siegbahn, assim como a das transições, também chamada notação espectroscópica.

A frequência da radiação emitida em função do número atômico é dada pela lei de Moseley⁽¹²⁾

$$\nu = K(Z-\tau)^2 \quad (2-1)$$

onde $(Z-\tau)$ é a carga nuclear efetiva e τ o parâmetro de blindagem.

Para as linhas $K\alpha$, a relação empírica determinada por Moseley vale⁽¹³⁾

$$\nu_{K\alpha}(Z) = 0,248 \times 10^{16} (Z-1)^2 \quad [\text{s}^{-1}] \quad (2-2)$$

ou

$$E_{K\alpha}(Z) = 10,25 (Z-1)^2 \quad [\text{eV}] \quad (2-3)$$

onde $E_{K\alpha}$ é a energia da radiação característica $K\alpha$ com frequência $\nu_{K\alpha}$.

Dessa forma a medida da energia dos raios-X emitidos por uma amostra pode ser utilizada para identificação dos elementos constituintes.

2.2. A ANÁLISE ELEMENTAR QUALITATIVA

Um detector de raios-X tipo Si(Li), dispersivo em energia, permite a medida simultânea dos raios-X característicos emitidos por uma amostra sob análise. Sensível na região de 1 a 30 KeV, medem-se principalmente linhas K para elementos com $11 \leq Z \leq 40$ e linhas L para elementos com $Z \geq 30$.

Na figura 2.2, podem ser vistas espectros típicos de alguns elementos obtidos com detector de Si(Li) com resolução aproximada de 250 eV.

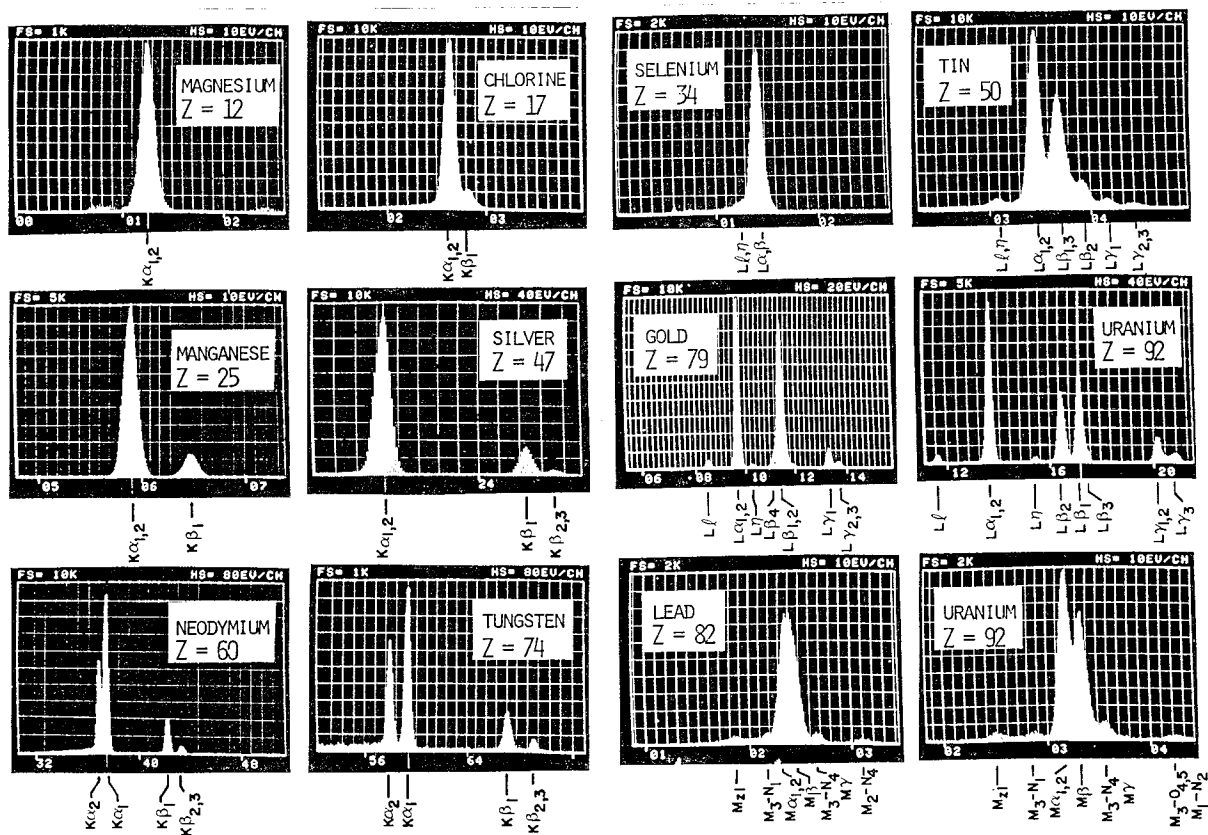


FIGURA 2.2 - Espectros de emissão de raios-X típicos para alguns elementos, obtidos com detector de Si(Li) com resolução aproximada de 250 eV. Reproduzido da ref. 60.

Nestes espectros, as linhas podem ser identificadas a partir da simples verificação da sua energia e comparação com tabelas apropriadas (14,15,16). Por vezes é útil conferir suas intensidades relativas, também obtidas em tabelas correntes (17,18,19,20).

Num espectro desconhecido, a correta identificação dos vários picos pode ser dificultada por algumas interferências, tais como: picos soma, picos escape e superposição de linhas.

Tanto os picos soma como os de escape podem ocorrer quando a taxa de contagens de raios-X detectados for relativamente alta (maior que 5 Kcps). Os picos soma resultam da detecção simultânea de dois ou mais raios-X. Sua identificação é relativamente simples pois sua energia é combinação linear da dos picos mais intensos. Um pico escape ocorre quando raios-X são apenas parcialmente detectados; isto é: a fluorescência do Si, induzida pelos raios-X incidentes no detector, ao invés de ser "captada" pelo cristal, lhe "escapa" originando uma coleta incompleta de carga⁽¹⁵⁾. O raio-X assim detectado possui 1,740 KeV (energia da linha $K\alpha$ do Si) a menos que o incidente, podendo gerar um pico com energia $E - 1,740$ KeV.

A superposição de picos ocorre ao se detectarem linhas de elementos diferentes com energias semelhantes. Os casos mais frequentes no PIXE são as interferências $K\beta(Z)$ nas linhas $K\alpha(Z+1)$ para elementos com $18 < Z < 30$ e as linhas $M\alpha$ do Pb sobre as $K\alpha$ do S. Na análise quantitativa essas interferências tem que ser descontadas.

Na figura 2.3 podem-se ver exemplos de espectros com pico soma, escape e superposição de linhas.

O fundo observado nos espectros é característica do PIXE. É devido principalmente à radiação de freamento de elétrons secundários na amostra e será discutido adiante, no capítulo 3.

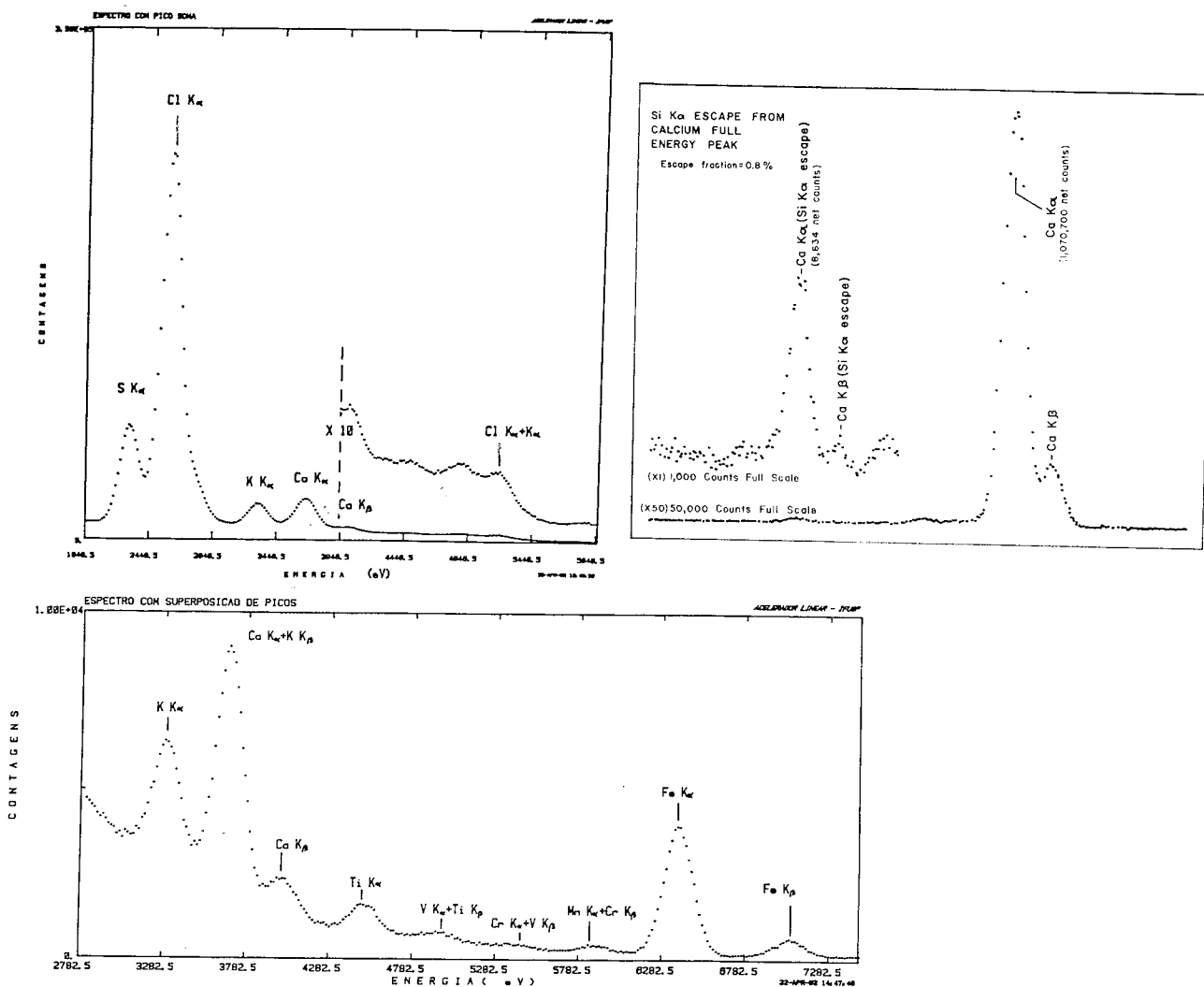


FIGURA 2.3 - Espectros com picos soma, escape e superposição de linhas.

2.3. A FORMULAÇÃO BÁSICA PARA ANÁLISE QUANTITATIVA

2.3.1. A Equação Diferencial do PIXE

Para determinar os elementos constituintes de uma amostra irradiada no PIXE, identificam-se as linhas características de seu espectro.

Para quantificar cada elemento identificado é preciso estabelecer uma relação entre o número de raios-X característicos detectados e a massa do elemento correspondente presente na amostra.

Seja dX o número de raios-X emitido por um elemento de volume dv , em que $M(x,y,z)$ é densidade volumétrica de átomos com número atômico Z e $P(x,y)$ a densidade superficial da seção transversal do feixe de partículas com energia $E(z)$ incidentes. Definindo $\sigma_x(E)$ como a seção de choque de produção de raios-X, pode-se escrever:

$$dX = \sigma_x(E) P(x,y) M(x,y,z) dv \quad (2-4)$$

O referencial adotado está definido na figura 2.4.

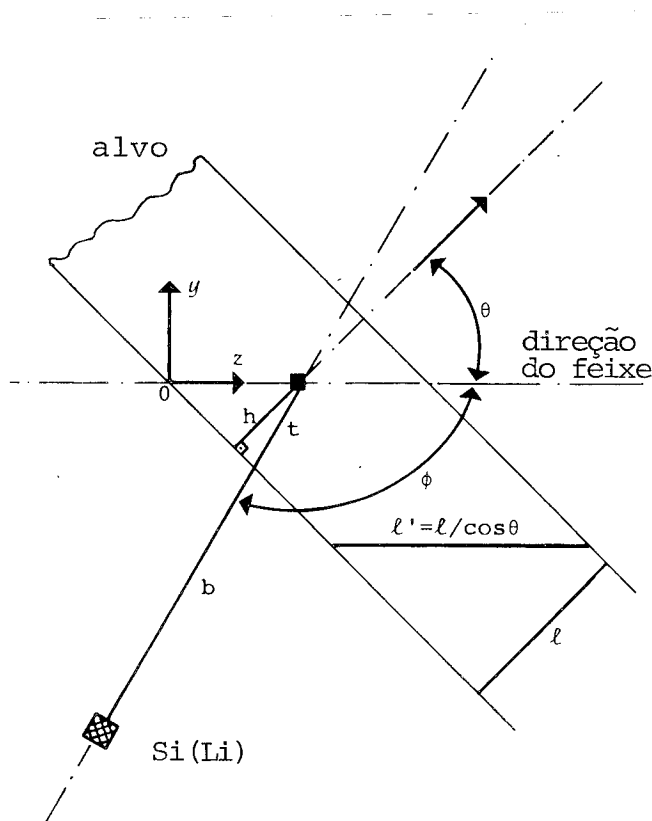


FIGURA 2.4 - Sistema de coordenadas adotado na formulação do PIXE-SP.

Apenas uma fração de raios-X emitidos é detectada. A radiação pode ser absorvida (atenuada) pela própria amostra (auto-absorção), assim como por absorvedor propositalmente colocado entre o alvo e o detector, cuja função será discutida no ca

pítulo 5. Por fim, a reduzida área do detector faz com que apenas uma fração $\Omega/4\pi$ dos raios-X emitidos, nele penetre e destes, apenas a fração ϵ é registrada, por conta da eficiência de detecção. Dessa forma, o número de raios-X detectados é dado por

$$dN_x = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon T_1 T_2 dX \quad (2-5)$$

2.3.2. Atenuação e Autoatenuação dos raios-X

A atenuação da radiação ao atravessar um absorvedor de raios-X pode ser calculada a partir da lei de Lambert-Beer⁽¹²⁾

$$T = \exp\left(-\sum_i \sigma_i d_i\right) \quad (2-6)$$

em que σ_i e d_i são respectivamente o coeficiente monocromático de absorção linear⁽²¹⁾ e a espessura elementar do absorvedor. O índice i refere-se aos elementos constituintes do absorvedor.

A mesma relação poderia, em princípio, ser utilizada para determinar T_1 , a autotransmissão da radiação na amostra. Acontece que tal correção é difícil de ser aplicada a amostras em que se desconhece a distribuição de massa, tais como as amostras de Impactador em Cascata analisadas no PIXE-SP.

O estudo da correção da autoabsorção para alvos não homogêneos é um extenso capítulo do PIXE e não será discutido neste trabalho. Isto porque, as amostras analisadas no PIXE-SP são normalmente finas, valendo $T_1=1$, exceto para os elementos mais leves detectados ($Z \leq 16$), em que se pode, por enquanto, adotar a correção padrão para amostras de aerossóis atmosféricos

sugerida por Cahil⁽²²⁾.

Para evitar a correção de auto absorção, também os alvos-padrões usados na calibração do PIXE-SP são finos, de forma a valer mais uma vez $T_1=1$. O limite de espessura para alvo fino homogêneo e monoelementar é discutido no capítulo 4.

2.3.3. Condições de Integração da Fórmula do PIXE

Combinando as equações (2-4) e (2-5) obtém-se a "Fórmula do PIXE"^(4,11,23) em que é colocado de forma explícita o fato de σ_x ser função da energia E , do feixe incidente

$$dN_x = P(x,y) \sigma_x(E) M(x,y,z) \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon T_1(x,y,z) T_2 dv \quad . \quad (2-7)$$

Para integrar (2-7) e obter uma relação unívoca entre N_x e a massa elementar da amostra irradiada, várias hipóteses simplificadoras são usuais. Elas refletem condições realistas de trabalho e procuram adequar o PIXE ao alvo utilizado e vice versa.

2.3.3.1. Supõe-se Ω constante e igual ao valor médio do ângulo sólido subtendido pelo detector.

2.3.3.2. Utilizam-se alvos finos: pode-se assim desprezar a autoabsorção ($T_1=1$) assim como a variação da energia das partículas do feixe incidente ao atravessarem o alvo, permitindo escrever $\sigma_x(E) = \sigma_x$.

2.3.3.3. O feixe incidente é homogeneizado por meio de uma fina folha difusora. Dessa forma $P(x,y) = P$.

Conseqüentemente a integral (2-7) se reduz a:

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon P \sigma_x T_2 \int_V M dx dy dz \quad . \quad (2-8)$$

Esta última integração exige algum cuidado. No PIXE podem se irradiar alvos maiores e menores que a seção transversal do feixe. No caso de um alvo menor, todos os N átomos do alvo serão irradiados, e

$$\int_V M dx dy dz = N \quad . \quad (2-9)$$

Irradiar um alvo maior que a seção transversal do feixe só tem sentido (para fins quantitativos) se este for homogêneo. Nesse caso, para um alvo com D átomos por unidade de área, cujo normal faz um ângulo θ com a direção do feixe vale:

$$\int_V M dx dy dz = N = D \frac{s}{\cos\theta} \quad (2-10)$$

onde s é a área da seção transversal do feixe, $s/\cos\theta$ é a área efetiva irradiada no alvo e N é o número de átomos do alvo interceptados pelo feixe.

2.3.4. Definição de Parâmetros e Fórmula do PIXE

O símbolos, as grandezas e unidades utilizadas na formulação quantitativa do PIXE-SP encontram-se na tabela 2.1 .

As equações abaixo relacionam, respectivamente, a massa m , com o número de átomos irradiados na amostra, a densidade superficial de massa d , com a densidade superficial de átomos D , e finalmente, a carga Q , com o número de íons incidentes P .

símbolo	grandeza	unidade
N	número de átomos do alvo irradiados pelo feixe	-
P	densidade superficial de partículas na seção transversal do feixe	cm ⁻²
D	densidade superficial de átomos no alvo	cm ⁻²
d	densidade superficial de massa elementar	ng . cm ⁻²
M	densidade volumétrica elementar de átomos no alvo	cm ⁻³
m	massa do elemento sob análise na amostra	ng
s	seção transversal do feixe	cm ²
σ_x	seção de choque de produção de raios-X	barn (10^{-24} cm ²)
q	carga da partícula incidente	carga do elétron
A	átomo grama	g
Q	carga total acumulada no copo de Faraday	μ C
Ω	ângulo sólido de detecção	sr
θ	ângulo entre a normal do alvo e o feixe	rd
A_o	$6,02486 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro ⁽¹²⁾	g mol ⁻¹
e	$1,60206 \times 10^{-19}$ é a carga do elétron ⁽¹²⁾	C

TABELA 2.1 - Símbolos, grandezas e unidades do PIXE.

$$N = \frac{A_o m 10^{-9}}{A} \quad (2-11)$$

$$D = \frac{A_o d 10^{-9}}{A} \quad (2-12)$$

$$P = \frac{Q 10^{-6}}{q e \delta} \quad (2-13)$$

Com os parâmetros definidos na tabela 2.1 e com as equações (2-11), (2-12) e (2-13) pode-se reescrever (2-8) como:

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \frac{Q 10^{-6}}{q e \delta} \sigma_x 10^{-24} T_2 \frac{A_o m 10^{-9}}{A} \quad (2-14)$$

cuja simplificação fornece:

$$N_x = 3761 \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \frac{\sigma_x}{qA} \frac{T_2}{\delta} Q m \quad (2-15)$$

No caso de alvo homogêneo maior que a seção transversal do feixe a massa irradiada é dada por:

$$m = \frac{d \delta}{\cos \theta} \quad (2-16)$$

2.3.5. O Fator de Resposta do PIXE

Define-se o Fator de Resposta Nominal, R_o , do PIXE como:

$$R_o = 3761 \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \frac{\sigma_x}{qA} \frac{T_2}{\delta} \quad (2-17)$$

que permite reescrever (2-15) como:

$$N_x = R_o Q m \quad (2-18)$$

O Fator de Resposta relaciona o número de raios-X detectados com a massa elementar irradiada na amostra. É função do elemento e da particular linha observada. A equação (2-17) permite determinar R_0 a partir de parâmetros do PIXE e seções de choque de produção de raios-X conhecidas.

Combinando a equação (2-16) e (2-18) pode se determinar R experimentalmente, por meio de alvos-padrões homogêneos com espessura conhecida:

$$R = \frac{N_x \cos \theta}{d \rho Q} \quad . \quad (2-19)$$

A equação (2-19) define R experimentalmente. Conhecido R , a inversão de (2-18) resulta na fórmula de trabalho do PIXE, aplicável a amostras finas, menores que a seção transversal do feixe.

$$m = \frac{1}{R} \frac{N_x}{Q} \quad . \quad (2-20)$$

2.3.6. Amostras Homogêneas Maiores que a Seção Transversal do Feixe

Em amostras homogêneas maiores que a seção transversal do feixe apenas uma parte da amostra é irradiada. As variáveis definidas a seguir,

m = massa elementar detectada na amostra

a = área do alvo irradiada

m' = massa elementar contida em amostra homogênea

a' = área de amostra homogênea

permitem determinar a densidade superficial de massa da amostra:

$$d = \frac{m}{a} \quad (2-21)$$

e

$$d' = \frac{m'}{a'} \quad (2-22)$$

Por hipótese, a amostra é homogênea e $d' \equiv d$. Igualando (2-21) com (2-22), com auxílio de (2-20) e lembrando que $a = s/\cos\theta$ onde s é a área da seção transversal do feixe, a massa elementar contida em amostra homogênea maior que o feixe é dada por:

$$m' = \frac{1}{R} \frac{N_X}{Q} \left(\frac{a' \cos\theta}{s} \right) \quad (2-23)$$

3. A PRODUÇÃO DE RAIOS-X E DO FUNDO CONTÍNUO

3.1. INTRODUÇÃO

A interação entre partículas ionizadas (prótons, alfas, etc.) aceleradas e os átomos de um alvo, pode induzir a emissão de raios-X característicos do elemento irradiado. Tal fenômeno, envolvendo a remoção de pelo menos um elétron de camadas mais internas, tem sido estudado desde a sua descoberta por Chadwick, em 1912.

Na descrição teórica, o processo é visto como decorrente da interação Coulombiana entre o íon incidente e o átomo do elemento alvo, resultando na criação de pelo menos uma vacância primária em camada eletrônica interna do átomo alvo.

Um átomo com uma vacância, encontra-se em estado excitado. A desexcitação ocorre por meio da transição de elétrons de camadas superiores para a vacância existente.

As transições podem ser radiativas e não radiativas. As não radiativas são conhecidas por Transições Auger e Transições Coster-Kronig⁽²⁴⁾.

Na transição Auger ocorre a transição eletrônica para a vacância, sendo a energia excedente liberada na emissão de um elétron de camada mais externa tornando-se o átomo duplamente

ionizado. As transições Coster-Kronig apenas deslocam a vacância entre sub-camadas da mesma camada concorrendo com as transições radiativas de elétrons Auger. Um esquema exemplificando essas transições é apresentado na figura 3.1.

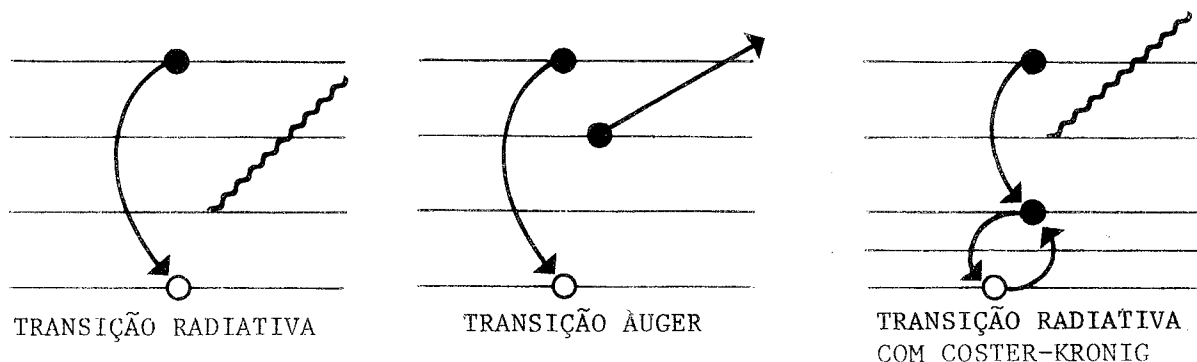


FIGURA 3.1 - Esquema de transições eletrônicas possíveis após ionização de camada atômica interna.

3.2. A SEÇÃO DE CHOQUE DE PRODUÇÃO DE RAIOS X, K

A seção de choque de produção de raios-X, σ_x , entendida como a probabilidade de emissão de raios-X característicos por íon incidente, é normalmente escrita como produto de outras três probabilidades.

$$\sigma_x = \sigma_I \omega k \quad (3-1)$$

σ_I , ω e k representam, respectivamente, a probabilidade de criação de uma vacância em determinada camada do átomo alvo, a probabilidade da transição para a camada ser radiativa e a probabilidade da transição específica, dentre as permitidas, para a camada.

Por exemplo, para a linha $K_{\alpha 1}$, σ_I se refere à ionização da camada K , ω à probabilidade de transição $L \rightarrow K$ ser radiativa e k determina a probabilidade da transição radiativa ser de L_{II} para K , ou seja, do tipo $K_{\alpha 1}$. Neste caso a aplicação da fórmula (3-2) é direta:

$$\sigma_{XK\alpha 1} = \sigma_K \omega_K k_{\alpha 1} \quad (3-2)$$

onde:

$\sigma_{XK\alpha 1}$ = seção de choque de produção de raios-X, $K_{\alpha 1}$

σ_K = seção de choque de ionização da camada K

ω_K = rendimento fluorescente de transições para a camada K

$k_{\alpha 1}$ = probabilidade de emissão $K_{\alpha 1}$ dentre as linhas K .

3.3. A SEÇÃO DE CHOQUE DE PRODUÇÃO DE RAIOS-X, L

Para as camadas L , M , etc. é necessário considerar a estrutura de sub-camadas e a possibilidade de transições Coster-Kronig deslocarem a vacância primária alterando assim as probabilidades de transição^(24,25).

Para a linha $L_{\alpha 1}$ por exemplo, cujo esquema de transição é apresentado na figura 3.2, $\sigma_I = \sigma'_{L3}$, se refere à ionização efetiva da sub-camada $L3$ sendo calculada como segue⁽²⁶⁾

$$\sigma'_{L3} = \sigma_{L3} + f_{23} \sigma_{L2} + (f_{13} + f_{12} f_{23}) \sigma_{L1} \quad (3-3)$$

onde σ_{L1} , σ_{L2} e σ_{L3} são as seções de choque de ionização das respectivas sub-camadas e f_{12} , f_{23} e f_{13} as transições

Coster Kronig entre sub-camadas que deslocam a vacância primária para a sub-camada L3. Continuando, na equação (3-1), ω é substituído por ν_3 denominado rendimento fluorescente efetivo da sub-camada L3. Finalmente k é a probabilidade da transição ser entre as sub-camadas $M4 \rightarrow L3$ dentre todas as transições $M \rightarrow L3$ possíveis. Substituindo (3-3) em (3-1), tem-se:

$$\sigma_{XL\alpha 1} = \left[\sigma_{L3} + f_{23} \sigma_{L2} + (f_{13} + f_{12} f_{23}) \sigma_{L1} \right] \nu_3 k_{\alpha 1} \quad (3-4)$$

Tabelas com valores para f , ν , ω e k podem ser encontradas nas referências 17, 18, 19, 27 e 28.

A probabilidade de uma vacância primária na camada k gerar uma vacância secundária na L , pode ser desprezada no cálculo de σ_2 pois, nas condições do PIXE-SP, é inferior a 1%.

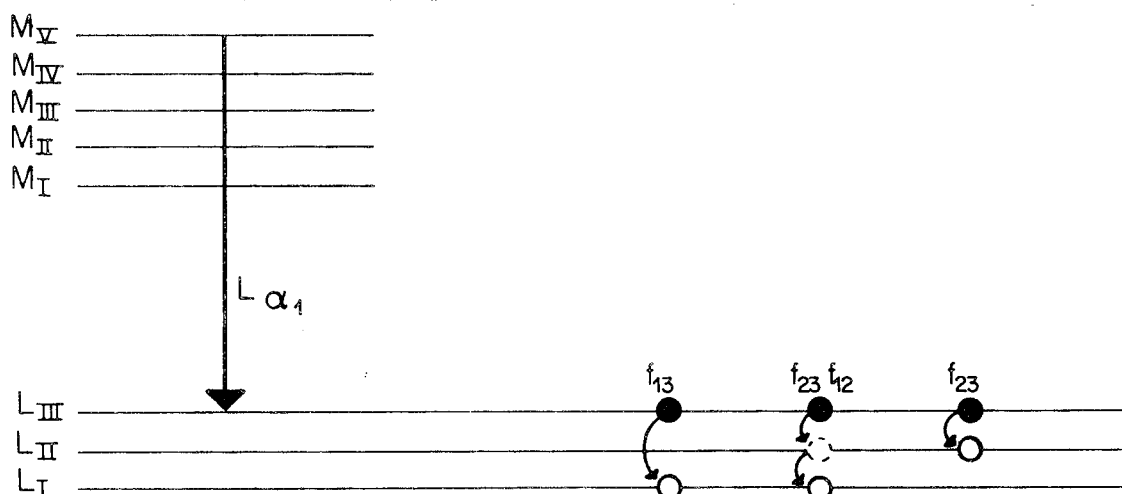


FIGURA 3.2 - Diagrama de transição para a linha $L\alpha 1$ e as diversas possibilidades de transições Coster Kronig deslocarem vacâncias em L1 e L2 para L3.

3.4. A SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO POR "PWBA"

Merzbacher e Lewis⁽²⁹⁾, em trabalho clássico, tratam a ionização de camadas internas por prótons e alfas quanticamente, a partir da 1ª aproximação de Born para ondas planas (PWBA). Seu resultado fornece uma primeira indicação do comportamento de σ_I , sendo porém imprecisa para aplicações práticas.

Basbas et al⁽³⁰⁾ analisando discrepâncias de PWBA para colisões em baixas velocidades sugerem duas correções: consideram a deflexão Coulombiana na trajetória da partícula incidente e a variação da energia de ligação do elétron devido a presença da partícula incidente. Nestas condições, obtêm uma curva universal, reproduzida na figura 3.3 cujo ajuste aos dados experimentais é evidente.

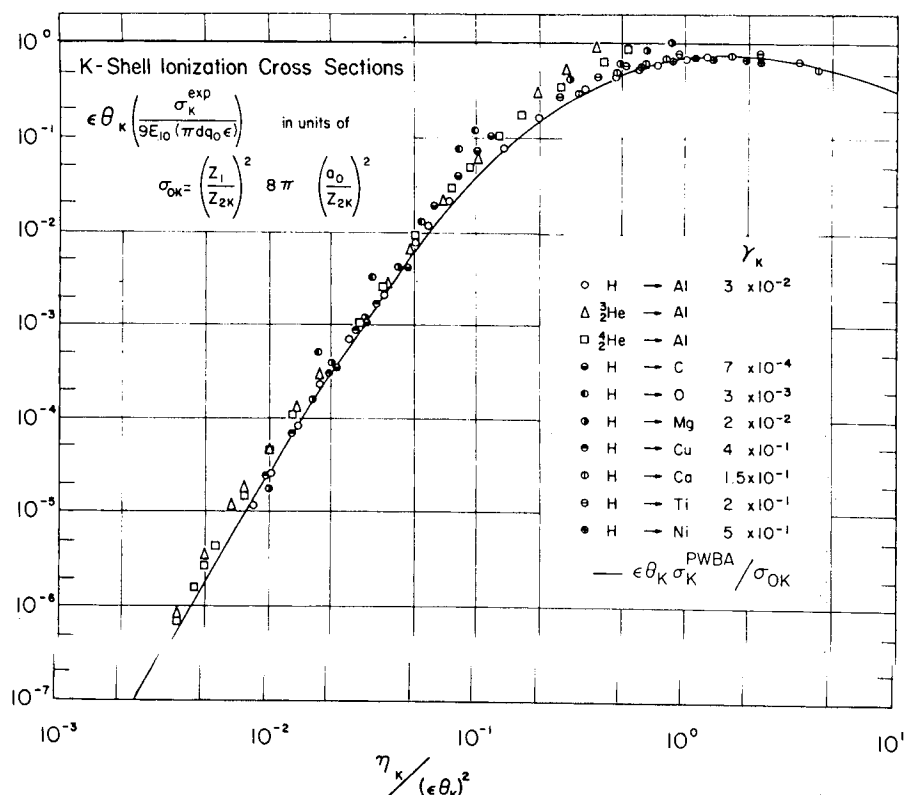


FIGURA 3.3 - Curva universal do ajuste por PWBA reproduzida de Basbas et al⁽³⁰⁾.

3.5. A SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO PELA "BEA"

A teoria do encontro binário (BEA) desenvolvida por Garcia et al^(31,32) é citada no excelente trabalho de revisão do PIXE de Johansson et al⁽²³⁾. Na BEA a colisão entre o átomo e a partícula incidente é tratada classicamente como sendo apenas entre o projétil incidente e o elétron atômico. É realizada uma correção aproximada do efeito de repulsão do núcleo alvo.

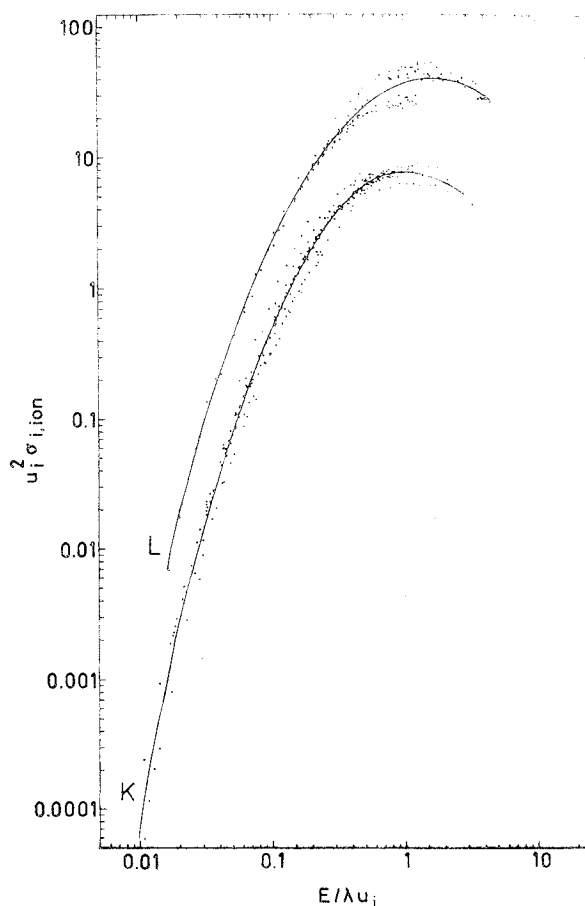


FIGURA 3.4 - Curva universal do ajuste semi-empírico de Johansson et al⁽²³⁾ em pontos experimentais.

Johansson et al, ressaltam entretanto, que também a BEA não oferece a precisão necessária ao PIXE. Utilizam por is

so a parametrização da curva universal de Garcia para ajustar um polinômio do 5º grau em 316 pontos experimentais de seção de choque de ionização por prótons na camada K e 158 pontos experimentais para a camada L. O gráfico da curva ajustada é reproduzido na figura 3.4.

No PIXE-SP utiliza-se feixe de alfas. De acordo com os autores acima, o polinômio ajustado pode ainda ser utilizado, porém com menor precisão, aplicando-se a seguinte lei de escala:

$$\sigma_I(\text{alfas com energia } 4E) = 4 \sigma_I(\text{protons com energia } E) \quad (3.5)$$

ou seja, aplica-se o polinômio em íons com mesma velocidade.

3.6. σ_I PARA PRÓTONS E ALFAS

Tawara et al^(26,33) comparando prótons e alfas, figuras 3.5 e 3.6, mostram que a relação, $\sigma_{\text{He}} = 4\sigma_{\text{p}}$ para mesma energia por unidade de massa atômica vale apenas em pequena faixa de energia.

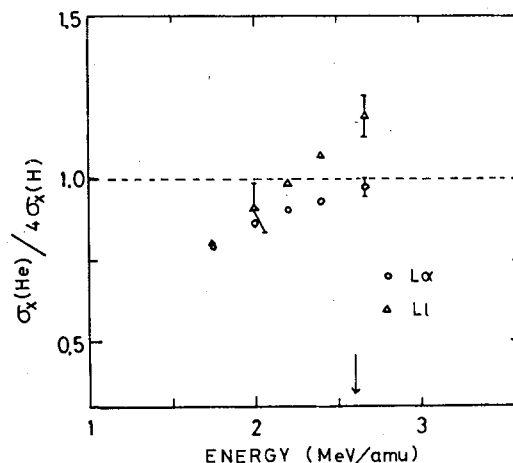


FIGURA 3.5 - Razão de produção de raios-X para linhas L do Pb por impacto de prótons e ${}^3\text{He}$ ⁽²⁶⁾.

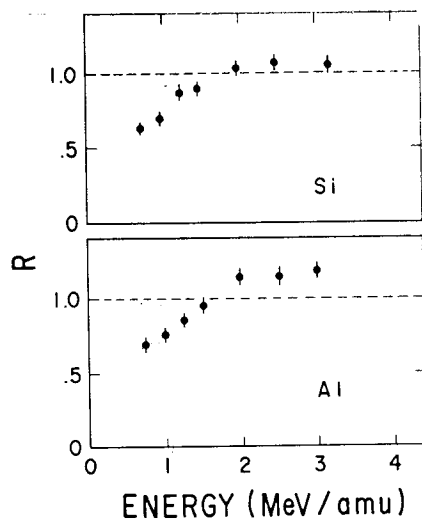


FIGURA 3.6 - Razão da seção de choque de ionização da camada K para prótons e ${}^3\text{He}$ em Si e Al⁽³³⁾.

Pelas figuras acima, pode se concluir que a energia utilizada no PIXE-SP, a saber 2 MeV/uma parece ser particularmente conveniente para aplicação da lei de escalas da eq.(3.5).

3.7. PWBA x BEA

Nas figuras 3.3 e 3.4 pode se avaliar visualmente a qualidade do ajuste da curva PWBA e do ajuste semi-empírico de Johansson (ASJ).

Uma comparação mais acurada pode ser feita na figura 3.7 em que se graficou σ_{XK} calculada para alfas de 7,93 MeV (energia utilizada no PIXE-SP) por PWBA^(30,34) e pelo ajuste semi-empírico de Johansson et al.

Na figura 3.8 é reproduzida a comparação, entre o cálculo de σ_{XK} para prótons de 4 MeV calculada por PWBA e pela BEA⁽³⁵⁾.

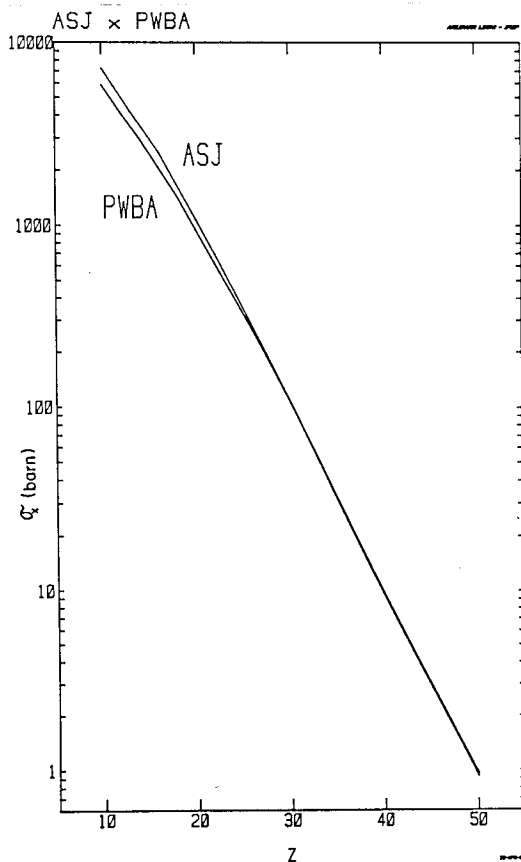


FIGURA 3.7 - Seção de choque de produção de raios-X da camada K calculada por PWBA e pelo ajuste semi-empírico de Johansson et al para alfas com 7.93 MeV.

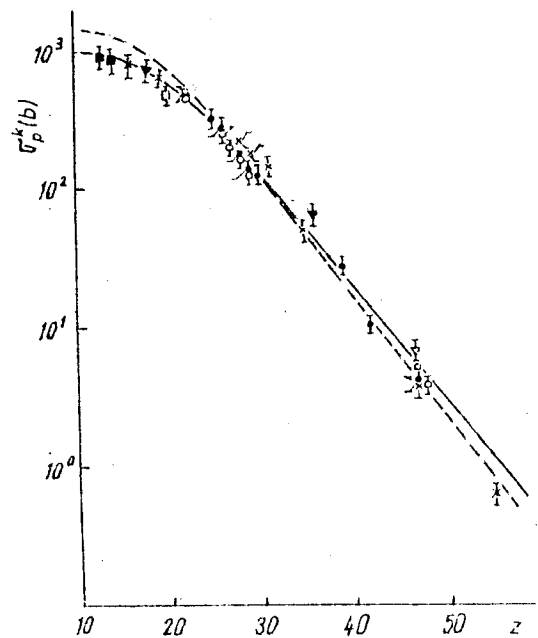


FIGURA 3.8 - Seção de choque de produção de raios-X da camada K induzidos por prótons de 4 MeV calculado por BEA (—) e PWBA (---). Reproduzida da ref. 35.

Pela análise das figuras 3.3, 3.4, 3.7 e 3.8 chega-se às conclusões:

a) De forma geral ambos os modelos se ajustam bem aos pontos experimentais. A maior diferença entre os modelos é da ordem de 20% para $Z=10$ e $Z=50$.

b) BWBA tende a apresentar resultados intermediários entre a BEA e o ASJ.

c) A decisão por um ou outro modelo só pode ser feita comparando a previsão teórica com pontos experimentais próprios. No PIXE-SP, entretanto, não se tem ainda precisão suficiente (ou alvos de calibração adequados) para tomar tal decisão. Escolheu-se por enquanto a curva calculada por PWBA, decisão certamente sujeita a revisão futura.

3.8. A PRODUÇÃO DO FUNDO CONTÍNUO

A radiação de fundo contínuo pode ser devido a^(36,37)

- 1) Radiação de freamento de elétrons secundários;
- 2) Radiação de freamento dos íons incidentes;
- 3) Raios γ de reações nucleares, excitações e espalhamento Compton em altas energias;
- 4) Radiação de freamento de elétrons acelerados, por eletrização de alvo isolante.

Os três primeiros processos são processos fundamentais e dificilmente podem ser evitados. Os dois últimos podem ser atenuados por condições experimentais adequadas.

A excitação de estados nucleares depende do feixe, sua energia e do alvo. Exige cuidadosa seleção dos materiais com que se constrói a câmara de irradiações, pois sendo a seção de choque para reações nucleares normalmente bastante inferior à de produção de raios-X, sua contribuição é relevante apenas quando se irradia grandes massas de material: tipicamente colimadores de feixe, substratos de amostras, etc..

A eletrização de alvos isolantes pode gerar campos elétricos suficientemente intensos para acelerar elétrons livres

no interior da câmara fazendo-os incidir no alvo ou nas paredes da câmara. Sua radiação de freamento pode facilmente ser a fonte mais intensa da radiação de fundo⁽³⁶⁾.

3.9. A RADIAÇÃO DE FREAMENTO DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS

Elétrons secundários são emitidos pelos átomos do alvo durante o bombardeamento. Sua radiação de freamento no interior do alvo constitui a contribuição mais importante para o fundo contínuo em baixas energias.

Um espectro de fundo contínuo, como o da figura 3.9, detectado no PIXE, com feixe de partículas com 1,7 MeV/u.m.a. apresenta máxima intensidade em torno de 2 KeV e decresce rapidamente em energias maiores que a máxima energia transferível por colisão elástica de partículas do feixe incidente com energia E, para elétrons livres no alvo, dada por $T_m = 4 M m E / (M+m)^2 \approx 4 m E / M$, onde m e M são respectivamente a massa do elétron e do íon incidente.

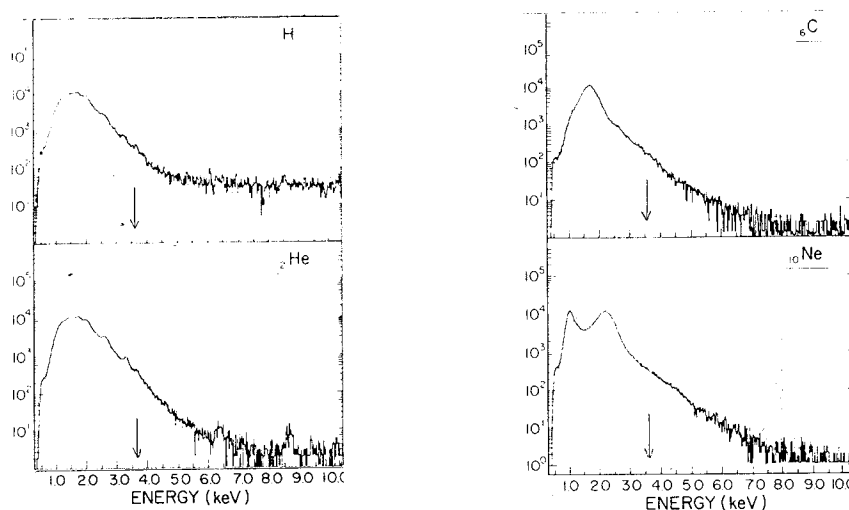


FIGURA 3.9 - Espectros de fundo contínuo obtidos na irradiação de 530 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de Mylar por feixes de íons com 1,7 MeV/u.m.a.⁽³⁸⁾. O corte em baixas energias é devido a queda na eficiência de detecção. A seta marca o valor de T_m .

A radiação de freamento de elétrons secundários no alvo está fortemente relacionada com a produção de raios-X característicos na amostra⁽²³⁾. Em ambos os casos o principal processo é a criação de vacâncias em camadas atômicas pelas partículas incidentes.

No caso de feixe de prótons nota-se ainda um segundo aumento na intensidade do fundo em alta energia devido a radiação de freamento dos prótons incidentes.

A radiação de freamento dos elétrons secundários não é isotrópica. Ela é máxima a 90° em relação ao feixe incidente. Na figura 3.10⁽³⁹⁾ o fundo contínuo produzido por impacto de prótons de 3,5 MeV é comparado para 2 ângulos de detecção. O corte verificado até 6 KeV é devido ao absorvedor para raios-X utilizado (Al - 13,5 mg/cm²).

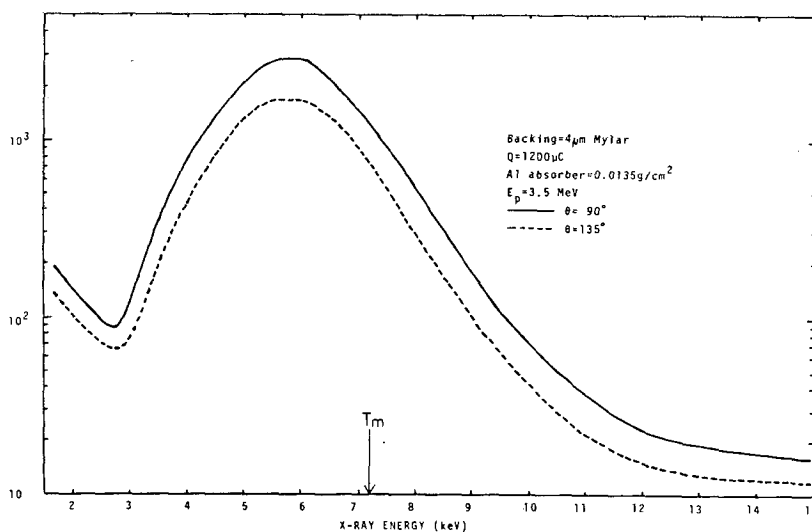


FIGURA 3.10 - Radiação de freamento contínuo de Mylar medida em dois ângulos diferentes. Reproduzida da ref. 39.

3.10. RELAÇÃO SINAL/RUÍDO PARA PRÓTONS E ALFAS

Para comparar o rendimento do PIXE com diferentes feixes de íons, pode-se medir a relação sinal/ruído para alguns

elementos. Na figura 3.11, reproduzida do artigo de R.L.Watson et al⁽³⁸⁾, a relação sinal/ruído para linhas K do espectro de raios-X, em alvos de $_{11}\text{Na}$, $_{16}\text{S}$, $_{24}\text{Cr}$ e $_{30}\text{Zn}$ em feixes de $_{1}\text{H}$, $_{2}\text{He}$, $_{6}\text{C}$ e $_{10}\text{Ne}$ com 1,7 MeV/u.m.a. é medida experimentalmente.

Comparando-se apenas prótons e alfas constata-se a relativa independência da relação sinal/ruído com o íon incidente. Entretanto prótons parecem ter melhor rendimento para alvos com $11 < Z < 16$ enquanto alfas o tem para $Z > 24$.

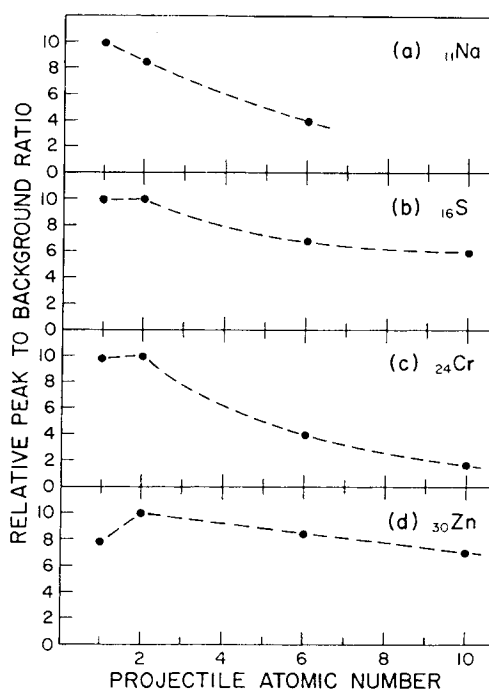


FIGURA 3.11. Relação sinal/ruído para linhas K de alvos selecionados em função do número atômico do íon incidente⁽³⁸⁾.

3.11. A RADIAÇÃO DE FREAMENTO DOS ÍONS INCIDENTES

A seção de choque de produção da radiação de freamento das partículas incidentes com número de massa e número atômico

mico, A_1 e Z_1 , e energia E num alvo (A, Z) , é dada pela fórmula (36):

$$\frac{d\sigma_B}{dE_x} = C \frac{A_1 Z_1^2 Z^2}{E E_x} \left(\frac{Z_1}{A_1} - \frac{Z}{A} \right)^2 \quad (3-6)$$

onde C é uma constante.

O termo $(Z_1/A_1 - Z/A)$ vem da interação entre a radiação de dipolo elétrico do projétil e a do núcleo em recuo, sugerindo a utilização de projéteis com relação carga/massa próxima da do alvo. Na figura 3.9 vê-se que no bombardeio de Mylar ($C_{10}H_8O_4$) em que $Z/A = 0,52$ o fundo para energias acima de 6 KeV é nitidamente menor para íons cuja relação Z_1/A_1 é $1/2$.

3.12. CONCLUSÕES

3.12.1. Comportamento Qualitativo de σ_I

Para um feixe de íons com número atômico Z , massa M e energia E , a fórmula para a seção de choque de ionização obtida por Merzvacher e Lewis é (29):

$$\sigma_I \approx \frac{2^{10} \pi}{45} \frac{T_m^4}{I^6} Z_1^2 e^4 \quad (3-7)$$

onde T_m é a máxima energia transferível a um elétron livre conforme definido em 3.9 e I é a energia de ligação da camada ionizada.

A equação (3-7) não serve para aplicações práticas porém descreve qualitativamente o fenômeno. Aprende-se por exemplo

plo, que σ_I cresce com a quarta potência da energia/u.m.a. do projétil, cai aproximadamente com Z^{12} do alvo e depende com Z_1^2 da carga do íon incidente.

3.12.2. VARIAÇÃO DA RAZÃO DE EMISSÃO PARA LINHAS L

A razão da emissão para as linhas L, M, etc. depende da energia e da natureza do feixe incidente. Tal fato é consequência da dependência da seção de choque de ionização de cada sub-camada com a energia do íon incidente propiciando variações na razão de formação de vacâncias primárias nas sub-camadas. Tawara et al^(26,40), por exemplo, verificam tal dependência para as razões L_α/L_n , L_α/L_γ , L_α/L_β e L_α/L_ℓ para impacto de prótons de 1 a 14 MeV - figura 3.12. Apesar da previsão teórica para L_α/L_ℓ ser independente da energia da partícula incidente, pois para ambas as transições a vacância inicial ocorre na sub-camada L_3 , na realidade ocorrem variações, justificada pelos autores como decorrente de não considerarem a ionização de camadas mais externas durante as transições.

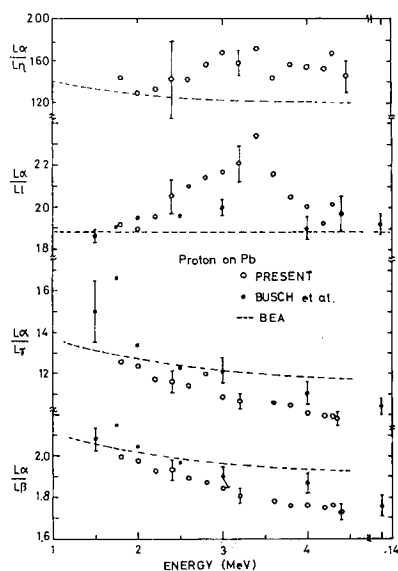


FIGURA 3.12 - Razões de emissão das linhas L_β , L_γ , L_ℓ e L_n para a transição L_α produzidas por impacto de prótons. A linha pontilhada é previsão por BEA. Reproduzido da ref. 26.

Para as séries L , M , etc. recomenda-se portanto a determinação experimental da razão de emissão das linhas de interesse em alvos padrões, tendo-se o cuidado de manter fixa a energia do feixe incidente, pois a forte dependência de σ_I com a energia do feixe pode alterar a razão de formação de vacâncias primárias e conseqüentemente a de emissão de linhas características.

4. O CRITÉRIO DE ALVO FINO HOMOGÊNEO

4.1. INTRODUÇÃO

Na integração da equação (2.7), que relaciona o número de raios-X emitidos por uma amostra elementar com a sua massa, quando irradiada no PIXE, formulou-se a hipótese 2.3.3.2. , que define o alvo fino como aquele em que a variação da energia do feixe incidente ao atravessá-lo e a auto-absorção da radiação característica emitida são desprezíveis.

Neste capítulo será determinado o limite de alvo fino para alvos elementares homogêneos, do tipo utilizado na cali**bra**ção experimental do PIXE. Se bem que os resultados não podem ser aplicados no caso de amostras multielementares, obtêm-se indicações que permitem estabelecer um limite superior para a validade da hipótese formulada.

Na irradiação de um alvo no PIXE os dois efeitos, considerados abaixo, que levam a subestimar a massa analisada, se somam.

Ao atravessar a amostra, a energia do feixe incidente diminui. Como a seção de choque de produção de raios-X varia aproximadamente com E^{-4} , o feixe, a medida que penetra no alvo, induz cada vez menos a emissão de raios-X característicos.

A auto-absorção dos raios-X, vem se somar a este efeito pois justamente a radiação produzida no fundo da amostra tem maior probabilidade de ser absorvida pela própria amostra no seu trajeto ao detector.

4.2. O PODER DE FREAMENTO

A medida da variação da energia de partículas num meio material pode ser determinada pela taxa do poder de freamento, S ("Stopping Power") fornecida por tabelas⁽⁴¹⁾. S é definido como:

$$\frac{dE}{d\tau} = -S \quad (4-1)$$

onde E é a energia do feixe incidente e τ a espessura do material atravessado, em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Na figura 4.1, S é graficado em função da energia de prótons freados na atmosfera e em folhas de Al, Cu, Pb, Au.

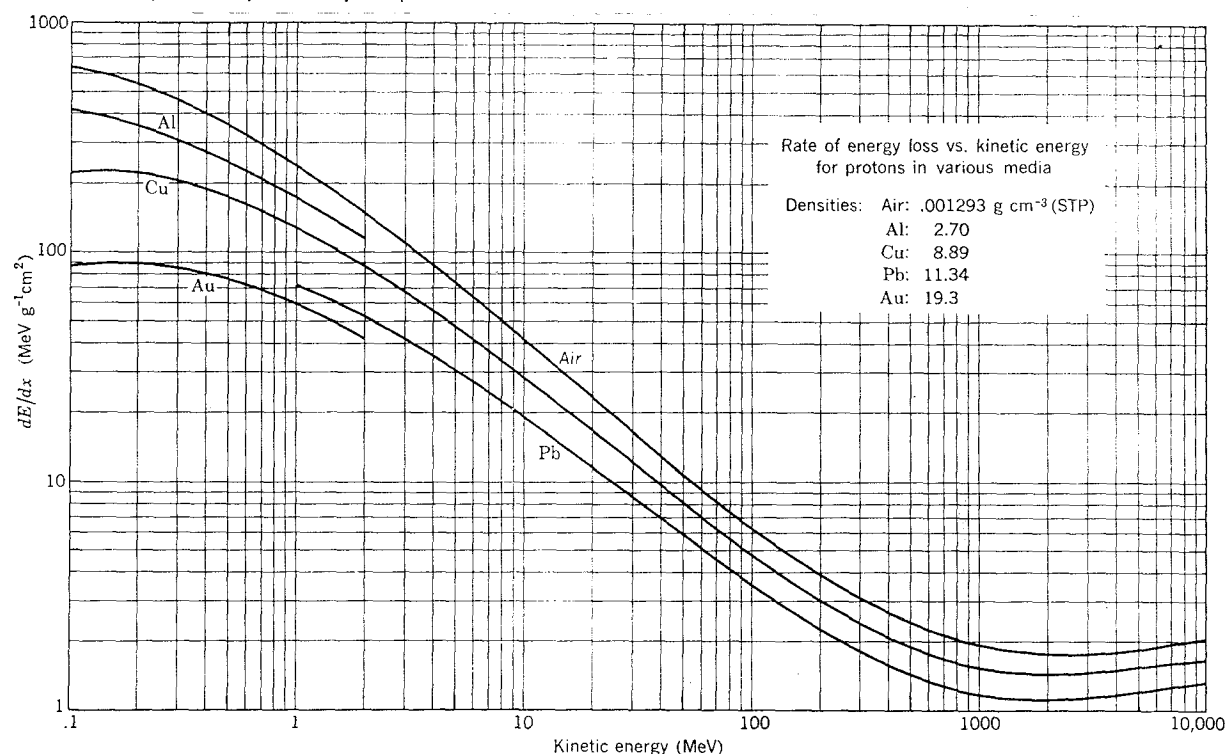


FIGURA 4.1 - Razão de perda de energia para prótons em vários meios materiais. Reproduzido da ref. 12.

Para aplicações práticas convém ressaltar algumas propriedades do Poder de Freamento:

1) Sua relação funcional não relativística é dada por⁽⁴²⁾

$$\frac{dE}{d\tau} = \frac{2 \pi Z_1^2 e^4}{E} \frac{M}{m} Z \left[\ln \left(\frac{E}{Z} \right) + \text{cte} \right] \quad (4-2)$$

válida para $E/M > Z/20$ MeV.

2) A taxa de perda de energia é aproximadamente inversamente proporcional ao quadrado da velocidade do íon incidente. Portanto, para partículas com mesma velocidade $= (E/M)$, S depende apenas de Z_1^2 . Isto posto, a lei de escalas para prótons e alfas definida no capítulo 3, continua valendo:

$$S_{\alpha}(E_{\alpha} = 4 E_p) \approx 4 S_p(E_p) \quad (4-3)$$

onde os índices α e p se referem a alfas e prótons respectivamente.

Na figura 4.1 pode também ser verificado que para alfas com energia em torno de 8 MeV, S varia entre 10^2 e 10^3 MeV cm^2/g , variando fracamente com o número atômico do meio material.

4.3. AUTO ATENUAÇÃO DA RADIAÇÃO EMITIDA

Simplificando a notação utilizada, supondo alvo homogêneo maior que o feixe em que $M(x,y,z) = M$ e feixe uniforme tal que $P(x,y,z) = P$, (2-7) pode ser reescrita como:

$$dN_x = \left[P \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon T_2 \right] M \sigma(E) T_1 dv \quad (4-4)$$

onde a notação é a mesma do capítulo 2.

A medida que o íon incidente penetra no alvo, sua energia, inicialmente E_0 , é gradualmente dissipada. À profundidade z , a energia do feixe será $E(z)$ e conseqüentemente $\sigma(E(z))$ será o valor da seção de choque de produção de raios-X correspondente.

Para relacionar E e T_1 com z será utilizado o esquema da figura 4.2 cuja notação é a mesma da figura 2.4.

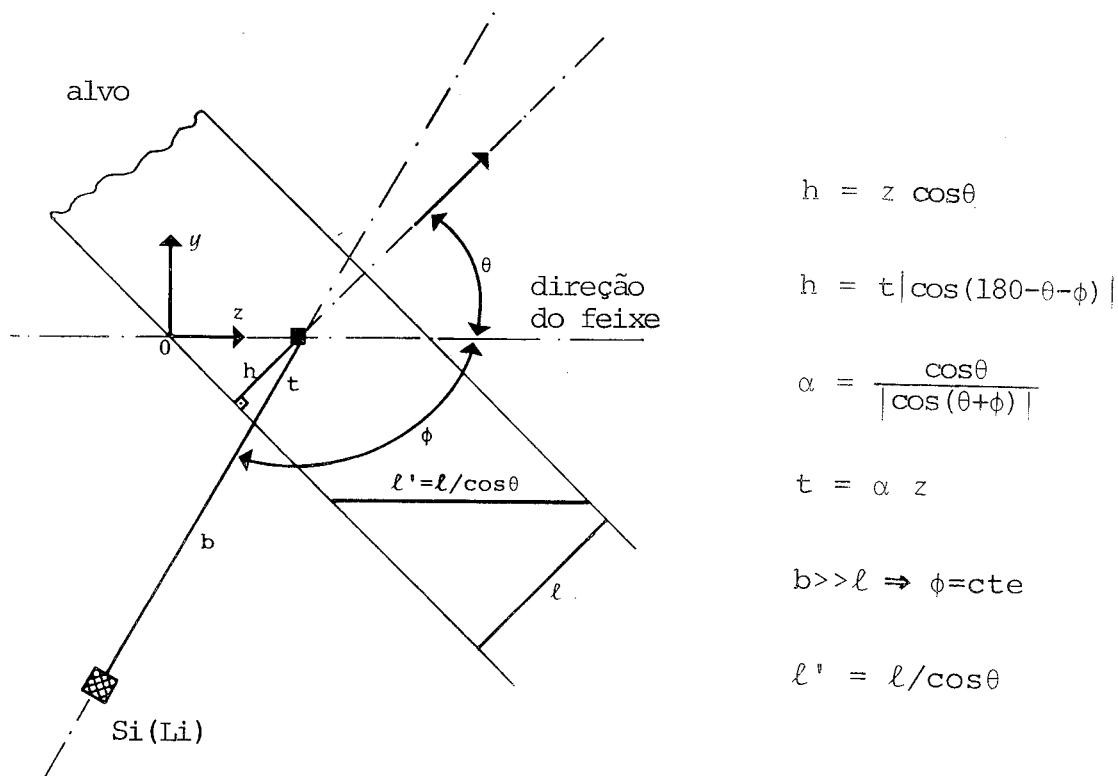


FIGURA 4.2 - Sistema de coordenadas e relações entre dimensões para integração da equação (4-4).

O raio-X emitido pelo elemento de volume, para atingir o detector, deve atravessar a distância t num meio cujo coe

ficiente de absorção de massa é μ , expresso em cm^2/g . A camada do alvo interposta entre o elemento de volume e o detector, funciona, na realidade, como um absorvedor de espessura variável cuja transmitância é dada por:

$$T_1 = \exp(-\mu \rho t) = \exp(-\mu \rho \alpha z) \quad (4-5)$$

onde:

μ = coeficiente de absorção de massa em cm^2/g

ρ = densidade do alvo em g/cm^2

α = relação angular definida na figura 4.2

Substituindo (4-5) em (4-4), e escrevendo $M = \frac{A_0 \rho}{A}$,

resulta:

$$dN_x = \left[P \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon T_2 \frac{A_0}{A} \right] \rho \sigma(E(z)) e^{-\mu \rho \alpha z} dx dy dz \quad (4-6)$$

Para uma determinada linha característica a quantidade entre colchetes é constante e será considerada unitária. A integração em x e y é imediata, fornecendo:

$$N_x = \int_0^{l'} \rho s \sigma(E(z)) e^{-\mu \rho \alpha z} dz \quad (4-7)$$

onde s é a área a seção transversal do feixe e o produto ρs a densidade linear de massa ao longo do eixo z .

Uma pequena mudança de variáveis é conveniente: sejam: $\tau = \rho z$, $d = \rho l$ e $d' = \rho l'$ respectivamente a profundidade, espessura e espessura efetiva do alvo medida em g/cm^2 . Dessa forma (4-7) pode ser reescrita como:

$$N_x = \int_0^{d'} \delta \sigma(E(\tau)) e^{-\mu\alpha\tau} d\tau . \quad (4-8)$$

A integral (4-8) não é trivial. Poder-se-ia, em princípio, utilizar a relação (3-7) para $\sigma(E)$, cuja fórmula pode ser resumida por

$$\sigma(E) = kE^4 \quad (4-9)$$

e para a dependência da energia do feixe com a profundidade z no alvo a equação do poder de freamento (4-2) encontra aplicação.

4.4. EXPANSÃO EM SÉRIE DE TAYLOR

A expansão da integral (4-8) em série de Taylor (no caso Mac-Laurin) em torno de $\tau=0$ gera:

$$N_x(\tau) = N(0) + N'(0)\tau + N''(0) \frac{\tau^2}{2} + O_3 \quad (4-10)$$

$$N(0) = 0 \quad (4-11)$$

$$N'(0) = \delta \sigma(E(0)) = \delta \sigma_0 \quad (4-12)$$

$$N''(0) = \delta \left[\frac{d\sigma}{dE} \frac{dE}{d\tau} e^{-\mu\alpha\tau} - \mu\alpha e^{-\mu\alpha\tau} \sigma(E(\tau)) \right]_{\tau=0} \quad (4-13)$$

Para $\tau = d'$, o segundo termo da expansão é justamente a solução de (4-7) no caso de alvo fino em que $\sigma(E(\tau)) = \sigma(E(0)) = \sigma_0$ e $\exp(-\mu\alpha\tau) = 1$.

Utilizando a relação (4-9) tira-se

$$\frac{d\sigma}{dE} = 4 kE^3 \quad (4-14)$$

que pode ser aproximada para:

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{\sigma}{kE^4} \frac{d\sigma}{dE} = 4 \frac{\sigma}{E} \quad (4-15)$$

onde agora σ é o real valor da seção de choque de ionização. A substituição de (4-15) em (4-13) e esta em (4-10) resulta:

$$N_X(\tau) = s \sigma_O \tau - s \sigma_O \tau^2 \left\{ \left[\frac{2S_O}{E_O} + \frac{\alpha\mu}{2} \right] \right\} + O_3 \quad (4-16)$$

que para $\tau = d'$ vale:

$$N_X(d') = d' s \sigma_O \left\{ 1 - \left(\frac{2S_O}{E_O} + \frac{\alpha\mu}{2} \right) d' + O_3 \right\} \quad (4-17)$$

A correção para alvo fino (CAF) pode então ser definido como:

$$CAF = d' \left(\frac{2S_O}{E_O} + \frac{\mu\alpha}{2} \right) \quad (4-18)$$

pois termos de $O_3 < CAF^2$.

A equação (4-18) mostra o efeito aditivo do freamento da partícula incidente e da auto-absorção do raio-X emergente na atenuação de N_X .

4.5. O LIMITE DE ALVO FINO HOMOGÊNIO

Para classificar um alvo homogêneo como fino, no PIXE, é necessário que $CAF \leq \varepsilon$ onde ε é o limite em que se pode ignorar efeitos de auto-absorção e freamento. Tal condição determina a máxima espessura admitida para um alvo homogêneo:

$$d \leq \frac{\varepsilon \cos \theta}{\left(\frac{2S_0}{E_0} + \frac{\alpha \mu}{2} \right)} \quad (4-19)$$

onde $d' = d/\cos \theta$, sendo ε definido conforme a exatidão pretendida no PIXE.

5. O ARRANJO EXPERIMENTAL DO PIXE-SP

5.1. INTRODUÇÃO

O arranjo experimental de PIXE-SP é composto pela câmara de irradiações, sistema de detecção e armazenamento de espectros e software de análise e redução de dados.

A câmara de irradiações do PIXE-SP encontra-se instalada na canalização 30A no laboratório do Acelerador Pelletron do Departamento de Física Nuclear do Instituto de Física da USP⁽⁴³⁾ e utiliza a infraestrutura deste laboratório para a aquisição de dados e seu armazenamento.

Os espectros atualmente são analisados e reduzidos no computador PDP-11/45 no laboratório do Acelerador Linear do Departamento de Física Experimental do Instituto de Física da USP.

A presente descrição se refere ao arranjo experimental do PIXE-SP no período de 10/81 a 12/82.

5.2. A CÂMARA DE IRRADIAÇÕES DO PIXE-SP

O desenho da câmara de irradiações do Sistema PIXE-SP de análise elementar está nas figuras 5.1 e 5.2.

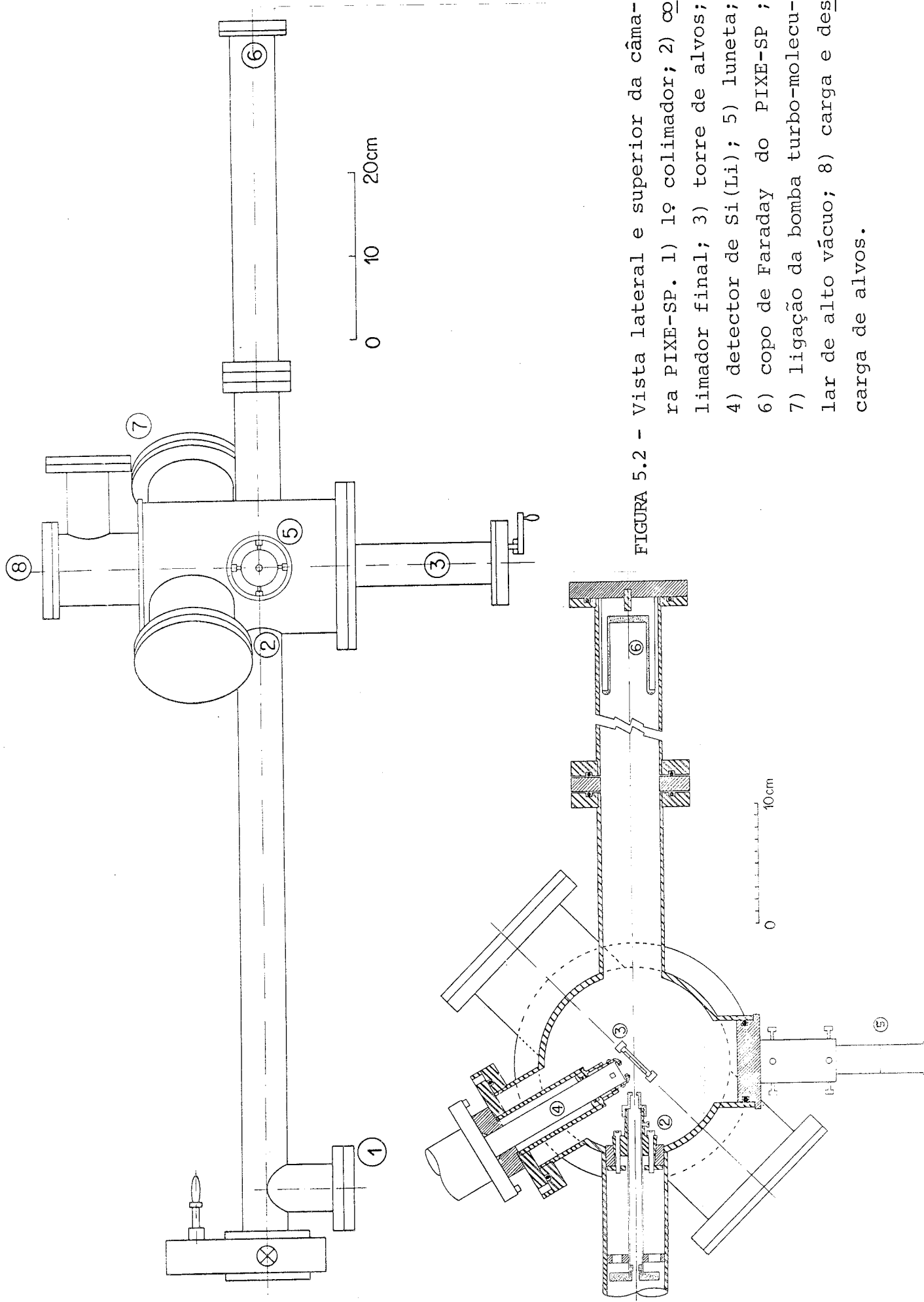


FIGURA 5.2 - Vista lateral e superior da câmara PIXE-SP. 1) 1^o colimador; 2) ∞ limador final; 3) torre de alvos; 4) detector de Si(Li); 5) luneta; 6) copo de Faraday do PIXE-SP; 7) ligação da bomba turbo-molecular de alto vácuo; 8) carga e descarga de alvos.

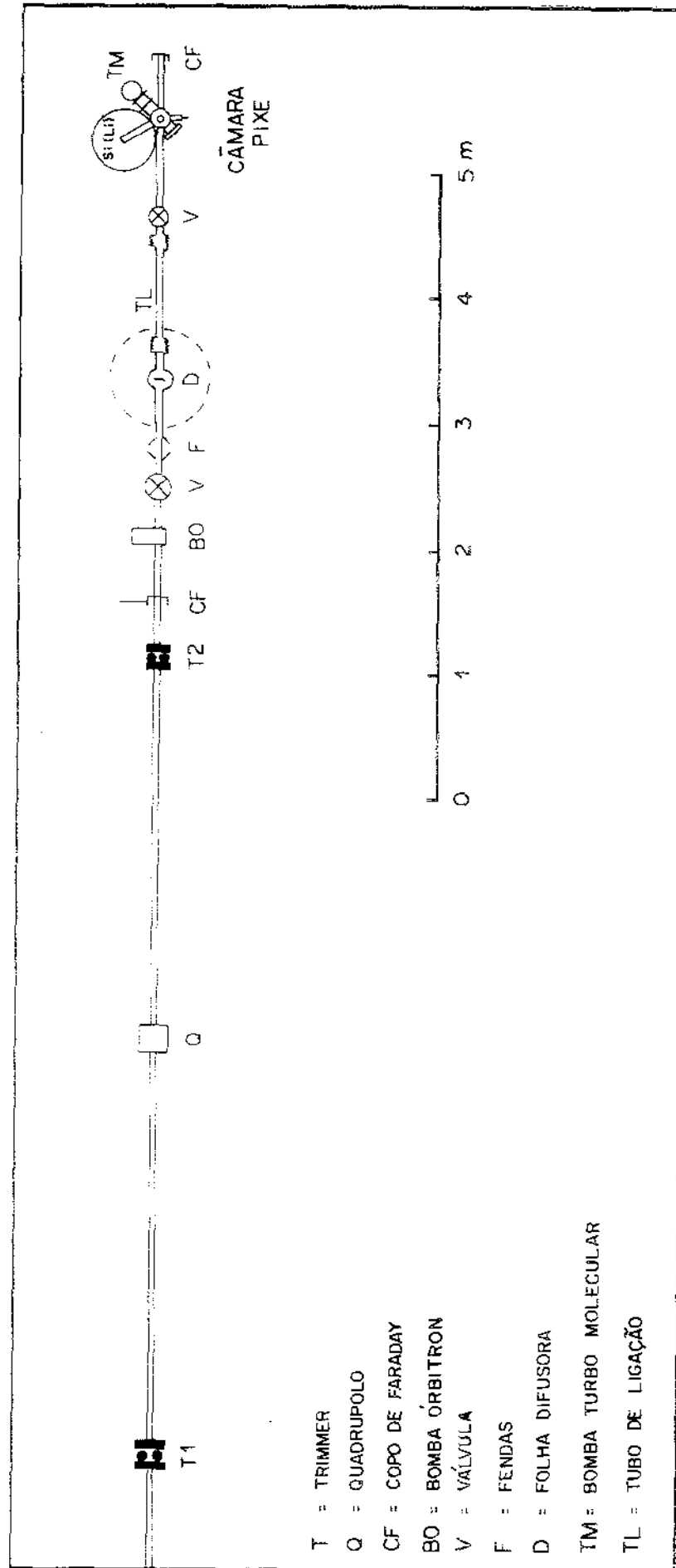


FIGURA 5.1 - Localização da câmara PIXE-SP na canalização 30A do laboratório Pelletron.

Na câmara o feixe de partículas alfa de 8 MeV incide inicialmente numa fina folha difusora de Ni com 8×10^{-6} polegadas ($181 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) cujo objetivo é homogeneizar, por espalhamento, o perfil do feixe é satisfazer a condição 2.3.3.3 utilizada na integração da "fórmula do PIXE". O feixe homogeneizado agora com 7,93 MeV, é então colimado por um conjunto de fendas circulares de carbono com diâmetros decrescentes, dispostas de forma a evitar sua incidência na canalização e consequente emissão de raios-X característicos. A fenda final com diâmetro de 3.7 mm dista apenas 2,2 cm do centro do alvo a ser irradiado, podendo facilmente ser substituída por outra sem comprometer seu alinhamento. Tal recurso permite modificar as dimensões do feixe, de acordo com o alvo irradiado. 61 cm após atravessar o alvo, o feixe é coletado num copo de Faraday de carbono. A corrente de feixe é monitorada no colimador final e no copo de Faraday. O sinal deste último é utilizado para integração da carga Q com que o alvo foi irradiado.

A torre de trocador de alvos consta essencialmente de um par de trilhos por onde corre uma moldura retangular contendo 8 anéis de 2,54 cm de diâmetro. Um sistema de tração acionado por rosca sem fim é capaz de ajustar a moldura em qualquer posição vertical num deslocamento máximo de 20 cm. Todo o conjunto é montado numa mesa que pode ser acionada horizontalmente num curso máximo de 1 cm para fins de centralização. A mesa pode ainda ser montada em qualquer ângulo com o feixe incidente. No PIXE-SP utiliza-se 45° .

Uma luneta, montada a 90° em relação ao feixe, oposta ao detector, garante a perfeita centralização do alvo duran-

te a irradiação.

O sistema de bombeamento de vácuo é composto por uma bomba turbo-molecular para alto vácuo e uma bomba de palhetas de dois estágios em pré-vácuo.

5.3. O SISTEMA DE DETECÇÃO DE RAIOS-X

5.3.1. O Detector de Si(Li)

A detecção de raios-X emitidos pelo alvo é feita por um detector de Si(Li) refrigerado a nitrogênio líquido, marca ORTEC⁽¹⁶⁾, cujos principais parâmetros estão na tabela 5.1. A geometria de detecção e de montagem do detector está na figura 5.3.

detector	Si(Li) refrigerado a nitrogênio líquido, marca ORTEC, modelo 7113-04170-SCFG-HZ-SLP, fabricado em 06/11/81.
diâmetro efetivo	4,0 mm
profundidade sensível	4,21 mm
tensão de polarização	- 1500 V
resolução nominal em 6,4 KeV (Fe K α)	170 eV
resolução alcançada no PIXE-SP	195 eV
janela	Berílio com 8 μ m de espessura
distância do cristal à janela	5 mm
distância da janela ao alvo	1,7 cm
ângulo sólido de detecção	(0,0257 \pm 0,0029) sr

TABELA 5.1 - Parâmetros do sistema de detecção de raios-X utilizado no PIXE-SP.

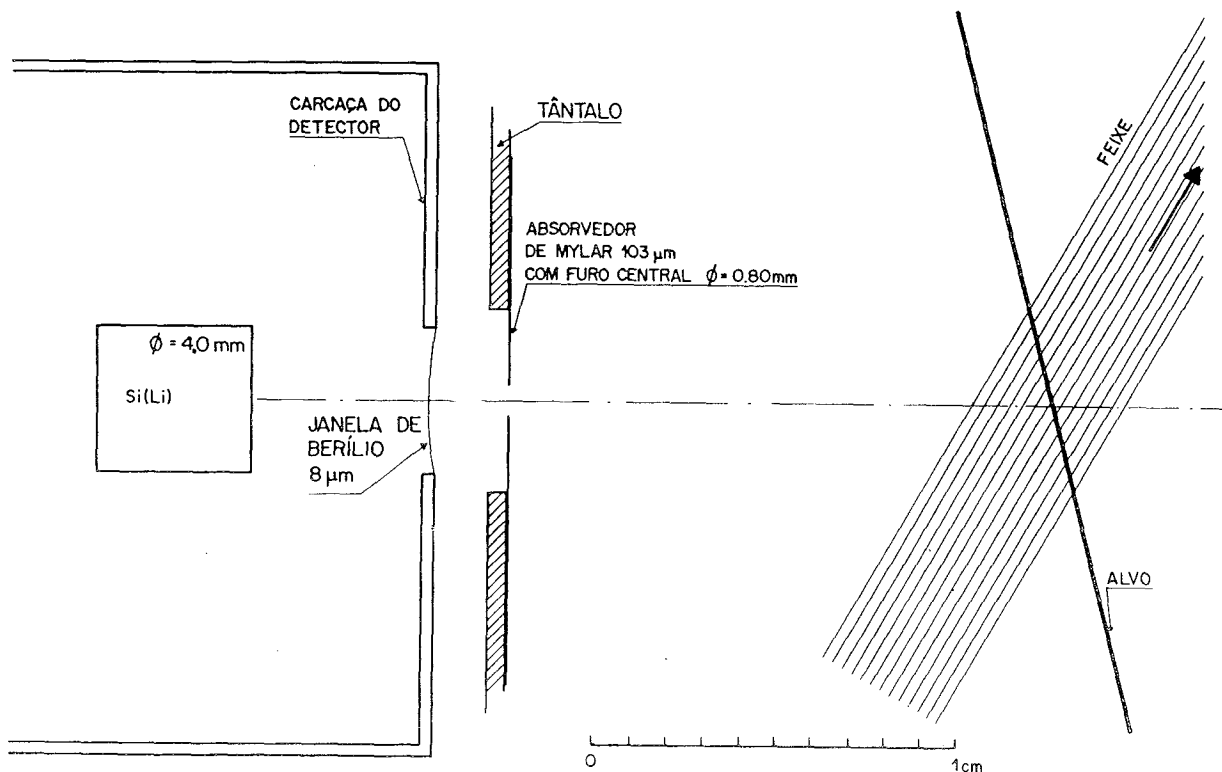


FIGURA 5.3 - Geometria de detecção do PIXE-SP.

Um corte simplificado da montagem interna do detector de Si(Li) está na figura 5.4.

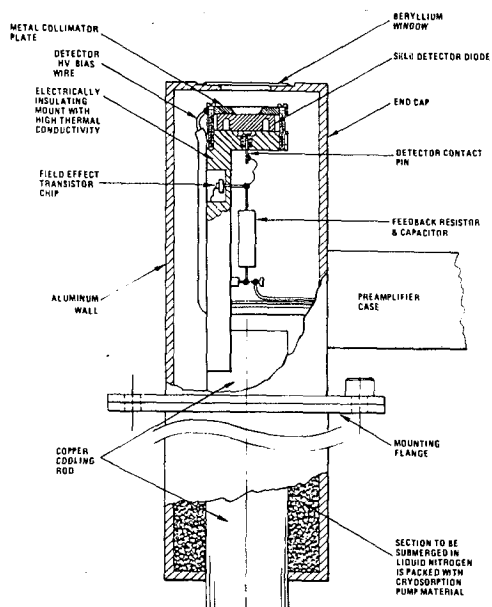


FIGURA 5.4 - Corte simplificado de um detector de Si(Li) em montagem criogênica (15).

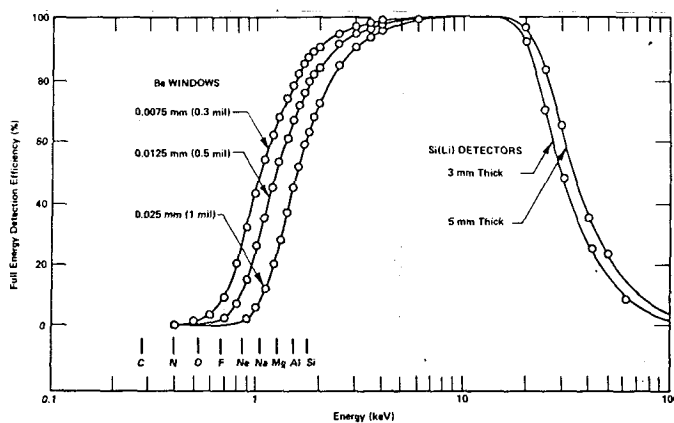


FIGURA 5.5 - Curva de eficiência nominal do detector de Si(Li) do PIXE-SP (16).

Na figura 5.5 é graficada a curva nominal de eficiência do detector de Si(Li) do PIXE-SP. A baixa eficiência em pequenas energias é devido principalmente à absorção da radiação na janela de berílio (veja figura 5.4), que limita na prática a análise PIXE a elementos com número atômico maior que 10.

5.3.2. O Absorvedor de Raios-X

A alta sensibilidade do PIXE para elementos com baixo número atômico ($10 < Z < 20$) faz com que a taxa de contagens de raios-X, na irradiação de uma amostra com composição elementar mais ou menos homogênea, seja cerca de 100 vezes maior para os elementos mais leves que para os mais pesados. Como existe um limite superior para a taxa de contagem, definido em função do tempo morto no ADC, o tempo de irradiação de uma amostra pode se tornar excessivo quando se deseja boa estatística nos elementos em que o PIXE é menos sensível.

Para atenuar os raios-X menos energéticos e realçar a parte mais energética nos espectros utiliza-se no PIXE-SP um absorvedor de Mylar ($C_{10}H_8O_4$), com pequeno furo axial (com cerca de 10% da área de detecção) montado logo à frente da janela do detector.

A transmitância de um absorvedor com furo é dado por:

$$T_2 = r + (1-r) \exp\left(-\sum_i \sigma_i d_i\right) \quad (5-1)$$

em que r é a razão dos ângulos sólidos do furo e de detecção, σ_i o coeficiente de absorção de massa do elemento i e d_i a respectiva espessura, somados sobre a composição estequiométrica do absorvedor.

Composto apenas por H , C e O o Mylar apresenta um coeficiente de absorção sem "degraus" (bordas de absorção) ao longo de toda a região sensível do detector de Si(Li).

Como pode ser verificado na figura 6.4 o absorvedor equaliza a curva do fator de resposta do PIXE. Permite aumentar a intensidade do feixe e a taxa de contagens de raios-X da parte mais energética dos espectros reduzindo o tempo de irradiação necessário para se obter boa estatística ao longo de todo espectro de raios-X.

Os principais parâmetros do absorvedor de raios-X utilizados no PIXE-SP estão descritos na tabela 5.2

absorvedor	Mylar - $C_{10}H_8O_4$
espessura	$103 \mu\text{m} \Rightarrow (1.438 \pm 0.001) \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$
furo	$\phi = 0,8 \text{ mm}$
r	0,086

TABELA 5.2 - Parâmetros do absorvedor de raios-X do PIXE-SP.

5.4. A ELETRÔNICA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

O diagrama de blocos da eletrônica utilizada no PIXE-SP está na figura 5.6. O sinal do detector é amplificado junto a câmara e só então remetido a sala de controle para análise no ADC. Finalmente o espectro obtido é armazenado em fita magnética no computador IBM/360.

5.5. A ROTINA DE ANÁLISE DE ESPECTROS DE RAIOS-X

5.5.1. A Redução de Espectros

A decomposição dos espectros é feita pelo programa IDEFIX⁽⁴⁴⁾ instalado no computador PDP-11 no Laboratório do Acelerador Linear do IFUSP. Este programa é capaz de ajustar simultaneamente até 10 picos gaussianos sobre um fundo polinomial do 3º grau. Fornece os parâmetros do ajuste, a posição e a área integrada de cada gaussiana. O programa, originalmente implantado para análise de espectros de raios γ , tem sido de grande utilidade nesta etapa de implantação do PIXE-SP.

5.5.2. Determinação da Massa Elementar Contida Numa Amostra

Para determinar as massas elementares contidas numa amostra irradiada no PIXE-SP cujo espectro de raios-X já tenha sido decomposto pelo IDEFIX, os seguintes passos devem ser seguidos:

1) descontar interferências entre picos e superposições conforme descrito em 2.2;

2) se necessário corrigir efeitos de auto-absorção conforme descrito em 2.3.2;

3) calcular a massa elementar contida no alvo por meio de Fator de Resposta, equação (2.20) ou (2.23);

4) descontar possíveis contaminações detectadas num branco cujas massas elementares foram previamente determinadas. O branco deve ser o substrato em tudo parecido com o alvo, exceto por não conter a amostra que se deseja analisar;

5) calcular concentrações, densidades, etc., dependendo dos fins a que se destina a amostra analisada.

5.5.3. O Limite de Detecção

A medida de uma linha de raios-X envolve sempre a integral de um pico sobre um fundo que deve ser descontado.

Considerando que as medidas realizadas estão sob forma digital (contagens), que são governadas pela distribuição de Poisson, tem-se que o desvio padrão, σ_p , associado à integral de um pico com N_p contagens sobre um fundo com N_b contagens é dado por:

$$\sigma_p = \sqrt{N_p + N_b} \quad (5-2)$$

Portanto, mesmo na ausência de pico, $N_p = 0$, existe um desvio padrão associado.

O limite de detecção, LD, é o menor N_p que pode ser positivamente detectado sobre um fundo com desvio padrão $\sqrt{N_b}$.

Na literatura existente ocorre grande confusão de terminologia e definições para o limite de detecção. Na figura 5.7, 6 definições correntes, compiladas por L.A. Currie⁽⁴⁵⁾, são ordenadas e comparadas. Entretanto, na literatura do PIXE, a definição:

$$LD = 3\sqrt{N_b} \quad (5-3)$$

é a mais utilizada, sendo por isso aqui adotada.

A definição acima corresponde à probabilidade de 0,14% de falsa detecção de pico. Não significa, entretanto, ser possível efetuar a integral numérica do pico, ou seja, quantifi

cã-lo. Certamente fornece um valor limite abaixo do qual a detecção é estatisticamente impossível.

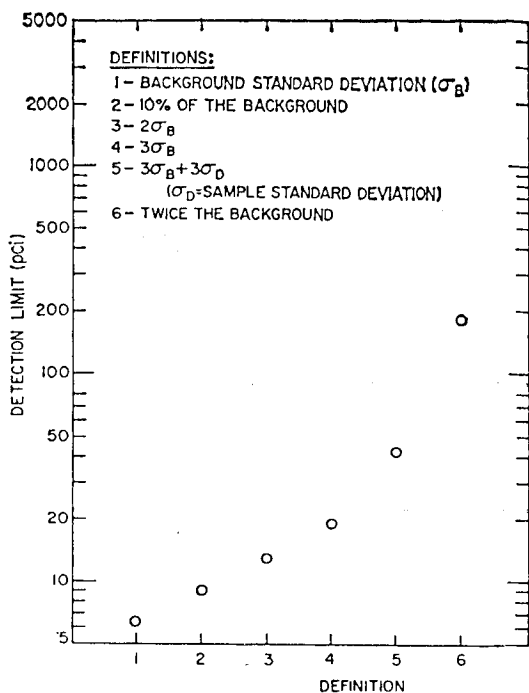


FIGURA 5.7 - Limites de detecção de \underline{u} ma medida de atividade radioativa encontrados na literatura e ordenados por L.A. Currie (45).

Determina-se o fundo sob um pico gaussiano calculando sua integral entre os limites definidos pela largura à meia altura do pico e corrigindo este valor para o pico todo, aplicando a equação abaixo:

$$N_b = \frac{N_b^{FWHM}}{0,758} \tag{5-4}$$

onde N_b é o fundo correspondente ao pico todo, N_b^{FWHM} a integral do fundo entre os limites da largura à meia altura e

$$0,758 = \int_{-\frac{FWHM}{2}}^{+\frac{FWHM}{2}} N(0,1) dx \tag{5-5}$$

em que $N(0,1)$ é a função normal.

O limite de detecção, em unidades de massa, pode agora ser estimado substituindo (5-4) em (5-3) e este em (2-20) ou (2-23) conforme o caso.

6. A CALIBRAÇÃO DO PIXE-SP

6.1. INTRODUÇÃO

Calibrar um Sistema PIXE é essencialmente determinar-lhe a curva do Fator de Resposta em função do número atômico.

A calibração experimental pode ser realizada irradiando-se padrões, normalmente constituídos de amostras metálicas ou salinas, com espessuras conhecidas, depositadas em substratos plásticos adequados.

É preciso, entretanto, verificar as condições de validade da curva obtida e sua precisão. É necessário determinar também o limite de detecção do Sistema e finalmente, se possível, comparar com algumas medidas realizadas em outros laboratórios, em trabalhos de intercalibração, visando garantir sua precisão e acurácia.

A calibração do PIXE-SP deu-se da seguinte forma:

1) Prepararam-se, por evaporação no laboratório de alvos do Acelerador Pelletron, uma série de alvos-padrões com espessuras calibradas. Para estes alvos observou-se o critério de alvo fi no definido no capítulo 4.

2) Alguns dos padrões aqui produzidos foram analisados no

PIXE da Florida State University nos EUA, tendo sido testados quanto à homogeneidade do depósito, quanto a serem finos e quanto à acurácia.

3) Determinou-se a curva do Fator de Resposta nominal do Sistema PIXE-SP por meio da equação (2-17) e, com os parâmetros definidos no capítulo 5. A seção de choque de ionização para alfas com 7,93 MeV foi determinada a partir de tabelas calculadas por PWBA^(34,52).

4) Determinou-se as curvas dos Fatores de Resposta experimentais $K\alpha$ e $L\alpha$ por meio de ajuste da curva nominal aos pontos obtidos na irradiação de alvos-padrões nos 16º, 17º e 19º períodos PIXE que ocorreram respectivamente em 08/10/81, 12/01/82 e 23/04/82.

5) Em colaboração com a Universidade de Gent, Bélgica, algumas amostras de Aerossol Atmosférico já analisadas no 16º período do PIXE-SP foram lá reanalisadas e os resultados comparados, numa primeira tentativa de intercalibração⁽⁴⁶⁾.

A seguir, cada uma das etapas da calibração do PIXE-SP será apresentada e analisada. Algumas conclusões podem ser inferidas desde já, conclusões gerais do trabalho serão discutidas no capítulo 7.

6.2. PREPARAÇÃO DE ALVOS-PADRÕES

Os alvos-padrões com espessuras calibradas foram produzidos para o PIXE no evaporador Edwards modelo E12E, no laboratório de alvos do Acelerador Pelletron.

Os alvos são em sua maioria metálicos, com espessura inferior a $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$, evaporados sobre filme de mylar com

$350\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e montados, ou em anéis plásticos com 2,54cm de diâmetro, ou em molduras retangulares de alumínio com 8,0cm \times 2,0cm. Os alvos padrões podem ser classificados em 3 tipos:

- AH: Anelar com depósito homogêneo;
- RH: Moldura retangular com depósito homogêneo;
- RD: Moldura retangular com depósito em forma de pequenos discos obtidos por evaporação através de máscara com furos. Supõe-se a espessura constante e a massa proporcional à área do depósito.

Na figura 6.1, são descritos os 3 tipos de alvos padrões produzidos:

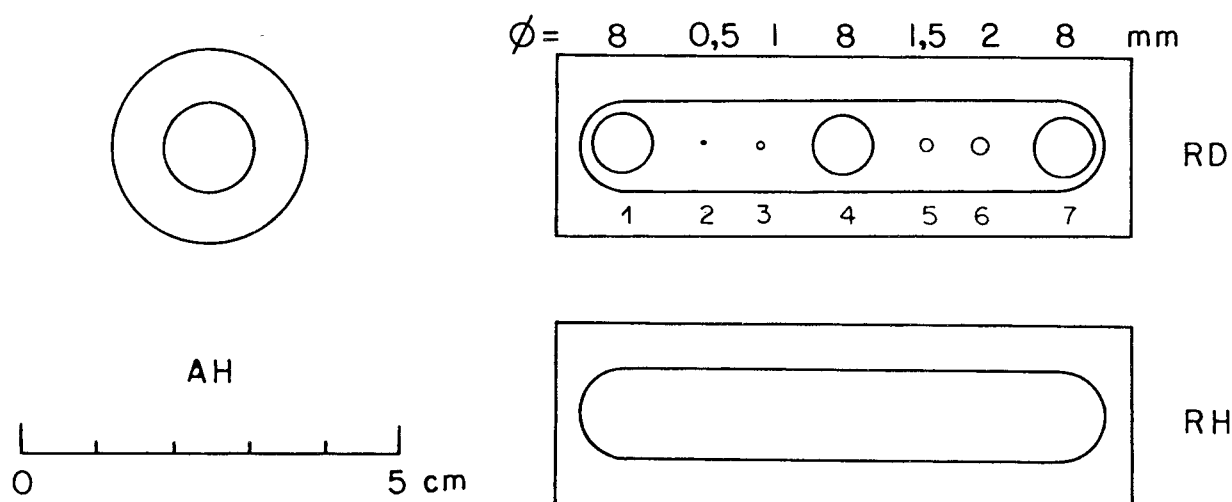


FIGURA 6.1 - Tipos de alvos-padrões produzidos por evaporação em filme de Mylar para calibração do PIXE-SP. A codificação é descrita no texto.

Na tabela 6.1, são relacionados os alvos-padrões preparados para o PIXE.

Para avaliar a espessura da massa depositada realizou-se a evaporação simultânea dos alvos e de 6 lâminas de alumínio (folha Rochedo) previamente taradas e com dimensões 7,8cm \times 2,0cm, todas montadas num mesmo suporte como o da figura 6.2.

Identificação do alvo	elemento padrão	z	tipo de alvo	espessura ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Ti-15/16	Ti	22	RD	20,98 \pm 0,63
Cu-10-1	Cu	29	RH	20,2 \pm 1,4
Sn-13-1 e Sn-13-2	Sn	50	RD	79 \pm 15
Mn-11-1 e Mn-11-2	Mn	25	RD	14,5 \pm 1,2
Al-1 e Al-2	Al	13	AH	8,41 \pm 0,46
KCl-1 e KCl-2	K	19	AH	16,66 \pm 0,96
	Cl	17	AH	15,14 \pm 0,87
BaCl ₂ -1 e BaCl-2	Ba	56	AH	73,4 \pm 6,5
	Cl	17	AH	37,9 \pm 3,3
K ₂ CrO ₄ -1 e K ₂ CrO ₄ -2	K	19	AH	8,46 \pm 0,48
	Cr	24	AH	5,62 \pm 0,32
Ti-1 e Ti-2	Ti	22	AH	7,22 \pm 0,16
Fe-1 e Fe-2	Fe	26	AH	4,05 \pm 0,53
Cu-1 e Cu-2	Cu	29	AH	23,9 \pm 1,0
Ge-1 e Ge-2	Ge	32	AH	26,3 \pm 1,2
Ag-1 e Ag-2	Ag	47	AH	87,9 \pm 1,9
Ag?1 e Ag?2	Ag	47	AH	12,89 \pm 0,50
Au-1 e Au-2	Au	79	AH	12,9 \pm 3,2
Pb-1 e Pb-2	Pb	82	AH	83,1 \pm 1,7
Si-3 e Si-4	Si	14	AH	4,18 \pm 0,36
Si-1 e Si-2	Si	14	AH	13,58 \pm 0,64
Ca-1 e Ca-2	Ca	20	AH	57,3 \pm 4,9
Cr-1 e Cr-2	Cr	24	AH	18,0 \pm 1,4
Mn-1 e Mn-2	Mn	25	AH	67,9 \pm 3,5

TABELA 6.1 - Alvos padrões evaporados com espessuras calibradas produzidos para o PIXE-SP. A codificação de tipo é a definida no texto. A maioria dos alvos tem duplicata, portanto 2 nomes.

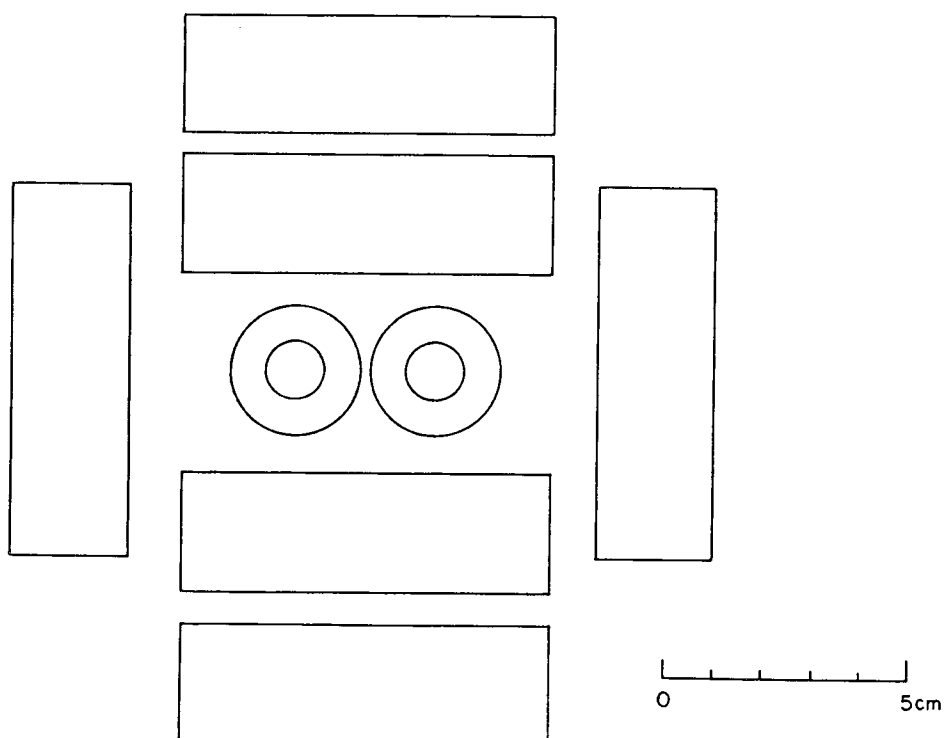


FIGURA 6.2 - Montagem dos alvos e lâminas de alumínio no suporte do evaporador.

Após a evaporação, os alvos eram armazenados e as lâminas pesadas. A densidade superficial do depósito dos alvos-padrões foi avaliada a partir da média e desvio padrão dos depósitos das 6 lâminas. Nas 22 evaporações realizadas não se notou nenhuma anisotropia sistemática na espessura dos depósitos das lâminas, apenas variações aleatórias.

Pode acontecer que a incerteza assim associada ao alvo padrão não representa convenientemente a precisão da espessura do depósito irradiado no PIXE, porque a área do feixe, cerca de $0,1\text{cm}^2$, é muito menor que a das lâminas em que se calculou a espessura do depósito. De certa forma espera-se que a área grande da lâmina realize uma média das pequenas imperfeições do depósito evaporado a que, entretanto, o PIXE é sensível. Ainda assim esse desvio padrão é uma boa indicação da qualidade da eva-

poração do alvo preparado, podendo ser usado como primeira aproximação da incerteza na calibração do PIXE.

No preparo dos alvos-padrões as referências 47, 48, 49 e 50 foram de grande utilidade, principalmente no que se refere às propriedades, técnicas de evaporação, cuidados e perigos a serem observados.

6.3. QUALIDADE DOS ALVOS-PADRÕES

6.3.1. Introdução

Os alvos-padrões foram fabricados de forma a atender as seguintes exigências: 1) serem finos para que a correção de autoabsorção possa ser evitada; 2) serem homogêneos, pois só assim sua espessura nominal pode ser relacionada com a medida feita no PIXE; 3) finalmente, deve-se aferir a técnica de calibração dos alvos para garantir a validade do método utilizado.

6.3.2. A Condição de Alvo Fino

A verificação da condição de alvo fino para os alvos-padrões do PIXE-SP foi feita calculando-se a máxima espessura admitida para um alvo homogêneo, fino e monoelementar, pela fórmula:

$$d(z) = \frac{\epsilon \cos\theta}{\left(2 \frac{S_0}{E_0} + \alpha \frac{\mu}{2}\right)} \quad (4-19)$$

cujos parâmetros foram substituídos pelos valores:

$$\varepsilon = 0,01$$

$$\theta = 45^\circ$$

$$E_0 = 8 \text{ MeV}$$

$$\alpha = 0,73$$

S_0 = poder de freamento de alfas de 8 MeV em alvo de elemento com número atômico Z ⁽⁴¹⁾

μ = coeficiente de autoabsorção de raios-X ⁽²¹⁾ para a energia $K\alpha$ ou $L\alpha$ do elemento com número atômico Z .

As curvas calculadas para as linhas $K\alpha$ e $L\alpha$ e as espessuras dos alvos-padrões da tabela 6.1 estão na figura 6.3.

É possível então verificar que todos os alvos podem ser considerados finos (medem-se linhas $L\alpha$ apenas para $Z > 30$), desde que se tolere ε um pouco maior que o valor adotado para as linhas $L\alpha$ dos alvos de Ge, Ag e Sn.

A fórmula (4.19) não vale para alvos compostos tais como K_2CrO_4 , KCl , $BaCl_2$, etc.. Nestes casos pode-se calcular o S_0 e μ médios a partir de sua composição estequiométrica e determinar ε diretamente. Os resultados estão na tabela 6.2.

alvo	$d (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	S_0 (cm^2/g)	elemento	linha	$\bar{\mu}$ (cm^2/g)	ε
KCl	$31,8 \pm 1,8$	405	Cl	$K\alpha$	321	0,005
			K	$K\alpha$	746	0,02
K_2CrO_4	$21,0 \pm 1,2$	465	K	$K\alpha$	205	0,006
			Cr	$K\alpha$	165	0,005
$BaCl_2$	$111,3 \pm 9,8$	345	Ba	$L\alpha$	494	0,04
			Cl	$K\alpha$	679	0,05

TABELA 6.2 - Correções de alvo fino calculadas pela equação (4-19) para os alvos de KCl , K_2CrO_4 e $BaCl_2$ da tabela 6.1.

ALVOS-PADRÕES DO PIXE-SP

ACELINHO LINDA - SP

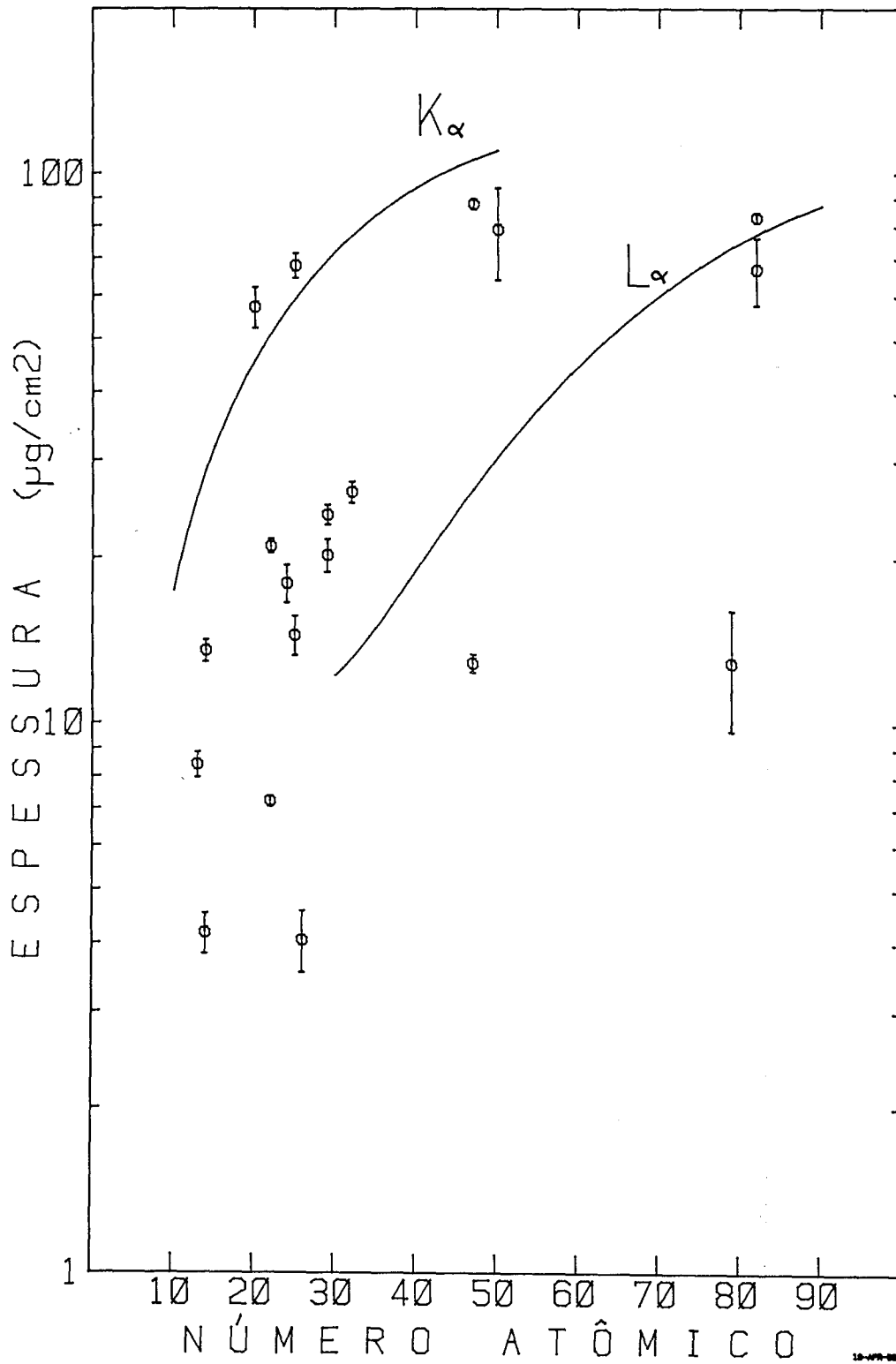


FIGURA 6.3 - Espessura dos alvos-padrões do PIXE-SP comparados com o limite de alvo fino para linhas K_{α} e L_{α} com $\epsilon = 0,01$.

Novamente, dentro de no máximo 5%, os alvos podem ser considerados finos para o PIXE-SP.

6.3.3. Verificação da Homogeneidade de Alvo Extenso

A homogeneidade dos alvos pode em primeira aproximação ser verificada por simples inspeção visual. Como todos são transparentes é fácil reconhecer manchas nos alvos devido à inhomogeneidade do depósito.

Um teste foi realizado no PIXE-SP com o alvo Cu-10-1, extenso e homogêneo. Ele foi irradiado em 4 posições diferentes distantes cerca de 1cm uma da outra. Na tabela 6.3 estão os resultados obtidos. A área da seção transversal do feixe foi $0,13\text{cm}^2$.

Posição	- Q - carga acumulada (μC)	- N_x - integral do pico $K\alpha$	$\frac{N_x}{Q}$ (μC^{-1})
1	2,53	255740	101×10^3
2	1,21	135430	112×10^3
3	1,20	141485	118×10^3
4	1,21	140331	116×10^3
$\bar{\frac{N_x}{Q}} = 111,8 \times 10^3 \mu\text{C}^{-1}$ $\sigma = 7,6 \times 10^{-3} \mu\text{C}^{-1}$ Desvio padrão relativo = 8,5% Incerteza nominal na espessura = 6,9%			

TABELA 6.3 - Teste de homogeneidade do alvo Cu-10-1 extenso e homogêneo, irradiado no PIXE-SP em 4 posições diferentes distantes cerca de 1cm uma da outra.

A incerteza avaliada na fabricação do alvo Cu-10-1 como descrito em 6.2 é compatível com as medidas realizadas descritas na tabela 6.3. O resultado certamente não pode ser generalizado para todos os alvos produzidos mas, no mínimo, pode ser considerado indicação de acerto do método de calibração escolhido.

6.3.4. Teste dos Alvos-Padrões na FSU

Para verificar e garantir a acurácia dos padrões aqui fabricados, alguns deles foram irradiados e analisados no Acelerador Van der Graaff do Laboratório da Física Nuclear da Universidade Estadual da Flórida, EUA.

Os alvos analisados foram escolhidos dentre os descritos na tabela 6.1 e estão relacionados nas tabelas 6.4 e 6.5 em que se comparam os valores nominais com as medidas pelo PIXE da FSU⁽⁵¹⁾.

alvo	elemento	Espessura ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		$\Delta\%$	$(1-T_1)$
		nominal	medido na FSU		
Cu-2	Cu	23,9 \pm 1,0	26,812 \pm 0,020	12	0,0008
Fe-2	Fe	4,05 \pm 0,53	3,855 \pm 0,021	-2,0	0,0002
Ti-2	Ti	7,22 \pm 0,16	6,512 \pm 0,069	-9,8	0,0004
K_2CrO_4 -2	K	8,46 \pm 0,48	5,079 \pm 0,051	-40	0,001
	Cr	5,62 \pm 0,32	3,931 \pm 0,040	-30	0,002
BaCl_2 -2	Ba	73,4 \pm 6,5	297,6 \pm 4,9	305	-
	Cl	37,9 \pm 3,3	38,1 \pm 0,3	+0,53	-

TABELA 6.4 - Padrões tipo AH produzidos no IFUSP e irradiados na FSU. $\Delta\%$ é a diferença percentual relativa ao valor nominal. T_1 é a auto transmitância no alvo calculado pelo programa de ajuste utilizado na FSU⁽⁵⁷⁾.

alvo	elemento	posi- ção	Espessura ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		$\Delta\%$	$(1-T_1)$
			nominal	medida FSU		
TI 16	Ti	1	$20,98 \pm 0,63$	$18,59 \pm 0,06$	-11	0,002
		4		$19,40 \pm 0,06$	-7,5	0,002
		7		$18,84 \pm 0,06$	-10	0,002
Sn 13-12	Sn	1	79 ± 15	$98,4 \pm 1,5$	+25	0,0007 ($K\alpha$)
		4		$118,2 \pm 1,5$	+50	0,0008 ($K\alpha$)
		7		$91,9 \pm 1,5$	+16	0,0008 ($K\alpha$)

TABELA 6.5 - Padrões homogêneos tipo RD, maiores que o feixe, produzidos no IFUSP e irradiados na FSU. A posição é definida na figura 7.1. T_1 é a auto transmissão do alvo calculada pelo programa de ajuste utilizado no FSU.

A análise dos dados acima permite algumas conclusões:

1) Os padrões preparados por evaporação de sais afastam-se mais dos valores medidos na FSU que os metálicos.

2) O alvo de BaCl_2 é de difícil explicação. Enquanto os valores para o Cl são bastante próximos ocorre grande divergência para o Ba. Este problema será revisto na calibração do PIXE-SP para linhas $L\alpha$ na seção 6.4.

3) A tabela 6.5 vem confirmar as medidas iniciais de homogeneidade. O depósito ao longo do alvo pode ser considerado homogêneo dentro do erro considerado. A tabela 6.6 resume a análise.

4) As tabelas 6.4 e 6.5 vem confirmar serem os alvos finos para o PIXE pois nenhuma das correções de autoabsorção realizadas pelo programa automático de ajuste de picos, HEX⁽⁵⁷⁾, da

FSU foi superior a 1%. Note-se que na Flórida opera-se com prótons de 2 MeV e que, a relação (4-3), em princípio permite comparar os dados para feixe de alfas com 8 MeV.

alvo	desvio relativo nominal	desvio padrão relativo das medidas no PIXE
Cu-10-1	6,9%	8,5% (*)
Ti-16	3,0%	1,7% (**)
Sn-13-2	19%	11% (**)

TABELA 6.6 - Comparação entre o desvio relativo associado ao valor nominal da espessura dos alvos-padrões e o desvio padrão relativo das medidas feitas no PIXE-SP(*) e no PIXE-FSU (**).

6.4. O FATOR DE RESPOSTA NOMINAL DO PIXE-SP

O cálculo do Fator de Resposta do PIXE-SP pode ser dividido em duas etapas: determina-se inicialmente o Fator de Resposta Nominal do PIXE-SP, dado pela equação (2-17), para estabelecer sua forma funcional. Posteriormente, para cada período de análise PIXE, a curva nominal é ajustada por meio de uma constante multiplicativa aos pontos experimentais obtidos pela irradiação de alvos-padrões. Esse procedimento define claramente a curva do Fator de Resposta, independentemente do conjunto de alvos padrões escolhidos para a calibração experimental. Dependente, entretanto, fortemente do conjunto de parâmetros escolhidos, sendo particularmente sensível nas extremidades da curva.

A forma funcional do Fator de Resposta é essencialmente definida pelo produto da eficiência de detecção, pela trans

mitância do absorvedor e pela seção de choque de produção de raios-X.

A eficiência de detecção adotada é a nominal⁽¹⁶⁾ e se justifica, pois em recente trabalho⁽⁵³⁾ se verificou boa concordância entre a curva nominal de um detector de Si(Li) e medidas experimentais. Para $E_x < 15$ KeV a eficiência do Si(Li) pode portanto ser descrita apenas pela transmitância de sua janela de berílio e para $E_x > 15$ KeV interpola-se a curva nominal fornecida pelo fabricante.

A transmitância do absorvedor de raios-X é dada pela equação (5-1)

A seção de choque de produção de raios-X foi calculada pelas equações (3-2) para a radiação K e (3-4) para a radiação L. A seção de choque de ionização que comparece em ambas as equações foi interpolada em tabelas calculadas por PWBA corrigido^(34,52).

Os valores dos diferentes parâmetros utilizados no cálculo do Fator de Resposta Nominal do PIXE-SP (equação (2-17)) estão na tabela 6.7 e a curva obtida, na figura 6.4.

A figura 6.4 salienta o efeito do absorvedor de raios-X com furo axial. A relação entre as alturas dos 1º e 2º máximos é determinada pelo diâmetro do furo e o absorvedor utilizado. Em baixas energias a radiação é fortemente absorvida no absorvedor sendo então principalmente transmitida através do furo. Em energias intermediárias, o 2º máximo é determinado pelo absorvedor enquanto que a seção de choque de produção de raios-X responde pela inclinação da curva em energias crescentes.

A tabela do Fator de Resposta Nominal em função do número atômico está no apêndice 1.

símbolo	Valor Usado	referência
Ω	$(0,0257 \pm 0,0029) \text{Sr}$	
ϵ	$E_x < 15 \text{ KeV} : \epsilon = \exp(\sigma d)$ $E_x > 15 \text{ KeV} : \epsilon = \text{interpolação da curva nominal}$	(16)
σ	Tabela de seção de choque de fótons em berílio	(21)
d	Espessura nominal da janela de berílio = = 8 μm	(16)
T_2	Calculado pela equação (5-2) e tabela 5.2 com seção de choque de fótons em H, C e O	(21)
s	$(0,1104 \pm 0,0012) \text{cm}^2$	
$\sigma_{I,K}$	valores interpolados em tabela calculada por PWBA corrigido	(30,34)
$\sigma_{I,L}$	Idem $\sigma_{I,K}$	(52)
ω, ν, f_{ij}	Rendimentos fluorescentes e transições Coster-Kronig	(27)
k	$k(K\alpha/K)$	(18)
k	$k(L\alpha/L)$	(18)

TABELA 6.7 - Valores usados no cálculo do Fator de Resposta No-
do PIXE-SP.

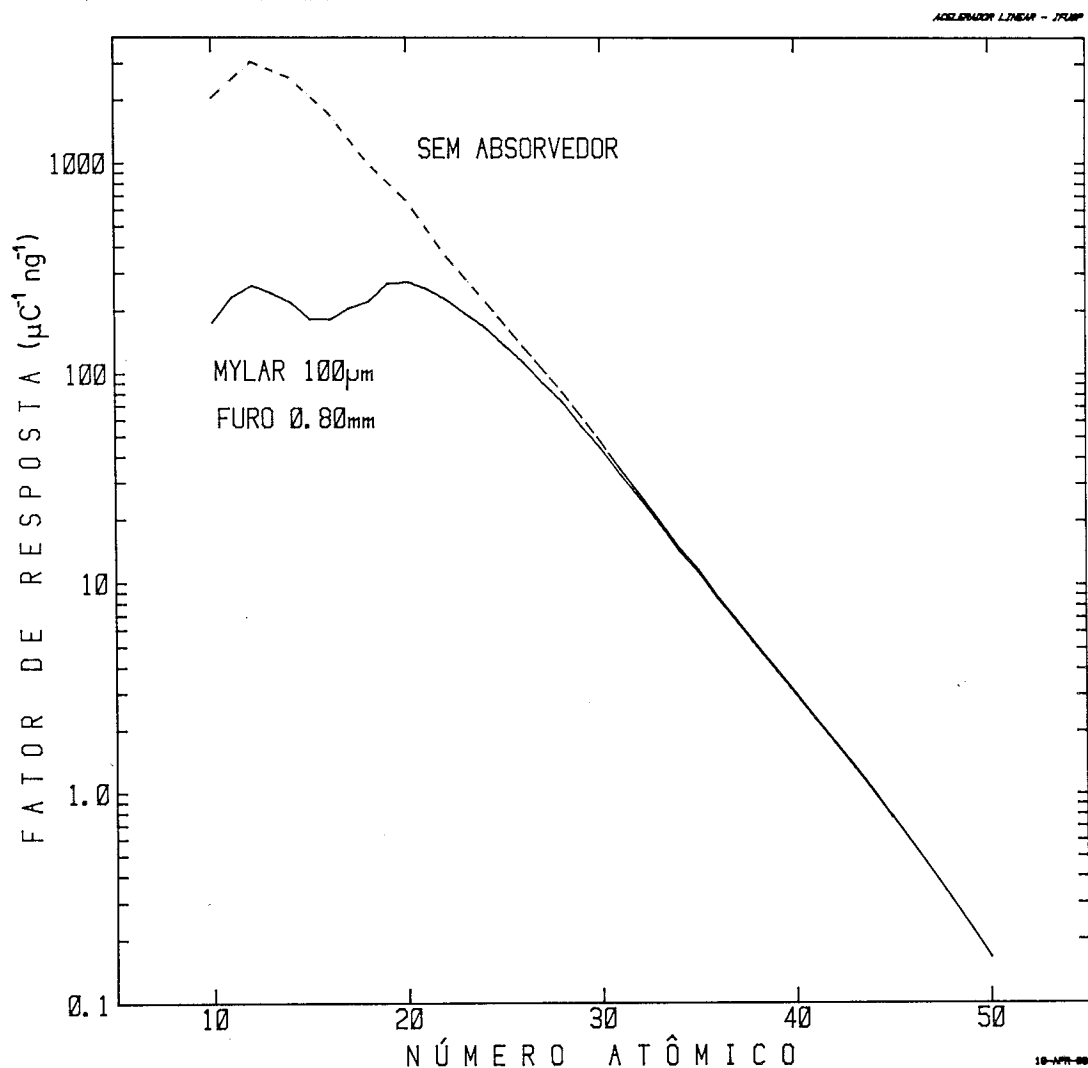


FIGURA 6.4 - Curva do Fator de Resposta Nominal do Sistema PIXE-SP. A curva tracejada é o Fator de Resposta na ausência de absorvedor de raios-X ($T_2=1$).

6.5. RESULTADOS E FATOR DE RESPOSTA DO PIXE-SP

6.5.1. Ajuste Experimental

Para determinar o Fator de Resposta do PIXE-SP irradiou-se um conjunto de alvos-padrões para os quais se calculou o Fator de Resposta experimental aplicando a equação (2-19) nas linhas $K\alpha$ ou $L\alpha$ dos espectros característicos. A estes dados ajustou-se o Fator de Resposta Nominal por meio de uma constante multiplicativa. Nas tabelas 6.8, 6.9 e 6.10 estão respec

tivamente os dados obtidos nos 16º, 17º e 19º períodos PIXE, utilizados para o ajuste do Fator de Resposta $K\alpha$. Os dados experimentais para o ajuste do Fator de Resposta $L\alpha$ estão na tabela 6.11. Na tabela 6.12 é feito um resumo dos resultados dos ajustes realizados. Os gráficos dos ajustes $K\alpha$ estão na figura 6.5 e o do $L\alpha$ na figura 6.6. Apenas no 17º PIXE foram irradiados padrões em número suficiente para se tentar um ajuste do Fator de Resposta $L\alpha$. Em geral a integral dos picos $K\alpha$ ou $L\alpha$ foi superior a 10^5 contagens o que reduz o erro do Fator de Resposta ao da espessura dos alvos padrões.

espectro	alvo	Z	$R_{exp}^{(*)}$	R
601	Fe-1	26	$67,0 \pm 9,1$	78,3
610	Al-2	13	188 ± 10	167,6
905	Ti-1	22	$154,9 \pm 3,4$	156,5
1101	Mn-2	25	$98,0 \pm 5,0$	94,7
111	Ti-1	22	$152,3 \pm 3,4$	156,5
202	Cr-2	24	$116,6 \pm 8,9$	115,7
203	Mn-2	25	$96,5 \pm 5,0$	94,7
201	K_2CrO_4-1	19	$98,0 \pm 5,6^a$	186,0
		24	$71,9 \pm 4,1^a$	115,7
112	Si-1	14	$149,6 \pm 7,1$	152,2
110	Al-1	13	186 ± 10	167,6
107	Fe-2	26	$71,3 \pm 9,2$	78,3
108	$BaCl_2-1$	56	$41,0 \pm 3,7$	
		17	169 ± 15	142,5

TABELA 6.8 - Dados para calibração $K\alpha$ do 16º PIXE.

a) Não utilizado no ajuste (alvo rompido)

(*) Equação (2-19)

espectro	alvo	Z	$R_{exp}^{(*)}$	R
104	Al-1	13	157,1 ± 8,6	142,0
105	BaCl ₂ -1	17	102,3 ± 9,3	120,7
106	Cu-1	29	36,9 ± 1,6	32,7
107	Si-1	14	112,9 ± 5,4	128,9
108	Fe-1	26	70,1 ± 9,1	66,4
201	Ge-2	32	12,33 ± 0,57 ^b	14,8
301	Mn-2	25	74,2 ± 3,9	80,2
502	Al-1	13	169,0 ± 9,3	142,0
803	Si-4	14	146 ± 12	128,9
902	Si-2	14	132,2 ± 6,2	128,9
1104	Cr-1	24	99,9 ± 7,5	98,0
1202	Al-2	13	130,4 ± 7,2	142,0

TABELA 6.9 - Dados para calibração K α do 17 θ PIXE.

b) Não utilizado no ajuste.

(*) Equação (2-19).

espectro	alvo	Z	$R_{exp}^{(*)}$	R
603	Cu-1	29	42,5 ± 1,7	38,7
602	Al-1	13	189 ± 10	168,3
605	Fe-1	26	81 ± 11	78,7
604	Si-1	14	146,6 ± 6,9	152,8
606	Ti-1	22	167,6 ± 3,7	157,1
607	Ag-2	47	0,1513 ± 0,0045 ^c	0,2941
601	Ge-1	32	14,33 ± 0,66 ^c	17,53
103	Al-1	13	187 ± 10	168,3
104	Cu-1	29	42,0 ± 1,7	38,7
106	Si-1	14	146,9 ± 3,7	152,8
107	Ti-1	22	169,1 ± 3,7	157,1

TABELA 6.10 - Dados para calibração K α do 19 θ PIXE.

c) Não utilizado no ajuste

(*) Equação (2-19).

período	espectro	alvo	Z	$R_{exp}^{(*)}$	R
16	207	Ag-2	47	$61,6 \pm 1,3$	49,4
17	105	$BaCl_2-1$	56	$35,4 \pm 3,2$	34,2
17	201	Ge-2	32	$48,3 \pm 2,2^a$	38,1
17	401	Au-1	79	$6,6 \pm 1,6$	5,5
17	1001	Ag-2	47	$42,35 \pm 0,93$	41,8
19	607	Ag-2	47	$49,9 \pm 1,1$	49,6
19	108	Ag-2	47	$48,6 \pm 1,1$	49,6

TABELA 6.11 - Dados para calibração $L\alpha$ dos 16º, 17º e 19º PIXE. Apenas os do 17º foram ajustados. Veja texto para cálculo dos 16º e 19º. Fatores de Resposta $L\alpha$.

a) Não incluído no ajuste.

(*)Equação (2-19).

período	linha	χ^2 reduzido	graus de liberdade	A_1	A_2
16	$K\alpha$	1,53	10	0,692	1,181
17	$K\alpha$	3,87	10	0,586	1
17	$L\alpha$	0,35	2	0,363	-
19	$K\alpha$	4,24	9	0,698	1,186

TABELA 6.12 - Alguns dados dos ajustes realizados. $R=A_1R_0$ onde R_0 é o Fator de Resposta Nominal $K\alpha$ ou $L\alpha$. $A_2 = A_1^i / A_1^{17}$ onde $i=16,19$ (definido apenas para o ajuste $K\alpha$).

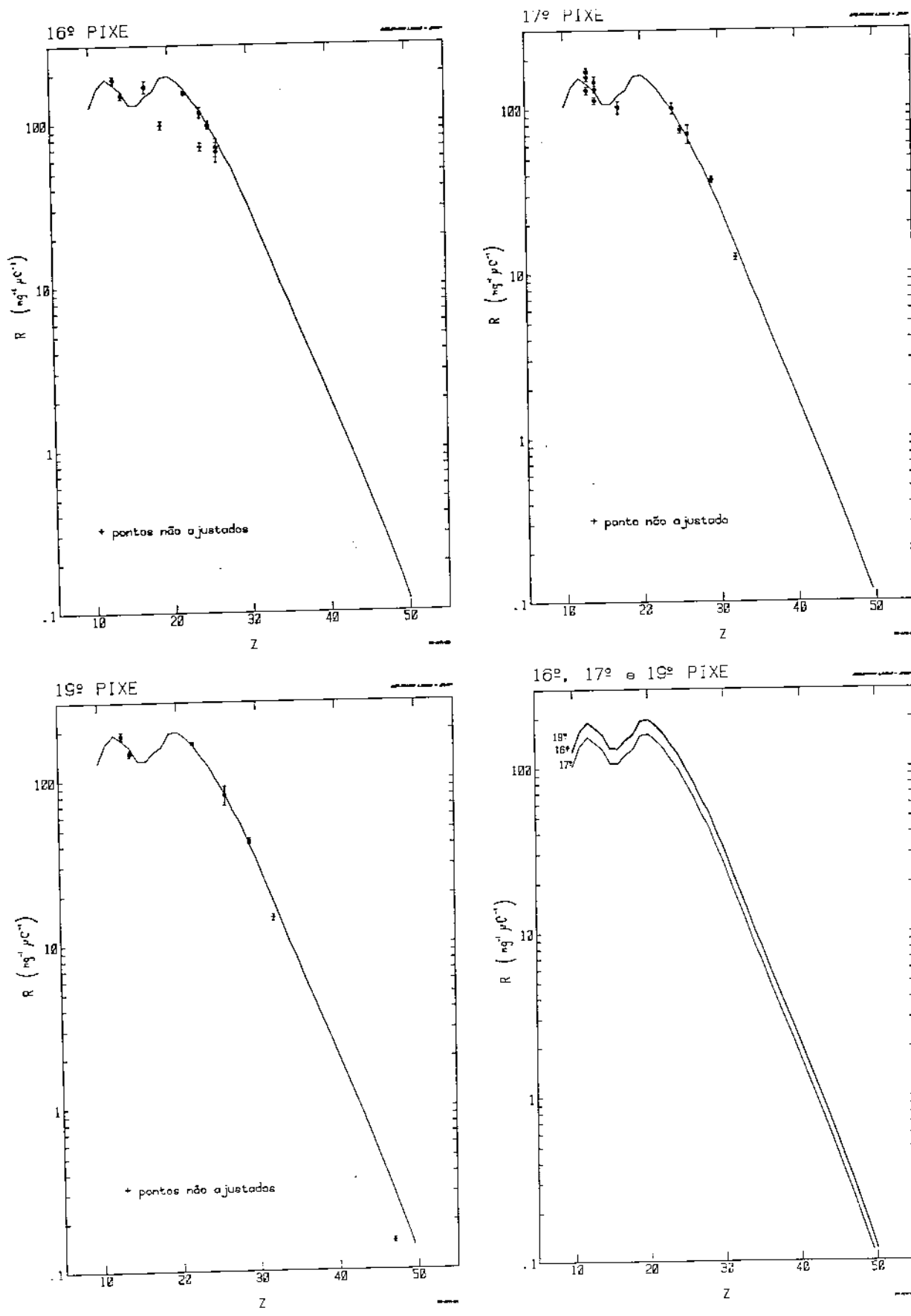


FIGURA 6.5 - Curvas dos Fatores de Resposta K_{α} ajustadas aos dados dos 16º, 17º e 19º períodos PIXE.

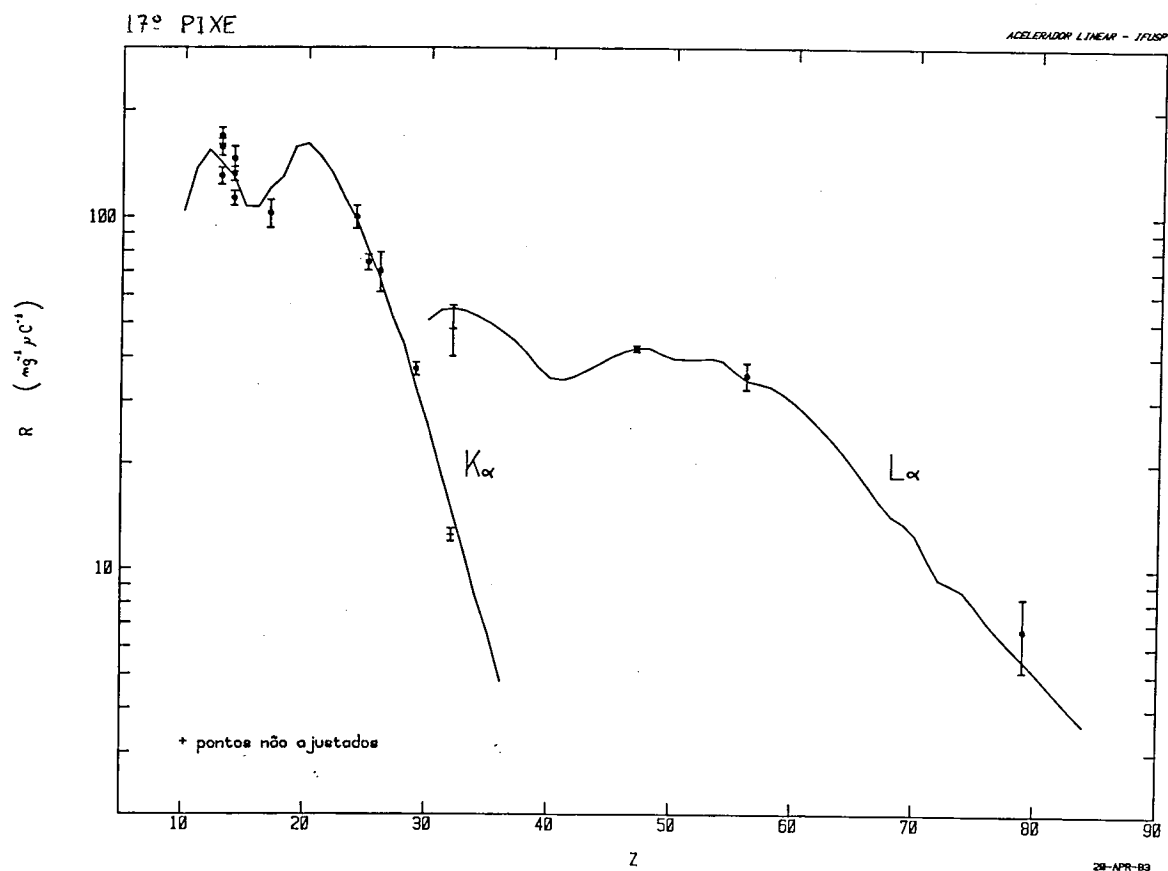


FIGURA 6.6 - Curvas do Fator de Resposta K_{α} e L_{α} do 17º período PIXE.

A pequena variação de $R_{K_{\alpha}}$ observada para os três períodos PIXE pode ser devida à variação na geometria de detecção em que um pequeno deslocamento da torre de alvos ou do detector pode gerar variações significativas no ângulo sólido de detecção. Assim, para determinar $R_{L_{\alpha}}$ dos 16º e 17º PIXE pode ser utilizado o $R_{L_{\alpha}}$ do 17º período corrigido pelo parâmetro A_2 definido na tabela 6.11.

6.5.2. Notas

1) As curvas de calibração calculadas são exclusivamente para as linhas K_{α} ou L_{α} . Na prática, nem sempre se consegue separar a linha K_{β} da K_{α} ou L_{β} da L_{α} . É necessário então

corrigir a integral do pico realizada para a integral apenas da linha $K\alpha$ ou $L\alpha$, ou então redefinir R de acordo com a(s) linha(s) integradas.

2) A espessura do Ba utilizada na calibração $L\alpha$ do 17º PIXE é a nominal, obtendo-se boa concordância no ajuste. Esse resultado discorda da medida de espessura feita na FSU.

3) Os alvos de Ag e Ge geram pontos muito abaixo da curva $K\alpha$ ajustada, tendo sido abandonados para não deslocar nos elementos mais leves.

4) Na curva $L\alpha$, novamente o ponto do Ge não foi utilizado. A medida experimental do Fator de Resposta L do Ge não resolve as linhas $L\alpha$ e $L\beta$. Como sua correção, a partir da razão $L\beta/L\alpha$, depende do modo de excitação não é possível utilizar valores da literatura com segurança. Utilizou-se $L\beta/L\alpha = 0,73$ ⁽¹⁵⁾ sendo o resultado apenas citado na tabela 6.11 e figura 6.6.

6.5.3. Teste de Parâmetros

Em baixas energias o Fator de Resposta depende fortemente da seção de choque de produção de raios-X, da eficiência de detecção, da razão r , da seção de choque de fótons e espessuras da janela de berílio e do absorvedor de raios-X. Esse conjunto de parâmetros determina a forma da curva do Fator de Resposta para $E_x < 10$ KeV. Para verificar os parâmetros adotados, redefiniu-se a equação de ajuste do Fator de Resposta para:

$$R = A_1 [r + (1-r) T] R_0 \quad (6-1)$$

onde T é a transmissão calculada do absorvedor de raios-X sem

o furo axial e se procedeu ao ajuste conforme descrito em 6.5.1., deixando porém livre o parâmetro r . Os resultados estão na ta bela 6.13.

período	χ^2	graus de liberdade	r ajustado	A_1 (r livre)	A_2
16	1,16	9	0,092	$6,19 \pm 0,19$	1,136
17	4,26	9	0,083	$5,45 \pm 0,16$	1
19	1,47	8	0,080	$6,19 \pm 0,09$	1,136
média			$0,085 \pm 0,004$		

TABELA 6.13 - Ajuste dos Fatores de Resposta $K\alpha$ com 2 parâmetros livres: A_1 e r . r nominal = 0,086.

A análise da tabela 6.13 permite concluir que o conjunto dos parâmetros escolhidos parece ser adequado. Pode-se e eventualmente questionar um ou outro parâmetro, entretanto, sua alteração implicará na revisão de todos os outros.

6.6. O LIMITE DE DETECÇÃO DO PIXE-SP

O procedimento adotado no cálculo da linha de detecção do PIXE-SP, conforme definido em 5.5.3., é o seguinte:

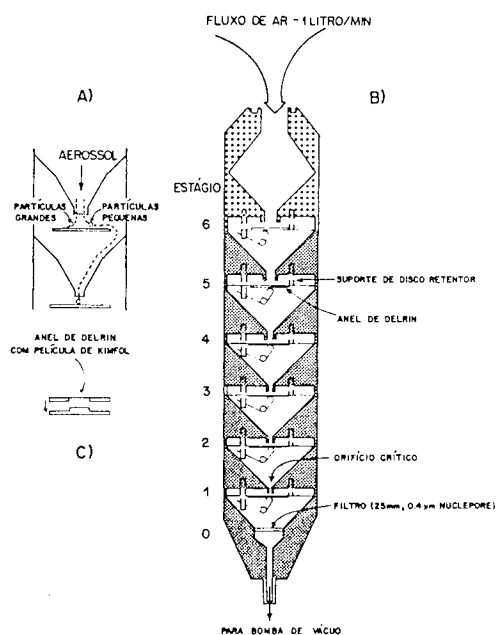
1) Soma-se o fundo na região delimitada pela largura à meia altura à meia altura centrada no canal correspondente ao vértice do pico $K\alpha$ ou $L\alpha$ cujo limite de detecção se deseja.

2) Calcula-se

$$LD = 3 \left[\frac{\Sigma}{0,758} - I \right]^{1/2} \quad (6-2)$$

em que Σ é a soma definida acima e I é a integral do pico em questão que eventualmente pode ser nula.

Para estimar o limite de detecção do PIXE-SP escolheu-se alguns espectros representativos de amostras normalmente analisadas e coletadas por Impactador em Cascata (IC) ou pelo Amostrador de Particulados Finos e Grossos (AFG), descritos respectivamente, nas figuras 6.7 e 6.8.



IMPACTADOR EM CASCATA: A) MECANISMO DE OPERAÇÃO; B) ESTRUTURA DO IC; C) PERFIL DO RETENTOR E SUPORTE.

FIGURA 6.7 - O Impactador em Cascata.

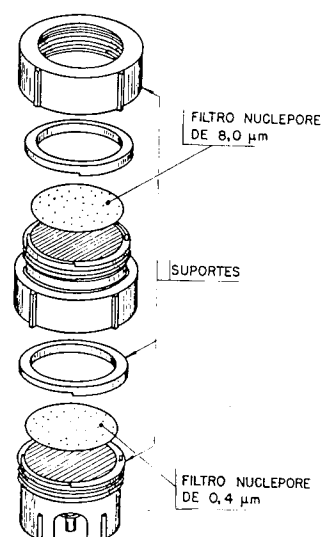


FIGURA 6.8 - O Amostrador de Particulados Finos e Grossos para filtros de 47 mm.

No IC a matéria particulada do ar é sequencialmente depositada em substratos plásticos de Mylar* com apenas 3 µm de espessura, formando pequenos pontos cuja área é menor que a área da seção reta transversal do feixe no PIXE. No estágio 0 um filtro de nucleopore com 1,27 cm² de área efetiva coleta o particulado menor que 0,25 µm.

*Ou Kimfol com 2 µm.

No AFG, a matéria particulada é separada em suas componentes fina e grossa por meio de filtros de nuclepore com poros de $8\ \mu\text{m}$ e $0,4\ \mu\text{m}$, respectivamente com $1,0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ e $0,9\ \text{mg}/\text{cm}^2$. A área efetiva de coleta é $12,8\ \text{cm}^2$.

As amostras escolhidas foram todas irradiadas no 19º período PIXE e estão relacionadas na tabela 6.14. O limite de detecção para cada amostra é graficado na figura 6.9.

amostra	descrição	carga irradiada (μC)	volume de ar amostrado (m^3)
BR2G0502	Branco de filtro nuclepore "grosso" com poros de $8\ \mu\text{m}$	6,17	-
CA7G0408	Filtro nuclepore "grosso" amostrado no Centro de Cubatão em 10/04/82 ⁽⁵⁴⁾	6,92	3,844
CB190707	Branco de Kimfol	8,99	-
E5190801	5º estágio do IC-C13 amostrado no Centro de Cubatão em 07/04/82 ⁽⁵⁴⁾	5,59	0,40

TABELA 6.14 - Amostras escolhidas para a estimativa do limite de detecção do PIXE-SP.

Os valores graficados na figura 6.9 são os limites de detecção de massa mensurável na área do feixe. Nos casos em que a área da amostra é maior que a área do feixe seu limite de detecção deve ser multiplicado pelo mesmo fator. Da mesma forma, se se deseja as medidas em concentrações por metro cúbico de ar, basta lembrar que os volumes usualmente filtrados são cerca de $1\ \text{m}^3$ para o IC e $3\ \text{m}^3$ para o AFG.

O Fe e o Br são contaminantes do nuclepore "grosso". Seu efeito, na deterioração do limite de detecção é visível na figura 6.9.

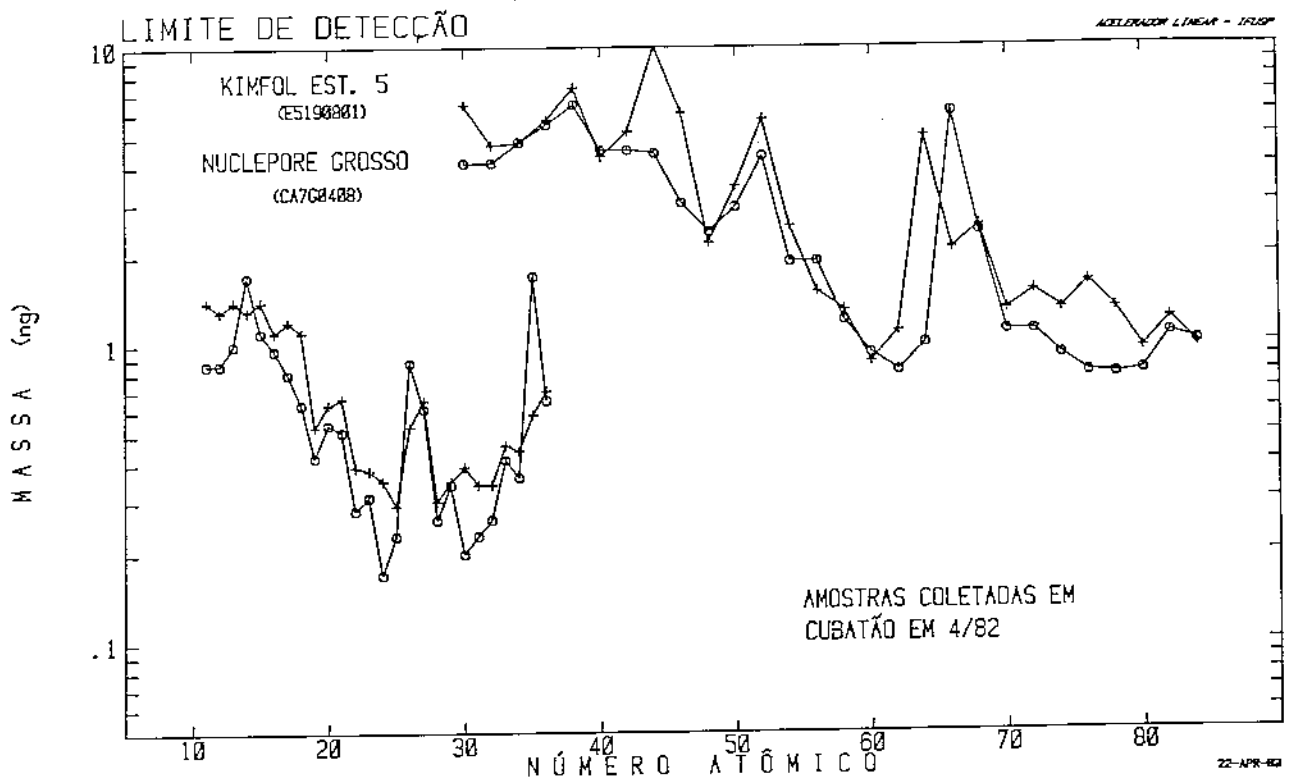
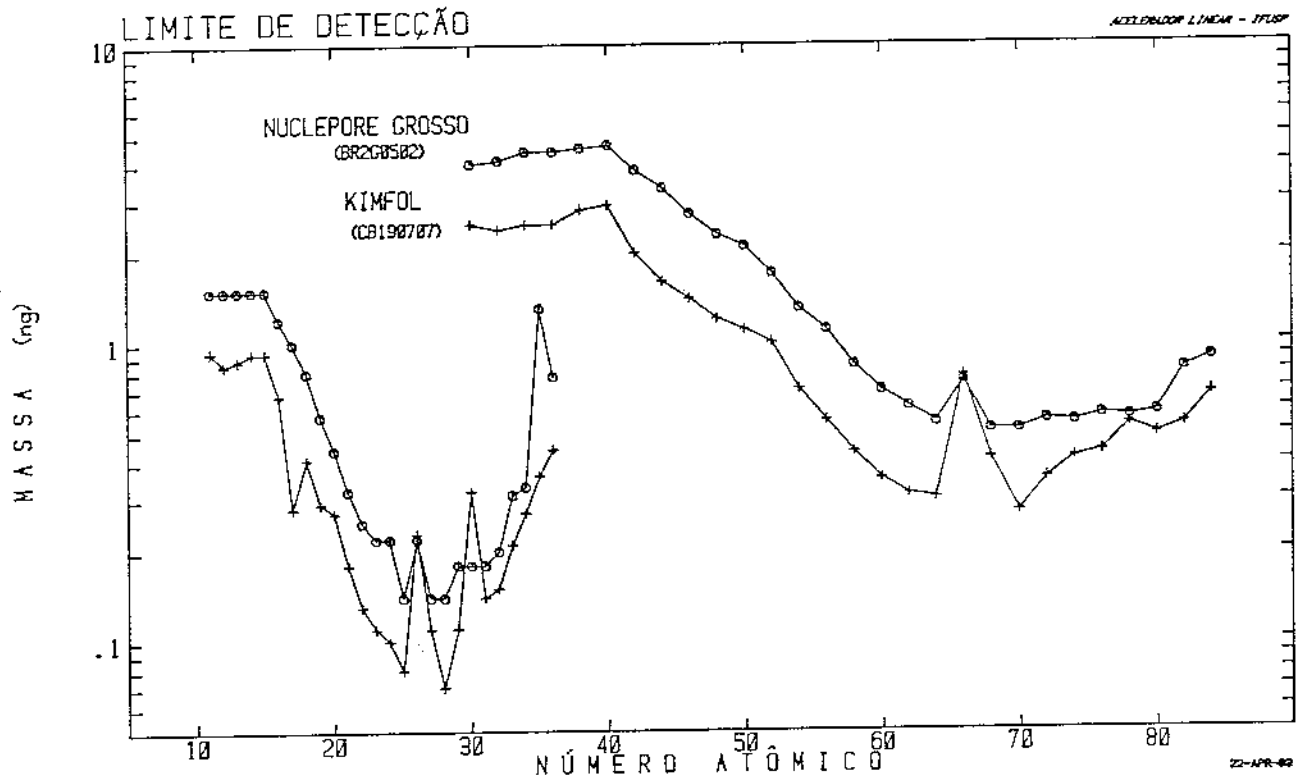


FIGURA 6.9 - Limites de detecção do PIXE-SP em amostras selecionadas.

6.7. INTERCALIBRAÇÃO DO PIXE-SP COM O PIXE DA UNIVERSIDADE DE GENT, BÉLGICA

6.7.1. Introdução

Com o objetivo de aferir a calibração do PIXE-SP e em colaboração com o prof. Dr. W. Maenhaut da Universidade de Gent na Bélgica, algumas amostras de aerossóis atmosféricos coletadas em Goiás foram analisadas em ambos os Sistemas PIXE e seus resultados comparados. Em São Paulo, as amostras foram analisadas em 08/10/81 durante o 16º período PIXE. Na Bélgica, onde se opera com prótons com 2,4 MeV, as amostras foram analisadas em 10/82⁽⁴⁶⁾.

6.7.2. Descrição das Amostras

Os principais dados referentes às amostras utilizadas na comparação do PIXE-SP com o PIXE da Bélgica são:

- data da amostragem: 10 de setembro de 1982
- local: Fazenda 3C, município de Itabaraí, Goiás
- amostrador: dois Impactadores em Cascata tipo Batelle de 6 estágios, descrito na figura 6.7, operando justapostos e simultaneamente.
- codificação das amostras: G05A ; G05B . Estágios de 0 a 5
- volumes de ar amostrados: G05A = 0,329 m³
G05B = 0,525 m³.

De forma geral, são amostras pouco carregadas, o que minimiza correções de autoabsorção.

6.7.3. Resultados

Os resultados das análises PIXE realizadas em São Paulo e na Bélgica estão na tabela 6.15. Na Bélgica se corrigem efeitos de autoabsorção e contaminação do substrato automaticamente. Para efeito de comparação com o PIXE-SP tais resultados foram "descorrigidos", por isso as concentrações obtidas não traduzem a real composição do aerossol e sim, apenas as medidas dos PIXE. Tipicamente a autoabsorção das amostras analisadas na Bélgica foi 20% para o Na e Mg, 10 a 5% para Al, Si, P e S e inferior a 5% para todos os outros elementos.

6.7.4. Análise dos Resultados

Para analisar os resultados da tabela 6.15 procedeu-se inicialmente ao cálculo das razões das concentrações medidas "São Paulo/Bélgica" para os elementos detectados em ambos os Sistemas. Notou-se que enquanto a maioria dos valores calculados girava em torno da unidade havia também valores extremos tais como 9,57 e 0,25 respectivamente do Fe-B est-2 e Ca-B est-4.

Para estabelecer um critério de rejeição de dados procedeu-se então ao cálculo da razão:

$$R = \frac{\frac{G_{05A}}{G_{05B}}_{\text{São Paulo}}}{\frac{G_{05A}}{G_{05B}}_{\text{Bélgica}}} \quad (6-2)$$

cujos valores estão na tabela 6.16. R independe agora das respectivas calibrações. É entretanto sensível a erros de cálculo ou de medida.

De forma mais ou menos arbitrária rejeitaram-se os pontos para os quais R está fora do intervalo $[0,71; 1,40]$ o que significa que se aceita dados com erro da ordem de 20%. Na

		Estágio 0		Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Estágio 4		Estágio 5	
		SP	BELG.	SP	BELG.	SP	BELG.	SP	BELG.	SP	BELG.	SP	BELG.
Na	A		2235		(38)		(26)		(28)		(64)		(21)
	B		996				(16)		(41)		(134)		(84)
Mg	A		(143)				(3)		(9)		57	21,3	138
	B				(1)		2,7		6,8		36,5	40,6	108
Al	A	5592	1983		(0,8)	17,9	10,9	174	102	1181	912	4741	3654
	B	4048	1332		(0,4)		1,64	133	77	910	635	4275	2737
Si	A	1144	448	86	17,9	38,4	15,4	209	109	1536	1181	7000	5343
	B	430	156	21,2	(7)	10,8	(4)	182	95	1313	907	6481	4143
P	A		(24)		(2)				3,07		26,2		100
	B		(19)						2,17	29,9	19,3		80
S	A	172	171	82	51	51	32,6	22,8	12,2	31,3	60	131	199
	B		49,4	61	23,3	19,4	11,2	17,4	11,6	23,7	48,7	105	178
Cl	A		48,5	4,36	7,8	5,8	5,6	7,8	8,5	39,8	61	142	185
	B		21,1	21,6	2,20		0,97	4,27	6,0	147	34,6	96	152
K	A	264	166	160	96	23,9	23,4	18,2	16,6	177	195	915	1071
	B	45,8	31,9	153	49,2	20,9	15,4	24,8	18,7	125	156	826	888
Ca	A			10,8	1,72	1,80	3,43	24,6	21,3	212	261	832	1013
	B			2,61	1,15	1,01	0,98	24,9	20,0	36,3	146	813	880
Ti	A							4,10	4,89	61	78	269	343
	B							4,94	4,69		45,5	275	317
V	A								(0,1)		3,19		9,5
	B						0,12		0,27		1,44		10,7
Cr	A	14,6	17,2	1,55	0,36	0,42		0,45			(1)		4,8
	B	15,8	9,4								(1)		3,79
Mn	A	5,2	2,55	0,45	(0,09)		0,18	0,85	1,04	(4)	12,1	37,5	56
	B		(1)		(0,06)			0,98	1,10	6,8	9,3	33,9	50
Fe	A	16,1	10,1	10,3	1,88		7,5	62	59	443	561	1729	2237
	B	15,0	6,1	3,74	1,12	2,2	(0,2)	56	48,0	361	433	1165	1935
Ni	A		(0,5)	(0,8)	0,10						0,66	(12)	1,53
	B										0,54		1,27
Cu	A	5,0	8,5		(0,2)					3,71	3,40	(20)	9,7
	B	2,4	4,17					0,97		6,1	4,11	9,3	6,7
Zn	A		4,83	1,52	0,70		0,36		(0,33)	15,2	19,9	67	94
	B		1,09		0,42			(0,5)	0,32	5,7	5,7	66	90
Br	A	8704	4568		1,36								
	B	5597	3089	1,82	0,47								
Rb	A		(9)				(0,4)				(0,7)		9,6
	B										1,05		7,1
Sr	A										(0,6)		10,0
	B										1,52		9,3
Ba	A								(0,5)		27,9		144
	B						0,31		(0,4)		10,6		139

TABELA 6.15 - Concentrações elementares medidas no PIXE-SP e no PIXE da Bélgica nas amostras G05A-(A) e G05B-(B), dadas em ng/m^3 de ar amostrado. Os entre parênteses são valores com baixa significância estatística (perto do limite de detecção).

tabela 6.16 os valores rejeitados foram sublinhados. Tem-se agora dois conjuntos de dados: os "rejeitados" e os "aceitos". Para os que foram aceitos calculou-se, na tabela 6.17, a média e o desvio padrão das razões elementares São Paulo/Bélgica. Os resultados foram graficados na figura 6.10.

	Est 0	Est 1	Est 2	Est 3	Est 4	Est 5
Mg						<u>0,41</u>
Al	0,93			0,99	0,90	0,83
Si	0,93	<u>1,59</u>	0,92	1,00	0,90	0,84
P						
S		<u>0,61</u>	0,90	1,25	1,07	1,12
Cl		<u>0,06</u>		1,29	<u>0,15</u>	1,22
K	1,11	<u>0,53</u>	0,75	0,83	1,13	0,92
Ca		<u>2,77</u>	<u>0,51</u>	0,93	<u>3,29</u>	0,89
Ti				0,80		0,90
Cr	<u>0,51</u>					
Mn				0,95	<u>0,46</u>	0,99
Fe	<u>0,65</u>	<u>1,64</u>		0,90	0,95	0,93
Ni						
Cu	1,02				0,74	<u>1,49</u>
Zn					0,76	0,97
Br	1,05					

TABELA 6.16 - Razão $R = (G05A/G05B)_{\text{São Paulo}} / (G05A/G05B)_{\text{Bélgica}}$ de concentrações elementares. Os valores sublinhados foram rejeitados conforme descrito no texto.

		Est 0	Est 1	Est 2	Est 3	Est 4	Est 5	Média ± S	Graus de liberdade
Mg	A								
	B								
Al	A	2,82			1,71	1,29	1,30		
	B	3,04			1,73	1,43	1,56	1,86 0,68	7
Si	A	2,55		2,49	1,92	1,30	1,31		
	B	2,76		2,7	1,92	1,45	1,56	2,00 0,59	9
P	A								
	B								
S	A			1,56	1,87	0,355	0,66		
	B			1,73	1,50	0,487	0,59	1,09 0,63	7
Cl	A				0,92		0,77		
	B				0,71		0,63	0,78 0,13	3
K	A	1,59		1,02	1,10	0,91	0,85		
	B	1,44		1,36	1,33	0,80	0,93	1,13 0,28	9
Ca	A				1,15		0,82		
	B				1,25		0,92	1,04 0,20	3
Ti	A				0,84		0,78		
	B				1,05		0,87	0,89 0,12	3
Cr	A								
	B								
Mn	A				0,82		0,67		
	B				0,89		0,68	0,77 0,11	3
Fe	A				1,05	0,79	0,78		
	B				1,17	0,83	0,84	0,91 0,16	5
Ni	A								
	B								
Cu	A	0,59				1,09	1,49		
	B	0,58				1,48	1,39	1,36 0,19	3
Zn	A					0,76	0,71		
	B					1,00	0,73	0,80 0,13	3
Br	A	1,91							
	B	1,81						1,86 0,07	1

TABELA 6.17 - Razões "São Paulo/Bélgica" das concentrações medidas e aceitas conforme descrito no texto. A linha A se refere às amostras G05A e a B às G05B.

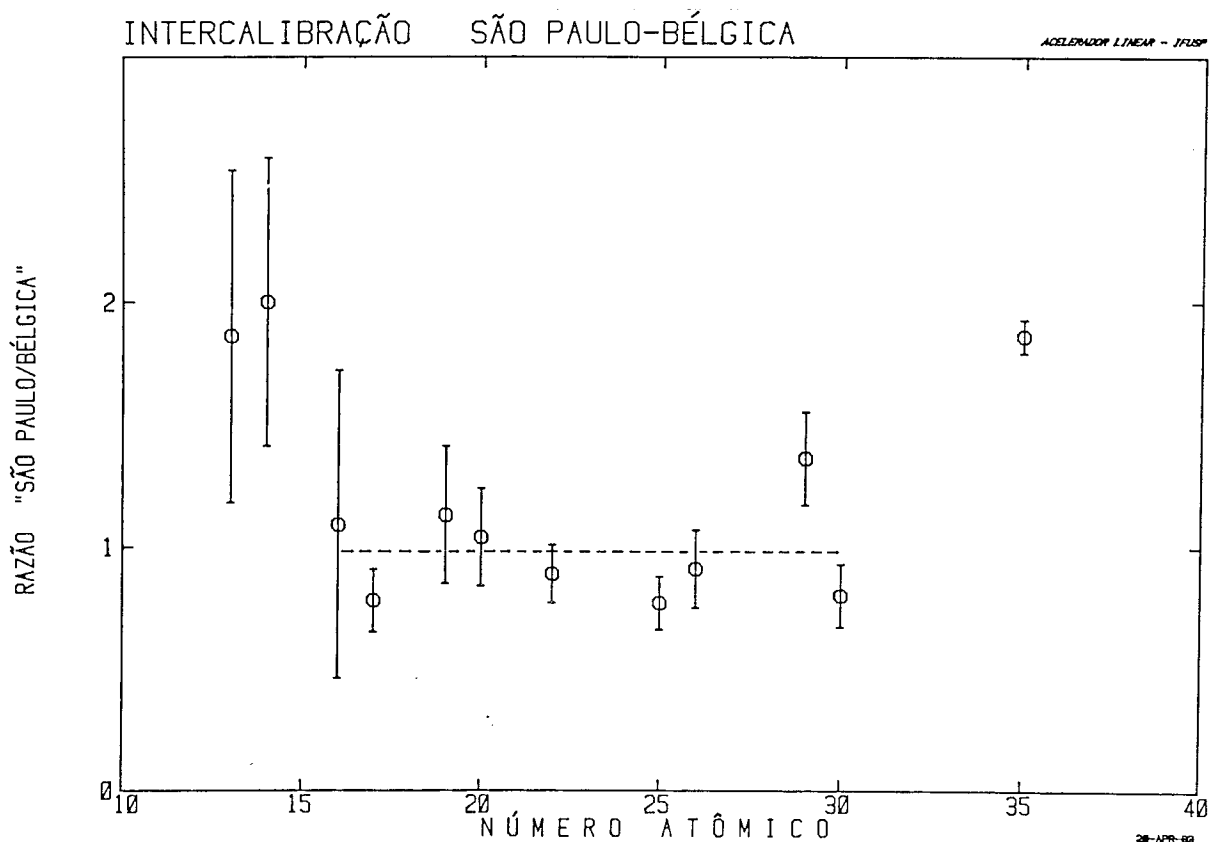


FIGURA 6.10 - Razões "São Paulo/Bélgica" das concentrações medidas nas amostras G05A e G05B e aceitas conforme descrito no texto.

Tendo as amostras sido colhidas em paralelo pode-se avaliar o grau de dispersão das medidas calculando as razões G05A/G05B para cada um dos Sistemas de Análise. Os resultados são os seguintes:

- Razão G05A/G05B para os dados "aceitos"

São Paulo: $1,20 \pm 0,48$ desvio % = 40%

Bélgica: $1,33 \pm 0,56$ desvio % = 42%

- Razão G05A/G05B para os dados "rejeitados"

São Paulo: $1,90 \pm 1,64$ desvio % = 86%

Bélgica: $1,91 \pm 0,66$ desvio % = 35%

6.7.5. Conclusões

A análise da figura 6.10 sugere que para elementos com $16 < Z < 30$ o PIXE-SP apresenta resultados compatíveis com os da Bélgica. A razão média "SP/BÉLGICA" vale $0,97 \pm 0,20$ neste intervalo. Para $Z < 16$ e $Z > 30$ a razão aumenta até um fator 1,9 das medidas realizadas na Bélgica.

A razão G05A/G05B mostra que a dispersão dos dados medidos em São Paulo é equivalente à da Bélgica para os que foram "aceitos". No grupo "rejeitado", entretanto, a dispersão dos dados medida na Bélgica se mantém enquanto que o das medidas de São Paulo passa de 40% para 86%. Se por um lado este resultado justifica o critério de rejeição adotado ele também mostra que são as medidas de São Paulo as responsáveis pela rejeição, fato provavelmente atribuído ao método de redução de dados utilizado, ainda não totalmente automatizado.

Quanto ao limite de detecção, nota-se que o Sistema da Bélgica, quantifica maior quantidade de elementos porém em limites próximos aos de São Paulo. Novamente, parece que a redução automática de espectros por programa de computador especialmente desenvolvido para o PIXE permite aumentar o número de elementos quantificados além de, como já citado, aumentar a confiabilidade dos resultados.

7. CONCLUSÕES, DISCUSSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1. CONCLUSÕES

O arranjo experimental do PIXE-SP vem evoluindo desde a sua instalação em 1976. Nos anos imediatamente subsequentes trabalhou-se principalmente em aperfeiçoamentos técnicos conforme descrito no capítulo 1. A melhora no bombeamento de alto-vácuo, o novo detector de Si(Li) e a nova torre de alvos foram significativos aperfeiçoamentos desse Sistema.

A calibração quantitativa do PIXE-SP, objetivo principal deste trabalho, é mais uma etapa vencida no sentido de operacionalizar o PIXE-SP como instrumento de análise multielementar de alta sensibilidade. Para isso foi realizado o estudo dos principais parâmetros experimentais e se desenvolveu uma metodologia de calibração para finalmente obter a curva do Fator de Resposta do Sistema PIXE-SP juntamente com seu limite de detecção.

Na revisão da literatura sobre seção de choque de ionização feita no capítulo 3 verificou-se que, frente aos alvos de calibração utilizados e a precisão alcançada, havia pouca diferença entre o emprego dos tres modelos estudados: PWBA, BEA e o ajuste semiempírico de Johansson et al (ASJ). De forma geral, para $Z < 20$ e $Z > 40$, os resultados previstos pelos 3

modelos apresentam diferenças de no máximo 20%. Para $20 < Z < 30$ os três modelos apresentam os mesmos resultados.

No capítulo 4, em que se determina uma fórmula para calcular a máxima espessura de um alvo homogêneo, monoelementar para que a "correção por autoabsorção" seja tão pequeno quanto se queira, obtém-se um importante resultado resumido pela equação:

$$d \leq \frac{\epsilon \cos \theta}{\left(\frac{2S_0}{E_0} + \frac{\mu \alpha}{2} \right)} \quad (4-19)$$

Verifica-se que os efeitos do freamento do íon incidente e a autoabsorção da radiação emitida se somam para atenuar a emissão de raios-X do alvo. Em amostras multielementares a fórmula (4-19) não pode ser aplicada diretamente. De forma geral μ e S_0 contribuem distintamente na atenuação dos raios-X. Enquanto a autoabsorção é especialmente importante para raios-X com $E_x < 4 \text{ KeV}$, o poder de freamento atenua a emissão de raios-X igualmente para todos os elementos. Observa-se entretanto que para alguns elementos, S_0/E_0 e μ tem, nas condições do PIXE-SP, mesma ordem de grandeza, o que vem alertar contra o procedimento normalmente adotado de apenas considerar a autoabsorção da radiação emitida sem contar o efeito do freamento da partícula incidente. No PIXE-SP, por exemplo, num alvo com 1 mg/cm^2 , comum em amostras de IC, a correção por freamento do íon incidente pode chegar a 5%, dependendo da composição da amostra analisada.

A calibração experimental do PIXE-SP foi feita ajustando o Fator de Resposta Nominal calculado por PWBA em pontos

experimentais obtidos pela irradiação de alvos padrões homogêneos e elementares fabricados e calibrados para este fim. Produziu-se padrões evaporados de Al, Si, KCl, BaCl₂, K₂CrO₄, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Ag, Au e Pb que se revelaram de boa qualidade: são todos homogêneos, finos e foram calibrados gravimetricamente com precisão média de 6%. A análise de alguns padrões selecionados no PIXE da Universidade Estadual da Flórida - EUA, apresentou diferenças médias de 8% para os alvos metálicos e 25% para os salinos (não incluindo o Ba, do BaCl₂). O χ^2 do ajuste experimental do Fator de Resposta $K\alpha$ dos 16º, 17º e 19º períodos PIXE variou de 1,5 a 4,2. Assim se estima a precisão da curva de calibração entre 9% e 25%. Os desvios do Fator de Resposta do PIXE-SP estimados por faixa de número atômico são:

11 < Z < 15	~ 30%
15 < Z < 30	~ 10%
30 < Z	~ 30% incluindo a curva L α .

O limite de detecção estimado tem seu mínimo em 10⁻¹⁰ g para o Mn (~ 4 ppm), valor cerca de 10 vezes maior que o de Sistemas internacionais (23,25). Ainda assim, este limite não parece corresponder à real capacidade de quantificação das massas elementares medidas no PIXE-SP, pois as menores massas normalmente registradas estão cerca de 3 vezes acima do limite de detecção calculado.

A acurácia do PIXE-SP foi verificada contra o PIXE da Universidade de Gent, Bélgica. Obteve-se concordância em 10% para elementos com 16 < Z < 30 enquanto que para elementos com Z < 16 o PIXE-SP parece superestimar as massas medidas de um fator até 1,9. Estudos suplementares incluindo alvos padrões, serão necessários para estabelecer uma intercalibração mais acura

7.2. DISCUSSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.2.1. Quanto ao Arranjo Experimental

O arranjo experimental do PIXE-SP pode ser aperfeiçoado visando melhorar a precisão das medidas, baixar o limite de detecção e aumentar sua eficiência e segurança de operação. Neste sentido sugere-se:

a) eliminar a folga nos trilhos em que corre a moldura com os alvos e com isso evitar a variação do ângulo sólido de detecção que na atual montagem pode variar de até 10%;

b) reprojeter o sistema de vácuo e arejamento para minimizar a possibilidade de arejamento acidental do acelerador;

c) substituir a folha difusora para homogeneização do feixe por um sistema de varredura eletromagnético. Ganha-se na intensidade do feixe e evita-se a degradação de sua energia;

d) investigar a contribuição da eletrização do alvo para o fundo contínuo de raios-X e se necessário equipar a câmara com um dispositivo para deseletrização de alvos⁽²³⁾;

e) verificar o interesse em adotar um "chopper" que desligue o feixe durante o sinal de "ocupado" do ADC⁽⁵⁶⁾. Com isso é possível aumentar consideravelmente a taxa de contagens e, conseqüentemente, reduzir o tempo de irradiação.

7.2.2. Quanto aos Alvos-Padrões

O método de preparação e calibração de alvos-padrões para o PIXE, apesar de trabalhoso, é viável. Porém, dentre as prioridades de um grupo de pesquisa deve-se verificar se a fa-

bricação de padrões em detrimento de outras atividades não justificaria sua aquisição de fornecedores especializados estrangeiros.

O modelo desenvolvido para determinação da espessura máxima de um alvo fino, descrito no capítulo 4, não foi devidamente testado por ser tarefa além do objetivo proposto. Talvez valesse a pena lhe dedicar algum tempo, visto que as conclusões a que se chegaram demonstraram a importância do poder de freamento quando comparado com o coeficiente de autoabsorção dos raios-X emitidos.

7.2.3. Quanto à Calibração do PIXE-SP

O método utilizado na determinação do Fator de Resposta do PIXE-SP alia a previsão teórica com o ajuste em pontos experimentais. Sua vantagem, que é determinar a forma da curva "a priori" e então apenas ajustá-la por um fator multiplicativo, é também sua maior desvantagem porque não permite corrigir no ajuste, eventuais parâmetros mal definidos.

A calibração para elementos com $10 < Z < 20$ deve ser feita experimentalmente para todos os elementos. É uma região sensível e importante, em que a eficiência do detector não pode ser medida com boa acurácia.

Deve-se obter mais alvos-padrões calibrados para $Z > 30$ e melhorar o fim da curva $K\alpha$ assim como toda curva do Fator de Resposta $L\alpha$.

É necessário definir parâmetros para correção da autoabsorção dos raios-X na amostra. Para o Na e Mg, por exemplo, essa correção pode até duplicar sua massa em alvos mais car

regados. Mesmo no S essa correção pode atingir valores de 5 a 10% dependendo da espessura da amostra. A implantação, esperada para breve, do programa HEX⁽⁵⁷⁾ no PIXE-SP deverá, todavia, resolver este problema.

Uma vez que se obtenha melhores alvos-padrões e se incremente a precisão dos Fatores de Resposta Experimentais, é necessário reconsiderar a escolha do modelo para o cálculo das seções de choque de ionização.

Finalmente restam 2 questões: 1) Há alguma vantagem em se utilizar feixe de alfas no PIXE-SP? 2) A energia escolhida é conveniente?

A resposta é complexa. A comparação de PIXEs com prótons, alfas e outros íons é feita com freqüência na literatura especializada^(55,58,59). Porém tal decisão não depende apenas de parâmetros teóricos analisados, como também de aspectos técnico-econômicos ligados à máquina em que se trabalha (disponibilidade e intensidade dos diferentes feixes, estabilidade, etc.). Provavelmente decorrerá ainda algum tempo até que estas perguntas possam ser convenientemente respondidas.

Conclusão final:- No confronto internacional o PIXE-SP já atingiu condições satisfatórias de trabalho. A implantação, esperada para breve, do programa HEX para redução automática de dados, o constante esforço para baixar o limite de detecção e os programas de intercalibração já em andamento, deverão permitir ao PIXE-SP cumprir cada vez melhor sua função de método analítico básico das pesquisas do GEPA na caracterização de Aerossóis Atmosféricos.

REFERÊNCIAS

- 1) H.G.J. Moseley (1912), High-Frequency Spectra of the Elements. Phil. Mag. 26, 1024.
- 2) H.G.J. Moseley (1913), High-Frequency Spectra of the Elements II. Phil. Mag. 27, 703.
- 3) K. Shima, K. Umetani and T. Mikumo (1981), Radioisotopes 30, 278-280.
- 4) T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A. Johansson (1970), X-Ray Analysis: Elemental Trace Analysis at the 10^{-12} g Level. Nucl. Instr. Meth. 84, 141.
- 5) T.B. Johansson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson (1972), Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy in Elemental Trace Analysis. Adv. X-Ray Analysis 15, 373.
- 6) C.Q. Orsini, H.C. Kaufmann, K.R. Akselsson, J.W. Winchester and J.W. Nelson (1977), Variation of Elemental Composition with Particle Size in the St. Louis Aerosol. Nucl. Instr. Meth. 142, 91.
- 7) L.C.S. Bouéres, F. Adams, J.W. Winchester, C.Q. Orsini, J.W. Nelson, T.A. Cahill and D.R. Lawson (1976), Sulfur and Heavy Metals in South America Urban and Nonurban Atmospheres. W.M.O. Technical Conference on Atmospheric Pollution Measurements Techniques, Gothenburg, Swdeden.
- 8) L.C. Bouéres, C.M.Q. Orsini, M.H. Tabacniks, M.O. Dionysio de Souza, M. Cerullo (1977), Particle Induced X-Ray Emission Analysis. Low Energy Nuc. Phys. - Experiment and Theory - Annual Report.

- 9) L.C.S. Bouéres and C.M.Q. Orsini (1975), An Experimental Set Up for PIXE Analysis of Urban Aerosols. Low Energy Nuc. Phys. Experiment and Theory, Annual Report.
- 10) C.Q. Orsini, L.C. Bouéres (1977), A PIXE System for Air Pollution Studies in South America. Nucl. Instr. Meth. 142,27.
- 11) M.D. Souza (1978), Contribuição à Calibração do Sistema PIXE-SP. Tese de Mestrado, IFUSP.
- 12) R.B. Leighton (1959), Principles of Modern Physics. McGraw-Hill.
- 13) F.K. Richtmyer and E.H. Kennard (1947), Introduction to Modern Physics. McGraw-Hill.
- 14) J.A. Bearden (1967), X-Ray Wavelengths. Rev. Mod. Phys. 39, 78-124. Reproduzido em Handbook of Chemistry and Physics, 58ª edição, 1977/78, pg. E144.
- 15) R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedke (1981), Quantitative X-Ray Spectrometry. Marcel Dekker, Inc., NY and Basel.
- 16) ORTEC 7000 Séries, Si(Li) X-Ray Detector Operating and Service Manual.
- 17) S.I. Salem, S.L. Panassian and R.A. Krause (1974), Experimental K and L Relative X-Ray Emission Rates. At. Data and Nucl. Data Tables 14, 91.
- 18) J.H. Scofield (1974), Relativistic Hartree-Slater Values for K and L X-Ray Emission Rates. At. Data and Nucl. Data Tables 14, 121-137.
- 19) D.A. Close, R.C. Bearse, J.J. Malanify and C.J. Umbarger (1973), Yield Ratios $K\alpha/K\beta$, $L\alpha/L\beta$, $L\alpha/L\gamma$ and $L\alpha/L\ell$ for X-Rays Produced by Protons of 1.0 to 3.0 MeV. Phys. Rev. A8, 4.
- 20) M. Okada (1981), Experimental X-Ray Intensity Ratios of the $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, $L\ell$ and $L\eta$ Lines, J. Radioanal. Chem. 63, 201-204.
- 21) W.M.J. Veigele (1973), Photon Cross Section from 0,1 KeV to 1 MeV for Elements $Z=1$ to $Z=94$. Atomic Data 5, 51-111.

- 22) L.L. Ashbaugh, Quality Assurance in the Western Fine Particle Network". Air Quality Group, Cracker Nuclear Lab., University of California - Manual de circulação restrita.
- 23) S.A.E. Johansson and T.B. Johansson (1976), Analytical Application of Particle Induced X-Ray Emission. Nucl. Instr. Meth. 137, 473-516.
- 24) W. Bambynek, B. Crasemann, R.W. Fink, H.U. Freund, H. Mark, C.D. Swift, R.E. Price, P.V. Rao (1972), X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. Rev. Mod. Phys. 44.
- 25) R.W. Fink, R.C. Jopson, H. Mark and C.D. Swift (1966), Atomic Fluorescence Yields. Rev. Mod. Phys. 38, 513-540.
- 26) H. Tawara, K. Ishii, S. Morita, H. Kaji, C.N. Hsu and T. Shiokawa (1974), ZnK and PbL-shell Ionization by Protons and ³He Ion Bombardment. Phys. Rev. A 9, 1617-1625.
- 27) M.O. Krause (1979), Atomic Radioactive and Radiationless Yields for K and L Shells. J. Phys. Chem. Ref. Data 8, 307-327.
- 28) J.H. Scofield (1974), Exchange Corrections of K X-Ray Emission Rates. Phys. Rev. A 9, 1041-1049.
- 29) E. Merzbacher and H.W. Lewis (1958), X-Ray Production by Heavy Charged Particles. Handbuch der Physik 34, 166-192.
- 30) G. Basbas, W. Brandt and R. Laubert (1973), Universal Cross Section for K-Shell Ionization by Heavy Charged Particles. I. Low Particle Velocities. Phys. Rev. A 7, 983-1001.
- 31) J.D. Garcia, R.J. Fortner and T.M. Kawanagh (1973), Inner-Shell Vacancy Production in Ion-Atom Collisions. Rev. Mod. Phys. 45, 111.
- 32) J.D. Garcia (1970), Inner-Shell Ionization by Proton Impact. Phys. Rev. A 1, 280-285.
- 33) H. Tawara, Y. Hachiya, K. Ishii and S. Morita (1976), K-Shell Ionization of Light Elements by Protons and Helium-3 Ion-Impact. Phys. Rev. A 13, 572-577.

- 34) R. Rice, G. Basbas and F.D. McDaniel (1977), Extended Tables for Plane Wave Born-Approximation Calculations of Direct Coulomb Ionization of the K-Shell by Charged Particles. At. Data and Nucl. Data Tables 20, 503-511.
- 35) T. Badica, C. Ciortea, A. Petrovici and I. Popescu (1981) , Bucarest, X-Ray Emission by Charged Particle Bombardment. Rev. Roum. Phys. 26, 653-671.
- 36) F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus and K. Kemp (1974), Proton Induced X-Ray Emission as a Tool for Trace Element Analysis. Nucl. Instr. Meth. 116, 487-499.
- 37) F. Folkmann, J. Borggreen and A. Kjeldgaard (1974), Sensitivity in Trace-Element Analysis by P, α and ^{16}O Induced X-Rays. Nucl. Instr. Meth. 119, 117-123.
- 38) R.L. Watson, C.J. McNeal and F.E. Jenson (1974), Application of Heavy Charged Particle Induced X-Ray Emission to the Trace Element Analysis of Human Tissue and Blood Serum. Advances in X-Ray Analysis 18, 288.
- 39) H. Kaji, T. Shiokawa, K. Ishii, S. Morita, M. Kamiya, K. Sera, and H. Tawara (1977), Application of Proton - Induced X-Ray Emission to Quantitative Trace Element Analysis. Nucl. Instr. Meth. 142, 21-26.
- 40) H. Tawara, K. Ishii, S. Morita, H. Kaji and T. Shiokawa (1975), L-Shell Ionizations of Au, Bi and U in Proton and Helium Ion Impact. Phys. Rev. A 11, 1560-1570.
- 41) C.F. Williamson, J.P. Boujot and J. Picard, Tables of Range and Stopping Power of Chemical Elements for Charged Particles of Energy 0,5 to 500 MeV. Rapport CEA-R3042. Centre d'Etudes Nucléaires de Sacena.
- 42) W. Whaling (1958), The Energy Loss of Charged Particles in Matter. Encyclopedia of Physics 34, 193.

- 43) O. Sala and G. Spalek (1974), The Nuclear Structure Facility at the University of São Paulo. Nucl. Instr. Meth. 122, 213-225.
- 44) P. Gouffon (1979), Programa IDEFIX. Publicação interna do Laboratório do Acelerador Linear, IFUSP.
- 45) L.A. Currie (1968), Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Analytical Chemistry 40, 587.
- 46) W. Maenhaut (1982). Comunicação particular.
- 47) L. Holland (1960), Vacuum Deposition of Thin Films. Wiley.
- 48) S.H. Maxman (1969), Target Preparation Techniques. Nucl. Instr. Meth. 50, 53-60.
- 49) C.R. Appoloni (1974), Preparação de Alvos. Publicação interna do Laboratório de Alvos do Acelerador Pelletron.
- 50) N.I. Sax (1968), Dangerous Properties of Industrial Materials. Van Nostrand Reinhold Company.
- 51) P.E.A. Netto (1980). Comunicação particular.
- 52) B.H. Choi, E. Merzbacher, G.S. Kahndelwal (1973), Tables for Born Approximation Calculations of L-Subshell Ionization by Simple Heavy Charged Particles.
- 53) W.N. Lennard and D. Phillips (1979), Absolute Measurement of the Photopeak Efficiency for a Si(Li) Detector. Nucl. Instr. Meth. 166, 521.
- 54) C.Q. Orsini, P.A. Netto, M.H. Tabacniks, V.L.L. Soares, T. Germano (1982), Relatório Final da Avaliação da Qualidade de Ar de Cubatão. IFUSP.
- 55) J. Scheer, L. Voet, U. Wätjen, W. Koenig, F.W. Richter and U. Steiner (1977), Comparison of Sensivities in Trace-Element Analysis Obtained by X-Ray Excited X-Ray Fluorescence and Proton Induced X-Ray Emission. Nucl. Instr. Meth. 142, 333-338.

- 56) W. Koenig, F.W. Richter, U. Steiner, R. Stook, R. Thielmann and U. Wätjen (1977), Trace Element Analysis by Means of Particle Induced Emission with Triggered Beam Pulsing. Nucl. Instr. Meth. 142, 225-229.
- 57) H.C. Kaufmann, K.R. Akselsson and W.J. Courtney (1977), REX - A Computer Programme for PIXE Analysis. Nucl. Instr. Meth. 142, 251-257.
- 58) T.A. Cahil, R.G. Flocchini, D.J. Feeney and D.J. Shadoan (1974), Comparison of Equal Velocity Ion Beams for Elemental Analysis by Ion-Excited X-Ray Emission. Nucl. Instr. Meth. 120, 193-195.
- 59) A. Yamadera, K. Ishii, K. Sera, S. Morita and T.C. Chu (1981), PIXE with High-Energy Proton Beams. Nucl. Instr. Meth. 181, 15-19.
- 60) R. Woldseth (1973), X-Ray Energy Spectrometry. KEVEX Co., Burlingame, California, USA.

APÊNDICE 1

Fator de Resposta Nominal $K\alpha$ e $L\alpha$ calculado conforme descrição no capítulo 5.

Z	$R_0K\alpha$	Z	$R_0L\alpha$
10	177.60	30	140.22
11	234.47	31	149.13
12	263.29	32	150.96
13	242.26	33	148.34
14	219.95	34	143.25
15	181.98	35	137.22
16	181.51	36	130.02
17	205.96	37	122.34
18	221.38	38	113.22
19	268.75	39	102.33
20	274.13	40	95.316
21	252.61	41	94.625
22	226.21	42	96.969
23	192.56	43	100.82
24	167.15	44	105.51
25	136.82	45	110.24
26	113.22	46	114.05
27	88.931	47	116.65
28	73.645	48	116.25
29	55.779	49	111.94
30	43.872	50	108.54
31	33.014	51	107.96
32	25.240	52	108.26
33	19.180	53	109.06
34	14.305	54	106.88
35	11.297	55	99.905
36	8.4330	56	94.214
37	6.5092	57	92.456
38	4.9890	58	90.358
39	3.8647	59	86.301
40	2.9481	60	81.267
41	2.2465	61	75.518
42	1.7200	62	69.697
43	1.3193	63	64.223
44	0.99716	64	58.677
45	0.74901	65	52.987
46	0.56250	66	47.658
47	0.42339	67	42.776
48	0.30988	68	39.118
49	0.22902	69	37.220
50	0.16500	70	34.435
		71	29.461
		72	25.757
		73	24.808
		74	23.801
		75	21.595
		76	19.449
		77	17.792
		78	16.363
		79	15.099
		80	13.911
		81	12.769
		82	11.680
		83	10.691
		84	9.8898
		85	32.382