

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ УНЦ РАН
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
НАУЧНЫЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР "РЕС-007"
МП "МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС"

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск XII

Часть 2

ЙОШКАР-ОЛА – УФА – КАЗАНЬ – МОСКВА
2005

УДК 539.19
ББК 22.36
С87

Материалы сборника печатаются с оригиналов, подготовленных авторами. Редакционная коллегия не несет ответственности за любое использование информации, содержащейся в статьях.

Рецензионная комиссия: Грунин Ю.Б., Чалых А.Е., Вартапетян Р.Ш., Волков В.И., Волощук А.М., Герасимов В.К., Овчинников И.В., Пестряев Е.М., Ролдугин В.И., Севрюгин В.А., Шиховцева Е.С..

Редакционная коллегия: Грунин Ю.Б., Смотрина Т.В., Панюшкина Н.В., Пасынкова О.И.

С 87 Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей
Вып. XII. Ч.2. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005.- 398 с.
ISBN 5-8158-0516-5

Сборник статей подготовлен по материалам, представленным участниками XII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". Содержание сборника отражает основные направления в физико-химии молекулярных систем на современном уровне развития науки.

Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, химии молекул и молекулярных систем, а также молекулярной биологии.

УДК 539.19
ББК 22.36

Сборник издан при финансовой поддержке Марийского государственного технического университета, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-42023).

ISBN5-8158-0516-5

© Марийский государственный
технический университет, 2005

УДК 543.42

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКТРА
ИСПУСКАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ

Осколок К.В., Моногарова О.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Безэталонный (БЭ) рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко используют для диагностики состояния сложных многокомпонентных молекулярных систем. Правильность результатов анализа методом фундаментальных параметров (ФП) определяется адекватностью априорной информации об объекте и используемом спектральном оборудовании – прежде всего, о спектре испускания рентгеновской трубки (РТ). Обычно вместо реального используют виртуальный спектр РТ, профиль которого является простой универсальной функцией потенциала и материала анода и не зависит от ее геометрии [1]. И хотя погрешность результатов анализа довольно высока, предпочтение виртуального спектра возбуждения при БЭ РФА представляется весьма обоснованным. Рабочие характеристики РТ заметно меняются в процессе ее эксплуатации. Поэтому важно не только знать ее спектр, но и уточнять его по мере необходимости. Однако надежное экспериментальное определение спектра возможно лишь в заводских условиях. Теоретический расчет аналитическим методом весьма точен, но требует знания полной технической спецификации РТ, недоступной пользователю [2]. Таким образом, для решения данной проблемы необходимо разработать простой лабораторный способ определения спектра испускания РТ коммерческого РФ-спектрометра без нарушения его геометрии.

Измеренный спектр произвольного образца представляет собой свертку истинного РФ-спектра, спектра первичного излучения, отраженного и рассеянного объектом, и аппаратной функции спектрометра. Поэтому любой измеренный спектр можно рассматривать в качестве спектра испускания РТ, искаженного при взаимодействии первичного излучения с объектом и узлами спектрометра. Допустим, что образец изготовлен из «легкого» аморфного материала стехиометрического состава, не имеющего характеристических линий в диапазоне 100-10000 мÅ, с пренебрежимо малым значением коэффициента зеркального отражения. Спектр «эмиссии» такого вспомогательного образца (например, тефлона) обусловлен

исключительно рассеянным излучением РТ. Изменение спектра происходит при дифракции излучения на кристалле-анализаторе и при измерении скорости счета квантов детектором. Теоретическое описание перечисленных стадий с последующим обратным математическим преобразованием измеренного спектра вспомогательного образца позволит восстановить спектр испускания РТ.

Алгоритм

Взаимодействие излучения с детектором. Искажение спектра газоразрядным счетчиком обусловлено ослаблением излучения его Векном толщиной d^{Be} и зависимостью эффективности детектирования от длины волны (λ). Для интенсивности излучения, попадающего в детектор, с учетом его мертвого времени t_d можно записать:

$$I^{(3)}(\lambda) = \frac{I_{\text{corr}}(\lambda)}{1 - I_{\text{corr}}(\lambda)t_d} \left/ \exp\left(-\mu^{\text{Be}}(\lambda)d^{\text{Be}}\right) \left(1 - \exp\left(-\tau^{\text{gas}}(\lambda)d^{\text{det}}\right)\right) \right., \quad (1)$$

где μ^{Be} – линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения для Ве, τ^{gas} – линейный коэффициент поглощения излучения молекулами остаточного газа детектора, d^{det} – средний линейный размер межэлектродного пространства детектора. Необходимо учесть вклад проскоков, обусловленных низким энергетическим разрешением детектора. Исправленная величина сигнала, измеренного во II порядке отражения:

$$I_{\text{corr}}^{\text{II}}(\lambda) = I_{\text{det}}^{\text{II}}(\lambda) - k^{\text{I}} I_{\text{det}}^{\text{I}}(2\lambda), \quad (2)$$

где k^{I} , $I_{\text{det}}^{\text{I}}$ и $I_{\text{det}}^{\text{II}}$ – измеренные значения доли проскоков и интенсивности сигнала в I и II порядке отражения соответственно.

Взаимодействие излучения с кристаллом-анализатором. Искажение спектра на участке между входной апертурой ($I^{(2)}$) и окном детектора ($I^{(3)}$) обусловлено дифракцией излучения на поверхности кристалла. Некогерентным рассеянием можно пренебречь, поскольку излучение, когерентно рассеянное на монокристалле, интерферирует с падающим. С учетом поправки на ослабление излучения молекулами воздуха (μ^{air}):

$$I^{(2)}(\lambda) = \frac{I^{(3)}(\lambda) \exp\left(-2\mu^{\text{air}}(\lambda)r_{\text{R}}[m\lambda]/d\right)}{k_{\text{ref}}^{\text{cr}}(\lambda, \theta) + \frac{k_2}{[m\lambda]} \frac{\sigma_{\text{coh}}^{\text{cr}}(\lambda, 2\theta)}{\mu^{\text{cr}}(\lambda)} \left(1 - \exp\left(-\frac{4d^2}{[m\lambda]} \mu^{\text{cr}}(\lambda)\right)\right)}, \quad (3)$$

где μ^{cr} и $\sigma_{\text{coh}}^{\text{cr}}$ – линейные коэффициенты ослабления и когерентного рассеяния излучения для монокристалла, θ – угол дифракции, m – порядок отражения, d – постоянная кристаллической решетки, r_{R} –

радиус круга Роуланда в гониометре РФ-спектрометра, $k_{\text{ref}}^{\text{cr}}$ – коэффициент зеркального отражения монокристалла, k_2 – константа.

Взаимодействие излучения с образцом. Допустим, что на поверхность «полубесконечного» вспомогательного образца под углом φ падает параллельный пучок рентгеновского излучения с интенсивностью $I^{(1)}$. Тогда для отношения интенсивностей излучения РТ, когерентно и некогерентно рассеянного образцом в направлении входной апертуры спектрометра (угол отбора ψ), справедливо выражение:

$$\frac{I_{\text{coh}}(\lambda)}{I_{\text{inc}}(\lambda)} = \xi(\lambda) \cdot \frac{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda)}{\sigma_{\text{inc}}^{\alpha}(\lambda)}, \text{ где } \alpha = \varphi + \psi, \quad (4)$$

$$\xi(\lambda) = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda} \cdot \frac{\mu(\lambda + \Delta\lambda) \sin \varphi + \mu(\lambda) \sin \psi}{\mu(\lambda) \sin \varphi + \mu(\lambda) \sin \psi}, \quad (5)$$

где μ и σ – линейные коэффициенты ослабления и рассеяния излучения образцом, зависящие от его элементного состава, $\Delta\lambda$ – изменение длины волны излучения, обусловленное потерей энергии:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\perp} (1 - \cos \alpha), \quad \lambda_{\perp} = 24,6 \text{ м\AA}. \quad (6)$$

Расчет по рекуррентной формуле (7) при увеличении длины волны с шагом $\Delta\lambda$ дает спектр когерентно рассеянного излучения РТ:

$$I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda + \Delta\lambda) = I^{(2)}(\lambda + \Delta\lambda) - \frac{I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda) \sigma_{\text{inc}}^{\alpha}(\lambda)}{\xi(\lambda) \sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda)}, \quad (7)$$

где $I^{(2)}$ – интенсивность смешанного спектра рассеянного излучения РТ, а преобразование по формуле (8) – ее спектр испускания:

$$I^{(1)}(\lambda) - \frac{I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda) \mu(\lambda)}{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda) k_1}, \quad (8)$$

где k_1 – доля излучения, рассеянного в направлении входной апертуры.

Результаты и их обсуждение

Изложенный выше алгоритм использовали для определения спектра испускания острофокусной РТ бесколлиматорного (диспергирование излучения по методу Иогансона) РФ-спектрометра *SPECTROSCAN* фирмы «Спектрон» (СПб), укомплектованного кристаллоанализатором LiF(200) и газоразрядным пропорциональным счетчиком с аргон-метановой остаточной газовой смесью. Потенциал Мо-анода – 40 кВ. Толщина вспомогательного тефлонового образца – 1,5 см.

В измеренном спектре присутствуют пики, обусловленные

когерентно (710 мÅ) и некогерентно (740 мÅ) рассеянным излучением MoK_{α} (рис. 1). После преобразования спектра максимум амплитудного распределения смещается на 30 мÅ в коротковолновую область и соответствует табличному значению для линии MoK_{α} . Относительная интенсивность коротковолнового пика уменьшилась в 2,5 раза, что свидетельствует о хорошем разделении спектров когерентно и некогерентно рассеянного излучения РТ.

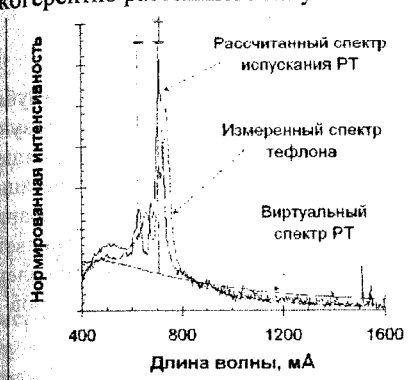


Рис. 1. Сопоставление восстановленного спектра испускания рентгеновской трубки РФ-спектрометра, экспериментально измеренного спектра вспомогательного образца и виртуального спектра, рассчитанного с использованием формулы Крамерса

Таблица 1
Результаты БЭ РФА стандартного образца стали (см. пояснение в тексте)

| Элемент | Содержание, масс. % ($f = 3, p = 0,95$) | | | Относительное отклонение, % | |
|---------|--|-------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| | Паспорт | Расчет, вариант 1 | Расчет, вариант 2 | Расчет, вариант 1 | Расчет, вариант 2 |
| Ni | $6,7 \pm 0,2$ | $7,0 \pm 0,4$ | $7,8 \pm 0,6$ | +4 | +16 |
| Mn | $2,01 \pm 0,03$ | $1,96 \pm 0,05$ | $1,92 \pm 0,08$ | -3 | -5 |
| Cr | $21,2 \pm 0,2$ | $21,4 \pm 0,3$ | $19,1 \pm 0,5$ | +0,9 | -10 |

Для проверки адекватности развитого подхода спектр испускания РТ (вариант 1), рассчитанный в работе, и виртуальный спектр РТ (вариант 2), тормозная составляющая которого задана формулой Крамерса, использовали для проведения БЭ РФА стандартных образцов стали методом ФП. В первом случае правильность результатов анализа заметно выше (табл. 1).

Библиографический список

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. – Новосибирск: «Наука», 1994. 295 с.
2. Васильев В.Н., Лебедев Л.А., Сидорин В.П., Ставицкий Р.В. Спектры излучения рентгеновских установок. Справочник. – М: «Энергоатомиздат», 1990. 143 с.