

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

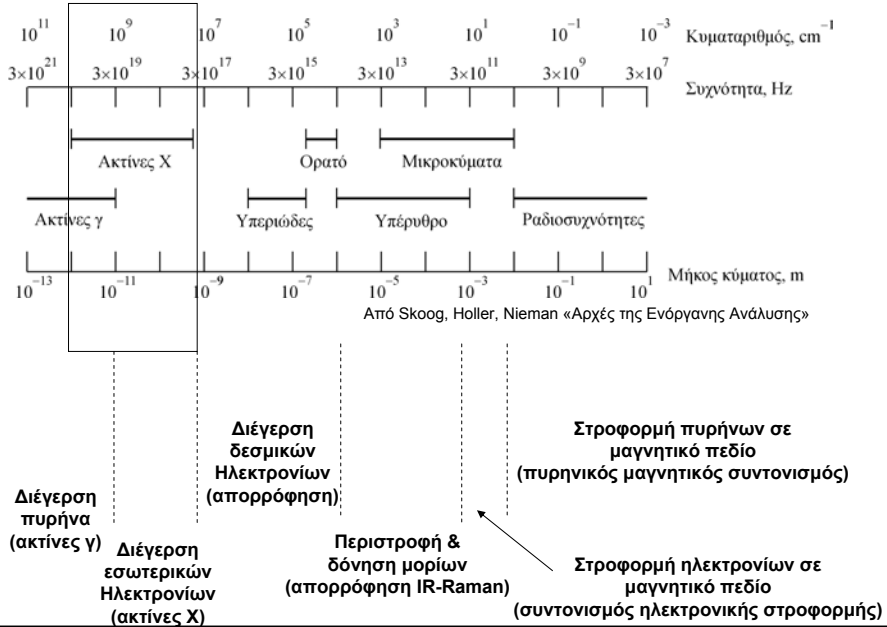
Ορισμός

- Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος (10^{-5} - 100 Å)
- Συνήθως χρησιμοποιούνται ακτίνες Χ με μήκος κύματος 0.1-25 Å

Ιστορική αναδρομή

- Roentgen (1895) Ανακάλυψη ακτίνων Χ
- Barkla (1916) Φάσμα εκπομπής ακτίνων Χ
- Moseley (1913) Συνδυασμός γραμμών εκπομπής με ατομικό αριθμό
- von Laue (1913) Περίθλαση ακτίνων Χ
- Siegbahn (1967) Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων Χ
- Αναλυτικές εφαρμογές από τη δεκαετία του 50

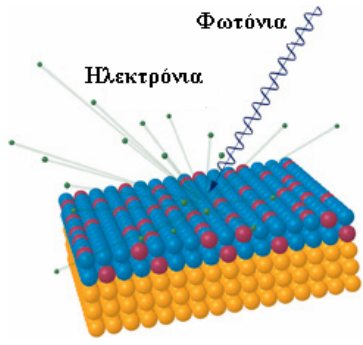
ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑ



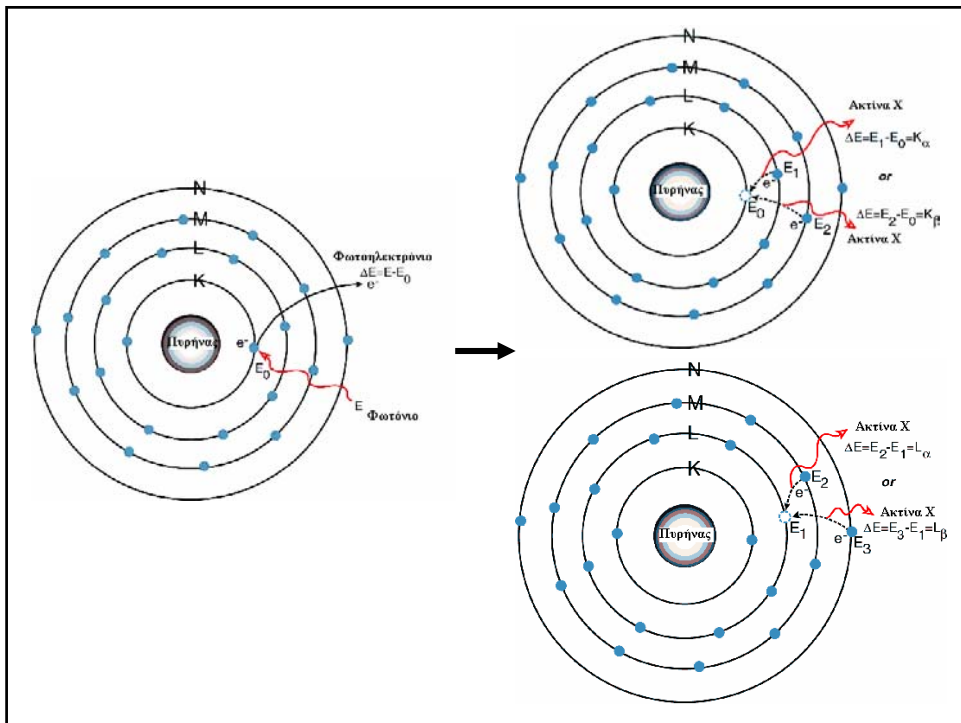
Αρχή της φασματοσκοπίας ακτίνων X

Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια αγωγού όταν προσπίπτει φως και ακόλουθα φαινόμενα



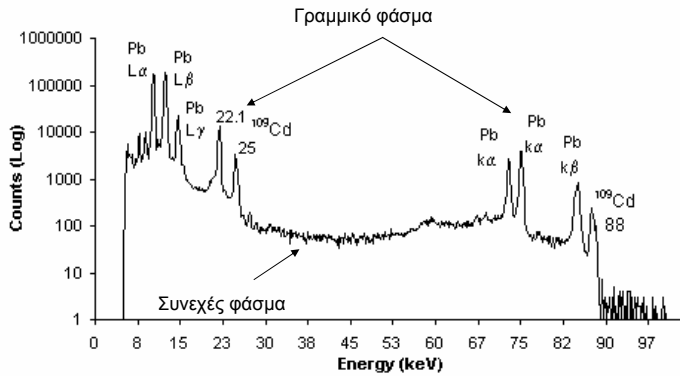
Αντίστροφα, εκπομπή φωτός από την επιφάνεια αγωγού όταν προσπίπτουν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας !!



Κατάταξη τεχνικών ακτίνων X

	Διέγερση	Μέτρηση
Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF)	Φωτόνια, ηλεκτρόνια	Φωτόνια
Φασματοσκοπία απορρόφησης ακτίνων X (X-Ray Absorption)	Φωτόνια	
Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)	Φωτόνια	
Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	Φωτόνια	Ηλεκτρόνια
Ηλεκτρονική φασματοσκοπία Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES)	Φωτόνια, ηλεκτρόνια	

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

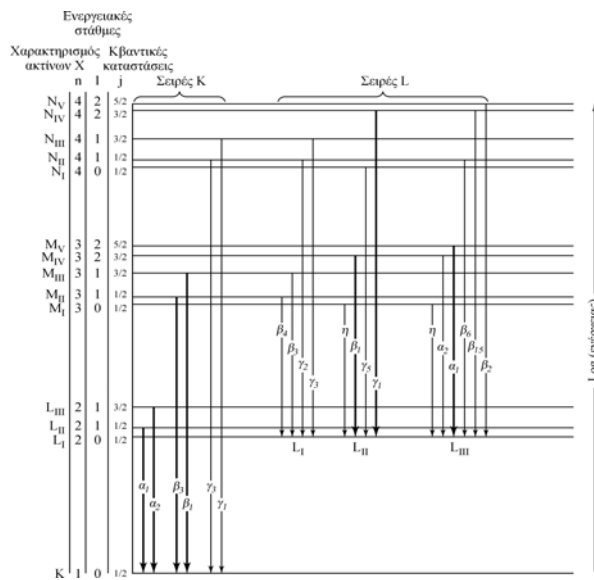


Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Συνεχές φάσμα (ακτινοβολία αναχαίτισης): οφείλεται σε μετατροπή της ενέργειας των ηλεκτρονίων σε φωτόνια λόγω επιβράδυνσης

Γραμμικό φάσμα: εκπομπή φωτονίων λόγω μετάπτωσης ηλεκτρονίων σε στιβάδες κατώτερης ενέργειας

Γραμμικό φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Γραμμικό φάσμα φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ

- Το γραμμικό φάσμα είναι χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο ανεξάρτητα από τη φυσική και χημική του κατάσταση
- Οι φασματικές γραμμές παίρνουν το κύριο συμβολισμό τους (K, L, ...) από τη στιβάδα που μεταπίπτει το ηλεκτρόνιο
- Οι φασματικές γραμμές περιγράφονται από το μήκος κύματος, λ , είτε από την ενέργεια, E , όπου: $E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$
- Η ενέργεια των φασματικών γραμμών αυξάνει με τον ατομικό αριθμό
- Σε κάθε στοιχείο η ενέργεια των φασματικών γραμμών ελατώνεται από τις K προς τις L γραμμές

Μήκη κύματος (σε angström) των εντονότερων γραμμών εκπομπής μερικών τυπικών στοιχείων

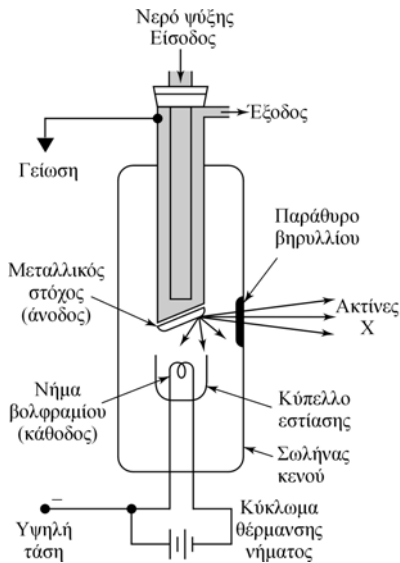
Στοιχείο	Ατομικός αριθμός	Σειρά K		Σειρά L	
		α_1	β_1	α_1	β_1
Na	11	11,909	11,617	-	-
K	19	3,742	3,454	-	-
Cr	24	2,290	2,085	21,714	21,323
Rb	37	0,926	0,829	7,318	7,075
Cs	55	0,401	0,355	2,892	2,683
W	74	0,209	0,184	1,476	1,282
U	92	0,126	0,111	0,911	0,720

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Οργανολογία φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ

- α) Πηγή
 - β) Σύστημα εισαγωγής δείγματος
 - γ) Σύστημα επιλογής μήκους κύματος
 - δ) Σύστημα ανίχνευσης
 - ε) Σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων
- 1) Όργανα διασποράς μήκους κύματος
 - 2) Όργανα διασποράς ενέργειας

Πηγές για όργανα φθορισμού ακτίνων X



Λυχνίες ακτίνων X

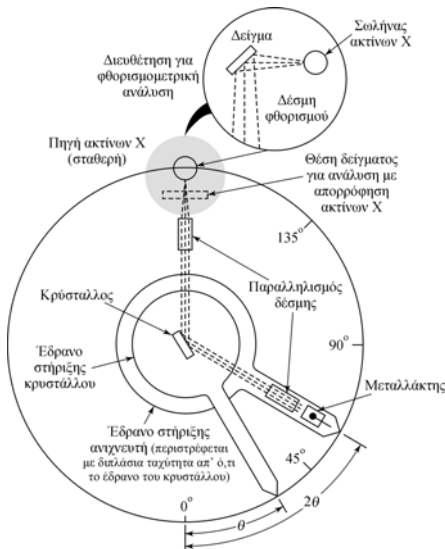
- Μετατροπή της ενέργειας ηλεκτρονίων σε φωτόνια
- Συνεχές φάσμα
- Γραμμικό φάσμα

Ραδιοϊσότοπα

Σύγχροτρα

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Συστήματα επιλογής μήκους ακτίνων X



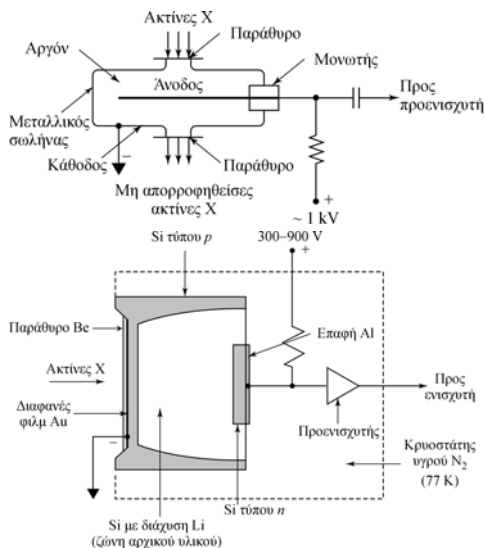
Μονοχρωμάτορες

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (\text{σχέση Bragg})$$

Φίλτρα

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Ανιχνευτές ακτίνων X



Ανιχνευτές ιοντισμού

- Θάλαμοι ιοντισμού
- Απαριθμητές Geiger
- Αναλογικοί απαριθμητές

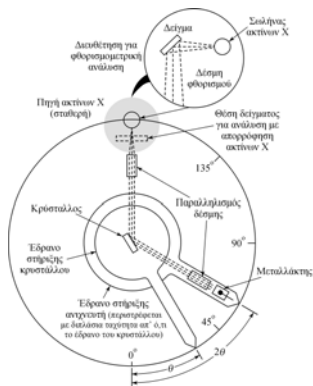
Ανιχνευτές στερεής κατάστασης

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

‘Όργανα διασποράς μήκους κύματος και διασποράς ενέργειας

Διασποράς μήκους κύματος

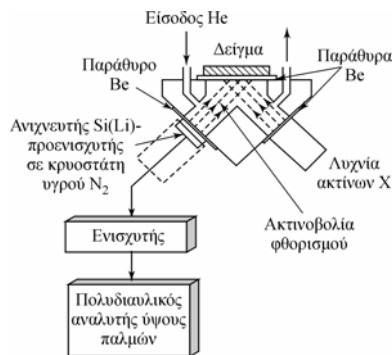
- Επιλογή μήκους κύματος
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης
- Χαμηλή ακτινοβολία αναχαίτισης
- Υψηλή διακριτική ικανότητα



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Διασποράς ενέργειας

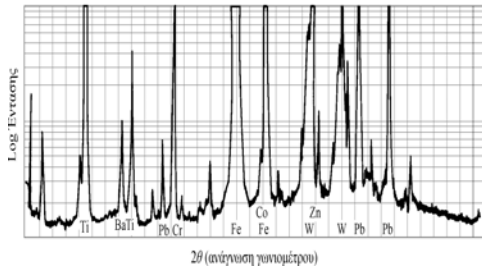
- Χαμηλό κόστος
- Ταχύτερη ανάλυση



(α)

Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ

Φάσμα φθορισμού ακτίνων Χ από χαρτονόμισμα



H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	K edges in HV										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	L edges in air														
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

- Για την ανίχνευση των στοιχείων αρκεί η ανεύρεση 1-2 χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής της K ή L σειράς
- Η διαδικασία περιπλέκεται από αλληλοεπικαλύψεις γραμμών
- Το πρόβλημα επιλύεται με τη χρήση και επιπλέον άλλων γραμμών
- Στη ποσοτική ανάλυση παρατηρούνται φαινόμενα επίδρασης της μήτρας του δείγματος
- Απαιτείται βαθμονόμηση με πρότυπα με σύσταση παρόμοια με του δείγματος ή η χρήση εσωτερικού προτύπου

Εφαρμογές και χαρακτηριστικά της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων Χ

Εφαρμογές

- Μέταλλα και κράματα
- Μέταλλα σε υγρά δείγματα
- Ρυπαντές στην ατμόσφαιρα
- Πετρώματα

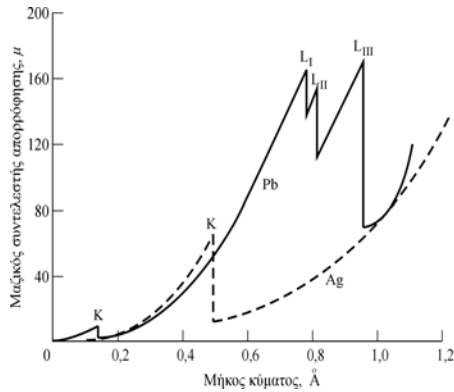
Πλεονεκτήματα

- Μη καταστροφική
- Ταχεία
- Μικρή προκατεργασία δείγματος

Μειονεκτήματα

- Χαμηλή ευαισθησία (> 1ppm)
- Υψηλό κόστος

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Νόμος του Beer:

$$\ln(P/P_0) = \mu_M \cdot \rho \cdot x$$

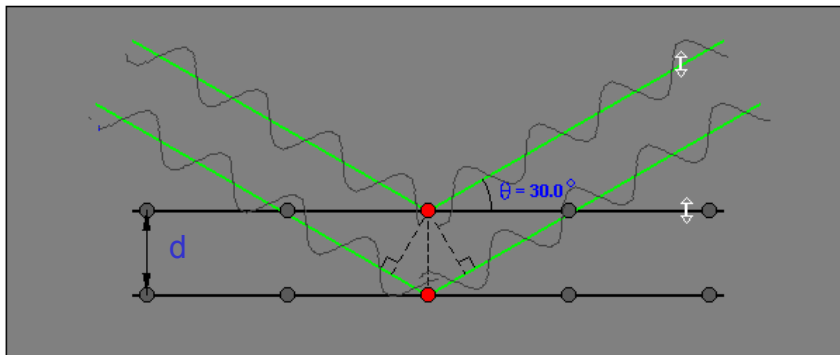
x = πάχος δείγματος

ρ = πυκνότητα δείγματος

μ_M = μαζικός συντελεστής απορρόφησης

- Το φάσμα έχει πριονωτή μορφή
- Χαρακτηρίζεται από απότομες αλλαγές απορρόφησης μετά από κάθε *ακμή απορρόφησης* (χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο)
- Η ακμή οφείλεται σε φωτόνια των οποίων η ενέργεια είναι ακριβώς ίση με την απαιτούμενη για την απόσπαση ενός φωτοηλεκτρονίου

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X

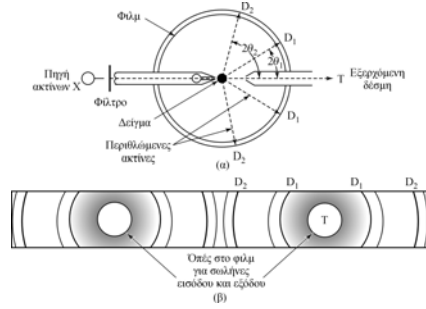


Εξίσωση Bragg: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ (για συμβολή) (n = ακέραιος)

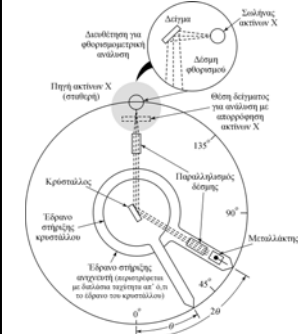
Οργανολογία φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ

Φωτογραφική καταγραφή

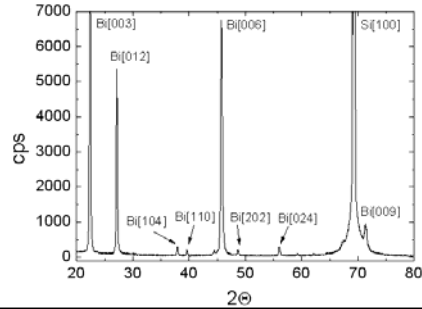
- Προσδιορισμός της θέσης κάθε γραμμής & σύγκριση με αρχείο φασμάτων
- Ένταση κάθε γραμμής ανάλογη της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής



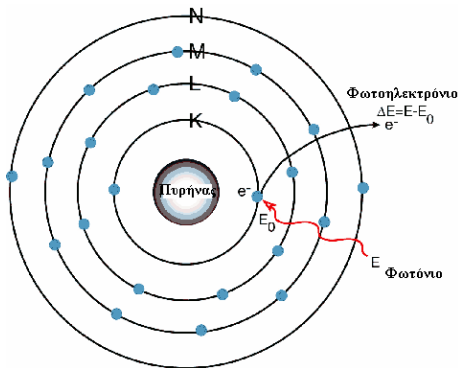
Αυτόματα περιθλασίμετρα



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»



ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ



Μέτρηση της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων

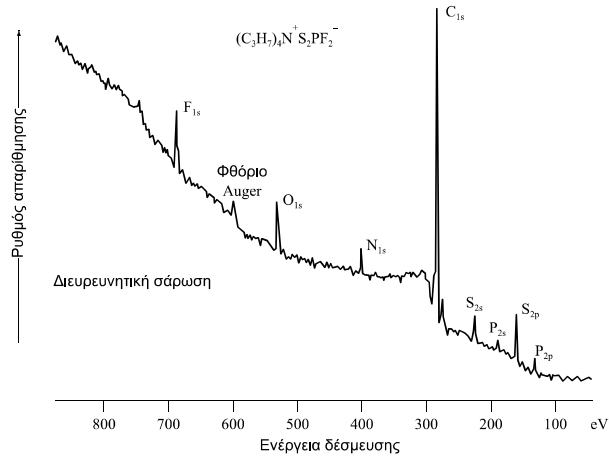
$$\Delta E = E_{\text{κιν}} = E - E_0 \text{ και } E_0 = h \cdot \nu - E_{\text{κιν}}$$

$E_{\text{κιν}}$ = κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου

$E = h \cdot \nu$ = ενέργεια φωτονίου

E_0 = ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίου

Φάσματα φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας

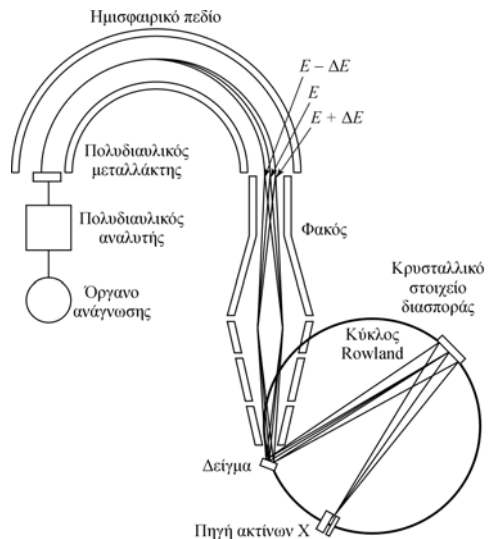
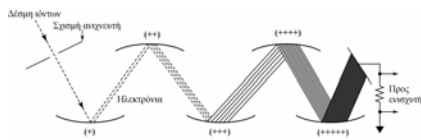


Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

- Αριθμός ηλεκτρονίων (ένταση) ως συνάρτηση της ενέργειας δέσμευσης
- Ποιοτική αναγνώριση των στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος

Οργανολογία φωτοηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ

- Πηγή
- Σύστημα εισαγωγής δείγματος
- Σύστημα επιλογής ενέργειας ακτίνων Χ
- Σύστημα επιλογής ενέργειας ηλεκτρονίων
- Σύστημα ανίχνευσης
- Σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

Εφαρμογές και χαρακτηριστικά φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ

Εφαρμογές

- Ποιοτική ανάλυση επιφανειών (μέταλλα, κράματα, ημιαγωγοί)
- Διερεύνηση δομής (ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίου εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του στοιχείου)

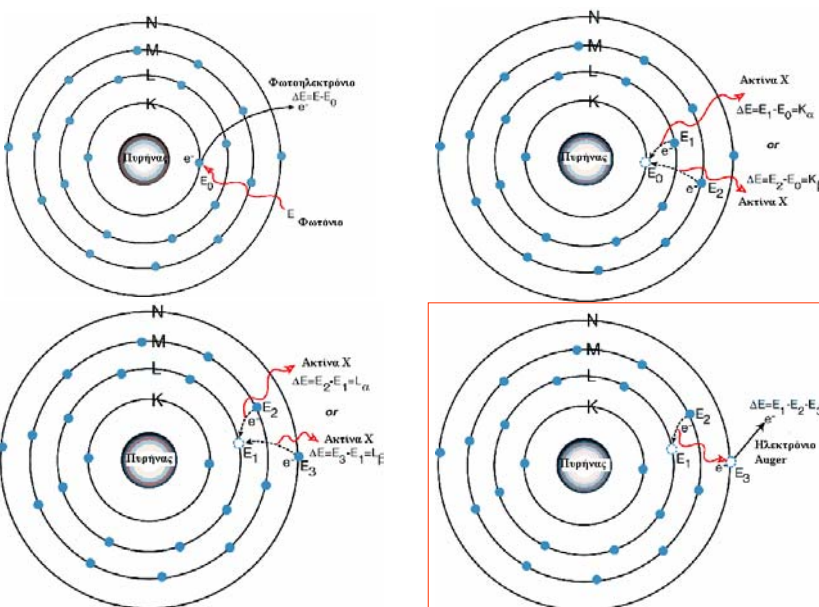
Πλεονεκτήματα

- Μη καταστροφική
- Μικρή προκατεργασία δείγματος
- Ανίχνευση όλων των στοιχείων εκτός H και He

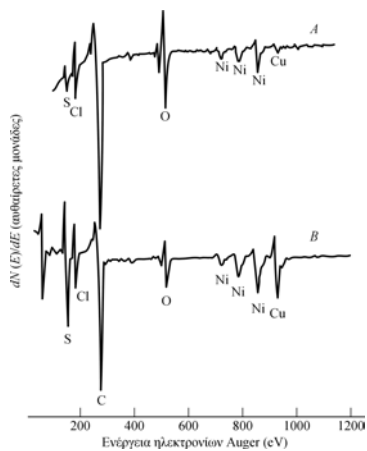
Μειονεκτήματα

- Παρέχει πληροφορίες μόνο για επιφάνειες
- Υψηλό κόστος
- Μικρή χρησιμότητα στη ποσοτική ανάλυση

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ AUGER



Φάσματα στη Φασματοσκοπία Auger



Από Skoog, Holler, Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης»

- Φθορισμός ακτίνων Χ και φαινόμενο Auger ανταγωνιστικές διαδικασίες
- Φθορισμός ακτίνων Χ υπερισχύει για στοιχεία με ατομικό αριθμό > 10
- Παράγωγος του αριθμού ηλεκτρονίων Auger ως συνάρτηση της ενέργειας δέσμευσης
- Χαρακτηριστικά και χρήση παρόμοια με τη φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (συμπληρωματικές τεχνικές)

Βιβλιογραφία

D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2002, Κεφ. 12 και 21

I.A. Στράτη, Δ.Γ. Θεμελή, Γ.Α. Ζαχαριάδη, Α.Ν. Ανθεμίδη, Α.Σ. Οικονόμου, «Ενόργανη Χημική Ανάλυση II», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2004, Κεφ. 4