

ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO
TOTAL: UM ESTUDO SIMULADO UTILIZANDO O MÉTODO
DE MONTE CARLO

Eduardo dos Passos Belmonte

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

Prof. Delson Braz, D.Sc.

Prof. Ademir Xavier da Silva, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Prof. Regina Cely Barroso, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2005

BELMONTE, EDUARDO DOS PASSOS

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo [Rio de Janeiro] 2005.

XII, 164 p. 29,7cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Nuclear, 2005).

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.

1. Monte Carlo;
2. TXRF;
3. MCNP;
4. Fluorescência;
5. Simulação

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Aos meus pais Eloi e Márcia Belmonte.

À minha companheira Veralu Santos,
que tem participação fundamental neste trabalho.

Aos meus irmãos, que estão, cada qual à seu modo,
em busca da realização.

Aos meus tios João e Alice.

Aos meus tios Francisco (*in memoriam*) e Neuci e meus
primos Wilton e Solange.

Aos meus queridos amigos que
me ajudaram e confortaram nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao Professor Delson Braz pela oportunidade da orientação.

Aos professores Ademir Xavier da Silva, Edgar Francisco Oliveira de Jesus e Marcelino José dos Anjos pelas indispensáveis orientações, dicas, explicações e pela disponibilidade.

Aos colegas do LIN, em especial para Max pela indispensável ajuda e para Renata pela ajuda e disponibilidade.

Aos colegas do LNRTR pelas contribuições com o código MCNP.

Aos colegas da turma pelo apoio e incentivo, em especial para Christiano Pinheiro, Nivia Villela e Raimundo Oliveira.

Aos funcionários do PEN pelo valioso apoio.

Aos amigos do Grupo Angolinha e Clube dos Teóricos pelos momentos de descontração sem os quais esta caminhada seria impossível.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo financiamento deste trabalho e pelo apoio à pesquisa na área de Engenharia Nuclear.

Aos amigos Cláudio, Mariana, Piá e Elisa pela presença e apoio em diversos momentos.

À Wilton Lemos dos Passos, pelo apoio em vários momentos.

À Sra. Judite dos Santos e família.

À minha companheira Veralu Santos, sem a qual este trabalho não se realizaria.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO
TOTAL: UM ESTUDO SIMULADO UTILIZANDO O
MÉTODO DE MONTE CARLO

Eduardo dos Passos Belmonte

Março/2005

Orientador: Delson Braz

Programa: Engenharia Nuclear

Utilizando o método de Monte Carlo foi avaliada, a capacidade e do código MCNP 4B em simular o fenômeno da TXRF, bem como avaliar a influência dos ângulos de detecção e de incidência na probabilidade de incidência da radiação fluorescente.

Para tanto foram utilizadas duas fontes em momentos diferentes. Um feixe monocromático de 28 eV de energia e um espectro gerado por um tubo de W à 30 kV. Estas fontes foram utilizadas para irradiar amostras de 5nm de espessura apoiadas em um suporte refletor de cristal de quartzo com 2,5cm de raio e 3mm de espessura.

Nas 63 simulações realizadas os picos gerados tiveram energias dentro do previsto para os picos de fluorescência dos elementos presentes nas diferentes amostras. As relações entre as probabilidades de incidência de K_{β} e K_{α} gerados também tiveram valores e comportamento dentro do previsto teoricamente.

Variando o ângulo de detecção entre 0 e 135° não foram detectadas variações significativas para os picos de fluorescência. A radiação totalmente refletida diminuiu com o aumento do ângulo.

Com o aumento do ângulo de incidência detectou-se um decréscimo relativo na intensidade de radiação fluorescente devido ao aumento da interação da radiação incidente com a matéria.

Para avaliar a determinação da concentração de elementos com MCNP foi simulada a irradiação de uma amostra com dez elementos detectáveis. Todos os elementos foram detectados, seis destes com erro percentual menor que vinte por cento em relação à concentração real. O que leva a concluir que o código MCNP 4B é capaz de simular o fenômeno da TXRF e tem boa precisão na determinação da concentração de elementos em uma amostra.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

TOTAL-REFLECTION X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY: A
SIMULATE STUDY USING THE MONTE CARLO'S METHOD

Eduardo dos Passos Belmonte

March/2005

Advisor: Delson Braz

Department: Nuclear Engineering

Using the Monte Carlo method was appraised, the capacity of the code MCNP 4B in simulating the phenomenon of TXRF, as well as to evaluate its influences of the detection and incidence angles in the incidence probability of the fluorescent radiation.

Just like that two sources were used in different moments, a monochrome beam of 28 keV of energy and a spectrum generated by a tube of W to 30 kV. These sources were used to irradiate samples of 5nm of thickness supported in a quartz reflector support with 2,5cm of ray and 3mm of thickness.

In the 63 made simulations the generated picks had energies inside of the foreseen for the picks of fluorescence of the present elements in the different samples. The relationships between the incidence probability of K_{β} and K_{α} picks generated also had values and behavior inside of the foreseen.

Varying the detection angle between 0 and 135 degrees significant variations were not detected for the fluorescence incidence probability picks. The radiation totally reflected it decreased with the increase of the angle.

With the increase of the incidence angle a relative decrease was detected in the intensity of fluorescent radiation due to the increase of the interaction of the incident radiation.

To evaluate the determination of the concentration of elements with MCNP the irradiation of a sample with ten elements you detected it was simulated. All the elements were detected, six of these with smaller percentile mistake than 20% in relation to real concentration. What takes to end that the code MCNP 4B is capable to simulate the phenomenon of TXRF and it has good precision in the determination of the concentration of elements in a sample.

Sumário

Capítulo 1	01
<hr/>	
Introdução	01
1.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total	01
1.2 Simulação em Monte Carlo	03
1.3 Objetivos do Trabalho	04
Capítulo 2	06
<hr/>	
Fundamentos Teóricos	06
2.1 Uma Breve História do Átomo	06
2.1.1 O Átomo Primitivo	06
2.1.1.1 Na Grécia	06
2.1.1.2 A Redescoberta	09
2.1.2 A Descoberta do Elétron	10
2.1.2.1 Modelo de Thomson	10
2.1.2.2 Modelo de Rutherford	11
2.1.3 A Teoria Quântica	14
2.1.3.1 Max Planck	14
2.1.3.2 O Modelo de Böhr	19
2.1.4 A Nova Teoria Quântica	28
2.1.4.1 De Broglie	28

2.1.4.2	O Modelo de Heisenberg	31
2.1.4.3	O Modelo de Schrödinger	33
2.2	Interação da Radiação Com a Matéria	35
2.2.1	Fenômenos de Interação	35
2.2.1.1	Efeito Fotoelétrico	35
2.2.1.2	Espalhamento Compton	37
2.2.1.3	Produção de Pares	44
2.2.2	Atenuação e Secção de Choque	45
2.3	O Espectro de Raios X	51
2.3.1	Curva de Distribuição Contínua	52
2.3.2	Os Picos de Raios X	54
2.3.3	Elétron Auger	60
2.4	Análise por Fluorescência de Raios X	61
2.5	A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total	67
2.5.1	Reflexão e Refração	68
2.5.2	Reflexão Total	70
2.5.3	Coeficiente de Reflexão Total	73
2.5.4	Poder de Penetração	74
2.5.5	Intensidade de Fluorescência na Reflexão Total	76
2.5.5.1	Análise Quantitativa	80
2.5.5.2	Limite de Detecção	81
2.5.5.3	Background do Refletor	82
2.6	Simulação por Monte Carlo	83
2.6.1	Código Monte Carlo de N Partículas versão 4B	85
2.6.1.1	Propriedades do MCNP 4B	86
2.6.1.2	Princípios Básicos de Utilização de MCNP 4B	86

Capítulo 3	90
<hr/>	
Materiais e Métodos	90
3.1	Arranjo Experimental 90
3.1.1	Arranjo Experimental a Ser Simulado 90
3.3.2	Entrada do Arranjo Experimental no Arquivo INP 92
3.2	Metodologia 100
3.2.1	Simulação Teste 101
3.2.2	Variações do Ângulo de Detecção 102
3.2.3	Variações do Ângulo de Irradiação 103
3.2.4	Determinação de Concentração de Elementos 104
Capítulo 4	105
<hr/>	
Apresentação e Discussão dos Resultados	105
4.1	Resultados da simulação teste 106
4.1.1	Validação dos Picos de $K\alpha$ 107
4.2	Varição do Ângulo de Detecção 110
4.2.1	Ângulo de Detecção Variando de 0 a 5 Graus 110
4.2.1.1	Validação dos Picos $K\alpha$ 113
4.2.1.2	Análise dos Picos $K\alpha$ 114
4.2.1.2	Feixes Totalmente Refletidos 115
4.2.2	Ângulo de Detecção Variando de 5 à 135 Graus 117

4.2.2.1	Validação dos Picos $K\alpha$	117
4.2.2.2	Análise dos Picos $K\alpha$	118
4.2.2.3	Radiação Totalmente Refletida	124
4.3	Variação do Ângulo de Incidência	125
4.3.1	Validação dos Picos $K\alpha$	125
4.3.2	Análise dos Picos $K\alpha$	126
4.4	Determinação da Concentração	128
4.4.1	Curva de Sensibilidade	128
4.4.2	Determinação da Concentração de Elementos	132
Capítulo 5		137
<hr/>		
	Conclusões e Sugestões	137
5.1	Simulação em Monte Carlo com MCNP	137
5.2	Simulação de TXRF	137
5.3	Fatores Geométricos da TXRF	138
5.4	Sugestões Para Trabalhos Futuros	139
Capítulo 6		140
<hr/>		
	Referências Bibliográficas	140
Capítulo 7		150
	Anexos	150
	Anexo I (Relações K_{β}/K_{α} segundo Streli (1996))	150

Anexo II (Espectro de um tubo de Tungstênio à 30kV)	152
Anexo III (Arquivo de entrada do MCNP 4B (INP))	153
Anexo IV (Arquivo de saída do MCNP 4B)	156

Índice de Tabelas

Tabela	Página
01 Números atômicos Chadwick	14
02 Séries de linhas para o Hidrogênio	22
03 Probabilidade de interação por faixa de energia	46
04 Níveis, subníveis, números quânticos e quantidade de elétrons	58
05 Ângulos críticos para diferentes materiais	72
06 Coeficiente de reflexão	74
07 Poder de penetração da radiação	76
08 Superfícies do MCNP-4B	87
09 Comandos de saída do MCNP-4B	88
10 Funções gerais dos planos	99
11 Energia dos fótons de fluorescência	106
12 Energia dos picos gerados na Simulação Teste	108
13 Relação $K\beta/K\alpha$ para Simulação Teste	109
14 Comparativos dos desvios calculados e das incertezas fornecidas pelo MCNP para picos $K\alpha$ do Fe detectados entre 5 e 135°	123
15 Concentração dos elementos nos padrões	129
16 Sensibilidade dos elementos componentes dos padrões	131
17 Elementos da amostra e suas concentrações de entrada	132
18 Elementos componentes da amostra, energias e probabilidades de incidências de $K_{\alpha 1}$	133
19 Sensibilidade e concentração calculada para os componentes da amostra	134
20 Comparativo entre concentrações calculadas e reais	135

Capítulo 1

Introdução

1.1 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

A espectroscopia por Fluorescência de Raios X (*X-Ray Fluorescence – XRF*) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de amostras. Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra.

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*Total-Reflection X-Ray Fluorescence - TXRF*) é uma técnica de XRF que utiliza para a irradiação da amostra um ângulo de incidência muito raso no intuito de se produzir reflexão total. A reflexão se dá na interface do ar com a amostra e desta com o material refletor posicionado como suporte para amostra. Devido à pequena espessura utilizada para as amostras há pouca interação da radiação com o material da amostra, com isso o espalhamento da radiação incidente será pequeno e ter-se-á um melhor limite de detecção.

Como parte da introdução à idéia do trabalho será apresentada uma breve revisão de trabalhos que foram importantes no desenvolvimento da técnica da TXRF.

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923) em seu laboratório em Würzburg no ano de 1895. Essa descoberta causou tamanho furor na comunidade científica e nos meios de comunicação que em 1896, menos de um ano depois da descoberta de Röntgen, dezenas de livros e cerca de mil artigos haviam sido publicados sobre o assunto.

Muitas foram às aplicações em diversas áreas atribuídas aos raios X logo que descobertos. Uma delas é a análise multielementar por fluorescência de raios X.

A espectroscopia de raios X como análise multielementar tem sua primeira experiência com Barkla (1911), mas, só nos anos 50 foi efetivamente adotada como método de análise. Nesta época os equipamentos utilizavam o método de Fluorescência

de Raios X por Comprimento de Onda (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence – WDXRF*) que usava um cristal difrator para, através do comprimento de onda, caracterizar o raio X de fluorescência.

Com as contribuições de Elad (1965) e Muggleton (1972) no campo dos detectores semicondutores de Si (Li) de alta resolução foi possível o desenvolvimento do sistema de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence - EDXRF*) (GIAUQUE et al., 1973). Kneip e Lauper (1972) descreveram as vantagens da EDXRF em relação a WDXRF. Hoje a EDXRF é bastante utilizada como análise multielementar, como em Reis (2003) que usou a EDXRF para analisar sedimentos de superfície de fundo da Baía de Sepetiba ou ainda em dos Anjos (2000) que utilizou a EDXRF para analisar a concentração de metais pesados em amostras de solo tratadas com composto orgânico de lixo urbano e cama de aviário.

Em 1923 Compton descobriu o fenômeno da reflexão total para raios X e em 1971 Yoneda e Horiuchi (1971) aplicaram os princípios da reflexão total dos raios X para analisar os elementos componentes de um material. Na década de 70 a técnica da TXRF foi aprimorada por Aiginger e Wobrauschek (1975) e tornou-se uma importante técnica de análise multielementar.

No final do século passado, muitas foram às áreas onde se utilizou a TXRF para análise de concentração de elemento. Koopmann e Prange (1991) analisaram sedimentos do mar alemão de Wadden utilizando a TXRF, a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) e a Análise por Ativação de Nêutrons (INAA). Prange, Bøddeker et al. (1993) determinaram elementos traço em água de rio utilizando a TXRF. De Jesus et al. (2000) desenvolveram uma técnica de monitoramento de elementos em nível traço em bioindicadores no controle da poluição ambiental utilizando a TXRF por Radiação Síncrotron (SRTXRF). Simabuco e Matsumoto (2000) utilizando a SRTXRF analisaram elementos traço em água de chuva. Schmeling (2004) utilizou a TXRF para caracterizar a poluição do ar urbano nas cidades de Chicago e Phoenix (USA). Marcó et al. (2004) utilizou a TXRF para analisar amostras biológicas.

Nos últimos anos a parceria entre o Programa de Engenharia Nuclear (PEN) da COPPE-UFRJ e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) permitiu que muitos trabalhos envolvendo a SRTXRF fossem desenvolvidos no PEN.

Serpa (2003) identificou e quantificou os elementos K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba e Pb no fumo e na cinza e K, Cd, e Pb na fumaça de nove cigarros nacionais utilizando a técnica de SRTXRF.

Costa (2003) utilizando a SRTXRF identificou e quantificou as concentrações de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e Pb em amostras superficiais de água da Baía de Sepetiba e de sete rios que nela desembocam.

Calsa (2003) avaliou os níveis de concentração em músculos, gônadas e brânquias de quatro espécies de peixes encontrados no rio Paraíba do Sul. Neles foram encontrados Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba e Pb. As concentrações dos elementos Cr, Cu, Zn e Pb estavam acima do limite máximo permitido pela legislação brasileira.

Pereira (2004) avaliou a contaminação por metais pesados na água e sedimentos do rio Paraíba do Sul em 42 pontos desde a sua nascente até a foz. Os metais pesados encontrados foram Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e Ba nas amostras de água. Nas amostras de sedimento foram encontrados Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb. Os elementos Cu, Zn e Mn foram caracterizados como os maiores contaminantes nessa bacia.

1.2 Simulação em Monte Carlo

Desde o advento da metodologia científica a experimentação tem participação insubstituível na criação do conhecimento. Por isso, técnicas cada vez mais avançadas de comprovação de hipóteses vêm sendo criadas e estudadas.

No campo da verificação de hipóteses, além da experimentação propriamente dita, as simulações vêm sendo muito utilizadas. Com o acelerado crescimento das técnicas computacionais e a ampliação dos recursos tecnológicos no campo, tanto dos *hardwares*, quanto dos *softwares*, as simulações vêm se tornando cada vez mais rápidas e próximas da realidade experimental. A simulação na comprovação de um conhecimento não descarta a necessidade do procedimento experimental, porém, é uma forma importante de verificação principalmente por representar, em muitos casos, uma grande economia de tempo e de dinheiro.

Eduardo dos Passos Belmonte

Spectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

A simulação em Monte Carlo (MC) é hoje uma poderosa aliada na avaliação de hipóteses científicas. Utilizando cálculos probabilísticos o MC simula, de forma rápida e barata, arranjos experimentais que para uma situação real de experimentação teria alto custo financeiro e de tempo.

Muito tem se estudado acerca da simulação em MC envolvendo radiações ionizantes.

Karlender (1982) utilizaram o método de MC para calcular uma tabela dos raios X característicos dos elementos. Vincze et al. (1999) simularam o espectro de fluorescência de uma amostra de Al e Cu usando radiação Síncrotron e um detector de HPGe. Al-Ghorabie et al. (2001) compararam os códigos EGS4 e MCNP na simulação de um sistema de fluorescência de raios X *in vivo* para análise da composição de tumores localizados na cabeça e pescoço. Ewa et al. (2001) calcularam a eficiência do detector de Germânio hiperpuro (HPGe) para uma faixa de 59,5 a 1836keV utilizando a simulação por MC. Kubala-Kuku et al. (2001) utilizaram o método de MC para calcular a distribuição da concentração de elementos traço com concentrações próximas ao limite de detecção. Hendrix, Maučec et al., (2002) Simularam um detector cintilador irradiado por raios γ oriundos do decaimento de ^{40}K , ^{232}Th e ^{238}U usando o código MCNP. Shi, Chen, et al. (2002) usaram o código MCNP para calcular a função resposta para detectores de NaI(Tl) com fonte γ de 0,4118 a 7,11MeV. Yegin (2003) utilizou o código EGS4 de MC para propor uma nova abordagem de geometria para o cálculo de grandezas relacionadas ao transporte de partículas pela matéria. Kubala-Kukuš et al. (2004) utilizou Método de Monte Carlo para através da XRF determinar a distribuição e concentração de elementos traço em amostra biomédicas. Maximiliano (2004) verificou os aspectos que influenciam na resposta e no limite de detecção para um sistema de espectrometria por fluorescência de raios X, confirmando assim uma tendência de aumento na publicação de trabalhos com simulação no PEN.

1.3 Objetivos do Trabalho

Ciente da importância da técnica de TXRF e do método de MC, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência de aspectos físicos do arranjo experimental

na qualidade de resposta de um sistema de espectroscopia por fluorescência de raios X por reflexão total utilizando, para isso, a simulação em MC com o código MCNP. À luz desse objetivo foram traçados alguns objetivos pontuais para balizar esse trabalho.

São eles:

- Avaliar a capacidade do código MCNP em simular o fenômeno da TXRF;
- Avaliar o aparecimento e a intensidade do feixe de totalmente refletido;
- Avaliar, através da variação do ângulo de detecção, a isotropicidade de saída da radiação fluorescente;
- Analisar a influência da variação do ângulo de incidência na intensidade do sinal de saída;
- Avaliar a qualidade e limitações da resposta dada pelo código MCNP na simulação de um sistema ideal, segundo resultados dos objetivos anteriores.

Esses objetivos são utilizados como guias do trabalho que segue.

No próximo capítulo (capítulo 2) serão apresentados os fundamentos teóricos da técnica de TXRF e do método de simulação por MC mais especificamente do código MCNP versão 4B. No capítulo 3 serão apresentados os meios utilizados para alcançar os objetivos bem como as técnicas utilizadas ao longo do desenvolvimento do trabalho. Os resultados e algumas discussões acerca desses serão apresentados no capítulo 4. O capítulo 5 expõe as conclusões a que se chegou com o desenvolvimento do trabalho bem como sugestões de trabalhos que podem ser desenvolvidos no intuito de dar seqüência a pesquisa. As referências bibliográficas consultadas no decorrer do trabalho serão listadas em ordem alfabética no capítulo 6.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Uma Breve História do Átomo

As seções seguintes mostram em linhas gerais a história do átomo começando pela explosão cultural da Grécia antiga, passando pela descoberta do elétron, a criação da Teoria Quântica até a moderna teoria quântica de Heisenberg e Schrödinger.

2.1.1 O Átomo Primitivo

Nesta seção serão abordados de forma breve e superficial alguns fatos que ocorreram na história antiga, bem como algumas visões de mundo desta mesma época, que contribuíram com a construção do conceito de átomo que se tem hoje.

2.1.1.1 Na Grécia

A partir do séc. IX a.C. os gregos, que viviam sobre a influência da mitologia de Homero e Hesíodo, já começam a substituir essa visão da natureza por outra visão, um tanto questionadora, que se pode chamar de uma visão filosófica. Mas, foi a partir do séc. VI a.C. que começou a ocorrer, na Grécia, a mais profunda transformação já vista na história do conhecimento humano.

A Grécia ficava no centro geográfico do dito mundo civilizado, pois, localizava-se entre o Oriente Médio, o Egito e a Europa Ocidental, e seus portos eram escala obrigatória para os navios vindos do oriente ou da Europa Ocidental. Os gregos, além da influência dessas culturas que chegavam a cada embarcação tinham também um

fácil acesso a Europa, Egito e Oriente Médio. Pesquisadores acreditam que esta posição privilegiada alavancou o advento da filosofia grega.

Por volta de VI a.C. a Comunidade dos Pitagóricos enxergava o universo como combinações numéricas. Encontra-se em Pitágoras muitos elementos do conhecimento oriental da época, provavelmente aprendidos por Pitágoras em suas viagens feitas à Babilônia e ao Egito. Tendo já alguns avanços na área da vibração dos corpos, os pitagóricos relacionavam as notas musicais com os números e suas proporções. O universo vibraria então na fantástica música das esferas.

Para Parmênides e seu discípulo Zenon o universo do movimento, a mudança e toda a transformação são irreais, projeções criadas pela mente humana e chamada, portanto, de não-Ser. O Ser ocupa todo o universo que é único e perfeito, portanto, imutável. O que nos dá noção de movimento é a relação do que vemos no agora com o que vimos há alguns instantes atrás, porém, o que vimos nesse instante passado não existe é apenas uma lembrança em nossa memória. O real é o que estamos vendo no agora. Essa é a explicação dada pelos monistas para a inexistência do movimento e a imutabilidade do Ser. Essa idéia, embora, nos pareça, hoje, um tanto absurda é completamente compatível com a visão grega da época de imutável perfeição do universo.

Já Heráclito acreditava que o Ser seria o constante movimento do universo, este estaria em eterno movimento, tudo estaria numa constante transformação, constante evolução. Estima-se que Heráclito sofrera influência da visão oriental na elaboração deste conceito pela sua semelhança com a visão oriental de universo.

Na escola de Mileto fundada por Thales ainda no séc. IV a.C. nasce pelas mãos dos pré-socráticos (Thales, Anaximandro e Anaximenes) o conceito de um elemento primordial, do qual são feitas todas as coisas constituintes do universo. A esse elemento deram o nome de *arché*.

Thales, que previu um eclipse ocorrido no ano de 535 a.C., acreditava no *arché* como sendo a água, provavelmente por ser um elemento imprescindível para toda e qualquer forma de vida. Para os gregos o princípio fundamental da vida era a respiração, baseado nisso Anaximenes acreditava que o ar seria o elemento primordial do universo. Anaximandro definia o *arché* como *apeyron* (em grego: infinito,

indefinido) criando assim, um conceito ainda mais subjetivo no qual o universo constituir-se-ia de excesso e escassez de *arché*.

Empédocles, nascido por volta de 490 a.C. acreditava ser o universo formado por não um, mas, quatro elementos primordiais e imutáveis. A água, a terra, o fogo e o ar combinados pelas duas forças primordiais, atração e repulsão, constituiriam o universo conhecido (ROCHA et al, 2002).

Embora um tanto divergentes, entre si, os Pré-socráticos introduzem um conceito que até então não se cogitava. Com a idéia do *arché* nasce a idéia de um elemento primordial. Esse elemento primordial pode ser visto como um alicerce para o Atomismo.

O Ser absoluto, perfeito e imutável de Parmênides entra em concordância com o universo metamórfico, mutante, em constante movimento de Heráclito por volta do ano 400 a.C. com os Atomistas.

A palavra átomo em grego significa indivisível e foi assim que Leucipo (440 a. C) e Demócrito (420 a.C.) batizaram seu constituinte primordial do universo. Segundo os Atomistas no universo somente existem vácuo e átomos, os átomos estão em constante movimento pelo vácuo, seus movimentos e distâncias justificam as densidades dos corpos e as constantes mudanças sofridas por estes. Os tamanhos e o modo como se arranjam entre si determinam as diferenças entre as substâncias.

Demócrito acreditava que os fenômenos da natureza se dão por pura causalidade das relações entre os átomos. Nessa visão podemos observar uma base do materialismo determinista.

O Atomismo foi de extrema importância na superação de uma visão supersticiosa, pelos filósofos. Seu determinismo bane a superstição e o medo de deuses caprichosos, ciumentos e vingativos da época, por entenderem o universo determinado apenas pelos átomos e suas combinações. Também introduz a forma de investigação em que separa o todo em partes para compreendê-lo. Essa é uma marcante característica da filosofia ocidental que se seguiu, e é também a base da ciência moderna.

Mais tarde, Epicuro de Samos (340 – 270 a.C.) e Lucrecio (98 – 55 a.C.) deram continuidade ao trabalho de Leucipo e Demócrito, mas, o advento da filosofia aristotélica (que via o universo como contínuo) na Grécia e em toda Europa ofuscou o

Atomismo, só revisto após os críticos de Aristóteles a partir do séc. IV d.C. (ROCHA et al, 2002, LOPES, 1993).

2.1.1.2 A Redescoberta

No final do séc. XVIII muitos físicos acreditavam de alguma forma na existência de um corpo que fosse a menor porção de matéria, principalmente, por que essa teoria ajudava a explicar muitos fenômenos químicos. Mas, foi sem dúvida na obra do físico inglês John Dalton (1766-1844) que temos nosso principal marco na teoria corpuscular da matéria quando propõem em seu *Novo Sistema Da Filosofia Química* (em 1808) alguns conceitos como:

- tudo o que existe no universo é composto por inúmeras partículas denominadas átomos;
- os átomos são indivisíveis e indestrutíveis;
- existe um pequeno número de elementos diferentes na natureza;
- reunindo átomos iguais ou diferentes nas várias porções, podemos formar todas as matérias do universo conhecido;

O conceito de átomo passou a ser de extrema importância na interpretação de fenômenos químicos e seus princípios como a lei da conservação de massa, lei das proporções definidas e lei das proporções múltiplas.

Em 1811 o professor Amadeo Avogadro (1777-1856), com o intuito de interpretar a teoria de Gay-Loussac, propôs a hipótese das moléculas, que seriam agrupamentos de átomos. Disse Avogadro “*volumes iguais de gases medidos à mesma temperatura e pressão contém números iguais de moléculas*”.(LOPES, 1993).

Muitos físicos da época, como o jovem Max Planck, resistiram a essa idéia.

Um grande defensor da teoria atômica, e proponente de alguns modelos matemáticos para esta, foi Ludwig Boltzmann. Seus modelos contribuíram na área da teoria cinética dos gases e para a mecânica estatística, através das quais Jean Perrin teve a base para medir o número de moléculas em um molécula-grama.(LOPES, 1993).

2.1.2 A Descoberta do Elétron

No final do séc. XIX a idéia de átomo já era bem aceita na comunidade científica. Dá-se início, então, a busca por um modelo que explicasse como seria esse átomo.

Em 1897, liderados pelo físico inglês lorde Joseph John Thomson (1856 – 1940), os físicos experimentais do laboratório de Cavendish dedicavam-se aos estudos da descarga elétrica em gases rarefeitos, descobriram uma radiação que emanava dos tubos de descarga. A radiação foi chamada de raio por ser propagar em linha reta e por ser oriunda do catodo ficou conhecida como raio catódico. Nos experimentos de Cavendish foi constatado também que a radiação transmitia um impulso aos corpos com os quais interagira e era parada por um fino obstáculo.

Embora os físicos alemães, em destaque Hertz, sustentassem uma versão ondulatória da partícula os pesquisadores ingleses como Crookes e Perrin acreditavam numa estrutura corpuscular. Thomson também defendia a teoria corpuscular tentando descobrir a relação carga/massa das partículas. Com a colaboração de H. A. Wilson, R. A. Millikan, Kaufmann e outros, Thomson constatou que as partículas constituintes dos raios catódicos seriam muito menores que qualquer átomo conhecido. G. Stoney batizou a partícula como elétron. (EISBERG e RESNICK 1988, LOPES, 1993)

2.1.2.1 O Modelo de Thomson

Estes resultados foram anunciados em 30 de abril de 1897, em uma conferência na Royal Institution. A descoberta da constituição dos raios catódicos levou os pesquisadores a acreditar que tais elétrons seriam provenientes dos átomos que compunham o catodo.

Em 1898, Thomson lança o primeiro modelo detalhado para o átomo, que ficou conhecido como “pudim de ameixas” (*plum pudding*) ilustrado na figura 2.1.1. Neste modelo o átomo seria uma grande esfera onde toda a carga positiva distribuíria-se continuamente. Os elétrons estariam espalhados uniformemente (devido à repulsão

coulombiana) no interior da esfera como ameixas em um pudim. As posições dos elétrons seriam fixas em seus estados de menor energia e vibrariam em torno da posição estacionária no caso de excitação deste átomo.

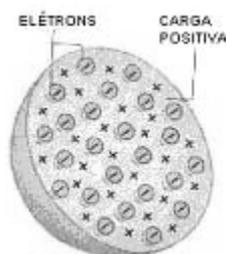


Figura 2.1.1: modelo atômico de Thomson

Em 1904 o físico japonês Hantaro Nagaoca propõe um modelo planetário onde os elétrons girariam em órbitas circulares em torno de um núcleo sólido onde se concentraria toda a carga positiva do átomo.

Pela teoria clássica do eletromagnetismo uma carga em movimento acelerado, como é o caso do elétron de Nagaoca, perderia energia constantemente através da emissão de radiação eletromagnética. Devido a isso, haveria uma diminuição constante do raio orbital até o momento em que a carga atingisse o centro da órbita. Para o átomo, isto significaria a “queda” do elétron para o núcleo havendo assim a aniquilação de cargas.

Como este fenômeno não é observado o modelo de Nagaoca foi considerado inconsistente, prevalecendo assim, o modelo de Thomson.

2.1.2.2 O Modelo de Rutherford

Convidado por Lorde Thomson, o jovem físico neozelandês, Ernest Rutherford juntou-se à equipe do laboratório de Cavendish e começou a trabalhar com a radioatividade no final do séc. XIX.



Figura 2.1.2: Ernest Rutherford (1871-1937)

Aos 26 anos de idade Rutherford fez a descoberta que o tornaria famoso. Aplicando uma diferença de potencial na saída de uma fonte de radiação Rutherford percebeu a emissão de dois tipos distintos de radiação. Uma delas, com baixo poder de penetração devido a sua elevada massa, era atraída pelo pólo negativo. Essa radiação, chamada radiação α (alfa), era como um átomo de hélio sem os elétrons.

A outra tinha maior poder de penetração devido a sua menor massa (igual a dos elétrons) era atraída pelo pólo positivo e ficou conhecida por radiação β (beta).

Orientados por Rutherford, Johannes Hans Geiger (1882 – 1945) e Ernest Marsden (1889 – 1970) passaram a trabalhar em 1909 com um aparato experimental que lhes permitia saber a trajetória das partículas α emitidas por uma fonte radioativa bombardeando um determinado alvo. O aparato experimental referido está esquematizado na figura 2.1.3. No caso da experiência de Marsden e Geiger o alvo era uma lâmina de $4 \times 10^3 \text{ \AA}$ de espessura de ouro. As partículas α eram observadas graças a cintilação que provocavam em uma folha de sulfeto de zinco que envolvia todo o sistema fonte-alvo.

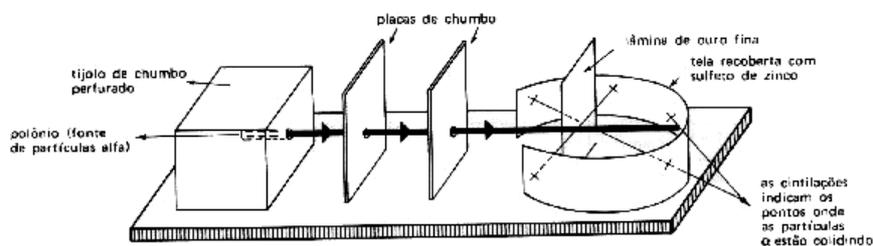


Figura 2.1.3: aparato experimental utilizado por Rutherford e sua equipe

Pelo modelo de Thomson as partículas α por terem massa e carga muito menor que os átomos da lâmina de ouro, não atravessariam o alvo. Mas, não foi isso que se observou.

Para surpresa de Geiger, Marsden e Rutherford uma grande luminosidade continuou aparecendo no outro lado da lâmina de ouro. O que indicava que a maior parte da radiação alfa emitida pela fonte atravessava facilmente a lâmina sem colidir com seus átomos.

Outros pontos luminosos também foram observados na folha de sulfeto de zinco, porém, muito menos intensos. Também chamava muito a atenção o fato de uma pequena fração de radiação alfa (cerca de 1 em 20.000) causavam luminosidade na parte anterior a lâmina de ouro, ou seja, teriam sido desviadas a um ângulo maior do que 90° .

O fato de a maior parte da radiação alfa emitida não interagir com os átomos do material alvo era uma evidência de que a maior parte do átomo seria vazio, trazendo novamente à tona o modelo de Nagaoka, porém, com ajustes feitos por Rutherford.

O átomo de Rutherford ocuparia um volume esférico, por onde os elétrons estariam girando de forma a distribuírem uniformemente a carga negativa na chamada eletrosfera. Toda a carga positiva e a maior parte da massa do átomo estaria concentrada no centro da esfera denominada núcleo. Segundo a análise de Rutherford a seção de choque em função do ângulo de incidência θ de partícula α ($Z=2$) com núcleos (para núcleos pontuais e infinitamente pesados) seria:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2mv_0^2} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (2.1.1)$$

As equações de Rutherford levaram a uma distância mínima entre a partícula incidente e o núcleo.

$$r = \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 mv_0^2} \left(1 + \frac{1}{\text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right) \quad (2.1.2)$$

Moseley propôs em 1914 um número relacionado ao núcleo denominado número atômico Chadwick utilizou a expressão 2.1.1 para determinar o número atômico de diversos elementos alvo e obteve resultados extremamente próximos aos que conhecemos hoje. Os números atômicos de Chadwick para alguns elementos podem ser vistos na tabela 1.

Tabela 1: comparativo entre os números atômicos conhecidos atualmente com os encontrados por Chadwick.

Elemento	Z	Valores de Z encontrados por Chadwick
Cu	29	29,3
Ag	47	46,3
Pt	78	77,4

Em 1922, Rutherford e Chadwick descobriram que a uma distância de 10^{-12} o espalhamento α não mais obedece a 2.1.1 . Este foi o primeiro indicio da existência de forças de curto alcance.

2.1.3 A Teoria Quântica

Nesta seção serão apresentados alguns princípios e idéias que deram origem a teoria quântica para o átomo. Serão citados os trabalhos de alguns dos seus principais autores.

2.1.3.1 Max Planck

Em uma cavidade fechada, sem a presença de carga, parte da radiação eletromagnética emitida pelos átomos das paredes da cavidade é também absorvida pelas paredes.

Em condição de equilíbrio, toda energia emitida em um determinado tempo é absorvida pelas paredes no mesmo intervalo de tempo. A densidade (u) de energia na cavidade está ligada à frequência (ν) das radiações e a temperatura (T) de suas paredes:

$$u = u(\nu, T) \quad (2.1.3)$$

Fazendo um orifício muito pequeno em relação às dimensões da cavidade, de forma que a energia perdida seja desprezível para densidade interna, conseguiu-se obter dados experimentais a cerca da frequência e da densidade de radiação. E desta forma foi traçada a curva da figura 2.1.4.

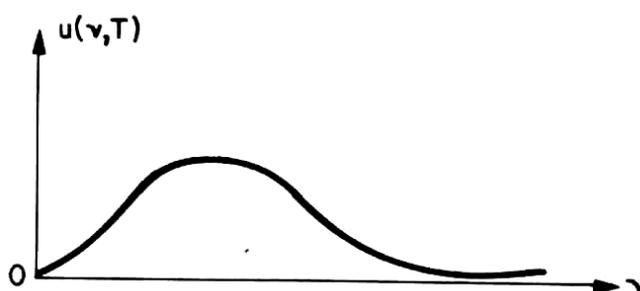


Figura 2.1.4: curva experimental da densidade de energia de radiação numa cavidade em equilíbrio a uma temperatura em função da frequência.

Lorde Rayleigh e James Jeans fizeram a primeira tentativa de descrever, teoricamente, a relação entre a densidade de energia com a frequência de radiação, usando uma analogia a osciladores harmônicos espalhados pelas paredes da cavidade. Para tanto:

$$u(\nu, T) = \rho(\nu) d\nu \langle \varepsilon(\nu, T) \rangle \quad (2.1.4)$$

onde $\rho(\nu)d\nu$ é o número de osciladores harmônicos lineares por unidade de volume em uma cavidade de volume V ; e ε é a energia média dos osciladores.

Para um oscilador harmônico de frequência $\omega/2\pi$ e $\omega = kc$ obtiveram a energia média dos osciladores como:

$$\langle \varepsilon(\nu, T) \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon'/kT} d\varepsilon'} = kT \quad (2.1.5)$$

Sendo $\rho(\nu)d\nu$ dada por:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2.1.6)$$

Obtemos a densidade $u(\nu, T)$ como:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (2.1.7)$$

Para baixas frequências os resultados de Lorde Rayleigh e James Jeans se mostraram satisfatórios, porém, para altas frequências os resultados experimentais fogem completamente a expressão 2.1.7 conforme pode ser visto na figura 2.1.5.

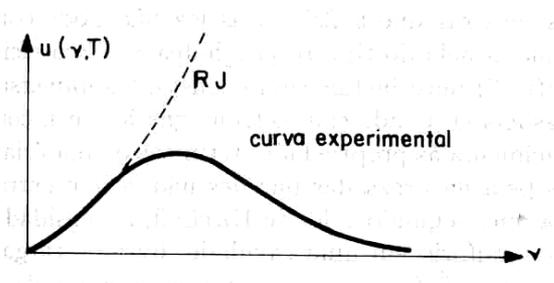


Figura 2.1.5: A lei de Rayleigh e Jeans prevê que $u(\nu, T)$ cresce com ν^2 , o que não se confirma para a curva experimental

Em 1900 o físico alemão, Max Karl Ernst Planck (1858–1947) encontra uma solução para o modelo experimental existente. Considerando correta a análise de Lorde Rayleigh e James Jeans que levava a expressão 2.1.4. Planck considerou falsa a hipótese da continuidade da energia dos osciladores harmônicos.

Portanto:

$$\langle \varepsilon(\nu, T) \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}} \quad (2.1.8)$$

Planck diz que a “*energia de um oscilador harmônico linear é um múltiplo inteiro de um dado valor*”:

$$E_n = n\varepsilon_0 \quad n=0,1,2\dots$$

Então 2.1.8 fica:

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1} \quad (2.1.9)$$

Logo a densidade de energia, segundo 2.1.4 e 2.1.9 é:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0/kT} - 1}$$

Para que a expressão concorde com a curva experimental ou seja:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} u(\nu, T) = 0$$

ε_0 deve ser crescente em ν

para tanto Planck propôs:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0(\nu)$$

$$\varepsilon_0 = h\nu$$

A partir daí h passou a ser uma constante universal.

Então 2.1.9 passa à:

$$\langle \varepsilon(\nu, T) \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

e a densidade de energia:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

A constante de Planck é chamada de Quantum de Ação e vale $6,6 \times 10^{-34}$ J.S. Usa-se, também, a constante $h/2\pi$ que ganhou o símbolo \hbar .

Até então se acreditava, pela mecânica clássica, que a energia de um oscilador harmônico era contínua. Planck introduziu com seu trabalho um novo conceito à Física, o conceito da quantização de energia.

2.1.3.2 O Modelo de Böhr

Em setembro de 1911 o laboratório de Cavendish recebe o jovem doutor em física de origem dinamarquesa Niels Henrik David Böhr (1885 – 1965) que pretendia desenvolver trabalhos com o então diretor do laboratório, Lorde Thomson. Infelizmente essa parceria científica nunca ocorreu. Mas, foi em Cavendish que Böhr conheceu Ernest Rutherford, em um seminário apresentado por Rutherford sobre as experiências a cerca de seu modelo atômico. Em pouco tempo Böhr renunciou a universidade de Cambridge, para se juntar à equipe de Rutherford em Manchester. Esta parceria (Rutherford – Böhr) marcaria para sempre a história da física.



Figura 2.1.6: Niels Böhr, Nobel de física em 1922.

Com relação ao modelo planetário de Rutherford, Böhr não tenta refutá-lo, ao contrário, tentou devolver-lhe a estabilidade.

Para a discussão do modelo de Böhr é necessário antes que se conheça um pouco a espectroscopia.

O espectro de um elemento é o conjunto de linhas espectrais que este pode produzir em um filme fotográfico através da emissão de fótons com diferentes comprimentos de onda. É possível obter o espectro de um determinado elemento com o espectroscópio cujo esquema se encontra na figura 2.1.7.

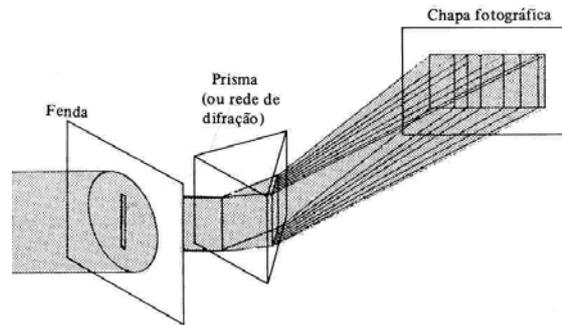


Figura 2.1.7: esquema de um espectroscópio por dispersão de energia.

Uma quantidade de gás monoatômico é excitada, através de descarga elétrica. Quando este retoma seu estado natural emite radiação equivalente à diferença energética entre estado excitado e natural. Essa radiação é colimada por uma fenda. O feixe colimado passa por um prisma (ou rede de difração) onde os diferentes comprimentos de onda serão separados e assim, marcarão em um filme fotossensível.

Cada elemento tem um conjunto de linhas característico e através destes é possível saber a composição química de substâncias. Essa aplicação contribuiu para que muitas medidas fossem tomadas, no final do século XIX para o estudo desses complexos espectros de elementos.

O átomo de Hidrogênio, devido a sua constituição bastante simples, gera um espectro, também, muito simples. A figura 2.1.8 mostra uma parte do espectro de Hidrogênio onde o comprimento de onda das linhas está, aproximadamente, na faixa de luzes visíveis.

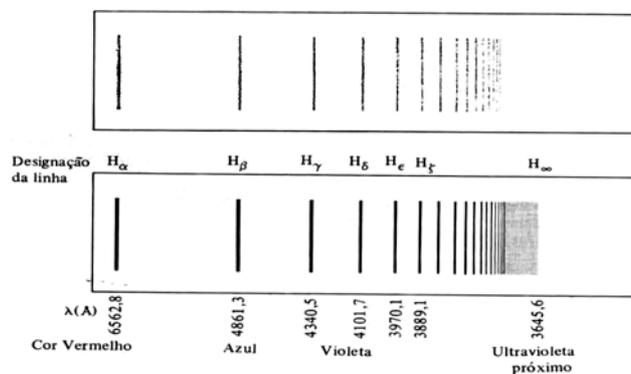


Figura 2.1.8: *Ao alto*: foto da parte visível de um espectro de Hidrogênio; *abaixo*: esquema da imagem do espectro com os valores de λ correspondentes.

Na figura 2.1.8 podemos perceber a regularidade na diminuição do intervalo entre as linhas. Essa regularidade, bastante clara, estimulou muitas tentativas de se descrever o espectro com uma expressão empírica. Balmmer propôs em 1885:

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad (\text{em } \text{Å})$$

Esta expressão é capaz de prever o comprimento de onda das 9 primeiras linhas desse espectro. A descoberta de Balmmer levou a uma corrida por expressões gerais descrevessem espectros mais complexos. Nessa corrida destacou-se o sueco Raydberg (1854 – 1919) que propôs a seguinte fórmula , em termos do número de onda k ($k=1/\lambda = \nu/c$)

$$k = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right), \text{ onde } n = 3, 4, 5... \quad (2.1.10)$$

Onde $R_H =$ é a constante de Raydberg para o Hidrogênio. O valor de R_H encontrado experimentalmente é de $1,097373 \times 10^7 \text{m}^{-1}$. Para a série de linhas, cujo comprimento de onde Balmmer previu, a expressão 2.1.10 é escrita como:

$$k = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_b^2} \right) \text{ para } n = 3, 4, 5...$$

que descreve a chamada série de Balmmer.

Hoje são conhecidas cinco séries de linhas espectrais para o átomo de Hidrogênio, como visto na tabela 2 descritas pela expressão 2.1.10.

Tabela 2: séries de linhas espectrais para Hidrogênio

Nomes	Faixas de comprimento de Onda	Fórmula
Lyman	Ultravioleta	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ n=2, 3, 4,...
Balmer	Ultravioleta próximo ao visível	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ n=3, 4, 5,...
Paschen	Infravermelho	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ n=4, 5, 6...
Brackett	Infravermelho	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ n=5, 6, 7...
Pfund	Infravermelho	$\kappa = R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ n=6, 7, 8...

Em 1913 tendo como alicerce o modelo planetário de Rutherford e a idéia de quantização da energia de Max Planck, Böhrr propõe um modelo para o átomo, baseado em quatro postulados (apud EISBERG, RESSNICK, 1988):

1 *Um elétron em um átomo se move em uma órbita circular em torno do núcleo sob influência da atração coulombiana entre o elétron e o núcleo, obedecendo às leis da mecânica Clássica.*

2 *Em vez da infinidade de órbitas que seriam possíveis segundo a mecânica clássica, um elétron só pode se mover em uma órbita na qual seu momento orbital angular L é um múltiplo de \hbar (a constante de Planck dividida por 2π)*

3 *Apesar de estar constantemente acelerado, um elétron que se move em uma dessas órbitas possíveis não emitem radiação eletromagnética. Portanto sua energia total E permanece constante.*

4 *É emitida radiação eletromagnética se um elétron, que se move inicialmente sobre uma órbita de energia E_i muda seu movimento descontinuamente de forma a se mover em uma órbita de energia total E_f . A frequência da radiação emitida ν é igual a quantidade $(E_i - E_f)$ dividida pela constante de Planck h*

O primeiro e o segundo postulados constroem a idéia de um núcleo com órbitas quantizadas:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow mvr = n\hbar \text{ onde } n = 1, 2, 3... \quad (2.1.11)$$

O terceiro postulado invalida a instabilidade do elétron por não se poder tratar como um caso clássico. O quarto está ligado a teoria de Einstein de que a frequência ν de um fóton é igual a sua energia dividida pela constante de Planck:

$$\nu_{if} = \frac{1}{h}(E_i - E_f) \quad (2.1.12)$$

$$h\nu_{if} = (E_i - E_f)$$

$$\hbar\omega_{if} = (E_i - E_f)$$

Para o elétron permanecer em uma trajetória circular é preciso que haja um equilíbrio entre as forças coulombianas (de atração) e a centrífuga (de fuga), para isso considerando.

$$\frac{mv^2}{r_n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} \quad (2.1.13)$$

isolando v^2 :

$$v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r_n}$$

isolando v^2 em 1 temos:

$$v^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r_n^2}$$

então:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n m} = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r_n^2} \quad e$$

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2}$$

considerando

$$q^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2.1.14)$$

tem-se:

$$r_n = n^2 \frac{\hbar}{mq^2} \quad (2.1.15)$$

Obtém-se então um para o orbital circular do elétron raios múltiplos números inteiros sucessivos. Substituindo as constantes em 2.1.15 para $n=1$ tem-se o menor raio chamado raio de Böhr seu valor é $a_0=5,292 \times 10^{-11}$ m.

$$a_0 = \frac{\hbar}{mq^2} \quad (2.1.16)$$

e

$$r_n = n^2 a_0 \quad (2.1.17)$$

onde $n = 1, 2, 3...$

Tem-se a partir daí uma “imagem” das órbitas estacionárias de Böhr.

Os postulados sugerem que em uma órbita estacionária específica a energia do elétron não varia, por isso não emite fótons. Vamos analisar, então, a energia para as órbitas estacionárias de Böhr:

Em 2.1.13 tem-se:

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

Dai

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_n}$$

Então:

$$E_n = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)r_n}$$

E considerando a equação 2.1.14 tem-se:

$$E_n = -\frac{q^2}{2r_n}$$

e considerando a equação 2.1.15 tem-se:

$$E_n = -\frac{q^2}{2} \frac{mq^2}{n^2\hbar^2} \quad (2.1.18)$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{mq^4}{2\hbar^2} \quad (2.1.19)$$

e considerando

$$E_0 = -\frac{mq^4}{2\hbar^2}$$

tem-se:

$$E_n = \frac{E_0}{n^2} \quad (2.1.20)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$

O termo obtido nos dá um valor constante também para a menor energia possível para o elétron do átomo de Hidrogênio. Substituindo valores em 2.1.18 para $n=1$ temos

$$E_0 = -13,6 \text{ eV}$$

O sinal negativo representa uma energia de confinamento.

Do 4º postulado de Böhler (2.1.12) tem-se:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

Substituindo 2.1.10 em 2.1.12 tem-se:

$$\nu h = \frac{q^2}{2} \frac{mq^2}{n_i^2 \hbar^2} - \frac{q^2}{2} \frac{mq^2}{n_f^2 \hbar^2}$$

$$\nu = \frac{mq^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (2.1.21)$$

De Raydberg tem-se:

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right)$$

Podemos, facilmente, perceber a semelhança entre a expressão teórica de Böhr e a empírica encontrada por Raydberg igualando as expressões temos:

$$Rc \left(\frac{1}{n_a} - \frac{1}{n_b} \right) = \frac{mq^4}{4\pi\hbar} \left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{n_f} \right)$$

Considerando:

$$\left(\frac{1}{n_a} - \frac{1}{n_b} \right) = \left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{n_f} \right)$$

tem-se:

$$R = \frac{mq^4}{4\pi\hbar^3} \quad (2.2.22)$$

$$R = 1,09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Que concorda com o valor experimental reforçando a teoria de Böhr.

Embora o modelo de Böhr apresentasse problemas, ele representa um grande avanço na teoria atômica pelo conceito da quantização das energias. Pouco tempo depois de enunciado o modelo de Böhr verificaram-se energias diferentes para um mesmo orbital.

Zommerfeld propôs então, órbitas elípticas que têm, devido à excentricidade, energias diferentes em uma mesma órbita. Ele propõe um segundo número quântico: k , que está ligado à excentricidade do orbital. O número k se relaciona com os eixos através da seguinte expressão:

$$\frac{\text{comprimento_do_eixo_maior}}{\text{comprimento_do_eixo_menor}} = \frac{n}{k}$$

O modelo de Bôhr com os complementos de Zommerfeld é hoje conhecido como antiga teoria quântica.

2.1.4 A Nova Teoria Quântica

Depois de construídas as bases da teoria quântica far-se-á, nessa seção, uma breve exposição das idéias que alicerçaram o conceito de quantização da matéria. Serão também expostas superficialmente, noções sobre o surgimento da Mecânica das Matrizes e da Mecânica Ondulatória.

2.1.4.1 De Broglie

Em 1886 e 1887 Henrich Hertz (1857 – 1894) realizou experimentos que confirmaram experimentalmente a teoria de Maxwell. Dentre os experimentos de Hertz há o que mostra a descarga elétrica entre dois eletrodos é facilitada se sobre um dos eletrodos é incidido um feixe de luz ultravioleta. Mais tarde Hallwachs deu continuidade a esses experimentos. Baseado nos experimentos de Hallwachs, Lenard mostrou que a incidência de luz faz com que o catodo emita elétrons. Este fenômeno ficou conhecido como efeito fotoelétrico.

Em 1905, o jovem físico alemão Albert Einstein (1878 – 1955) propôs uma nova teoria para explicar o efeito fotoelétrico, na qual, a energia das ondas eletromagnéticas estava quantizada em pacotes inicialmente localizadas em pequenos volumes do espaço que mais tarde vieram a ser chamados de fótons. Einstein argumenta que nos experimentos onde a luz se comporta como uma onda, os pacotes de energia são vistos de forma coletiva. Embora estas experiências mostrem que a luz se propaga de maneira ondulatória, sua emissão e absorção se dão de uma forma corpuscular, com pulsos de energia.

Para Einstein o fóton teria frequência de radiação ν ; se propagaria com velocidade c ; sua energia seria expressa por $h\nu$ e seu momento na direção de propagação seria $h\nu/c$. A idéia de velocidade constante nos mostra que o fóton não é uma partícula comum uma vez que não teria massa de repouso. Esse trabalho daria a Einstein o prêmio Nobel em 1921.

Embora no início de sua vida acadêmica o nobre francês Louis De Broglie interessara-se por história eclesiástica, foi no campo da física que ele assinou seu nome na história. Irmão do prestigiado físico experimental Maurice De Broglie, que secretariou por algum tempo o Congresso de Solvay, Louis Victor Pierre Raymond ou Príncipe De Broglie (1892–1987) apresentou à Faculdade de Ciências da Universidade de Paris em 1924, sua tese de doutorado intitulada *Pesquisas Sobre A Teoria Dos Quanta*.



Figura 2.1.9: Louis De Broglie, Nobel de física de 1929.

Partindo do princípio já comprovado da teoria de Einstein para o efeito fotoelétrico, onde a luz, que classicamente se conhecia como onda, tem um comportamento de partícula, De Broglie propôs que também a matéria tivesse um caráter ondulatório. Da mesma forma que a luz apresenta seu caráter corpuscular através da constante universal de Planck “ h ”, também o elétron, que tinha seu movimento

limitado por h no átomo de Böhr, apresentaria seu caráter ondulatório através da mesma constante h .

De Broglie expressou os aspectos quantitativos desse conceito da mesma forma que Einstein o fizera para a radiação. A energia E da partícula, assim como da radiação, está relacionada com sua frequência ν por:

$$E = h\nu$$

E seu momento linear p está relacionado com o comprimento de onda λ por:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

A tese de De Broglie causou grande controvérsia entre os físicos. Embora muitos trabalhos tivessem sido publicados na tentativa de explicar suas ondas de matéria, a princípio para a comunidade científica todos os tipos de onda já eram conhecidos. Muitas eram as objeções e desconfianças a cerca da teoria de De Broglie, porém esta despertou interesse de alguns físicos como Einstein, que recebeu a tese pelas mãos de Paul Langevin, professor de De Broglie.

O grande feito teórico de De Broglie foi relacionar o comprimento de onda λ a massa m da partícula e sua velocidade v em uma expressão onde aparece a constante de Planck h evidenciando que tais ondas são quantizadas. Então, uma vez que:

$$p = mv$$

o comprimento de onda de De Broglie é:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Essa expressão nos leva a ordens de grandeza de λ muito pequenas para serem detectadas se utilizadas em situações do cotidiano, porém, para o caso de um elétron cujo a massa é 10^{-27} g submetido a uma ddp de 1 Volt de forma a atingir uma velocidade de 6×10^7 cm/s encontra-se um λ entorno de 10^{-7} . Próximo a ordem de grandeza dos raios X, isso animaria os experimentalistas da época.

A ondulatória do elétron teve plena aceitação a partir de 1927 com os experimentos de L. H. Germer, do russo P. S. Tartakovsky e dos ingleses Alexandre Reid, Clinton Joseph Davisson (1881 – 1958) e Sir Georg Paget Thomson (1892 – 1975). Os dois últimos vieram a receber o Prêmio Nobel em 1937 pela difração de elétrons por cristais, onde encontraram para o elétron o mesmo comprimento de onda encontrado teoricamente por De Broglie.

Curioso observar que J. J. Thomson descobriu a existência dos elétrons como partículas dotadas de carga e massa em 1897 e por esse feito recebeu o Prêmio Nobel em 1906. Já seu filho, G. P. Thomson descobriu a difração eletrônica em 1927 e recebeu, por esse feito, o Prêmio Nobel em 1937 juntamente com C. J. Davisson. Sobre essa curiosidade Max Jammer escreveu: *“Pode-se ficar inclinado a dizer que Thomson, o pai, recebeu o Prêmio Nobel por ter mostrado que o elétron era uma partícula, e Thomson, o filho, o recebeu por ter mostrado que o elétron é uma onda”*. (EISBERG e RESNICK, 1988).

Foi no quinto Congresso de Solvay em Bruxelas, no verão de 1927 que a comunidade científica conheceu os alicerces da nova teoria quântica estabelecidos por Werner Heisenberg e por Erwin Schroedinger desenvolvidos por ambos, separadamente, e com abordagens diferentes, porém considerando o trabalho de De Broglie.

2.1.4.2 O Modelo de Heisenberg

Um dos berços da Mecânica Quântica foi a Escola de Göttingen onde Max Born (1882 – 1970) e seus assistentes, Pascoal Jordan (1902 – 1980) e Werner Karl Heisenberg (1901 – 1976) procuravam soluções para o átomo de Hidrogênio nos idos de 1925.



Figura 2.1.10: Werner Karl Heisenberg

O jovem físico alemão Heisenberg acreditava na validade do modelo de Niels Bøhr, porém, sua intuição dizia que este, ainda, não havia sido experimentado adequadamente. Heisenberg acreditava que as órbitas de Bøhr não poderiam ser observadas, embora, as linhas espectrais fossem, evidentemente, resultado de uma transição entre diferentes níveis de energia. Seus estudos considerando a intensidade das linhas espectrais preencheriam uma lacuna no modelo de Bøhr.

A intuição de Heisenberg dizia não ser interessante para o estudo do estado de um átomo limitar os cálculos a analogias com a realidade macroscópica.

Heisenberg desenvolveu um cálculo com tabelas onde Born reconheceu a semelhança com as matrizes, ramo da matemática introduzido pelo inglês Cayley no séc. XIX. Através das matrizes Heisenberg desenvolveu a primeira teoria consistente para a Mecânica Quântica. Verificou que algumas grandezas não comutavam, isso o induziu a propor, em 1927, as Relações de Incerteza. Segundo as Relações de Incerteza é impossível conhecer ao mesmo tempo a velocidade de uma partícula e seu momento, contrariando os princípios da Mecânica Clássica.

Com o sistema de Heisenberg foi possível explicar a alternância entre as linhas de intensidade, fortes e fracas no espectro do Hidrogênio molecular.

Os cálculos de Heisenberg, embora rigorosamente precisos, para alguns casos se mostravam muito difíceis e devido a isso, com o tempo foram sendo substituídos por outras formulações matemáticas como a Mecânica ondulatória de Schrödinger. Em 1932 Heisenberg foi laureado com o Prêmio Nobel pela criação da Mecânica Quântica ou Mecânica das Matrizes. (ROCHA et al., 2002).

2.1.4.3 O Modelo de Schrödinger

Professor da Escola de Zurique o austríaco Erwin Schrödinger (1887 – 1961) só tomou conhecimento dos trabalhos de De Broglie em 1926. Deste então se empenhou na busca de uma equação que descrevesse as ondas de matéria. Em um seminário realizado em Zurique, Schrödinger foi incumbido de apresentar uma palestra sobre a tese de De Broglie. Os estudos para tal apresentação estimularam Schrödinger a encontrar uma equação de onda não relativística e com caráter corpuscular para o elétron. Os passos que o levaram a tal equação estão descritos em sete artigos assinados por Schrödinger.



Figura 2.1.11: Erwin Schrödinger

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial parcial de primeira ordem em relação ao tempo e de segunda ordem em relação as coordenadas espaciais, cuja solução é a função de onda ψ que trás informações sobre o estado físico do sistema. Este “objeto matemático” representa o elétron e o quadrado do seu módulo da a probabilidade de se encontrar este elétron em uma determina região próxima ao núcleo denominada orbital. Hoje conhecemos a equação de Schrödinger como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

Diferentes das órbitas de Bôhr os orbitais são regiões nas redondezas do núcleo onde os elétrons têm grande probabilidade de serem encontrados. Para a Mecânica Quântica os elétrons não mais traçariam órbitas ao redor do núcleo, mas, sim realizariam movimentos com uma distribuição de probabilidade dependente do tempo

de se encontrar em uma determinada posição. Nestes movimentos na região orbital o conceito de trajetória deve ser abandonado. Em um mesmo estado quântico o elétron não sofre mudanças de energia. Uma mudança de energia do elétron implica numa mudança de orbital, uma vez que cada orbital caracteriza um estado quântico e este está ligado a uma energia característica. Esta mudança de energia está ligada à emissão ou ganho de energia através de um fóton. A essa transição dá-se o nome de salto quântico.

Os estados quânticos são caracterizados pelos números quânticos: principal representado pela letra “n” que está ligado à distância do núcleo; o número quântico orbital está ligado ao momento angular orbital e é representado por “l”; o número quântico magnético “m” está ligado à dependência angular da função de onda do elétron; o spin, representado por “s” está ligado a uma propriedade eletrônica análoga ao movimento de rotação.

Essa segunda formulação da Mecânica Quântica, a Mecânica Ondulatória de Schrödinger, obteve muito sucesso, conseguiu reproduzir vários resultados de De Broglie para o átomo de Bôhr e conseguiu explicar a fórmula empírica de Balmmer para o espectro do Hidrogênio.

2.2 Interação da radiação com a matéria

2.2.1 Fenômenos de Interação

Por não possuir carga nem massa as radiações eletromagnéticas podem penetrar grandes espessuras de matéria sem interagir com seus átomos. Sua probabilidade de interação depende da energia da radiação incidente e também de propriedades do material alvo como o número atômico Z dos elementos que o compõem e sua densidade ρ como veremos adiante.

No “percurso” da radiação dentro do material há uma probabilidade muito maior de ocorrência nas camadas eletrônicas do que nos núcleos dos átomos do material irradiado. Nesse processo de interação três são os fenômenos predominantes:

- Efeito fotoelétrico;
- Espalhamento Compton;
- Produção de pares.

2.2.1.1 Efeito Fotoelétrico:

Como visto na seção 2.1.4a Einstein mostrou que uma onda eletromagnética incidente em um material interage com seus átomos de forma corpuscular. No caso do efeito fotoelétrico o fóton “colide” com o elétron e transmite para este toda a sua energia desaparecendo por completo. O elétron por sua vez é ejetado do material, como ilustrado na figura 2.2.1. Portanto para a ocorrência do efeito fotoelétrico a energia $h\nu$ do fóton deve ser maior ou igual a energia de ligação do elétron com o átomo do material alvo. A energia cinética K do elétron ejetado depende da energia do fóton incidente e da energia de ligação do elétron.

$$K=h\nu-\omega$$

onde:

K = energia cinética do elétron;

ω = energia de ligação;

h = constante de Planck;

ν = frequência da radiação.

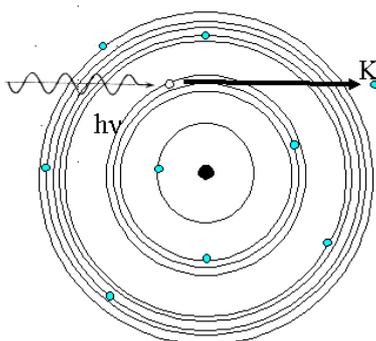


Figura 2.2.1: esquema do efeito fotoelétrico

O efeito fotoelétrico ocorre com maior probabilidade para fótons incidentes de baixas energias e para interação com elementos de elevado número atômico.

O elétron ejetado nesse processo deixa uma vacância que será preenchida por um elétron oriundo de um nível mais energético. A diferença de energia sofrida por esse elétron será eliminada pela emissão de um fóton cuja energia será igual à diferença entre a energia do nível inicial e do nível final. A esse fenômeno dá-se o nome de fluorescência.

A maior probabilidade de interação se dá quando a energia $h\nu$ do fóton é igual a energia de ligação do elétron. A probabilidade decai com o aumento da energia do fóton como mostra a figura 2.2.2. Quando interações com a camada K são permitidas, 80% das interações ocorrem nessa camada.

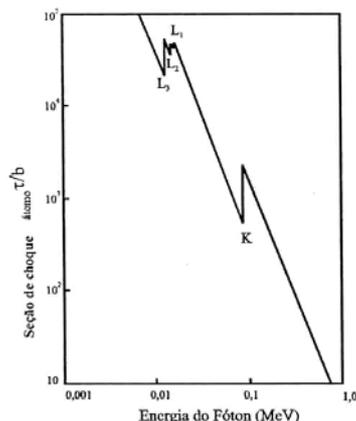


Figura 2.2.2: seção de choque para o efeito fotoelétrico para o Chumbo em função da energia do fóton incidente

Quando o fóton atinge a energia de ligação da camada K observa-se um brusco crescimento na secção de cheque. O mesmo pode-se observar para a camada L

2.2.1.2 Espalhamento Compton

Compton em 1923 incidiu um feixe de raio X de comprimento de onda λ sobre um alvo de grafite e mediu a intensidade dos raios X espalhados em função do seu comprimento de onda para vários ângulos espalhados. Embora o feixe incidente tenha apenas um comprimento de onda λ , o feixe espalhado tem sua intensidade máxima em dois picos, um em λ outro em λ' que é maior que λ por uma quantidade $\Delta\lambda$. Esta quantidade é chamada deslocamento Compton.

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda \tag{2.2.1}$$

Compton interpretou esse fenômeno como sendo uma colisão dos fótons com os elétrons como a colisão de bolas de bilhar.

Como o fóton incidente transfere parte de sua energia para o elétron o fóton espalhado deve ter uma energia E' menor que a incidente, e portanto, uma frequência mais baixa $\nu' = E'/h$ e conseqüentemente um comprimento de onda $\lambda' = c/\nu'$ maior.

Seja um feixe incidente de energia $E = h\nu$ a energia total relativística de uma partícula, considerando sua massa de repouso e velocidade, é:

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \quad (2.2.2)$$

Como sua velocidade v é igual a c sua massa de repouso deve ser zero para que sua energia seja finita.

Pode se obter o momento p de um fóton pela expressão:

$$E^2 = c^2 p^2 + (m_0 c^2)^2 \quad (2.2.3)$$

Como sua massa de repouso m_0 é nula então:

$$E^2 = c^2 p^2 \quad (2.2.4)$$

$$p = \frac{E}{c} \Rightarrow p = \frac{h\nu}{c} \quad (2.2.5)$$

O processo do espalhamento dos raios X se dá na colisão de um fóton com um elétron do material alvo. A figura 2.2.3 ilustra a interpretação de Compton para o espalhamento de raios X onde um fóton incidente de energia E_0 e o momento p_0 se propaga na direção de um elétron e na segunda figura, após a colisão, o fóton espalhado se propaga com energia E_1 e momento p_1 há um ângulo θ do eixo de colisão. Já o elétron recua com energia cinética K e momento p a um ângulo φ do eixo de colisão.

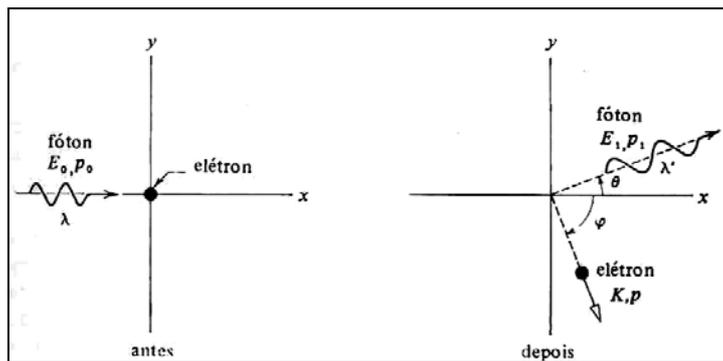


Figura 2.2.3: esquema ilustrativo da interpretação de Compton para o fenômeno do espalhamento.

Pelo princípio da conservação do momento temos:

$$p_0 = p_1 \cos \theta + p \cos \varphi \quad (2.2.6)$$

$$p_1 \sin \theta = p \sin \varphi \quad (2.2.7)$$

Elevando-as ao quadrado:

$$(p_0 - p_1 \cos \theta)^2 = p^2 \cos^2 \varphi \quad (2.2.8)$$

somando as expressões acima tem-se:

$$p^2 = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta \quad (2.2.9)$$

pela conservação da energia total relativística tem-se:

$$E_0 + m_0 c^2 = E_1 + K + m_0 c^2 \quad (2.2.10)$$

$$E_0 - E_1 = K \quad (2.2.11)$$

e de acordo com 2.2.4:

$$c(p_0 - p_1) = K \quad (2.2.12)$$

fazendo $E = K + m_0c^2$ em 3 Obtém-se:

$$K^2 + 2Km_0c^2 = c^2p^2$$

$$\frac{K^2}{c^2} + 2Km_0 = p^2 \quad (2.2.13)$$

substituindo p^2 de 2.2.9 e K de 2.2.12 tem-se:

$$(p_0 - p_1)^2 + 2mc(p_0 - p_1) = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1\cos\theta \quad (2.2.14)$$

que pode ser reduzida para:

$$m_0c(p_0 - p_1) = p_0p_1(1 - \cos\theta) \quad (2.2.15)$$

ou

$$\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_0} = \frac{1}{m_0c}(1 - \cos\theta) \quad (2.2.16)$$

se h for multiplicado e substituído por p segundo a expressão 2.2.5 tem-se:

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 \quad \Rightarrow \quad \Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) \quad (2.2.17)$$

onde
$$\lambda_c = h/m_0c \quad (2.2.18)$$

que é o comprimento de onda Compton do elétron.

O deslocamento Compton $\Delta\lambda$ segundo a 2.2.17 varia de zero para $\theta = 0^\circ$, quando a radiação tange o elétron de forma a não sofrer desvio; à $2h/m_0c$ para $\theta = 180^\circ$ no caso de um choque onde o fóton seja espalhado na mesma direção de incidência com sentido contrário.

$$0 \leq \Delta\lambda \leq 2h/m_0c \quad (2.2.19)$$

Se escrevermos a expressão 2.2.16 em função das energias no lugar dos comprimentos de ondas ter-se-á:

$$\frac{hc}{E_1} - \frac{hc}{E_0} = \frac{hc}{E_c}(1 - \cos\theta)$$

$$\frac{1}{E_1} = \frac{1}{E_c}(1 - \cos\theta) + \frac{1}{E_0} \quad (2.2.20)$$

Considerando $E_c=511$:

$$\frac{1}{E_1} = \frac{1}{511}(1 - \cos\theta) + \frac{1}{E_0} \quad (2.2.21)$$

Então:

$$E_1 = \frac{1}{\frac{1}{511}(1 - \cos \theta) + \frac{1}{E_0}}$$

$$E_1 = \frac{1}{\frac{E_0}{511}(1 - \cos \theta) + 1} \quad (2.2.22)$$

A expressão 2.2.22 dá a energia do fóton espalhado em função do ângulo.

Com relação à variação de intensidade da radiação pelo ângulo podemos ter uma idéia observando a fórmula de Klein-Nishina que nos dá a probabilidade de espalhamento incoerente em relação ao ângulo sólido para o fóton individual para elétron livre, em forma de seção de choque diferencial:

$$\frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega}(E, \Omega) = \left(\frac{R_0^2}{2} \right) \left[\frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos \theta)]^2} \left(1 + \cos \theta + \frac{\alpha^2(1 - \cos \theta)^2}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \right) \right] \quad (2.2.23)$$

A figura 2.2.4 mostra a probabilidade de espalhamento em função do ângulo conforme descrito na expressão (2.2.23).

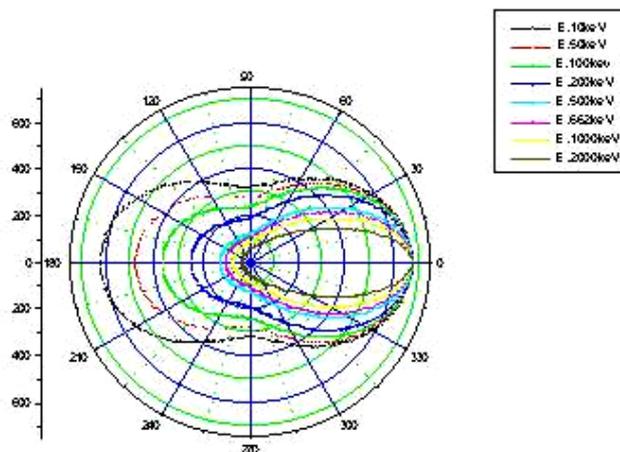


Figura 2.2.4: descreve a probabilidade do espalhamento de um fóton individual por um elétron livre em função do ângulo de espalhamento.

Para o espalhamento incoerente a secção de choque diferencial é:

$$\frac{d\sigma_{\text{incoerente}}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} \cdot S(q, Z)$$

O **Espalhamento Rayleigh** ocorre principalmente para fótons incidentes de baixa energia e para materiais com Z elevado. Consiste no espalhamento elástico do fóton com um elétron orbital que não será ejetado. O fóton espalhado mantém a mesma energia incidente, porém, muda sua direção de propagação.

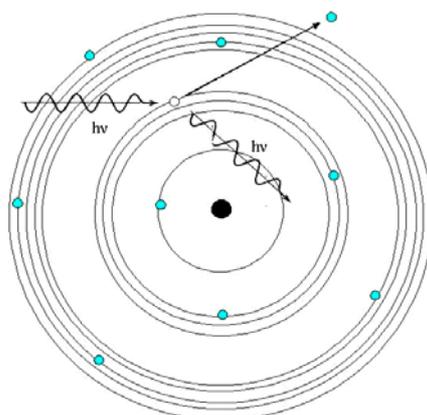


Figura 2.2.5: ilustração do efeito Rayleigh. Pode-se perceber que o fóton mantém sua energia ($h\nu$).

O espalhamento Rayleigh é chamado de espalhamento coerente e sua secção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma_{\text{coerente}}}{d\Omega} = r_0^2 \cdot (1 + \cos^2\theta) \cdot [F(q, Z)]^2$$

2.2.1.3 Produção de Pares

Para fótons com energia igual ou superior a 1,022MeV o fenômeno de interação que predomina é a produção de pares. Quando um fóton de alta energia passa perto de um núcleo de número atômico elevado, que produz um intenso campo elétrico, ele interage com o campo transformando sua energia em matéria gerando assim um par elétron-pósitron, como mostra a figura 2.2.6. A energia mínima do fóton para a ocorrência desses fenômenos é igual à soma das energias de repouso das partículas resultantes, como a energia de repouso, tanto para o elétron quanto para o pósitron é de 511keV a energia mínima do fóton para a ocorrência da produção de pares é 511keV+511keV é 1022keV. O pósitron ou anti-elétron possui as mesmas características do elétron como sua massa de repouso, porém, sua carga é positiva, o que garante a conservação da carga na produção do par elétron-pósitron. Caso a energia do fóton seja maior que 1,022MeV a carga “excedente” será responsável pela energia cinética das partículas resultantes da reação.

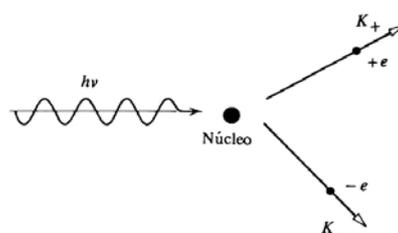


Figura 2.2.6: esquema ilustrativo para o fenômeno da produção de pares.

Pelo princípio da conservação da energia tem-se então:

$$h\nu = (K_- + m_0c^2) + (K_+ + m_0c^2)$$

2.2.2 Atenuação e Seção de Choque

Um feixe paralelo de fótons com intensidade I_0 que atravessa uma lamina de um determinado material de espessura x tem sua intensidade atenuada pela interação dos fótons com os átomos do material, como ilustrado na figura 2.2.7, através dos fenômenos de absorção fotoelétrica, espalhamento Compton ou produção de pares.

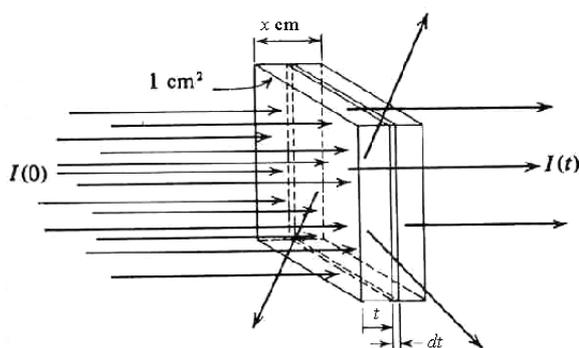


Figura 2.2.7: ilustração da interação do feixe de intensidade I_0 com a placa de espessura x .

Para um fóton com uma determinada energia, a probabilidade de interação por um determinado fenômeno está ligada à seção de choque desse fenômeno. Por exemplo, para o efeito fotoelétrico o número de absorções fotoelétricas para uma lâmina muito fina que contém n átomos por unidade de área e para um feixe I de fótons, pode ser escrita como:

$$N_{\text{FE}} = K_{\text{FE}} I n \quad (2.2.24)$$

onde: K_{FE} = seção de choque para o efeito fotoelétrico.

A figura 2.2.8 ilustra as seções de choque para os fenômenos predominantes e a seção de choque total para átomos de chumbo (Pb) relacionando com a energia dos fótons incidentes.

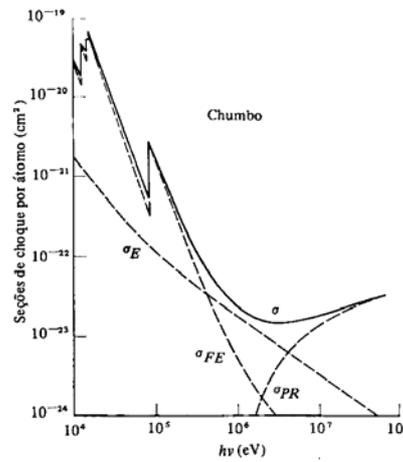


Figura 2.2.8: seção de choque para os efeitos de espalhamento (σ_E), fotoelétrico (σ_{FE}) e produção de pares (σ_{PR}).

A probabilidade de interação de um fóton com a matéria para uma determinada energia é a soma das probabilidades dos fenômenos predominantes, na figura 2.17 representada pela seção de choque total σ_T .

$$\sigma_T = \sigma_E + \tau_{FP} + \kappa_{FE} \tag{2.2.25}$$

Como as seções de choque variam com a energia do fóton incidente e também com o Z do material absorvedor devido sua energia de ligação, a tabela abaixo mostra os intervalos de energia aproximados onde cada fenômeno dá sua contribuição mais importante na probabilidade de interação. A relação será apresentada para dois materiais, um de Z alto (Pb) e outro de Z baixo (Al).

Tabela 3: intervalo de energia da maior probabilidade de interação para cada fenômeno de interação para o Pb e o Al.

Tipo de interação	Intervalo de energia	
	Para o Pb	Para o Al
Efeito Fotoelétrico	$h\nu < 5 \times 10^5 \text{ eV}$	$h\nu < 5 \times 10^4 \text{ eV}$
Espalhamento	$5 \times 10^5 \text{ eV} < h\nu < 5 \times 10^6 \text{ eV}$	$5 \times 10^4 \text{ eV} < h\nu < 5 \times 10^7 \text{ eV}$
Produção de Pares	$5 \times 10^6 \text{ eV} < h\nu$	$5 \times 10^7 \text{ eV} < h\nu$

A contribuição dos fenômenos predominantes na interação da radiação com a matéria relacionando a energia do fóton incidente com o Z do absorvedor está ilustrada na figura 2.2.9.

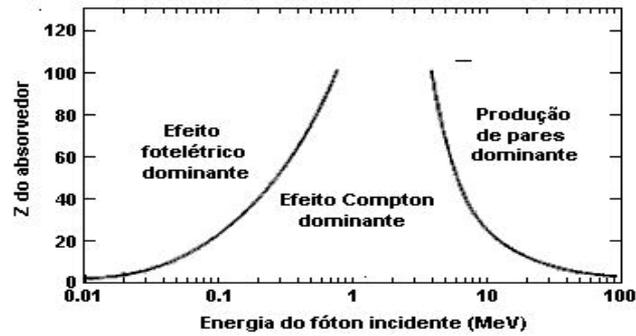


Figura 2.2.9: contribuição dos fenômenos predominantes para o número atômico do material absorvedor em função da energia do fóton incidente

Se na figura 2.2.7 I_0 fótons de raios X incidem em uma lâmina grossa de matéria de espessura x contendo ρ átomos por cm^3 . Depois de penetrar uma espessura t na lâmina o feixe passa a ter intensidade $I(t)$ devido às interações. Considerando uma placa fina desta lâmina dt o número de átomos por cm^2 é ρ vezes o seu volume Adt . Para simplificar consideramos a área da lâmina como 1cm^2 . Então o número de átomos da placa infinitesimal é ρdt . O número de fótons que vão interagir com a placa está relacionado à secção de choque total σ_T por uma expressão análoga a 2.2.24 onde seu valor será $\sigma I(t)\rho dx$.

O número de fótons que sai da placa depois de percorrida uma espessura $t+dt$ na lâmina é igual ao número de fótons imediatamente antes da placa infinitesimal menos o número de fótons que interagem com a mesma. Esta relação pode ser descrita por:

$$I(t+dt) = I(t) - \sigma_T I(t) \rho dt$$

$$I(t+dt) - I(t) = -\sigma_T I(t) \rho dt \quad (2.2.26)$$

pela definição:

$$I(t+dt)-I(t)=dI(t) \quad (2.2.27)$$

então:

$$dI(t)=-\sigma_T I(t)\rho dt \quad (2.2.28)$$

logo:

$$\frac{dI(t)}{I(t)} = -\sigma_T \rho dt \quad (2.2.29)$$

integrando a expressão na espessura da lâmina temos:

$$\int_0^x \frac{dI(t)}{I(t)} = \int_0^x -\sigma_T \rho dt \quad (2.2.30)$$

$$\ln I(x)-\ln I(0) = -\sigma_T \rho x$$

$$\ln \frac{I(x)}{I(0)} = -\sigma_T \rho x \quad (2.2.31)$$

$$\frac{I(x)}{I(0)} = e^{-\sigma_T \rho x} \quad (2.2.32)$$

Considerando $\sigma_T \rho$ como o coeficiente de atenuação total ($\mu = \sigma_T \rho$) e $(I(0)=I_0)$ de 2.2.32 tem-se:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

A figura 2.2.10 ilustra o decaimento da intensidade relativa (I/I_0) com o aumento da espessura do material absorvedor.

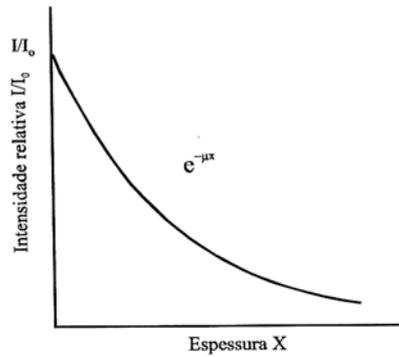


Figura 2.2.10: decaimento da intensidade relativa com o aumento da espessura do absorvedor

Na determinação do coeficiente de atenuação de um material para evitar confusões devido a variação do coeficiente com a mudança do estado físico do material, costuma-se tabelar os valores de μ dividindo pela densidade ρ do material. Essa relação (μ/ρ) é chamada coeficiente de atenuação de massa. A figura 2.2.11 mostra o comportamento do coeficiente de atenuação de massa do iodeto de sódio para diferentes energias.

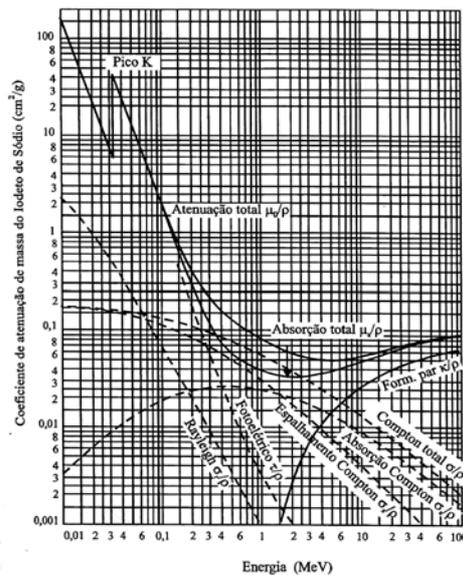


Figura 2.2.11: contribuições dos diversos efeitos na absorção total para a relação coeficiente de atenuação de massa em função da energia do fóton incidente para o iodeto de sódio (TAUHATA, 2001).

As relações entre o coeficiente de atenuação de massa para um determinado material e suas seções de choque microscópicas para cada efeito são:

$$\text{Efeito Fotoelétrico:} \quad \frac{\tau}{\rho} (\text{cm}^2 / \text{g}) = \tau_F \frac{1}{A} N_A$$

τ_F : secção de choque microscópica para o efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2/\text{átomo}$)

$$\text{Efeito Compton:} \quad \frac{\sigma}{\rho} (\text{cm}^2 / \text{g}) = \sigma_E \frac{Z}{A} N_A$$

σ_E : secção de choque microscópica para o efeito Compton ($\text{cm}^2/\text{elétron}$)

$$\text{Produção de Pares:} \quad \frac{\kappa}{\rho} (\text{cm}^2 / \text{g}) = \kappa_P \frac{1}{A} N_A$$

κ_P : secção de choque microscópica para formação de pares ($\text{cm}^2/\text{átomo}$)

onde:

A: é o número de massa (g/mol);

N_A : é o número de Avogrado $6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol;

Z: número atômico.

Para uma mistura ou composto pode se obter o coeficiente de atenuação de massa total somando os coeficientes de atenuação de massa de cada elemento multiplicado por seu respectivo peso:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum \frac{\mu_i}{\rho_i} W_i \quad (2.2.33)$$

onde:

W_i : fração em peso do elemento;

μ_i : Coeficiente de atenuação do elemento i;

ρ_i : densidade do elemento i.

2.3 O espectro de Raio X

No dia 8 de novembro de 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923) percebeu em uma tela de platinocianeto de bário uma luminosidade causada por algum tipo de radiação de origem e características ainda não conhecidas e, por isso chamada de raios X. Os raios X, hoje amplamente usados na medicina, na indústria e na pesquisa científica, constituem-se de ondas eletromagnéticas assim como os Raios γ e têm portanto uma velocidade de propagação de 3×10^8 m/s. Seu comprimento de onda é da ordem de Å ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$) e tem frequência de onda γ entre 10^{16} Hz e 10^{20} Hz . Os fótons de raios X diferem-se dos raios γ somente pela origem, os raios γ são oriundos da liberação de energia por um núcleo atômico em busca da estabilidade. A figura 2.3.1 mostra o espectro das ondas eletromagnéticas no qual os raios X aparecem com comprimento de onda (λ) inferior à 10^{-8} m e frequência superior à 10^{16} Hz .

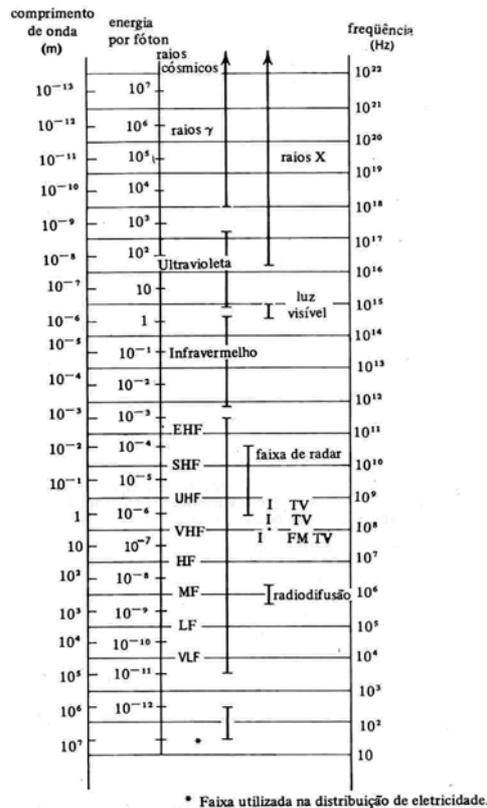


Figura 2.3.1: espectro das ondas eletromagnéticas com comprimento de onda, frequência e energia em escala logarítmica (EISBERG, 1988).

A figura 2.3.2 mostra um espectro de raios X formado por um tubo de RX.

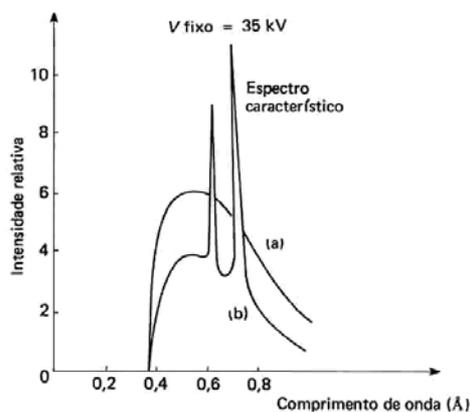


Figura 2.3.2: (a) espectro contínuo de raios X produzido em um com alvo de Tungstênio para 35kV. (b) espectros contínuo e característico superpostos produzidos em um tubo de raios X com alvo de Molibdênio para 35kV (OKUNO, 1982).

Na figura 2.3.2 pode-se perceber que as intensidades de fótons, em função do comprimento de ondas tem uma distribuição contínua, evidenciada pela curva (a). Porém, é também perceptível, na figura, a existência de dois picos. Estes são chamados picos característicos.

A curva contínua de raios X e os picos de raios X característicos são oriundos de fenômenos distintos e serão, por isso vistos separadamente.

2.3.1 Curva de Distribuição Contínua

Os raios X são normalmente formados por tubos de raios X como fruto da interação do elétron com a matéria como mostra a figura 2.3.3.

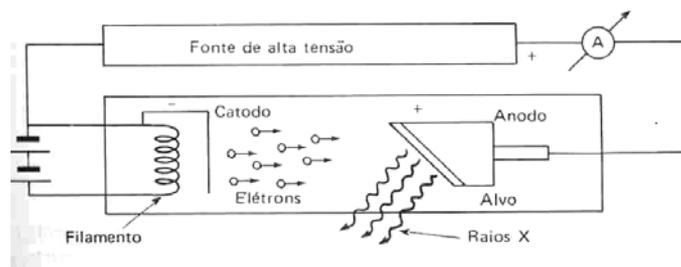


Figura 2.3.3: esquema de um tubo de produção de raios X

Na figura os elétrons desprendidos por filamento são acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de Volts entre catodo e anodo ao se chocarem com o material alvo os elétrons perdem energia cinética através das interações coulombianas com os núcleos atômicos do material alvo. Ao serem freados os elétrons emitem radiação eletromagnética em um processo que pode ser compreendido como inverso ao processo da produção de pares.

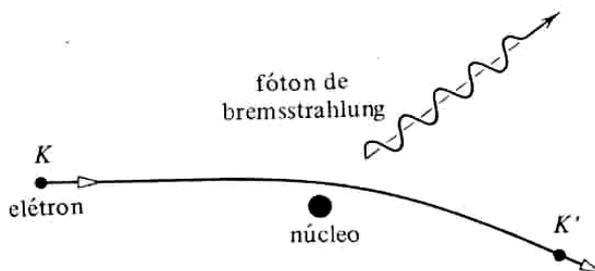


Figura 2.3.4: esquema da produção de fóton de freamento que contribui para o espectro contínuo de raios X.

Sendo K a energia cinética do elétron incidente este ao interagir com um núcleo emite um fóton $h\nu$ e tem sua energia cinética reduzida à K' , então.

$$h\nu = K - K'$$

ou

$$\frac{hc}{\lambda} = K - K' \tag{2.3.1}$$

O elétron com energia cinética K' pode interagir normalmente com outro núcleo e produzir outro fóton de raios X com energia diferente, e assim sucessivas interações entre elétrons e núcleos podem ocorrer e com diferentes variações de energia cinética do elétron, logo: gerando fótons de diferentes energias gerando assim um espectro contínuo de radiação. O espectro contínuo de raios X causado por freamento de elétrons é também chamado de bremsstrahlung termo alemão para radiação de freamento.

2.3.2 Os Picos de Raios X

A figura 2.3.2 mostra na curva (b) dois picos de raios X característicos que podem ser identificados como K_{β} e K_{α} .

A figura 2.3.5 mostra o espectro gerado em um tubo de raios X com alvo de tungstênio (W) para duas diferenças de potencial (ddp) diferentes.

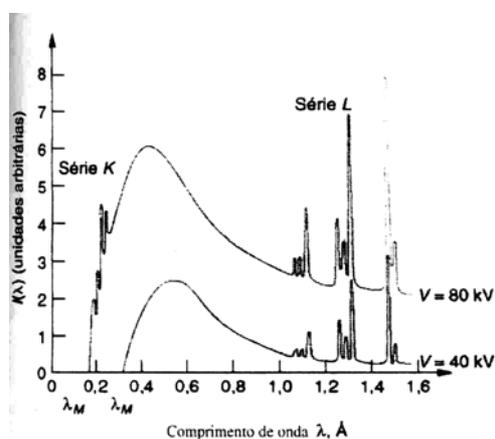


Figura 2.3.5: espectro de raios X gerado por um tubo de tungstênio para duas diferentes voltagens.

Podemos perceber que apesar de a diferença potencial do tubo ter aumentado, deslocando ligeiramente o cume da curva de bremsstrahlung, os picos permanecem no mesmo valor de λ . Isso acontece porque os valores de λ dos picos são característicos para cada material alvo independentemente de energia do elétron incidente.

Para que um pico seja gerado é necessário que elétrons orbitais, mais externos do material alvo sejam arrancados de suas camadas e ejetados para fora do átomo. Isso pode ocorrer pela ação de interação com um elétron incidente, como no caso do tubo de raios X ou pela energia cedida por um fóton do efeito fotoelétrico.

Para que um elétron seja arrancado de sua camada e ejetado para fora do átomo é necessário que seja cedida a ele uma quantidade de energia maior ou igual a sua energia de ligação. Aplicando a teoria de Böhrr para o átomo de hidrogênio e tomando algumas observações experimentais de Moseley Obtém-se a expressão 2.3.2 que permite calcular o corte de observação para os níveis K e L.

$$E \cong \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0h^2n^2} \quad (2.3.2)$$

onde:

E: é a energia de ligação do elétron no nível (J);

m: massa de repouso do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg);

Z: número atômico do átomo emissor de raios X;

b: constante de Moseley (b=1 para o nível K e b=7 para o nível L);

ε_0 : é a permissividade elétrica no vácuo ($8,853 \times 10^{-12}$ C/Nm²);

h: constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s);

n: é o número quântico principal, referente ao nível eletrônico em questão.

Substituindo os valores por constantes e lembrando a relação entre elétron-volt e Joule ($1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19}$ J) tem-se a partir de 2.3.2 tem-se a expressão:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (2.3.3)$$

A partir de 2.3.3 pode-se calcular as energias de corte E_K para o nível K e E_L para o nível L, para qualquer elemento. Deste modo a figura 2.3.6 mostra o crescimento no corte de absorção para os níveis K e L em função de Z.

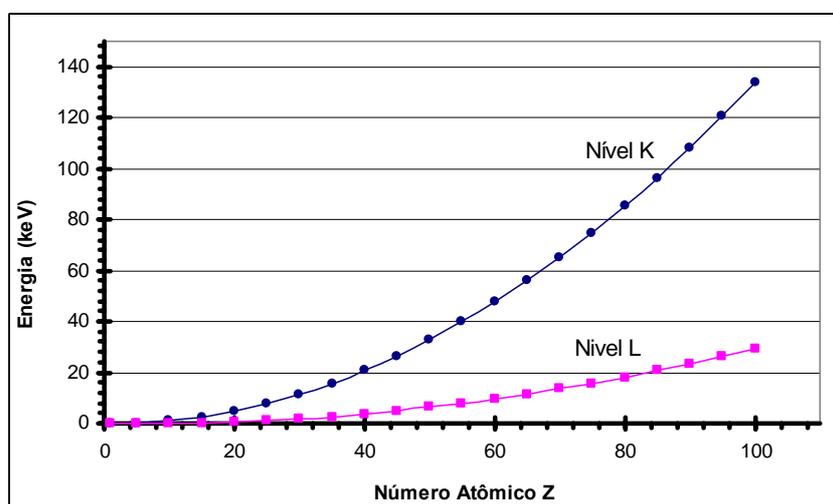


Figura 2.3.6: energia de corte de absorção para os níveis K e L segundo para a expressão 2.3.3

Quando isso ocorre o átomo se torna muito instável devido à vacância deixada pelo elétron ejetado. Em busca do equilíbrio um elétron mais externo preenche a vacância deixada, porém, há uma diferença de energia entre as duas camadas eletrônicas. Esta diferença liberada através de um fóton de raios X.

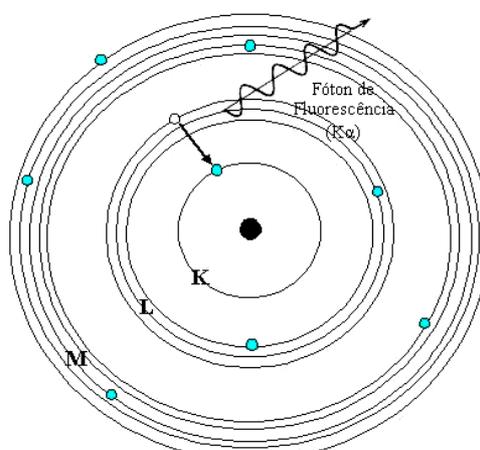


Figura 2.3.7: esquema ilustrativo da produção de um fóton de raios X característico.

Como a energia de cada camada é característica para cada elemento, a diferença entre os níveis de energia também será, como esta diferença caracteriza a energia do fóton gerado, para cada elemento teremos fótons de energias diferentes e características de cada elemento.

O elétron orbital que preenche a vacância deixa também uma vacância em sua camada de origem, logo o processo é sucessivo até que um elétron oriundo da banda de valência preencha a última vacância interna. A vacância na banda de valência será preenchida por um elétron livre estabilizando assim o átomo.

Um elétron ejetado da camada K ($n=1$) pode ter a vacância preenchida por um elétron vindo, por exemplo, de L ($n=2$), este processo dará origem a um fóton da linha K_{α} , já se o elétron tiver como origem a camada M ($n=3$) dará origem a um fóton K_{β} .

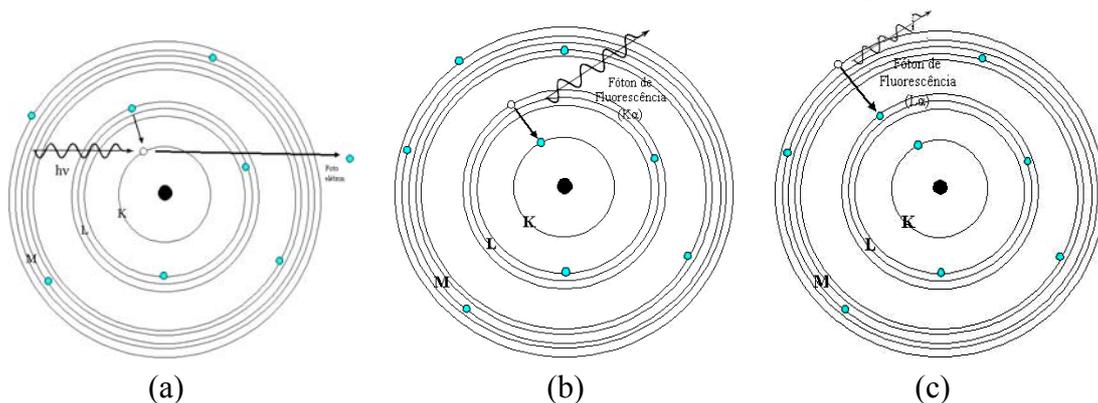


Figura 2.3.8: esquema ilustrativo da produção de fótons de fluorescência. (a) elétron sendo ejetado por um fóton incidente; (b) elétron em L_3 preenchendo a vacância em K e produzindo fóton de fluorescência contribuinte da linha K_{α} ; (c) elétron em M_5 preenchendo a vacância em L_3 , a diferença de energia dessas duas camadas é equivalente a um fóton da linha L_{α} .

Assim vê-se que há uma relação das linhas do espectro com níveis de energia em que se encontram os elétrons, porém não só para o número quântico principal n que indica a camada eletrônica do elétron, mas, também de l (número quântico orbital), s (spin) e j que é a soma vetorial entre l e s não podendo ser negativo $j=|l+s|$. Estes números quânticos juntamente com o número quântico magnético m determinam o estado quântico do elétron. A tabela 4 mostra os estados quânticos com seus níveis e subníveis de energia.

Tabela 4: níveis, subníveis, números quânticos e quantidade de elétrons.

Nível	Subnível	Números Quânticos			Número máximo de elétrons
		n	l	j	
K		1	0	$\frac{1}{2}$	2
	L ₁	2	0	$\frac{1}{2}$	2
L	L ₂	2	1	$\frac{1}{2}$	2
	L ₃	2	1	$\frac{3}{2}$	4
M	M ₁	3	0	$\frac{1}{2}$	2
	M ₂	3	1	$\frac{1}{2}$	2
	M ₃	3	1	$\frac{3}{2}$	4
	M ₄	3	2	$\frac{3}{2}$	4
	M ₅	3	2	$\frac{5}{2}$	6
N	N ₁	4	0	$\frac{1}{2}$	2
	N ₂	4	1	$\frac{1}{2}$	2
	N ₃	4	1	$\frac{3}{2}$	4
	N ₄	4	2	$\frac{3}{2}$	4
N	N ₅	4	2	$\frac{5}{2}$	6
	N ₆	4	3	$\frac{5}{2}$	6
	N ₇	4	3	$\frac{7}{2}$	8

Sendo a energia do fóton de raios X dependente não só dos níveis, mas, também dos subníveis de energia onde se encontram os elétrons. Se um elétron do nível M₂ preenche uma cavância deixada em K, por exemplo. O fóton emitido em ocorrência dessa transição terá energia:

$$E_{K-M_2} = E_K - E_{M_2}$$

Da mesma forma se a transição ocorrer entre L_2 e K a energia do fóton será:

$$E_{K-L_2} = E_K - E_{L_2}$$

Para ambos os exemplos os fótons emitidos contribuem para a constituição dos picos da série K. As transições para o nível L resultam nas linhas L de fluorescência e o mesmo ocorre para os demais níveis energéticos. Porém nem todas as transições são possíveis. Somente ocorrem as transições que satisfazem os critérios apresentados na expressão:

$$\left. \begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad (2.3.4)$$

Através dos critérios em 2.3.4 e conferindo na tabela 4 vê-se que no nível M, por exemplo para o nível K são possíveis as transições dos subníveis M_2, M_3, M_4 e M_5 , porém $K-M_1$ não é permitido pois $\Delta l = 0$ e $\Delta j = 0$, o primeiro critério da expressão 2.3.4 não é obedecida. Respeitando os critérios de 2.3.4 pode-se traçar o diagrama para as transições dos elétrons ilustrado na figura 2.3.9.

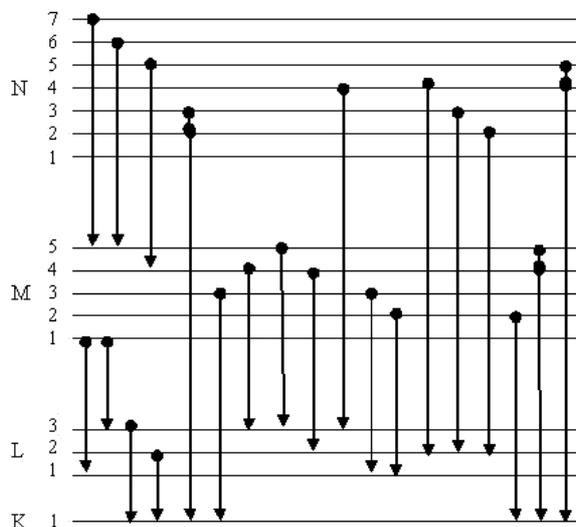


Figura 2.3.9: diagrama de transições de níveis e subníveis de energia

Algumas das transições exibidas no diagrama da figura 2.3.9 têm energias muito próximas, de forma que, nem com detectores cuja resolução é muito alta, se consegue distinguir. Essas energias são normalmente englobadas em um único valor igual à média das energias que constituem o pico. Como exemplo, podemos ver as transições entre os subníveis de L para o nível K. Essas duas energias E_{K-L2} e E_{K-L3} são englobadas em uma única que constituirá a linha K_{α} . Da mesma forma as transições dos subníveis de M para o nível K constituirão a linha K_{β} .

2.3.3 Elétron Auger

Ao ter um elétron ejetado de uma camada interna o átomo se rearranja para preencher a cavância deixada. Nesse processo, a energia correspondente ao rearranjo pode ser liberada em forma de fóton de fluorescência, mas, também pode ser liberada com a ejeção de um elétron. Esse processo é conhecido como Efeito Auger e o elétron ejetado conhecido como Elétron Auger. O processo de produção do elétron Auger está ilustrado na figura 2.3.10.

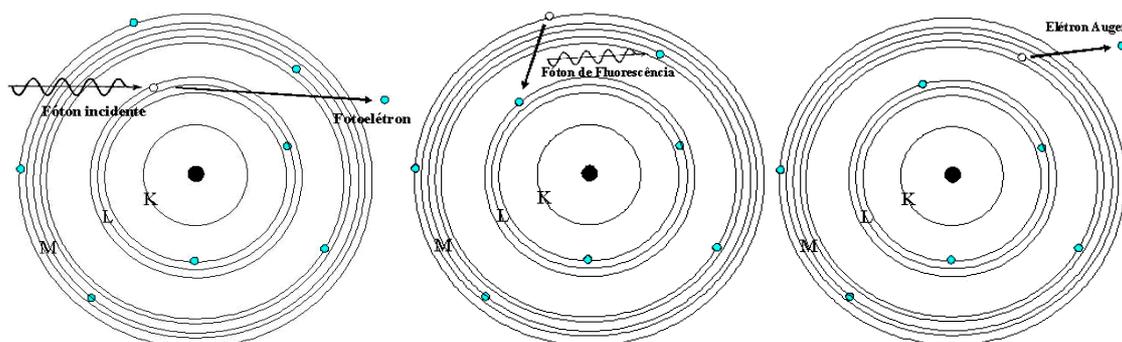


Figura 2.3.10: esquema ilustrativo do efeito Auger

O fenômeno do Efeito Auger é mais comum para átomos de número atômico baixo ($Z < 20$) devido a menor energia de ligação dos elétrons.

O Efeito Auger tem como consequência a diminuição na intensidade de uma dada série de linhas em relação ao previsto pelo número de vacâncias criadas, logo, o Efeito Auger e a fluorescência são efeitos concorrentes e um terá predominância em relação ao outro conforme o número atômico Z do material absorvedor.

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

2.4 Análise por Fluorescência de Raios X

Na perspectiva de conhecer a concentração de elementos na amostra, através da fluorescência de raio X (*X-Ray Fluorescence – XRF*) é necessário que se trace uma relação da intensidade de radiação da fluorescência com a concentração (W_i) do elemento i na amostra (ANJOS, 2000).

Para se chegar a essa relação consideremos uma amostra “A” com espessura D e densidade ρ_M composta de “ n ” elementos com diferentes concentrações W_i ($i= 1, 2, 3, \dots n$) distribuídos uniformemente por todo o volume da amostra, como ilustra a figura 2.4.1.

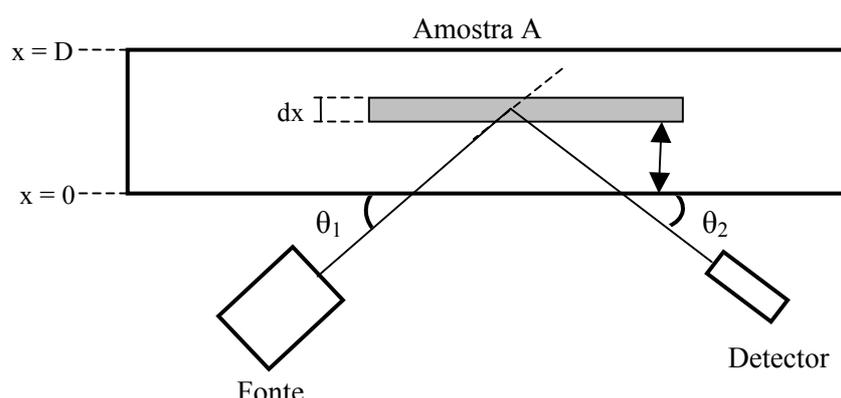


Figura 2.4.1: esquema ilustrativo do sistema fonte – amostra – detector para XRF.

Considere I_i a intensidade de radiação fluorescente de um elemento i produzido pela interação de um feixe incidente I_0 de fótons (de raio X ou γ) com energia E_0 incidido a um ângulo θ_1 em relação a superfície da amostra com uma camada de espessura de dx a uma “profundidade” x da amostra A.

Seis são os fatores que influenciam na determinação de I_i que atinge um detector a um ângulo θ_2 da superfície de A:

1 – A intensidade de radiação I_i de energia E_0 que atinge a camada dx é dada por:

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

$$I_1 = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \left[\text{Exp} - \left(\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\theta_1)} \right) \right] \quad (2.4.1)$$

Onde: Ω_1 é o ângulo sólido relativo a fonte

$\mu_M(E_0)$ é o coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia E_0 dos fótons incidentes.

Pode ser definido como:

$$\mu_M(E_0) = \sum_{i=1}^n W_i \cdot \mu_i(E_0) \quad (2.4.2)$$

Onde:

μ_i = coeficiente de absorção de massa do elemento i para E_0 ;

W_i = fração de massa do elemento i na amostra.

2 – O número de interações fotoelétricas ocorridas na camada dx devido ao elemento i é expressa por:

$$dI_{\text{foe.}} = I_1 \cdot \tau_i(E_0) \cdot \rho \cdot dx \quad (2.4.3)$$

A seção de choque $\tau_i(E_0)dx$ tem a contribuição de todos os níveis (K, L₁, L₂, L₃, M₁ ...) então tem-se:

$$\tau_i(E_0) = \tau_{iK}(E_0) + [\tau_{iL1}(E_0) + \tau_{iL2}(E_0) + \tau_{iL3}(E_0)] + [\tau_{iM1}(E_0) + \dots] \quad (2.4.4)$$

3 – O número de fóton emitidos em uma determinada linha como para linha K, por exemplo, é:

$$dI_{ir} = (dI_{fot}) \left(\frac{r_K - 1}{r_K} \right) \quad (2.4.5)$$

4 – A vacância em K pode ser preenchida por elétrons de vários níveis ($L_1, L_2, M_1 \dots$). Para se analisar a linha $K\alpha$ as transições analisadas são $K - L_{2,3}$. Para essas transições temos uma intensidade dada por:

$$dI_{f_{K-L_{2,3}}} = (dI_{ir}) (f_{K-L_{2,3}}) \quad (2.4.6)$$

5 – O número de fluorescência produzidas pelas transições $K - L_{2,3}$ em detrimento da emissão de Elétrons Auger é:

$$dI_{\omega_{K-L_{2,3}}} = (dI_{f_{K-L_{2,3}}}) (\omega_{K-L_{2,3}}) \quad (2.4.7)$$

6 – A fluorescência produzida em dx é emitida isotropicamente e chega ao detector em um ângulo sólido de Ω_2 com intensidade:

$$dI_{K-L_{2,3}} = \Omega_2 \cdot dI_{\omega_{K-L_{2,3}}} \cdot \varepsilon(E_i) \left[\text{Exp} - \left(\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\theta_2)} \right) \right] \quad (2.4.8)$$

onde:

$\varepsilon(E_i)$ = eficiência de detectar para a energia da radiação fluorescente produzida em i .

$\mu_M(E_i)$ = coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia da radiação fluorescente emitida por i .

Considerando os fatores descritos a intensidade de radiação fluorescente para a linha $K\alpha$ ($K-L_{2,3}$) emitido por um dado elemento i na camada dx de A , que atingiu o detector pode ser escrita com:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = (I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2) \left[\tau_i(E_0) \omega_{i,K-L_{2,3}} \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \cdot \mathcal{E}(E_i) \cdot \left[\text{Exp} \left(-\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\theta_1)} \right) \right] \left[\text{Exp} \left(-\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\theta_2)} \right) \right] \cdot dx \quad (2.4.9)$$

Pode-se escrever a expressão 2.1.9 de forma simplificada considerando alguns fatores.

1) Os parâmetros físicos responsáveis pela fluorescência de raio X podem ser agrupados em:

$$K_i = \left[\tau_i(E_0) \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \quad (2.4.10)$$

onde:

K_i é a constante de parâmetros fundamentais;

$\left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right)$ é a probabilidade de excitação para os níveis específicos;

$f_{i,K-L_{2,3}}$ é a probabilidade de que $K - L_{2,3}$ seja emitido em relação a outras séries;

ω_K é o rendimento da fluorescência.

2) Os fatores relativos à geometria do sistema e intensidade de radiação incidente, fatores esses que não depende da concentração de elementos na amostra, podem ser agrupados em uma variável chamada fator de geometria do sistema:

$$G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (2.4.11)$$

3) Os coeficientes de absorção de massa para as energias dos feixes incidentes E_0

e emergente E_i podem ser agrupados em χ_i que pode ser visto como um coeficiente de absorção de massa total:

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\text{sen}(\theta_1)} + \frac{\mu_M(E_i)}{\text{sen}(\theta_2)} \quad (2.4.12)$$

Se os fatores agrupados em 2.4.10, 2.4.11 e 2.4.12 forem substituídos em 2.4.9 tem-se para a intensidade da linha K_α produzida e emitida em dx para as dadas condições:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = G.K_i.\varepsilon(E_i).\rho_i.[\text{Exp}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.x)]dx \quad (2.4.13)$$

Integrando 2.4.13 na espessura da amostra tem-se:

$$I_{i,K-L_{2,3}} = G.K_i.\varepsilon(E_i).\rho_i.\int_0^D [\text{Exp}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.x)]dx \quad (2.4.14)$$

$$I_{i,K-L_{2,3}} = G.K_i.\varepsilon(E_i).\rho_i.\frac{1}{\chi_i\rho_M} [\text{Exp}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.D)] \quad (2.4.15)$$

onde:

I_i : é a intensidade de radiação fluorescente de um elemento i para concentração W_i na amostra;

$\rho_M D$: é a densidade superficial da amostra (cm^2/g)

$\rho_i / \rho_M = W_i$: é a concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g}/\text{g}$) ou (g/kg)

O produto dos termos G , K_i , e $\varepsilon(E_i)$ pode ser representado por outra variável denominada sensibilidade do sistema para o elemento i :

$$S_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i) \quad (2.4.16)$$

Logo a expressão 2.4.15 pode ser escrita como:

$$I_i = S_i.W_i.\frac{[1 - \text{Exp}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.D)]}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad (2.4.17)$$

E se o termo relacionado à absorção na amostra for agrupado em:

$$A(E_0, E_i) = \frac{[1 - \text{Exp}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.D)]}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad (2.4.18)$$

A expressão 2.4.17 é escrita da seguinte forma:

$$I_i = S_i.W_i.A(E_0, E_i) \quad (2.4.19)$$

Através da expressão 2.4.19 pode se perceber que conhecendo a curva de sensibilidade do sistema e a absorção da radiação na amostra pode-se determinar a concentração de um elemento i na amostra medindo sua intensidade de radiação fluorescente.

Casos especiais

Dois casos podem ser observados para a expressão 2.4.17 quanto à absorção de radiação na amostra:

a) amostra com absorção muito grande: neste caso tem-se:

$$\lim_{\chi_i(E_o, E_i), \rho_i \cdot D \rightarrow \infty} (A(E_o, E_i)) = \frac{1}{\chi_i(E_o, E_i)} \quad (2.4.20)$$

a expressão 2.4.19 fica

$$I_i = \frac{S_i \cdot W_i}{\chi_i(E_o, E_i)} \quad (2.4.21)$$

b) amostra com absorção muito pequena: para estes casos tem-se:

$$\lim_{\chi_i(E_o, E_i), \rho_i \cdot D \rightarrow 0} (A(E_o, E_i)) = 1 \quad (2.4.22)$$

Neste caso a expressão 2.4.19 fica:

$$I_i = S_i W_i$$

2.5 A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*Total-Reflection X-Ray Fluorescence – TXRF*) pode ser vista como um caso especial da Fluorescência de Raio X por Dispersão de Energia (*EDXRF*). Consiste, basicamente, na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora de forma a se obter reflexão total. No intuito de diminuir o espalhamento e a fluorescência dos elementos do material refletor, a técnica da TXRF busca um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido havendo, conseqüentemente, menor interação possível entre radiação incidente e material refletor.

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

A amostra é posicionada sobre a superfície refletora em forma de película muito fina.

A TXRF tem algumas vantagens sobre a EDXRF, são elas:

- 1 Excitação da amostra por interferência dos fótons dos feixes incidente e refletido;
- 2 Redução do *Background*;
- 3 Espessura da amostra muito fina (pequeno volume de amostras);
- 4 Pequena distância entre a amostra e o detector;
- 5 Limites de detecção em nível de pg.

Para se compreender melhor a técnica de TXRF é necessário conhecer alguns fenômenos que a envolvem.

2.5.1 Reflexão e Refração

Um feixe de radiação ao incidir sobre uma interface entre dois meios com índices de refração n_1 e n_2 diferentes será parcialmente refletido para o meio 1 e outra parcela sofrerá uma refração ao penetrar o meio 2 como mostra a 2.5.1.

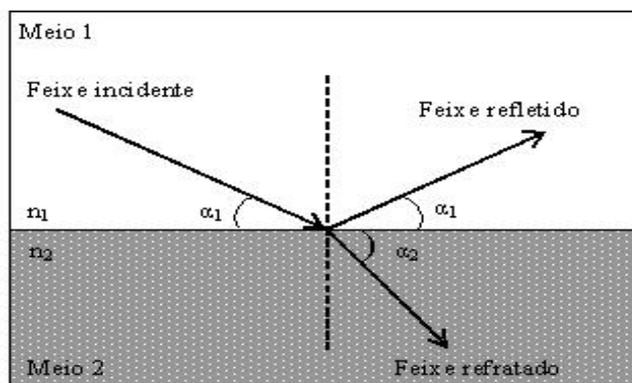


Figura 2.5.1: ilustração da reflexão e refração

O ângulo do feixe refletido será igual ao ângulo do feixe incidente, já o feixe refratado terá um ângulo em relação à superfície de interface que obedece a Lei de Snell.

$$v_2 \cos(\alpha_1) = v_1 \cos(\alpha_2) \quad (2.5.1)$$

onde:

v_1 = é a velocidade da luz no meio 1

v_2 = é a velocidade da luz no meio 2

Dividindo a equação 2.5.1 por c (velocidade da luz no vácuo) tem-se:

$$\frac{v_2}{c} \cos \alpha_1 = \frac{v_1}{c} \cos \alpha_2 \quad (2.5.2)$$

Considerando a definição do índice de refração como:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.5.3)$$

onde:

n = índice de refração

v = velocidade da luz no meio

c = velocidade da luz no vácuo

A expressão 2.5.1 pode ser escrita da seguinte forma:

$$n_1 \cos(\alpha_1) = n_2 \cos(\alpha_2) \quad (2.5.4)$$

A expressão 2.5.4 é conhecida como expressão de Snell.

2.5.2 Reflexão Total

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

Para as energias associadas aos raios X o índice de refração é definido pela teoria de Lorentz como um termo complexo:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.5.5)$$

O termo real δ em 2.5.5 está associado a dispersão de energia no meio 2 e pode ser definido como:

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_e \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \quad (2.5.6)$$

onde:

N_A : é o número Avogrado $6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol

Re: raio clássico do elétrons $2,818 \times 10^{-13}$ cm

ρ = densidade (g/cm^3)

A= massa atômica

Z= número atômico

λ = comprimento de onda da radiação incidente.

O símbolo i caracteriza a parte imaginária da expressão é vale $\sqrt{-1}$. O coeficiente β da parte imaginária de expressão 2.5.5 está associado a observação dos raios X no meio e pode ser definida da seguinte forma:

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho \quad (2.5.7)$$

Considerando o índice de refração da radiação no ar como $n=1$ e através da expressão 2.5.4 pode-se observar que o ângulo de radiação incidente α_1 para se obter um ângulo de refração $\alpha_2 = 0$ é:

$$\cos\alpha_c = n_2 \quad (2.5.8)$$

O ângulo incidente pelo qual o feixe refratado tangencia a superfície de interface entre os meios é chamado ângulo crítico (α_c).

De 2.5.8 tem-se :

$$\cos(\alpha_c) = 1 - \delta \quad (2.5.9)$$

Expandindo a função cosseno em uma série de Taylor usando os dois primeiros termos, relacionando e substituindo em 2.5.9 tem-se

$$1 - \frac{\alpha_c^2}{2} = 1 - \delta \quad (2.5.10)$$

Isolando o ângulo crítico tem-se:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.5.11)$$

Relacionando com as expressão 2.5.6 por δ tem-se então:

$$\alpha_c \approx \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \quad (2.5.12)$$

onde: E é dada em keV e ρ em g/cm^3 para se obter o α_{cr} em graus.

O ângulo crítico é o ângulo de máxima abertura para a ocorrência de reflexão total.

A expressão 2.5.12 mostra que este ângulo é diretamente proporcional a densidade ρ e ao número atômico Z do material é inversamente proporcional ao número de massa do material refletor e a energia de radiação incidente. (KLOCKENCÄMPER, 1996).

A tabela 5 mostra o ângulo crítico para vários materiais refletores calculados para três energias diferentes.

Tabela 5: ângulos críticos para diferentes materiais e diferentes energias de fótons. (KLOCKENCÄMPER, 1996).

Material Refletor	Ângulo Crítico (Graus)		
	8,4 keV	17,44keV	35keV
Lucite	0,157	0,076	0,038
Vidro de carbono	0,165	0,08	0,04
Nitrato de boro	0,21	0,1	0,05
Vidro de quartzo	0,21	0,1	0,05
Alumínio	0,22	0,11	0,054
Silicone	0,21	0,1	0,051
Cobalto	0,4	0,19	0,095
Níquel	0,41	0,20	0,097
Cobre	0,4	0,19	0,095
Germânio	0,3	0,15	0,072
Tântalo	0,51	0,25	0,122
Platina	0,58	0,28	0,138
Ouro	0,55	0,26	0,131

Pode-se observar pela tabela 5 que os ângulos críticos para os diferentes materiais e para diferentes energias ficam no intervalo entre $0,038^\circ$ e $0,6^\circ$.

2.5.3 Coeficiente de Reflexão Total

O Coeficiente de Reflexão Total (R) é um fator que relaciona a radiação de fundo com a radiação refletida. O coeficiente R cresce com a intensidade do feixe refletido, em condição de reflexão total o fator R tende a 100%, o que indica que toda a radiação incidente é refletida. O fator R é obtido a partir das intensidades dos feixes de radiação incidente e refletido combinados com as magnitudes dos vetores de campo elétrico e eletromagnético dos feixes refletido, transmitido e incidente e com os ângulos incidente (α_1) e refratado (α_2). Utilizando as formas de Fresnel com os parâmetros citados encontra-se um coeficiente de reflexão total em função dos ângulos α_1 e α_2 :

$$R = \left| \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \right|^2 \quad (2.5.13)$$

Para a expressão 2.5.13 são muito utilizadas três aproximações para os seguintes casos:

$$\alpha_1 \ll \alpha_c \rightarrow R \approx 1 - \frac{2\beta}{\delta^2} \alpha_1$$

$$\alpha_1 = \alpha_c \rightarrow R \approx \frac{\delta + \beta - \sqrt{2\beta\delta}}{\delta + \beta + \sqrt{2\beta\delta}} \quad (2.5.14)$$

$$\alpha_1 \gg \alpha_c \rightarrow R \approx \frac{\delta^2}{4\alpha_1^4}$$

O fator R_c é o fator R calculado para $\alpha_1 = \alpha_c$.

A tabela 6 mostra os R_c para alguns materiais utilizados como refletores para três diferentes energias.

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

Tabela 6: coeficiente de reflexão para diferentes materiais e diferentes energias.
(KLOCKENKÄMPER, 1996).

Material Refletor	Coeficiente de Reflexão Total		
	8,4 keV (%)	17,44keV (%)	35keV (%)
Lucite	87,9	93,2	94,8
Vidro de carbono	88,4	93,9	95
Nitrato de boro	87,6	93,3	94,6
Vidro de quartzo	73,4	85,5	91,4
Alumínio	69,7	82,9	90,3
Silicone	67,3	81,5	89,5
Cobalto	37,4	59,1	75,2
Níquel	37	58,1	74,9
Cobre	66,9	56,1	82,7
Germânio	62,3	51,2	69,7
Tântalo	49,3	42,9	63,4
Platina	45,3	39,4	60,2
Ouro	44,8	38,7	59,5

2.5.4 Poder de Penetração

O Poder de Penetração Z_n é a profundidade de penetração necessária para se produzir, em um material homogêneo, uma redução de 37% ou $1/e$ na intensidade de radiação incidente.

Este parâmetro pode ser descrito pela expressão:

$$z_n \approx \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\alpha_2} \quad (2.5.15)$$

Três aproximações são muito utilizadas para os seguintes casos:

$$\alpha_1 \ll \alpha_c \rightarrow z_n \approx \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{2\delta}}$$

$$\alpha_1 = \alpha_c \rightarrow z_n \approx \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad (2.5.16)$$

$$\alpha_1 \gg \alpha_c \rightarrow z_n \approx \frac{\lambda}{4\pi} \frac{\alpha_1}{\beta}$$

O Poder de penetração em um determinado meio, calculado para seu ângulo crítico ($\alpha_1 = \alpha_c$) pode ser chamado de Z crítico (Z_c).

Um outro conceito também utilizado é o poder de penetração mínimo Z_0 que é um fator constante para cada material, independente da energia da radiação incidente. O fator Z_0 é descrito por:

$$z_0 \cong 3,424 \sqrt{\frac{A}{Z} \frac{1}{\rho}} \quad (2.5.17)$$

Alguns valores de Z_0 e Z_c podem ser observados na tabela 7.

A tabela 7 traz os valores do poder de penetração e do poder de penetração mínima para três diferentes energias e para diferentes materiais.

Tabela 7: poder de penetração da radiação para diferentes materiais refletores, para três energias e poder de penetração mínimo. (KLOCKENKÄMPER, 1996).

Material Refletor	Poder de Penetração			
	Z ₀ (nm)	8,4 keV (nm)	17,44keV (nm)	35keV (nm)
Lucite	4,3	132	241	319
Vidro de carbono	4,1	130	255	311
Nitrato de boro	3,2	97	188	238
Vidro de quartzo	3,2	42	83	146
Alumínio	3,0	33	64	116
Silicone	3,2	32	62	115
Cobalto	1,7	6,6	12,7	24
Níquel	1,7	6,4	12,1	23
Cobre	1,7	16,8	11,5	22
Germânio	2,2	18,8	13,1	25
Tântalo	1,3	7,3	6	11,4
Platina	1,2	5,8	4,8	9,1
Ouro	1,2	6	5	9,4

2.5.5 Intensidade de fluorescência na reflexão total

Quando na superfície refletora um feixe de radiação eletromagnética é refletido, este pode interagir com o feixe incidente ocasionando interferência de ondas. Na EDXRF este fenômeno é desconsiderado pela pequena intensidade do feixe refletido, portando, o campo de radiação é constante. Na técnica de TXRF a interferência de ondas e conseqüente formação de ondas estacionárias influencia diretamente na intensidade da radiação de fluorescência.

A região de interseção dos feixes forma um triângulo de altura de aproximadamente $20\mu\text{m}$ dependendo do ângulo de incidência (figura 2.5.2 a). Nesta região há a formação de nodos e antinodos com comprimento de onda de aproximadamente 10nm , portanto, nesta região pode haver milhares de nodos e antinodos. A intensidade nos nodos é zero e a intensidade nos antinodos é de aproximadamente quatro vezes a do feixe incidente.

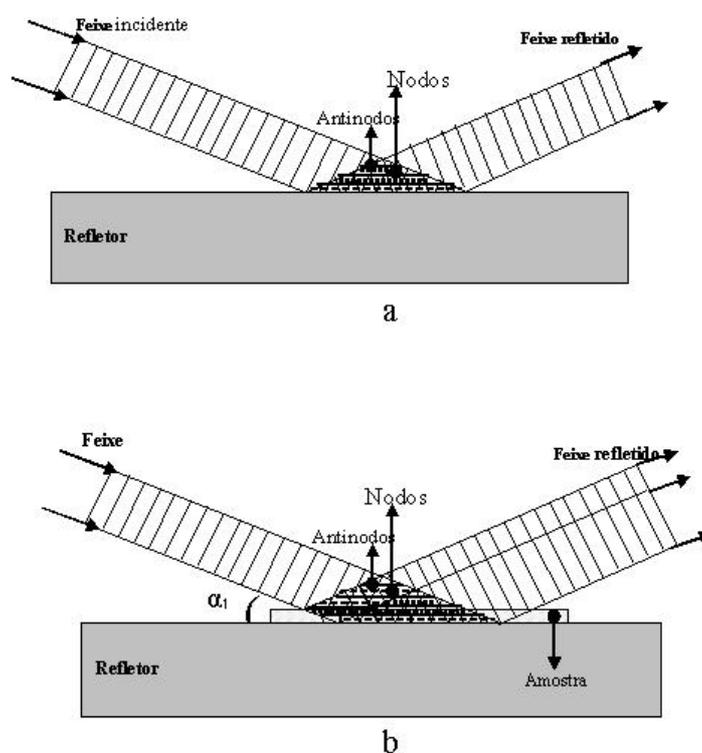


Figura 2.5.2: esquema da reflexão total e produção de nodos e antinodos.
 (a) refletor sem amostras, (b) conjunto refletor - amostra.

Depositando uma camada de material a ser analisada a radiação incidente é refletida, também por essa camada de amostra. Nesse caso serão formadas ondas estacionárias dentro e também na superfície da amostra.

O material a ser analisado deve ser sempre colocado na região de formação das ondas estacionárias. Estas excitarão os átomos da amostra para emissão de radiação fluorescente.

A intensidade dos raios X de fluorescência está ligada ao ângulo de incidência da radiação, à espessura da amostra e a posição da amostra no refletor. Klockenkämper (1996), Costa (2003) e Strelí (1996) destacam três casos de diferentes geometrias:

- a) Pós finos, resíduos de soluções, filmes, lâminas de tecidos biológicos.

$$I_i(\alpha) = K.I_0.S_i.W_i.[1 + R(\alpha)].T_{ar} \quad (2.5.1)$$

- b) amostras muito finas ($\approx 1\text{nm}$)

$$I_i(\alpha) = K.I_0.S_i.W_i.4\sqrt{R(\alpha)}.\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_c}\right)^2.T_{ar} \quad (2.5.2)$$

- c) Impurezas no volume da superfície

$$I(\alpha_1) = K.I_0.S_i.W_i[1 - R(\alpha_1)].\alpha_1.T_{ar} \quad (2.5.3)$$

A figura 2.5.3 mostra a curva de intensidade em função do ângulo de incidência para os casos destacados.

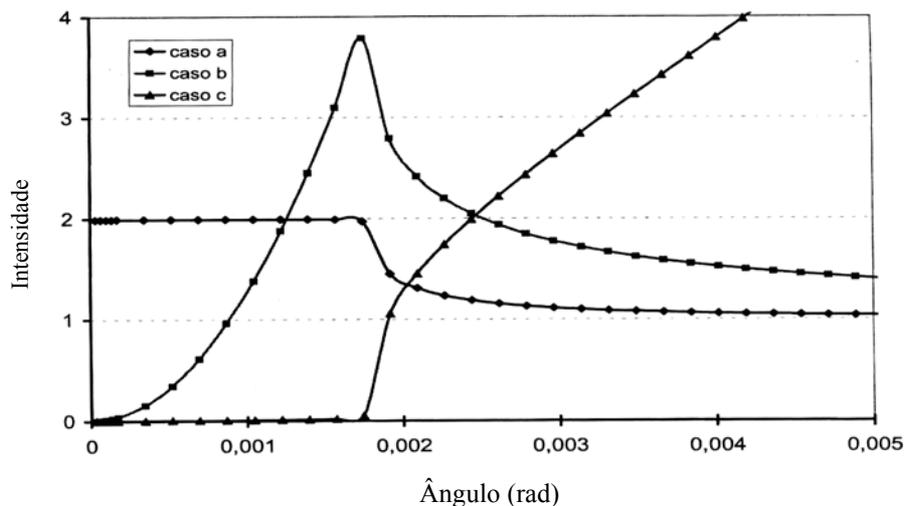


Figura 2.5.3: intensidade da radiação em função do ângulo de irradiação para três casos de diferentes espessuras e posições na amostra.

A figura 2.5.4 mostra as relações entre as probabilidades de transição dos níveis L e M para K em função do elemento excitado. Os dados utilizados para traçar a curva são de Streli (1996) (anexo I).

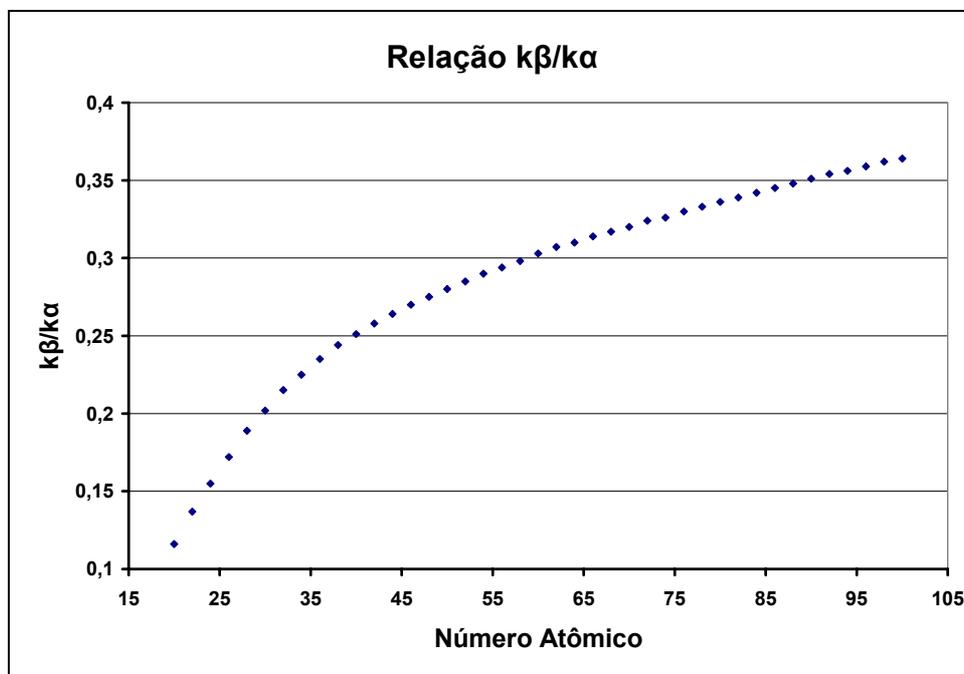


Figura 2.5.4: relação k_{β}/k_{α} em função do elemento (STRELI, 1996)

2.5.5.1 Análise Quantitativa

Na TXRF as quantidades de amostras utilizadas são normalmente muito pequenas (μl) e podem por isso ser consideradas como filmes finos. As irregularidades na geometria destas amostras tornam necessário um procedimento de correção, uma vez que as intensidades de radiação fluorescente dependem também da geometria da amostra no refletor. Esse processo se dá através do cálculo de uma intensidade relativa (R_i) para cada um dos elementos em relação a um padrão interno de concentração conhecido. Em relação à intensidade I_s de um padrão interno com concentração W_s pode-se escrever a expressão 2.5.1 como:

$$\frac{I_i}{I_p} = \frac{K \cdot I_0 \cdot S_i \cdot W_i \cdot [1 + R(\alpha)] T_{ar}}{K \cdot I_0 \cdot S_p \cdot W_p \cdot [1 + R(\alpha)] T_{ar}} \quad (2.5.4)$$

onde:

I_i é a intensidade da radiação fluorescente do elemento i ;

W_i é a concentração do elemento i na amostra;

S_i e S_p são respectivamente a sensibilidade dos sistemas para o elemento i e para o elemento padrão interno.

De 2.5.4 temos:

$$\frac{I_i}{I_p} \cdot W_p = \frac{S_i}{S_p} \cdot W_i \quad (2.5.5)$$

Que pode ser escrito como:

$$R_i = S_{ri} \cdot W_i \quad (2.5.6)$$

onde:

R_i é a intensidade relativa do elemento i ($I_i/I_p W_p$);

S_{ri} sensibilidade relativa do elemento i (S_i/S_p)

A expressão 2.5.6 é uma função linear onde S_{ri} é o coeficiente angular da reta em um gráfico R_i x W_i .

Com as sensibilidades S_{ri} de elementos padrão traça-se uma curva de S_{ri} x Z que é a curva de sensibilidade S_s do Sistema

Conhecendo a intensidade R_i e a sensibilidade S_i do sistema para cada elemento pode-se saber a concentração W_i de qualquer elemento na amostra.

Análogo à 2.5.6 tem-se:

$$W_i = \frac{I_i}{S_i} \quad (2.5.7)$$

2.5.5.2 Limite de Detecção

O Limite de Detecção (LD) é a menor quantidade que pode ser discriminada estatisticamente em relação ao background. O limite de detecção pode ser descrito como:

$$LD = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_i} W_i \quad (2.5.8)$$

onde:

N_B é a intensidade relativa ao *background* em um intervalo de tempo t ;

N_i é a intensidade de radiação fluorescente relativa ao elemento i no intervalo de tempo t ;

W_i concentração de elemento i na amostra.

Considerando-se algumas relações da seção (análise quantitativa) tem-se o LD em relação ao tempo de irradiação e a concentração e intensidade de fluorescência do padrão interno:

$$LD = 3 \cdot \sqrt{\frac{I_B}{t}} \cdot \frac{W_s}{S_{ri} \cdot I_s} \quad (2.5.9)$$

onde:

I_B é a intensidade do BG;

t tempo de irradiação;

S_{ri} sensibilidade relativa para o elemento;

W_s concentração do padrão interno;

I_s intensidade do padrão interno.

O limite de detecção é um método utilizado para comparar diferentes técnicas analíticas. Normalmente se determina o limite de detecção para alguns elementos e por extrapolação (curva LD) determina-se o LD para os demais elementos.

O LD para TXRF é normalmente da ordem de (ng/g), porém, em algumas amostras pré-concentradas pode se obter LDs da ordem de (pg/g) (COSTA, 2003).

2.5.5.3 Background no Refletor

Na TXRF o BG devido ao espalhamento no refletor é uma relação entre três fatores: o coeficiente de transmissão (1-R), a seção de choque de absorção total (σ_T) e a seção de choque de espalhamento (σ espalhamento). A relação é expressa por:

$$I_B \propto \left(\frac{\sigma_{\text{espalhamento}}}{\sigma_{\text{total}}} \right) (1-R) \alpha_1 \quad (2.5.10)$$

2.6 Simulação por Monte Carlo

Na criação de novos conhecimentos a hipótese surge como um caminho a ser traçado, porém, a necessidade de comprová-la através da experimentação nem sempre se revela uma tarefa fácil. Nesse contexto surge a simulação. Com a evolução rápida e constante das técnicas computacionais os métodos de simulação vêm obtendo resultados cada vez mais próximos aos de situações experimentais reais e com custos financeiro e de tempo cada vez menores.

A técnica de simulação em Monte Carlo é baseada em cálculos probabilísticos através dos quais os processos físicos de interação são simulados. Utilizando métodos de aproximação altamente desenvolvidos o método de Monte Carlo simplifica a obtenção de resultados das equações de transporte de fótons simulando individualmente milhões de partículas em eventos separados no tempo e no espaço.

Os inúmeros algoritmos de Monte Carlo geram seqüências de números aleatórios uniformemente distribuídos no intervalo $[0,1]$, chamados números pseudo-aleatórios. Estes números só têm sentido em conjunto. A qualidade do método de Monte Carlo depende da eficiência de geração destas seqüências.

As interações sucessivas e individuais dos fótons são análogas ao processo físico que rege cada fenômeno de interação. Cada fóton segue de interação em interação até que tenha sua energia completamente absorvida, escape para fora da região de interesse ou fique com energia abaixo de um dado limite mínimo chamado energia de corte. Ao processo completo de cada fóton, desde a sua incidência até a absorção, dá-se o nome de história do fóton.

Levando em conta a energia do fóton incidente, a composição química e algumas propriedades físicas do meio, o Monte Carlo simula matematicamente as histórias de cada fóton. A precisão do resultado final esta ligada ao número de histórias.

Um número pseudo-aleatório de uma distribuição de probabilidades determina qual entre os fenômenos físicos possíveis ocorrerá em cada interação. A distribuição de probabilidades define a natureza das interações.

No estudo do transporte de fótons o método de Monte Carlo utiliza grandezas fornecidas como dados de entrada para o cálculo da seção eficaz para cada diferente interação. A seção eficaz total macroscópica das interações é dada pela expressão:

$$\Sigma_t = N_A \cdot \rho \cdot \sigma_t \quad (2.6.1)$$

onde:

N_A : é o número de Avogrado e vale $6,022 \times 10^{23}$ átomos/mol;

ρ : é a densidade do meio;

σ_t : é a seção de choque microscópica eficaz total que está ligada à distância entre as interações.

Para um feixe monoenergético com intensidade I_0 em um meio homogêneo a intensidade I de partículas incidentes que atravessam uma distância X sem sofrer interação alguma é calculada através da expressão:

$$I = I_0 e^{-\Sigma_t x} \quad (2.6.2)$$

Para que o número de fótons que não interagem com a matéria decaia exponencialmente como descrito em 2.6.2, as distâncias entre as interações, para um cálculo em Monte Carlo devem ser selecionados aleatoriamente. Para se chegar a uma relação de Σ_t com a distância é necessário conhecer a probabilidade de interações que é expressa por:

$$P(x) = 1 - e^{-\Sigma_t x} \quad (2.6.3)$$

de pose de Σ_t e $P(x)$ tem-se a distribuição das distâncias de transporte:

$$X = \left(\frac{-1}{\Sigma_t} \right) \ln[1 - P(x)] \quad (2.6.4)$$

A geração de números aleatórios para estimativa da distância de transporte e a seleção do tipo de interação através de suas probabilidades de ocorrência permitem os cálculos de grandezas relacionadas à interação como dose absorvida e energia depositada.

O cálculo computacional probabilístico, dessas grandezas de interesse, caracteriza o método de Monte Carlo.

2.6.1 Código Monte Carlo de N Partículas versão 4B (MCNP 4B)

O MCNP é um código de Monte Carlo que simula o transporte de partículas individuais ou em conjunto acopladas. É eficiente na simulação de transporte de elétrons, fótons e nêutrons pela matéria.

Utilizando o método de Monte Carlo, Fermi em 1947 criou um código computacional chamado FERMIAC que dava informações sobre o movimento do nêutron através de um material fissil. Depois do FERMIAC, muitos códigos foram criados na perspectiva de descrever o transporte de partículas pela matéria, até que em junho de 1977, no Laboratório Nacional de Los Alamos, foi criado o MCNP a partir de outros inúmeros códigos anteriormente desenvolvidos naquele laboratório. Em 1997, é lançada a versão 4B representando grande avanço na interface e qualidade de respostas.

2.6.1.1 Propriedade do código MCNP 4B:

O MCNP é um código de propósito geral, ou seja, não tem aplicação específica, pode ser utilizado na simulação de qualquer situação que envolva o transporte de elétrons, nêutrons ou fótons com energias convenientes. Algumas de suas propriedades podem ser listadas:

- Transporte de elétrons e fótons com energia entre 1keV e 100 GeV;
- Transporte de nêutrons com energias entre 1×10^{-11} e 20 MeV;
- Possibilidade de elaboração de geometria complexa para arranjos a serem simulados;
- Opções de visualização de geometria;
- Variada possibilidade de unidades para resposta;
- Extensa biblioteca de seção de choque;
- Arquivo de entrada (INP) com boa interface homem-máquina;
- Código restrito (estrutura interna imutável para usuários).

2.6.1.2 Princípios básicos de utilização do MCNP 4B:

Na utilização do MCNP todos os dados relativos a cada simulação específica devem ser fornecidos pelo usuário em um arquivo de entrada (INP DECK) comumente chamado arquivo INP. Neste arquivo de entrada é possível especificar os dados referentes ao tipo de fonte, configurações geométricas, composição química e propriedades físicas do meio, grandeza e unidade de resposta desejada e quantidade de partículas a serem simuladas.

O arquivo de entrada é dividido em blocos. Cada bloco é composto por linhas de comando denominadas cards, onde serão descritos os dados da simulação.

Os blocos são:

- Bloco de células: neste bloco cada card cria um volume no espaço especificando primeiramente um número que o caracteriza, depois o material do qual é composto, superfícies que o limitam (o sinal positivo antes do número de superfície caracteriza parte externa para o caso de esferas e cilindros e parte posterior para planos (no sentido de crescimento do eixo), já o negativo indica parte interior e anterior), importância de cada tipo de partícula para a célula. No caso de a célula em questão ser assimétrica o volume desta deve ser fornecido como dado.

- Bloco de superfícies: cada card deste bloco cria uma superfície que será usada na criação das células. As superfícies podem ser planas, esféricas ou cilíndricas, como visto na tabela 8:

Tabela 8: alguns tipos de superfícies possíveis e seus parâmetros de entrada para o MCNP

Nome	Tipo	Equação	Parâmetros
P	Plano geral	$Ax+By+Cz-D=0$	A B C D
PX	Plano normal ao eixo X	$x-D=0$	D
PY	Plano normal ao eixo Y	$y-D=0$	D
PZ	Plano normal ao eixo Z	$z-D=0$	D
S	Esfera geral	$(x-x')^2+(y+y')^2+(z+z')^2-R^2=0$	$x' y' z' R$
SO	Esfera centrada na origem	$x^2+y^2+z^2-R^2=0$	R
SX	Esfera centrada sobre o eixo X	$(x-x')^2+y^2+z^2-R^2=0$	$x' R$
SY	Esfera centrada sobre o eixo Y	$x^2+(y-y')^2+z^2-R^2=0$	$y' R$
SZ	Esfera centrada sobre o eixo Z	$x^2+y^2+(z-z')^2-R^2=0$	$z' R$
C/X	Cilindro paralelo ao eixo X	$(y-y')^2+(z-z')^2-R^2=0$	$y' z' R$
C/Y	Cilindro paralelo ao eixo Y	$(x-x')^2+(z-z')^2-R^2=0$	$x' z' R$
C/Z	Cilindro paralelo ao eixo Z	$(x-x')^2+(y-y')^2-R^2=0$	$x' y' R$
CX	Cilindro sobre o eixo X	$y^2+z^2-R^2=0$	R
CY	Cilindro sobre o eixo Y	$x^2+z^2-R^2=0$	R
CZ	Cilindro sobre o eixo Z	$x^2+y^2-R^2=0$	R

- Cartões de descrição da fonte: neste bloco os cards dão dados a cerca da forma (pontual ou plana ou volumétrica), posição e energia (pode ser

monoenergético ou espectral) da fonte. O exemplo a seguir mostra a entrada em cards de uma fonte pontual posicionada em (x,y,z) igual a (0,1,3) com radiação direcionada pelo vetor $(0\hat{i} + 0,78\hat{j} - 0,5\hat{k})$ no sentido do crescimento do vetor:

```
C *****
C ***** Definicao da Fonte *****
C *****
C
C          Tipo de particula a simular: fótons
MODE P          $ FOTONS
C
SDEF POS 0 1 3 VEC= 0 0.78 -0.5 DIR=1 ERG=0.028
C
C  Fonte de Raios X de 28keV
```

- Cartões de descrição de materiais: cada card desse bloco traz informação à cerca de um elemento componente do material em questão. A primeira linha inicia com o nome do material, seguido do número atômico do primeiro elemento componente, seguido de sua densidade e proporção na “mistura”. Os próximos cards seguem a mesma seqüência com exceção do nome do material, que não deve ser repetido;

- Cartões de respostas: o primeiro card desse bloco define qual será a grandeza de interesse, a partícula de interesse e a célula relativa à interação desejada.

A tabela 9 mostra algumas opções de grandezas de resposta oferecidos pelo MCNP 4B, bem como suas unidades e comandos de entrada.

Tabela 9: alguns comandos de saída e suas respectivas grandezas de interesse e unidades.

Tipo	Descrição	Unidade
F1:N,P,E	Corrente integrada sobre uma superfície	nº de partículas que atravessam uma superfície
F2:N,P,E	Fluxo médio sobre uma superfície	Partículas / cm ²

F4:N,P,E	Fluxo médio sobre uma célula	Partículas / cm ²
F5:N,P	Fluxo em um detector pontual	Partículas / cm ²
F6:N,P,E	Energia média depositada em uma célula	MeV/g
F8:P,E	Distribuição de pulsos de energia criados em um detector	Pulsos

O número de histórias que se deseja utilizar na simulação deverá ser definido no final do arquivo INP.

A mudança de um bloco para outro é percebida pelo programa pela existência de uma linha em branco entre eles. A letra C no início de uma linha caracteriza uma linha de comentário, ou seja, não influencia na execução do programa.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados no desenvolvimento do trabalho para se alcançar os objetivos estabelecidos no primeiro capítulo. O capítulo está dividido em duas seções: a primeira expõe o arranjo experimental a ser simulado bem como a forma que se dá sua entrada no MCNP, o segundo expõe a metodologia utilizada nas etapas do trabalho.

Todos os procedimentos experimentais efetuados no desenvolvimento deste trabalho foram simulados.

3.1 Arranjo Experimental

Esta seção é dividida em duas subseções: a primeira coloca qual é a idéia de arranjo experimental que deverá ser simulado para que se possa avaliar os parâmetros desejados, sem a preocupação com as limitações do código utilizado para a simulação; a segunda subseção adequa as idéias levantadas na primeira subseção aos parâmetros e ao formato do código MCNP 4B. Expõe, também, como é feita a entrada de cada parâmetro de acordo com os comandos do referido código de MC.

3.1.1 Arranjo Experimental a Ser Simulado.

Nesta seção será descrito o arranjo experimental a ser simulado bem como os dados relacionados aos objetivos do trabalho.

A figura (3.1.1) ilustra o arranjo experimental a ser simulado em uma das etapas do trabalho.

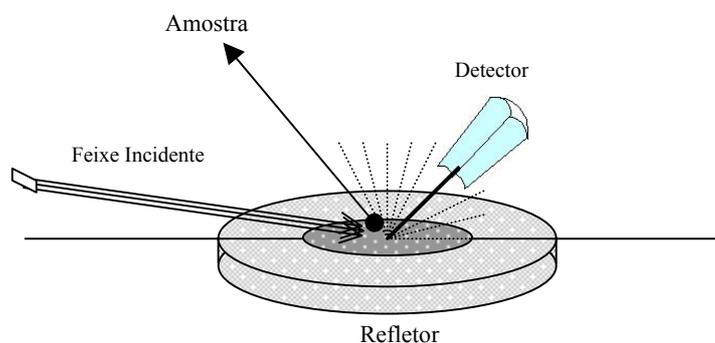


Figura 3.1.1: esquema ilustrativo do arranjo experimental a ser simulado

- Amostra:** no intuito de simular a fluorescência em filmes finos, a espessura utilizada para a amostra é de 5nm. Tem formato de uma fina pastilha de 1cm de raio. Sua composição não tem a pretensão de ter realidade química, os elementos que a compõe foram escolhidos de forma que seus picos de fluorescência $K\alpha$ ficassem razoavelmente distribuídos ao longo do espectro de saída. Os cinco elementos componentes da amostra nas etapas iniciais são: Alumínio ($^{13}\text{Al}_{27}$), Ferro ($^{26}\text{Fe}_{56}$), Kriptônio ($^{36}\text{Kr}_{84}$), Tecnécio ($^{43}\text{Tc}_{99}$) e a Prata ($^{47}\text{Ag}_{108}$) e posteriormente adicionou-se Hidrogênio ($^1\text{H}_1$), Carbono ($^6\text{C}_{12}$), Oxigênio ($^8\text{O}_{16}$), Cloro ($^{17}\text{Cl}_{35}$), Potássio ($^{19}\text{K}_{39}$), Cálcio ($^{20}\text{Ca}_{40}$), Titânio ($^{22}\text{Ti}_{45}$), Cromo ($^{24}\text{Cr}_{52}$), Níquel ($^{28}\text{Ni}_{59}$), Zinco ($^{30}\text{Zn}_{65}$), Gálio ($^{31}\text{Ga}_{70}$), Selênio ($^{34}\text{Se}_{79}$), Estrôncio ($^{38}\text{Sr}_{88}$), Nióbio ($^{41}\text{Nb}_{83}$), Molibdênio ($^{42}\text{Mo}_{96}$), Rutênio ($^{44}\text{Ru}_{102}$) e Cádmiio ($^{48}\text{Cd}_{112}$).
- Refletor:** o material refletor também é uma pastilha fina com 2,5 cm de raio e 0,3 cm de espessura. No intuito de simular um refletor de quartzo, usou-se como composição SiO_2 que é a base de composição deste mineral.
- Fonte:** a fonte utilizada no primeiro momento é monoenergética para facilitar cálculos posteriores. A energia utilizada (28 keV) é suficiente para excitar as amostras. Posteriormente, utilizou-se uma fonte de raios X oriunda de um tubo de Tungstênio ($^{74}\text{W}_{184}$) a 30kV (espectro no anexo II). A fonte é plana posicionada de forma que a radiação incida na amostra a um ângulo α_1 desejado,

que toda a radiação emitida incide somente sobre a amostra e que o centro da região irradiada coincide com o centro da superfície superior da amostra. Em uma primeira etapa o ângulo de incidência α_1 é igual ao ângulo crítico calculado pela expressão 2.5.12 para o material componente do refletor (quartzo) para a energia de 28 keV. Numa etapa posterior este ângulo foi alterado para investigação do comportamento dos picos de raios X para diferentes ângulos de incidência.

- **Detector:** um dos objetivos do trabalho é avaliar a influência do ângulo de detecção na intensidade dos picos de radiação fluorescente na amostra. Para tanto, variou-se o ângulo de detecção de 0,5 em 0,5 graus até 5 e depois de 5 em 5 graus até 135 em relação ao eixo X. A distância entre o centro da amostra e a face do detector voltado para a amostra é de 1 cm para qualquer ângulo. A largura do detector é de aproximadamente 1,4 cm e a altura é de 1 mm. Sua profundidade, em relação ao sentido de propagação da radiação fluorescente é de 0,5 cm.

3.1.2 Entrada do Arranjo Experimental no Arquivo INP

Nesta secção será apresentado como os dados do sistema acima foram fornecidos como dados de entrada para o programa utilizado. Todos os dados de medida de espaço estão em cm. (O anexo III é um arquivo de entrada do MCNP)

- **Amostra:** para a construção da amostra foi criado um cilindro paralelo ao eixo Z com raio igual a 0,999 cm, centro em $x = 0$ e $y = 3$. Tal cilindro foi limitado por dois planos cortando perpendicularmente o eixo Z, o inferior em $z = 0$ e o superior em $z = 5 \times 10^{-7}$ com a parte interna do cilindro entre os dois planos criou-se a célula referente à amostra. Esta é uma pastilha fina sobre o plano (x, y) centrado em (0,3).

- **Refletor:** para o refletor usou-se procedimento semelhante ao utilizado na criação da amostra. Criou-se um cilindro paralelo a Z com centro em $x=0$ e $y=3$, porém com raio igual a 2,5 cm, planos limitantes em $Z=0$ para o superior e $Z=-0,3$ para a inferior.
- **Fonte:** para a entrada da fonte criou-se um plano perpendicular a Y em $y=0$. A “janela” criada nesse plano tem uma largura (no eixo X) igual a 1 mm. Os pontos em Z que definirão sua altura (“abertura” em Z), foram calculados de forma que um feixe paralelo incidente a partir desse plano com ângulo de incidência α_1 irradiasse a amostra de $y=2,75$ até $y=3,25$, garantindo assim que toda radiação incidente incidisse sobre a amostra. As figuras 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3 ilustram a geometria utilizada. Para tanto tem-se:

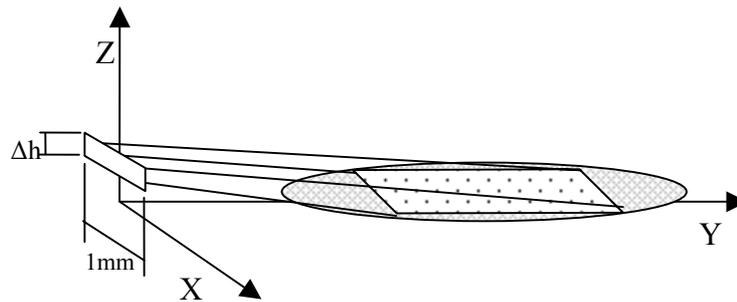


Figura 3.1.2: área irradiada totalmente sobre a área da amostra, superfície da fonte com 1mm de largura e altura igual a Δh .

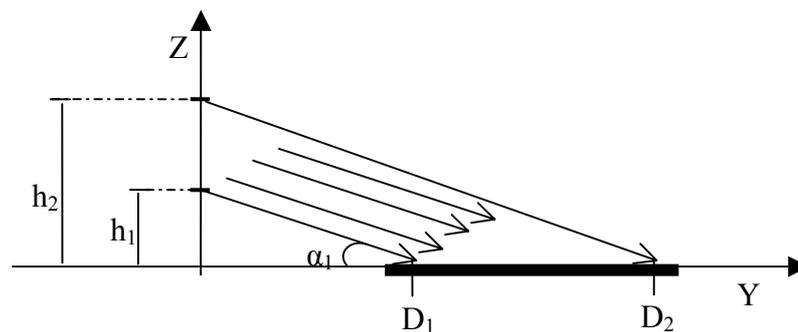


Figura 3.1.3: a área irradiada sobre a amostra inicia em $y = D_1$ e vai até $y = D_2$ e a altura $\Delta h = h_2 - h_1$.

$$h_1 = D_1 \operatorname{tg} \alpha_1$$

$$h_2 = D_2 \operatorname{tg} \alpha_1$$

$$\Delta h = h_2 - h_1$$

$$\Delta h = \operatorname{tg} \alpha_1 (D_2 - D_1)$$

onde:

h_1 : é o limite inferior da janela em Z;

h_2 : é o limite superior da janela em Z;

D_1 : é o limite inferior em y da área irradiada na amostra que é igual a 2,75;

D_2 : é o limite superior em y da área irradiada na amostra que é 3,25;

α_1 : é o ângulo de incidência

Δh : é a largura em Z da fonte plana.

Para $\alpha_1 = 0,062595238^\circ$ tem-se:

$$h_1: 3,004 \times 10^{-3}$$

$$h_2: 3,551 \times 10^{-3}$$

$$\Delta h: 5,462 \times 10^{-4}$$

- **Detector:** no intuito de se criar um volume que, mesmo em diferentes ângulos, ficasse a uma distância constante do centro da amostra, foram criadas duas esferas com centro em (0,3,0) coincidindo com o centro da amostra. A esfera menor tem raio de 1 cm e a maior raio de 2 cm (figura 3.1.4)a. Um plano em $y = 2,95$ foi criado de forma a se selecionar a região posterior a este. Outro plano em $z = 0$ foi criado com mesmo intuito de forma que apenas, aproximadamente, $\frac{1}{4}$ das esferas estivesse na região selecionada (fig.3.1.4b e c). Seleciona-se ainda a região entre os planos perpendiculares a X que cortam o eixo em $x = -0,707$ e $x = 0,707$. Porém, o detector ainda não está definido.

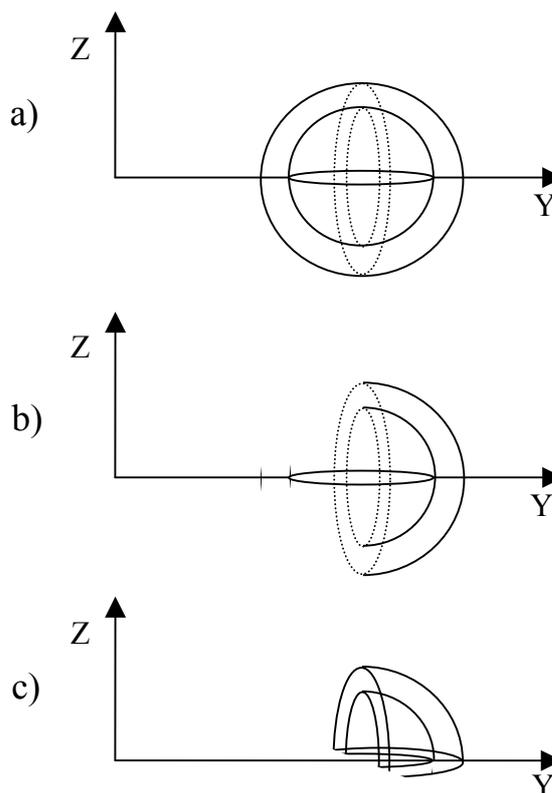


Figura 3.1.4: fases da construção da célula de detecção.

Dois planos inclinados em relação a Z e Y paralelos entre si e em relação a X foram criados. A distância entre eles é fixa em 1mm e o ângulo destes em relação ao eixo Y caracteriza o ângulo de detecção em relação ao plano da amostra.

O eixo de rotação dos planos para a variação angular é fixo no ponto $y = 3$ de forma que coincida com o centro da amostra. Para um plano geral a entrada no arquivo INP são os dados referentes as constantes a,b,c e d do plano. Dada a equação geral do plano:

$$ax + by + cz = d \tag{3.1.1}$$

que tem como vetor normal:

$$\vec{N} = (a\hat{i} + b\hat{j} + c\hat{k}) \tag{3.1.2}$$

e passa pelo ponto:

$$P = (x_0 + y_0 + z_0)$$

a letra “d” da expressão (3.1.1) é dada por:

$$d = (ax_0 + by_0 + cz_0)$$

A figura 3.1.5 ilustra os planos cujo ângulo θ em relação à Y é variável, bem como as constantes criadas para a dedução de equações gerias de a, b, c e d em função de θ .

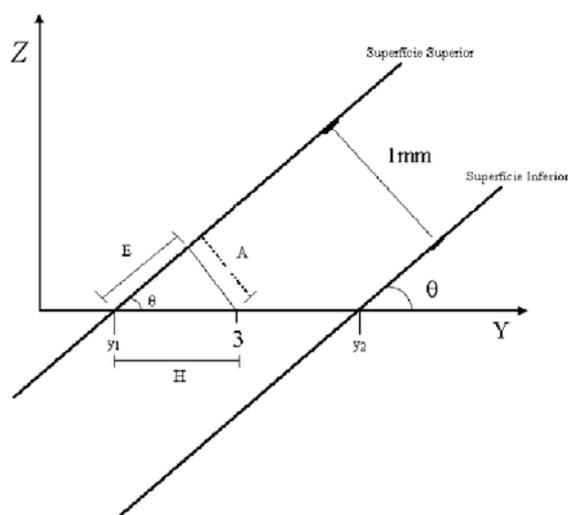


Figura 3.1.5: definição dos planos inclinados que limitarão a célula detectora.

Para a criação do eixo de rotação fez-se:

$$A = 0,05\text{cm}$$

$$A = H \sin\theta$$

$$H = \frac{A}{\text{sen}\theta}$$

$$y=3\mp H \quad \left\{ \begin{array}{l} y_1 = 3 - \frac{0,05}{\text{sen}\theta} \\ y_2 = 3 + \frac{0,05}{\text{sen}\theta} \end{array} \right. \quad (3.1.3)$$

Se \vec{N} é normal ao plano com ângulo θ em relação a Y

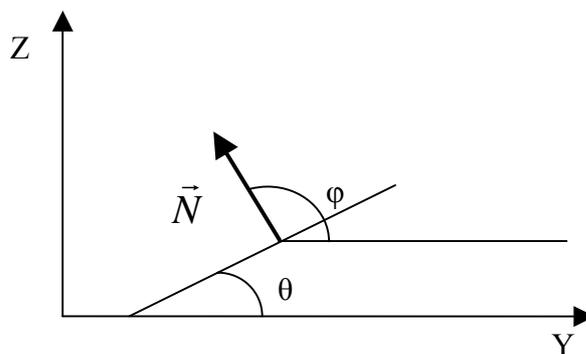


Figura 3.1.6: ângulo do vetor normal ao plano.

então:

$$\varphi = (\theta + 90^\circ)$$

$$\text{sen}\varphi = \text{sen}(\theta + 90^\circ)$$

$$\text{sen}\varphi = \text{cos}\theta \quad (3.1.4)$$

e

$$\text{cos}\varphi = -\text{sen}\theta \quad (3.1.5)$$

Se

$$\vec{N} = (0\hat{i} + \cos\theta\hat{j} + \sin\theta\hat{k}) \quad (3.1.6)$$

Substituindo (3.1.4) e (3.1.5) em (3.1.6) tem-se o vetor \vec{N} em função de θ :

$$\vec{N} = (0\hat{i} - \sin\theta\hat{j} + \cos\theta\hat{k}) \quad (3.1.7)$$

O ponto P_n em Y por onde passa o plano descrito por:

$$P_n = (0, y_n, 0) \quad (3.1.8)$$

onde n é uma referência ao plano. E os planos são: n = 1 que passa por $y = 3-H$ e n = 2 que passa por $y = 3+H$.

Se

$$d = (ax_0 + by_0 + cz_0) \quad (3.1.9)$$

então cada plano terá um “d” diferente e este caracterizará o plano.

Substituindo (3.1.7) e (3.1.8) em (3.1.9) tem-se:

$$d_n = (0 - y_n \sin\theta + 0) \quad (3.1.10)$$

De (3.1.3) e (3.1.10) tem-se:

$$d_n = -\left(3 \pm \frac{0,05}{\text{sen}\theta}\right)\text{sen}\theta \tag{3.1.11}$$

$$\begin{cases} d_1 = -3\text{sen}\theta - 0,05 \\ d_2 = -3\text{sen}\theta + 0,05 \end{cases}$$

Tem-se então a equação geral do plano que passa por $P=(0, y_n, 0)$ e tem ângulo de inclinação θ em relação a Y:

$$-y\text{sen}\theta + z\text{cos}\theta = -3\text{sen}\theta \mp 0,05 \tag{3.1.12}$$

Para a entrada no arquivo INP as constantes do a, b, c e d dos planos em função de θ estão expostas na tabela 10:

Tabela 10: funções gerais dos dados de entrada para um plano inclinado em Y e Z e paralelo a X em função do ângulo θ em relação ao eixo Y.

	a	b	c	d
Plano 1	0	-sen θ	cos θ	-3sen θ -0,05
Plano 2	0	-sen θ	cos θ	-3sen θ +0,05

O detector é a região selecionada entre as esferas, limitadas pelos planos inclinados e limitadas em X por dois planos paralelos a YxZ que cortam o eixo X em $x = -0,707$ e $x = 0,707$. A figura (3.1.7) ilustra o detector e sua orientação em relação ao sistema “experimental” e aos eixos das coordenadas X, Y, e Z.

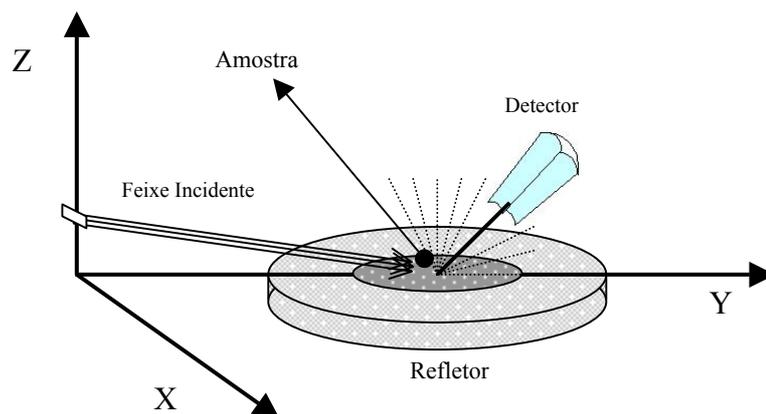


Figura 3.1.7: esquema ilustrativo.

Como não se tem o objetivo de simular um detector, nem de comparar os dados obtidos com dados experimentais, o detector em questão é ideal, considera toda radiação que por ele passa. O material que o compõe é o ar. A grandeza que se pede como resposta da simulação é fluxo médio cuja unidade é dada em (partículas/cm²). A faixa de energia solicitada para resposta é de 1keV à 30keV dividida em 1000 intervalos de energia. A resposta é interpretada como a probabilidade de incidência relativa à célula em questão para cada intervalo de energia.

3.2 Metodologia Aplicada

No intuito de avaliar os vários fatores expostos no objetivo do trabalho a execução das simulações foi dividida em etapas que serão expostas nas quatro subseções que seguem. Para todas as simulações deste trabalho utilizou-se como entrada para número de histórias $1,5 \times 10^8$ (cento e cinquenta milhões de histórias).

3.2.1 Simulação Teste

Nessa primeira etapa o arranjo é simulado com o detector a 90° por ser esse o ângulo usado em procedimentos experimentais. Esta primeira etapa tem o objetivo de testar a capacidade do MCNP 4B de simular o fenômeno da TXRF. Para isso foi feita uma simulação no intuito de verificar o aparecimento de picos de fluorescência nas energias características dos materiais componentes da amostra. O detector é um cilindro concêntrico à amostra, com 1 cm de raio e 0,5 cm de altura e está a 0,5 cm de distância da amostra. A figura (3.1.8) ilustra o sistema simulado nessa etapa.

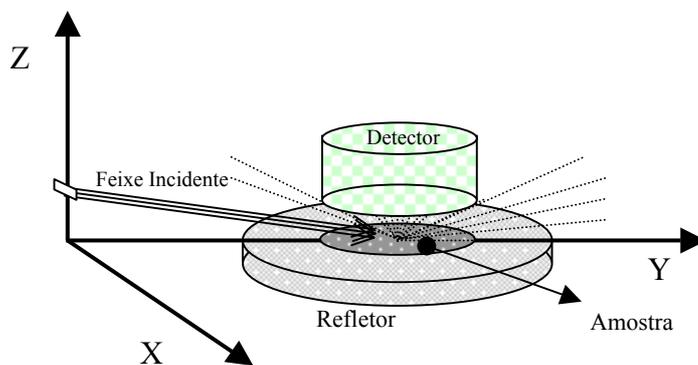


Figura 3.1.8: esquema de TXRF com detector à 90° .

Nesta etapa a energia da fonte é de 28 keV e os elementos componentes da amostra são Alumínio ($^{13}\text{Al}_{27}$), Ferro ($^{26}\text{Fe}_{56}$), Kriptônio ($^{36}\text{Kr}_{84}$), Tecnécio ($^{43}\text{Tc}_{99}$) e a Prata ($^{47}\text{Ag}_{108}$), todos os elementos estão em proporção de 1/5 da amostra que tem densidade (ρ) igual a $5,92 \text{ g/cm}^3$. O ângulo de irradiação é igual ao ângulo crítico que é de $0,062595238^\circ$. As dimensões da amostra e as características do refletor não se alteram nas etapas a seguir e estão descritos na seção 3.1.1.

3.2.2 Variações do Ângulo de Detecção

- a) Foram feitas 11 simulações com ângulos variando de 0,5 em 0,5 graus para ângulos de 0 à 5 graus para verificar a intensidade da radiação totalmente refletida nesses ângulos em relação à fluorescência. A figura (3.1.9) ilustra o sistema simula do neste item.

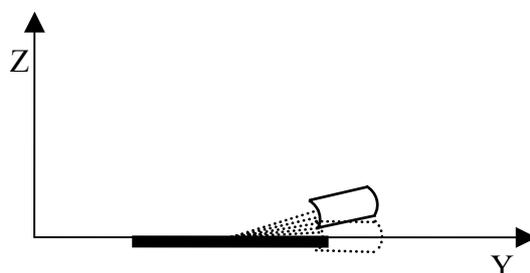


Figura 3.1.9: variação do ângulo de detecção de 0° à 5°.

- b) Foram feitas 27 simulações com o detector variando de 5 em 5 graus para ângulos de 5 à 135 graus, com se vê na figura (3.1.10), e comparadas para avaliar a influência do ângulo de detecção na intensidade dos picos de radiação fluorescente gerados por simulação em MC.

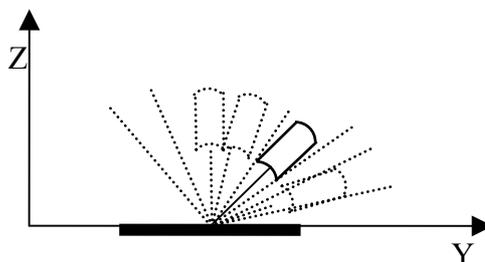


Figura 3.1.10: variação do ângulo de detecção de 5° à 135°.

Nesta etapa, tanto no item (a) quanto para o item (b), assim como na etapa anterior, a energia da fonte é de 28 keV e os elementos componentes da amostra são Alumínio ($^{13}\text{Al}_{27}$), Ferro ($^{26}\text{Fe}_{56}$), Kriptônio ($^{36}\text{Kr}_{84}$), Tecnécio ($^{43}\text{Tc}_{99}$) e a Prata ($^{47}\text{Ag}_{108}$), todos os elementos estão em proporção de 1/5 da amostra que tem densidade (ρ) igual a $5,92 \text{ g/cm}^3$. O ângulo de irradiação é igual ao ângulo crítico que é de $0,062595238$ graus.

3.2.3 Variações do Ângulo de Irradiação

Nessa fase do trabalho 19 simulações foram feitas para diferentes ângulos de irradiação, variando em $0,005^\circ$. As simulações iniciaram com um ângulo de irradiação de $0,01^\circ$ e foram até $0,1^\circ$. Esta fase tem o objetivo de avaliar a influência do ângulo de irradiação na intensidade dos picos de fluorescência para simulação em MC, bem como comparar o comportamento desses picos com algumas curvas teóricas encontradas por diferentes autores. A composição da amostra é a mesma das seções anteriores. O detector é um cilindro concêntrico à amostra, tem de 1 cm de raio, 0,5 cm de altura e está a uma distância de 0,5 cm do plano superior da amostra como ilustra a figura (3.1.11).

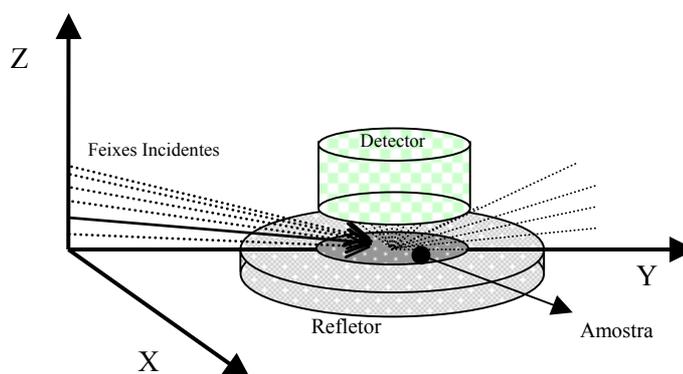


Figura 3.1.11: feixes incidentes de diferentes ângulos.

Embora o ângulo de irradiação fosse variável a energia da fonte manteve-se em 28keV e a composição da amostra foi de ($^{13}\text{Al}_{27}$), Ferro ($^{26}\text{Fe}_{56}$), Kriptônio ($^{36}\text{Kr}_{84}$), Tecnécio ($^{43}\text{Tc}_{99}$) e a Prata ($^{47}\text{Ag}_{108}$), todos em proporção de 1/5. A densidade (ρ) da amostra é igual a 5,92 g/cm³

3.2.4 Determinação de Concentração de Elementos

Com o detector à 90° do plano da amostra como ilustrado na figura 3.1.8 foram efetuadas sete simulações, cinco com o objetivo de levantar a curva de sensibilidade do sistema. Uma com o objetivo de levantar o background da matriz para subtraí-lo das outras seis simulações desta etapa. Na sétima simulação elementos traço foram adicionados à matriz em concentrações conhecidas para que, através das intensidades de radiação fluorescente e utilizando a curva de sensibilidade levantada, fossem medidas suas concentrações simuladas e comparadas às concentrações reais fornecidas ao arquivo de entrada de dados. Através desta comparação será avaliado o desempenho do código MCNP 4B ao simular a determinação da concentração de elementos em uma amostra.

Os elementos utilizados como padrões para o levantamento da curva de sensibilidade são: Al, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Se, Mo, Ru e Cd. O Zinco foi utilizado como padrão interno das amostras e por isso mantém sua concentração para as cinco primeiras simulações desta etapa (“irradiação” dos padrões), enquanto os demais elementos têm suas concentrações aumentadas em cada simulação. Na última simulação a amostra é composta por Al, K, Fe, Ni, Ga, Kr, Sr, Nb, Tc e Ag com concentrações conhecidas que se serão comparadas com as concentrações calculadas através das probabilidades de incidência obtidas com a simulação.

No intuito de se aproximar de um sistema experimental real o feixe incidente utilizado nessa etapa é um espectro de raios X gerado por um tubo de Tungstênio à 30 kV. Com a mudança na energia do feixe incidente o ângulo crítico do sistema também foi alterado e passou a ser de 0,07153743 graus.

Capítulo 4

Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os dados obtidos nas simulações em cada etapa, bem como algumas discussões acerca das interpretações destes resultados.

Cada simulação efetuada gerou um arquivo de saída contendo dados com valores das seções de choque e propriedades da interação da radiação incidente com cada um dos elementos componentes do arranjo experimental. Em um dos blocos de dados do arquivo de saída estão os dados referentes à célula de detecção.

No caso das simulações efetuadas neste trabalho a resposta no arquivo de saída é apresentada em uma tabela com três colunas de dados. A primeira coluna contém os dados referentes aos intervalos de energia. Estes intervalos podem ser interpretados como canais em um sistema de detecção. A segunda coluna traz dados referentes à probabilidade de incidência de um fóton na célula detectora com energia referente a primeira coluna, este dado de probabilidade de incidência probabilidade de incidência de radiação. A terceira coluna está ligada à margem de erro em cada intervalo de energia. O número de linhas deste bloco está ligado ao número de intervalos de energia que se pede. No caso das simulações efetuadas nas 4 etapas este número é de 1000 intervalos. Apenas esta tabela (3 x 1000) é interessante para a análise que se deseja fazer (o anexo IV traz um exemplo de arquivo de saída).

O gráfico que relaciona a primeira coluna com a segunda é similar a um espectro de radiação de uma amostra excitada.

A apresentação dos resultados será feita na mesma ordem em que estes foram gerados, que é a ordem das etapas descritas na seção 3.2.

Para a análise dos resultados é necessária a comparação das energias de possíveis picos aparentes nos espectros resultantes com energias conhecidas de picos de fluorescência, para tanto, a tabela 11 traz os dados das energias de fótons de fluorescência em keV, segundo Vaughan (1985), para todos os elementos dos diferentes arranjos utilizados neste trabalho.

Tabela 11: Energias em keV dos fótons de fluorescência dos elementos utilizados nos arranjos experimentais simulados.

Z	El.	A (massa)	K _{α1}	K _{α2}	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}
1	H	1,00797							
6	C	12,01115	0,2770						
7	N	14,00670	0,3920						
8	O	15,9944	0,5250						
13	Al	26,9815	1,4867	1,4863	1,553				
14	Si	28,0860	1,7400	1,7394	1,829				
17	Cl	35,4530	2,6224	2,6208	2,815				
18	Ar		2,9577	2,9556	3,19				
19	K	39,1020	3,3138	3,3111	3,589				
20	Ca	40,0600	3,6917	3,6881	4,012	0,341	0,345		
22	Ti	47,9000	4,5108	4,5050	4,931	0,452	0,458		
24	Cr	51,9960	5,4147	5,4055	5,946	0,573	0,583		
26	Fe	55,8490	6,4038	6,3908	7,057	0,705	0,718		
28	Ni	58,7100	7,4781	7,4609	8,263	0,851	0,869		
30	Zn	65,5400	8,6389	8,6158	9,57	1,012	1,034		
31	Ga	69,7200	9,2517	9,2248	10,263	1,098	1,125		
34	Se	78,9600	11,2224	11,1814	12,494	1,379	1,419		
36	Kr	83,8000	12,6490	12,5980	14,11	1,586	1,636	2,219	2,302
38	Sr	87,6200	14,1650	14,0979	15,833	1,806	1,871		
41	Nb	82,9060	16,6151	16,5210	18,619	2,166	2,257	2,367	
42	Mo	95,9400	17,4793	17,3743	19,605	2,293	2,394	2,518	
43	Tc	99	18,3671	18,2508	20,615	2,424	2,536	2,674	2,792
44	Ru	101,9050	19,2792	19,1504	21,653	2,558	2,683	2,835	2,964
47	Ag	107,8700	22,1629	21,9903	24,938	2,984	3,15	3,347	3,519
48	Cd	112,4000	23,1736	22,9841	26,091	3,133	3,316	3,528	

4.1 Resultados da Simulação Teste.

Na etapa da simulação teste uma simulação foi efetuada com um arranjo muito parecido com os arranjos experimentais mais utilizados, como descrito na seção 3.2.1, onde a amostra é composta de Al, Fe, Kr, Tc e Ag todos em proporção de 1/5 da massa da amostra.

Afigura 4.1.1 é o espectro formado com os dados obtidos na simulação teste. O espectro foi formado relacionando os intervalos de energia com suas respectivas probabilidades de incidência.

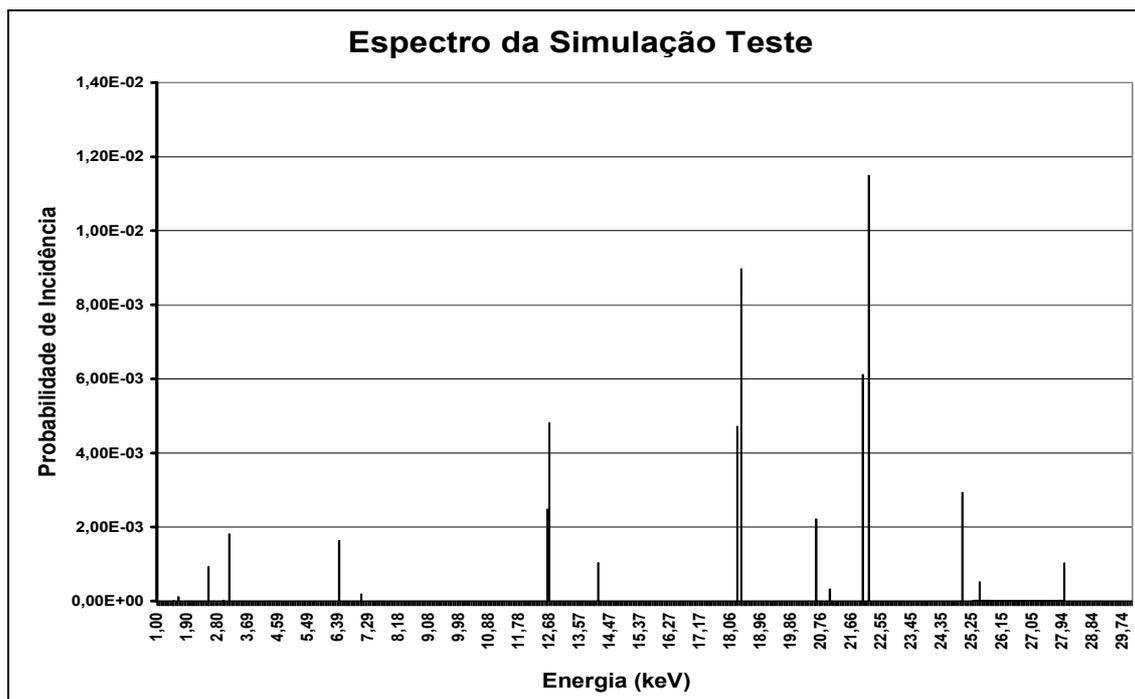


Figura 4.1.1: espectro da simulação teste, mostra a probabilidade de incidência em cada um dos mil intervalos de energia entre 0 e 30 keV.

É possível observar, no espectro da figura 4.1.1, picos de probabilidade de incidência em energias correspondentes aos picos de fluorescência $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ e $K_{\beta 2}$ do Fe, Kr, Tc e da Ag. Nenhum pico pode ser observado com energia próxima as energias dos fótons de fluorescência do Al que também compõe a amostra.

4.1.1 Validação dos picos de K_{α}

Para cada energia de K_{α} pode-se observar dois picos de energias muito próximas e de probabilidades de incidência diferentes, um com energia referente a $K_{\alpha 1}$ e outro com energia referente a $K_{\alpha 2}$.

A tabela 12 traz os picos observados na figura 4.1.1 em ordem crescente de energia e o fóton ao qual cada pico pode ser comparado segundo a tabela 11.

Tabela 12: energias dos picos gerados na simulação teste, fótons de energia correspondente e probabilidade de incidência relacionada à energia.

Energia (keV)	Fóton de energia correspondente	Probabilidade de Incidência
1,64	Kr - L _β	1,20E-04
2,54	Tc - L _{β1}	9,31E-04
2,97	Tc - L _{γ1}	1,93E-05
3,14	Ag - L _{β1}	1,81E-03
6,42	Fe - K _α	1,63E-03
7,08	Fe - K _β	1,96E-04
12,6	Kr - K _{α2}	2,49E-03
12,7	Kr - K _{α1}	4,81E-03
14,1	Kr - K _{β1}	1,04E-03
18,3	Tc - K _{α2}	4,71E-03
18,4	Tc - K _{α1}	8,97E-03
20,6	Tc - K _{β1}	2,21E-03
21,0	Tc - K _{β2}	3,26E-04
22,0	Ag - K _{α1}	6,11E-03
22,2	Ag - K _{α2}	1,15E-02
25	Ag - K _{β2}	2,94E-03
25,5	Ag - K _{β1}	5,19E-04
28	Incidente	1,03E-03

Para avaliar a validade das probabilidades de incidência dos picos de fluorescência gerados e qual pico de K_α será mais adequado utilizar nas etapas comparativas foram calculadas as relações entre as probabilidades de incidência de K_α e K_β para três casos: para K_{α1}, para K_{α2} e para a soma das probabilidades de incidência (K_{α1}+ K_{α2}). Depois esses dados foram comparados aos dados de probabilidade de

excitação teórica de Streli (1996). A tabela 13 mostra as relações K_{β}/K_{α} por elemento em cada caso.

Tabela 13: relações K_{β}/K_{α} para dados teóricos, dados gerados de $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e soma das probabilidades de incidência.

Elemento	Z	Relação K_{β}/K_{α}			
		Streli (1996)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	Somadas
Fe	26	0,155	1,20E-01	1,20E-01	5,68E-02
Kr	36	0,225	2,16E-01	4,17E-01	1,42E-01
Tc	43	0,254	2,46E-01	4,69E-01	1,61E-01
Ag	47	0,267	2,56E-01	4,80E-01	1,67E-01

A figura 4.1.3 compara as curvas da relação K_{β}/K_{α} para $K_{\alpha 1}$, para $K_{\alpha 2}$ e para a soma das probabilidades de incidência ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) com a probabilidade de excitação teórica, em função do número atômico do material emissor. Pode-se observar na figura 4.1.3 a relação K_{β}/K_{α} para os dados gerados na simulação não apresentam discrepância em relação a curva teórica.

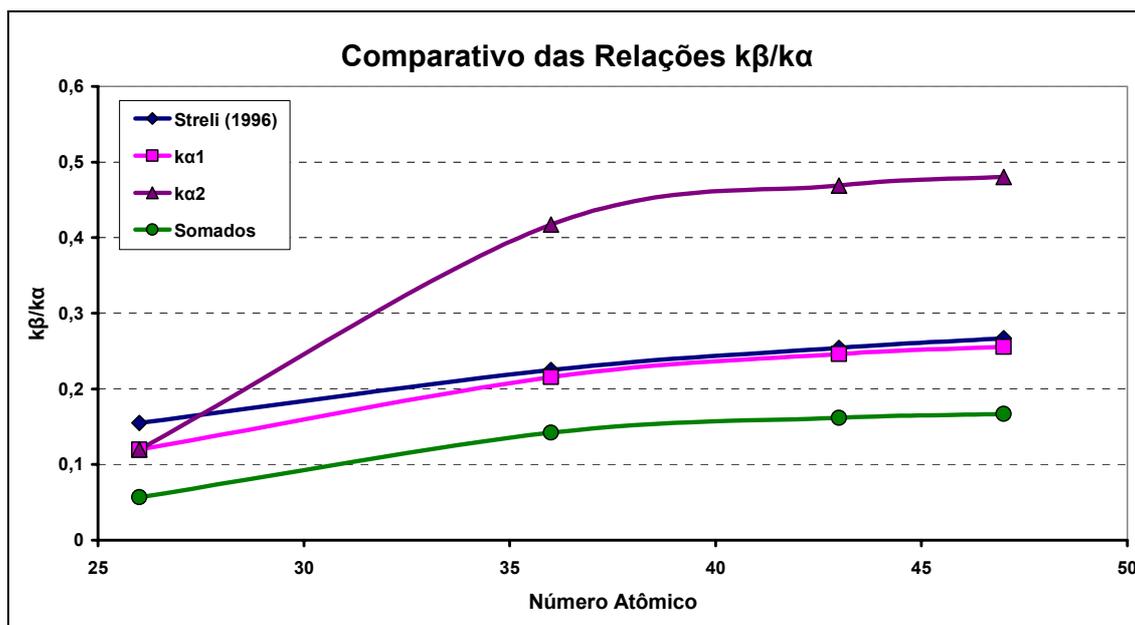


Figura 4.1.3: gráfico comparativo das relações K_{β}/K_{α} para dados teóricos com dados gerados de $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e soma das probabilidades de incidência.

A curva de dados gerados que mais se aproxima da curva teórica é a dos picos de $K_{\alpha 1}$.

4.2 Variação do ângulo de detecção

Esta fase do trabalho será dividida em duas etapas para melhor analisar o ângulo de saída da radiação fluorescente. Na primeira etapa o ângulo de detecção varia entre 0 e 5 graus e na segunda etapa o mesmo ângulo varia entre 5 e 135 graus como descritas na seção 3.2.2.

4.2.1 Ângulo de Detecção Variando de 0 a 5 Graus.

Os procedimentos desta etapa estão descritos na seção 3.2.2a onde 11 simulações foram efetuadas. E devido aos ângulos muito baixos de detecção a radiação totalmente refletida teve probabilidades de incidência muito maiores que os picos de fluorescência.

As figuras 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 mostram três espectros de radiação detectados a 0, 2,5 e 5 graus do plano da amostra respectivamente. Nestes espectros pode-se observar que apenas em 5 graus os picos de radiação fluorescente aparecem. Nos espectros com ângulo de detecção menores que 5° os picos de radiação totalmente refletida têm probabilidades de incidência tão altas em relação aos picos de fluorescência que fazem as probabilidades de incidência dos picos de fluorescência parecerem desprezíveis.

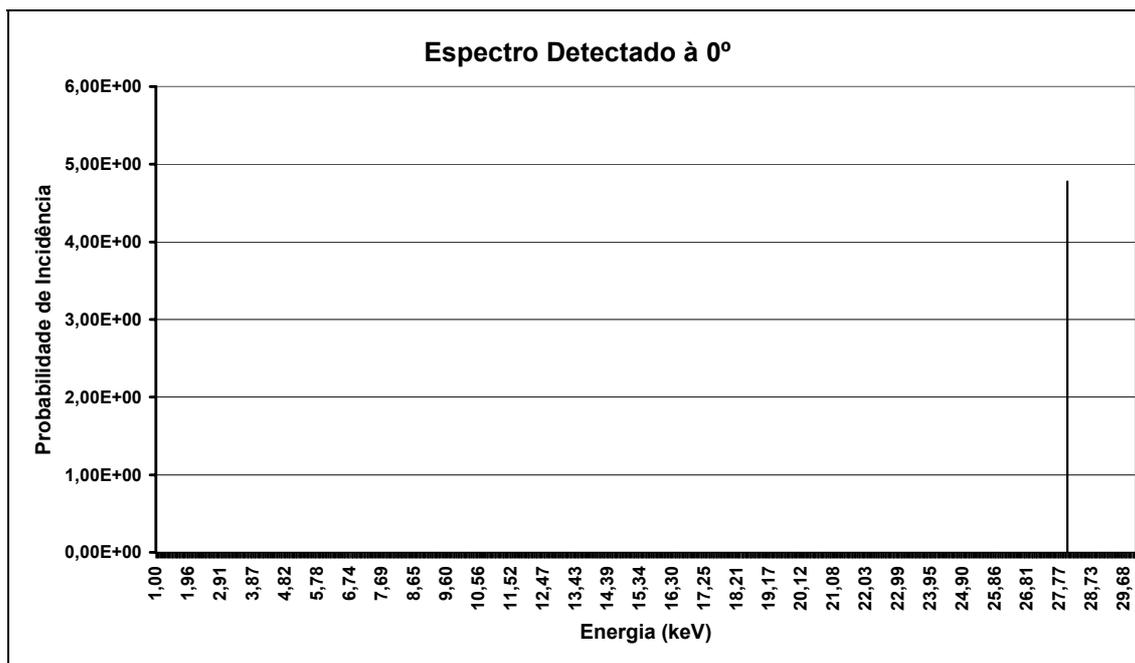


Figura 4.2.1: gráfico das probabilidades de incidência em função da energia dos fótons detectados em um ângulo de 0°.

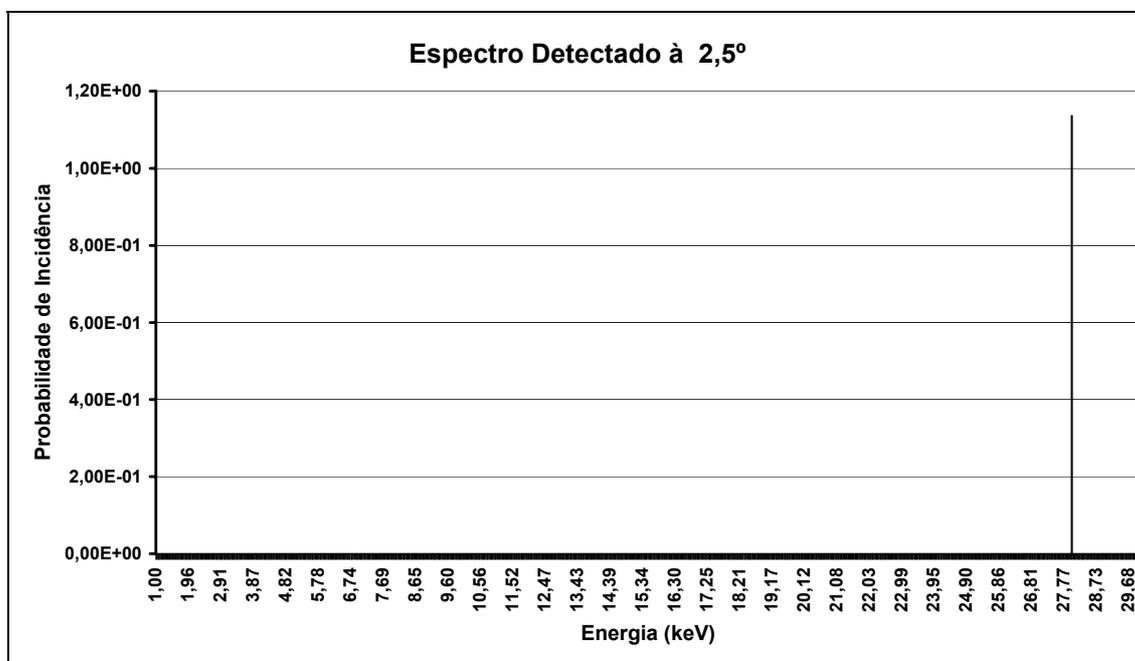


Figura 4.2.2: gráfico das probabilidades de incidência em função da energia dos fótons detectados em um ângulo de 2,5°.

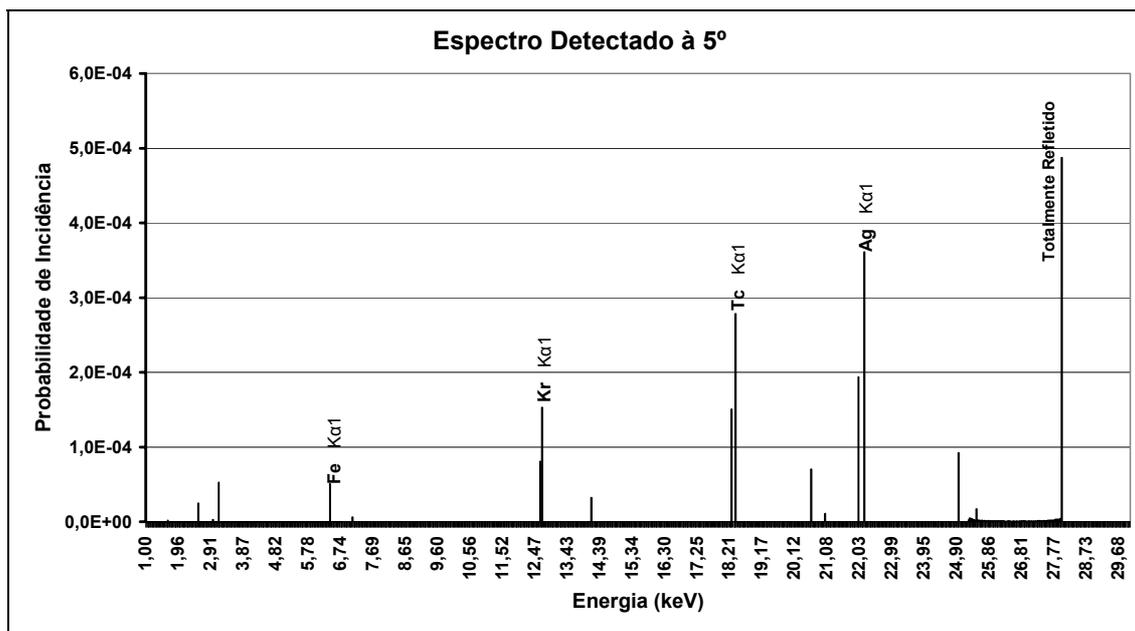


Figura 4.2.3: gráfico das probabilidades de incidência em função da energia dos fótons detectados em um ângulo de 5°.

Para maior clareza a radiação totalmente refletida será tratada separadamente.

A figura 4.2.4 mostra os picos observados nos espectros detectados a zero grau com energias abaixo da energia da radiação incidente.

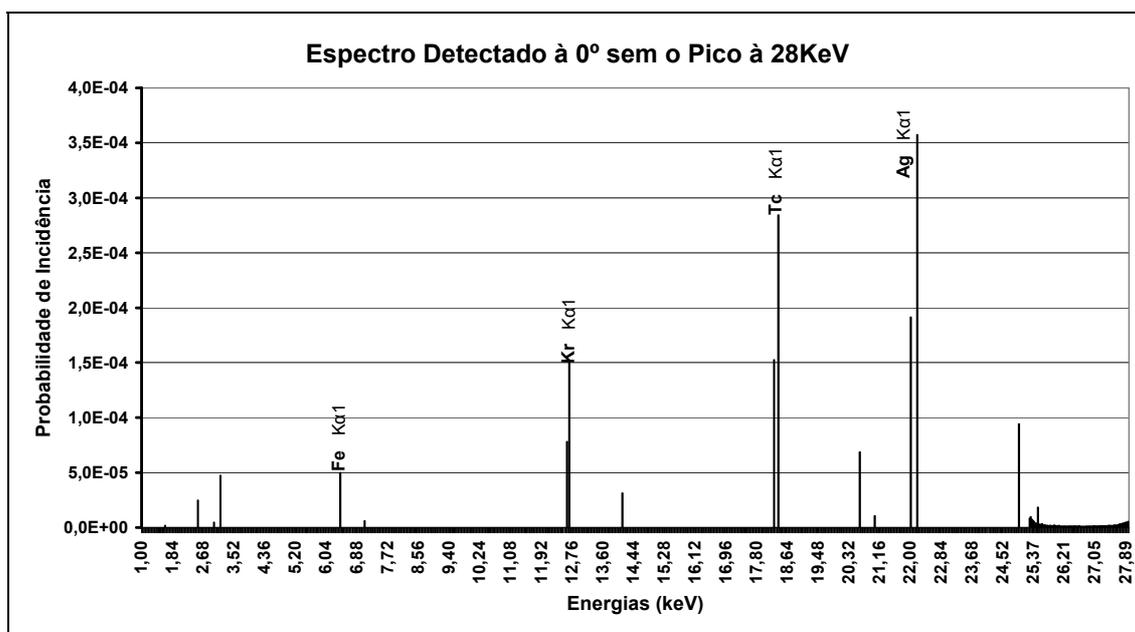


Figura 4.2.4: gráfico das probabilidades de incidência em função da energia dos fótons para energias menores que 28 keV, detectados em um ângulo de 0°.

Desta forma, o pico de radiação totalmente refletida é excluído permitindo que se perceba os demais picos.

Alinhando os dados das probabilidades de incidência dos 11 ângulos de detecção obtém-se o gráfico da figura 4.2.5.

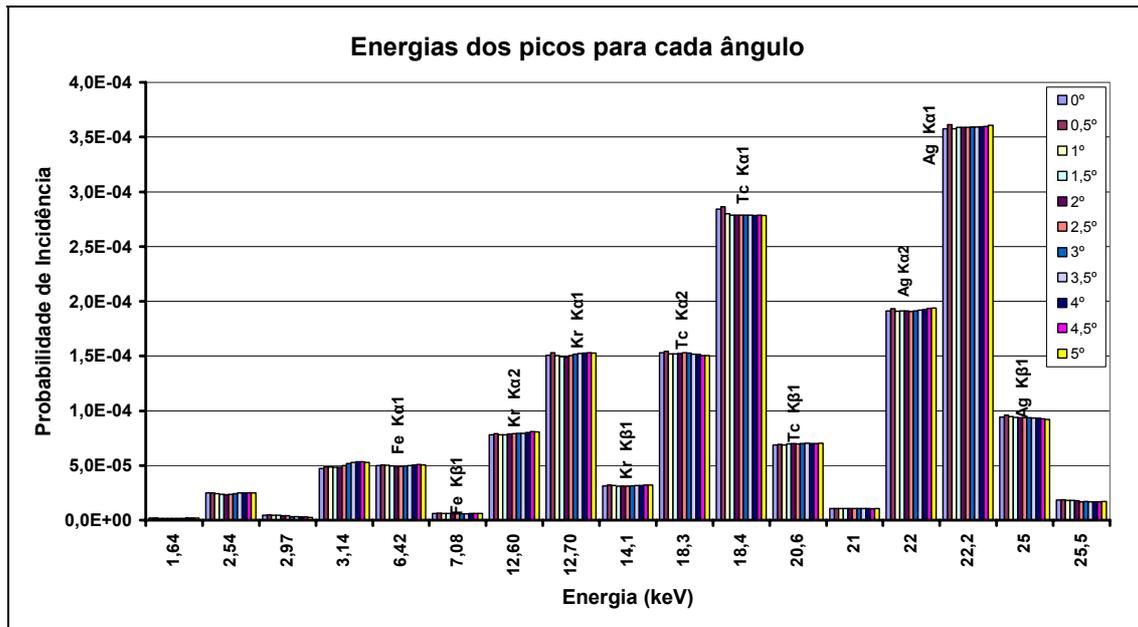


Figura 4.2.5: gráfico das probabilidades de incidência dos picos em função da energia dos fótons para os ângulos de 0 à 5 graus.

4.2.1.1 Validação dos Picos K_{α}

Todos os picos gerados têm energias próximas às energias de radiação de fluorescência da tabela 11 (seção 4.1). E assim como na seção 4.1, para cada elemento, dois picos foram gerados com energias de K_{α} . Para escolher quais destes picos serão utilizados far-se-á um comparativo das relações entre as probabilidades de incidência de K_{β}/K_{α} para três casos de picos gerados: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e soma das probabilidades de incidência com a relação K_{β}/K_{α} teórica de Strelt (1996) vista na curva 2.5.4 (dados no anexo I).

Como em cada uma dos três casos colocados o comportamento de K_{β}/K_{α} em função de Z foi muito parecida para os diversos ângulos escolheu-se um ângulo apenas

de cada situação para comparar as curvas de K_{β}/K_{α} gerados com a teórica de Strelt (1996).

A figura 4.2.9 mostra as curvas das relações entre as probabilidades de incidência de K_{β}/K_{α} para os dados de $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, e para as somas ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) comparadas com a curva de dados teóricos de probabilidade de excitação. Para os dados gerados foi utilizado o ângulo de $2,5^{\circ}$ por ser um ângulo central entre 0 e 5 graus.

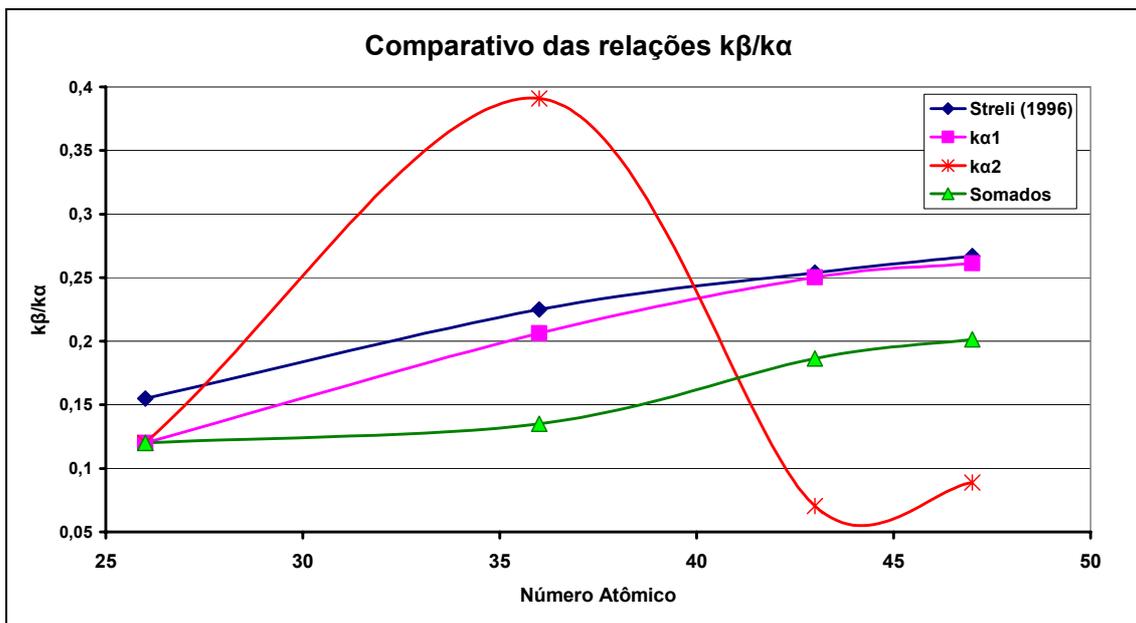


Figura 4.2.9: gráfico comparativo das curvas K_{β}/K_{α} das três situações levantadas com a curva teórica.

Na figura 4.2.9 pode-se observar que a curva para dados de $K_{\alpha 1}$ têm dados mais próximos e comportamento mais parecido com a curva teórica, por isso esses serão os dados utilizados nas análises posteriores.

4.2.1.2 Análise dos Picos K_{α}

Os picos $K_{\alpha 1}$ serão analisados para verificar a influência do ângulo na probabilidade de incidência da radiação fluorescente.

A figura 4.2.10 mostra os picos $K_{\alpha 1}$ dos quatro elementos para os quais estes picos podem ser observados. Na figura 4.2.10 pode-se perceber que a diferença entre as

probabilidades de incidência de um mesmo pico para ângulos diferentes é muito pequena e menor se torna quanto maior for a probabilidade de incidência do pico. Também é observada uma tendência de aumento da probabilidade de incidência conforme a energia de fluorescência se aproxima da energia incidente.

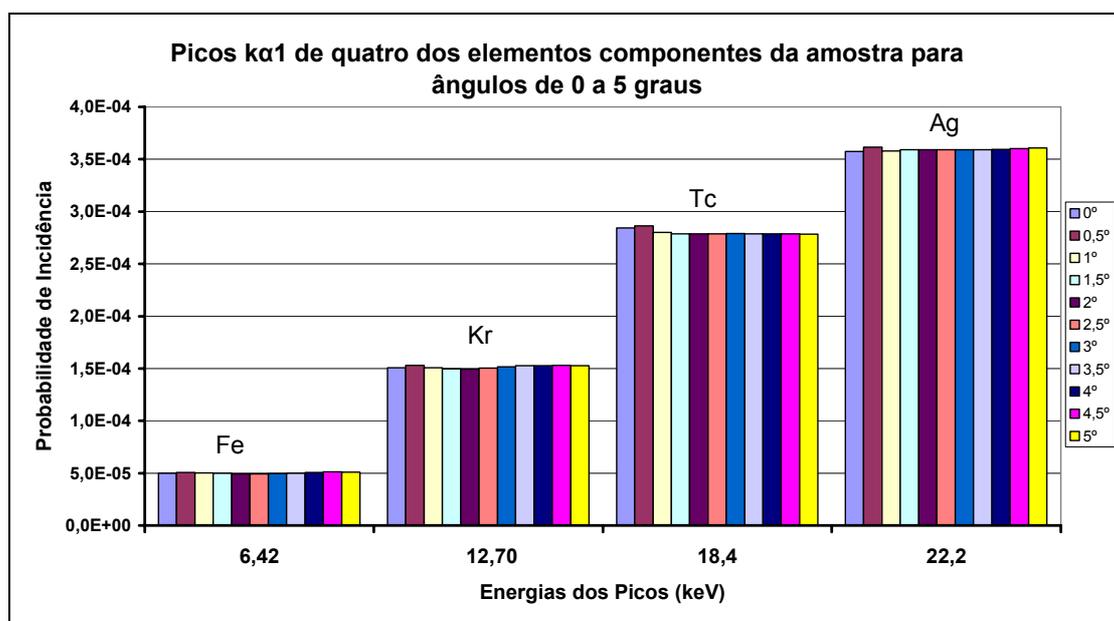


Figura 4.2.10: gráfico das probabilidades de incidência dos picos $K_{\alpha 2}$ do Fe, Kr, Tc e Ag em função da energia.

4.2.1.3 Feixes Totalmente Refletidos

Os picos de probabilidade de incidência de radiação totalmente refletida para cada ângulo estão expostos nas figuras 4.2.11 e 4.2.12.

Na figura 4.2.11 pode-se observar que a probabilidade de incidência se mantém em cerca de 4,8 até o ângulo de 1,5°, deste ângulo em diante passa a cair bruscamente até os 3 graus.

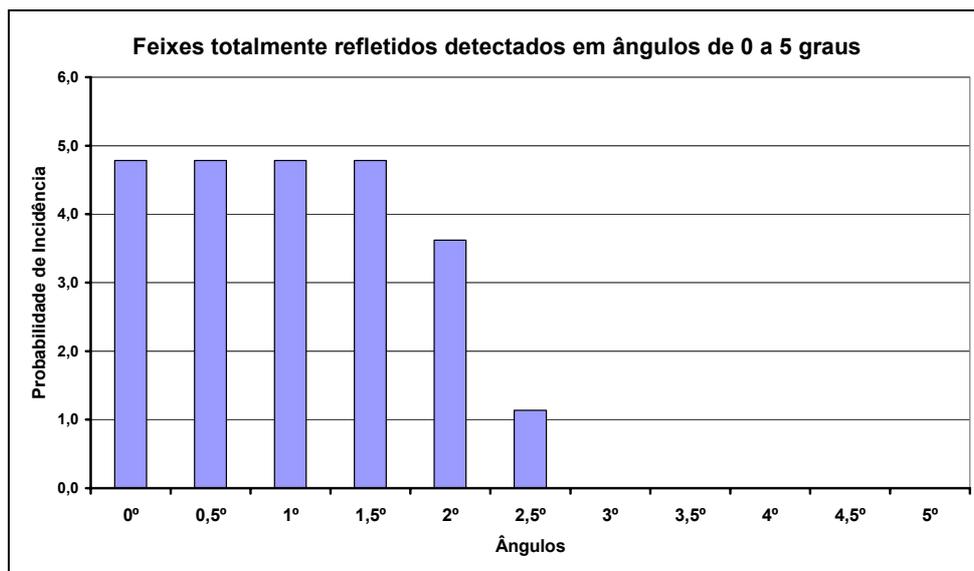


Figura 4.2.11: gráfico das probabilidades de incidência dos picos de radiação totalmente refletida para os ângulos de 0 à 5 graus.

Esse brusco decréscimo se dá nos ângulos em que o volume do detector está saindo da direção direta do feixe.

A partir dos 3 graus a probabilidade de incidência estabiliza novamente de forma que para os ângulos de 3 à 5 graus as probabilidades de incidência se mantêm na ordem de 10^{-4} como se pode observar na figura 4.2.12.

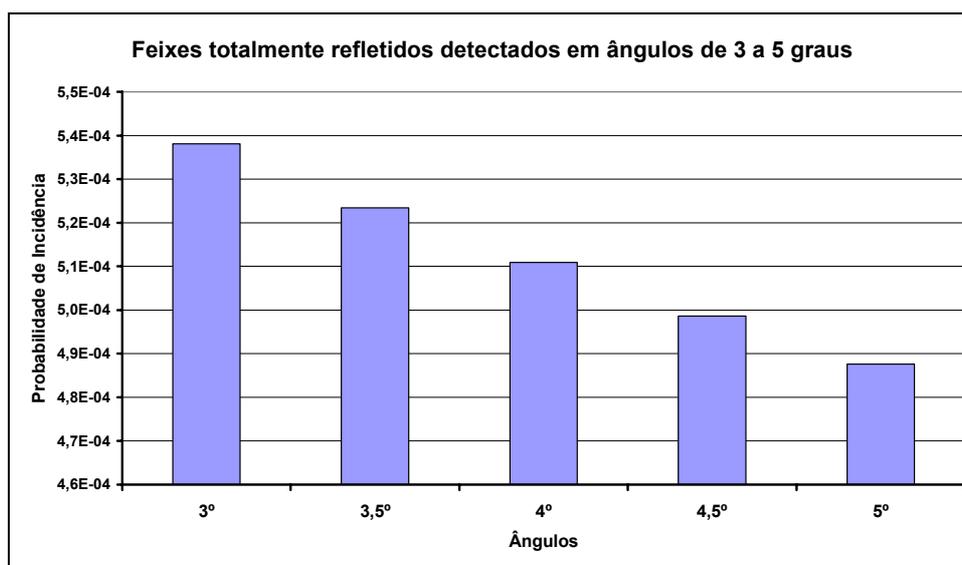


Figura 4.2.12: gráfico das probabilidades de incidência dos picos de radiação totalmente refletida para os ângulos de 3 à 5 graus.

4.2.2 Ângulo de Detecção Variando de 5 à 135 Graus.

Esta seção apresenta os dados gerados na execução da etapa descrita na seção 3.2.2b onde 27 simulações foram executadas. A figura 4.2.13 mostra o espectro gerado pela simulação onde se detectou a radiação fluorescente a um ângulo de 45 graus.

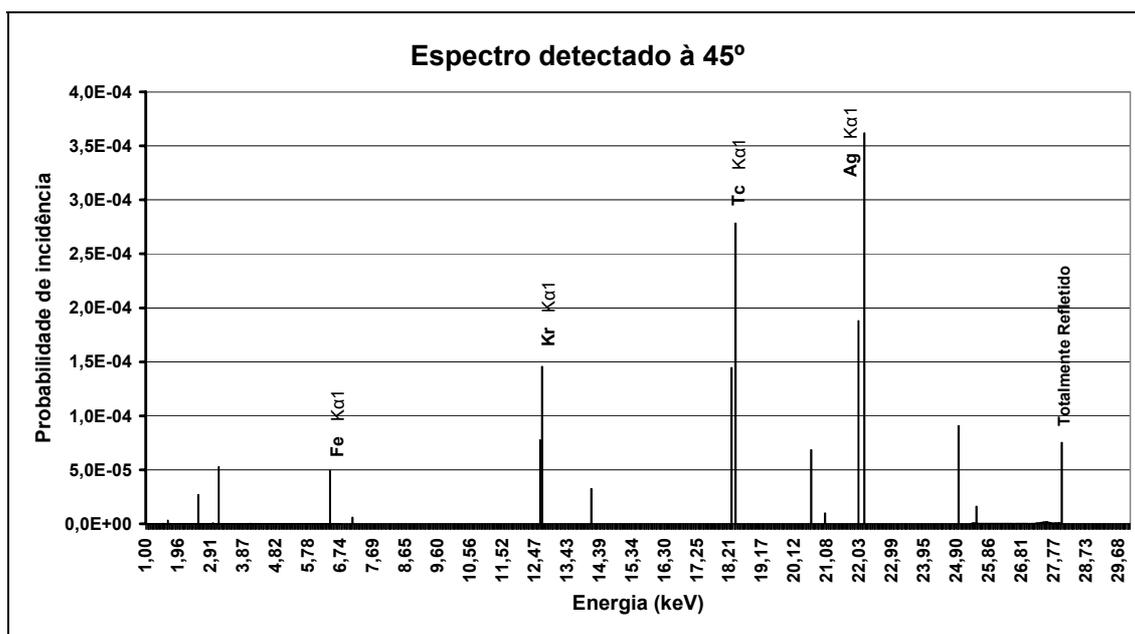


Figura 4.2.13: espectro de fluorescência com detector à 45°

4.2.2.1 Validação dos picos de K α

Assim como nas seções 4.1 e 4.2.1 dois picos foram gerados nos valores de $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Para saber quais serão usados, em análise posteriores, serão feitos cálculos da relação K_{β}/K_{α} para as probabilidades de incidência de $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e para a soma das probabilidades de incidência destes picos. Estes dados serão comparados aos dados de Strelj (1996).

Também como na seção 4.2.1, nesta seção o comportamento das curvas de K_{β}/K_{α} em função do número atômico para os três casos levantados praticamente não

variou com o ângulo. Não havendo variação angular para K_{β}/K_{α} , o ângulo de 90° foi escolhido para se fazer o comparativo do comportamento de K_{β}/K_{α} para os três casos.

Na figura 4.2.17 pode-se perceber que a curva das relações K_{β}/K_{α} calculada para os picos de $K_{\alpha 1}$ tem o comportamento muito próximo ao da curva teórica de Strelis (1996). Portanto, estes serão os dados utilizados nas análises posteriores.

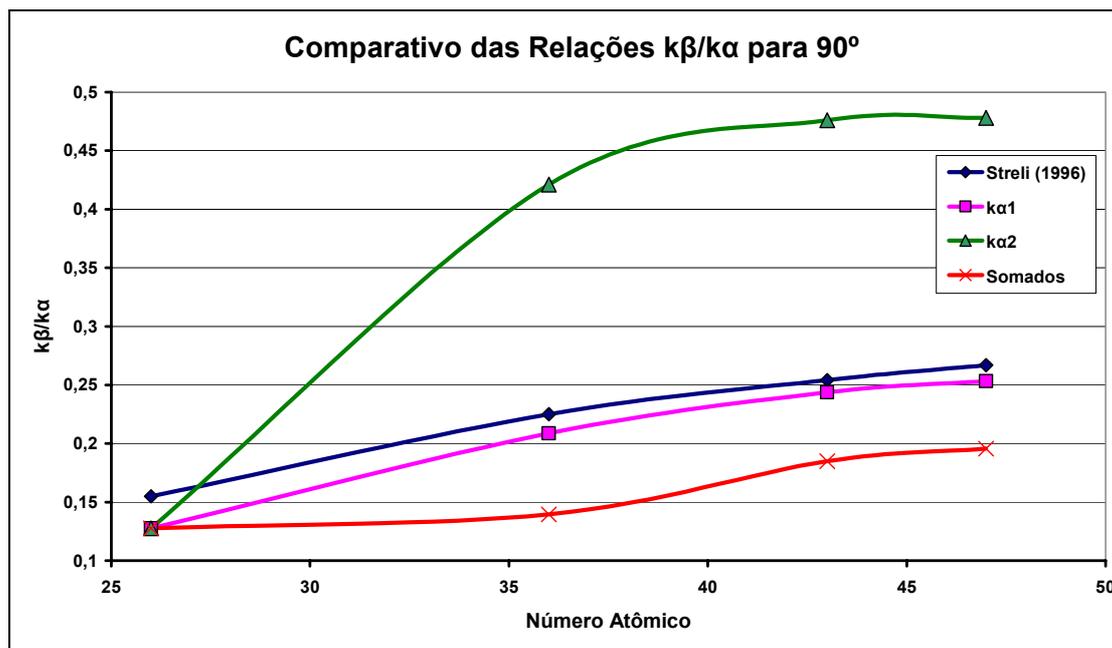


Figura 4.2.17: gráfico comparativo das curvas da relação K_{β}/K_{α} para picos $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e para a soma das probabilidades de incidência ($K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$) em função de Z .

4.2.2.2 Análise dos Picos K_{α}

O picos de fluorescência para os 27 diferentes ângulos sem os picos de $K_{\alpha 2}$ são apresentados no gráfico da figura 4.2.18.

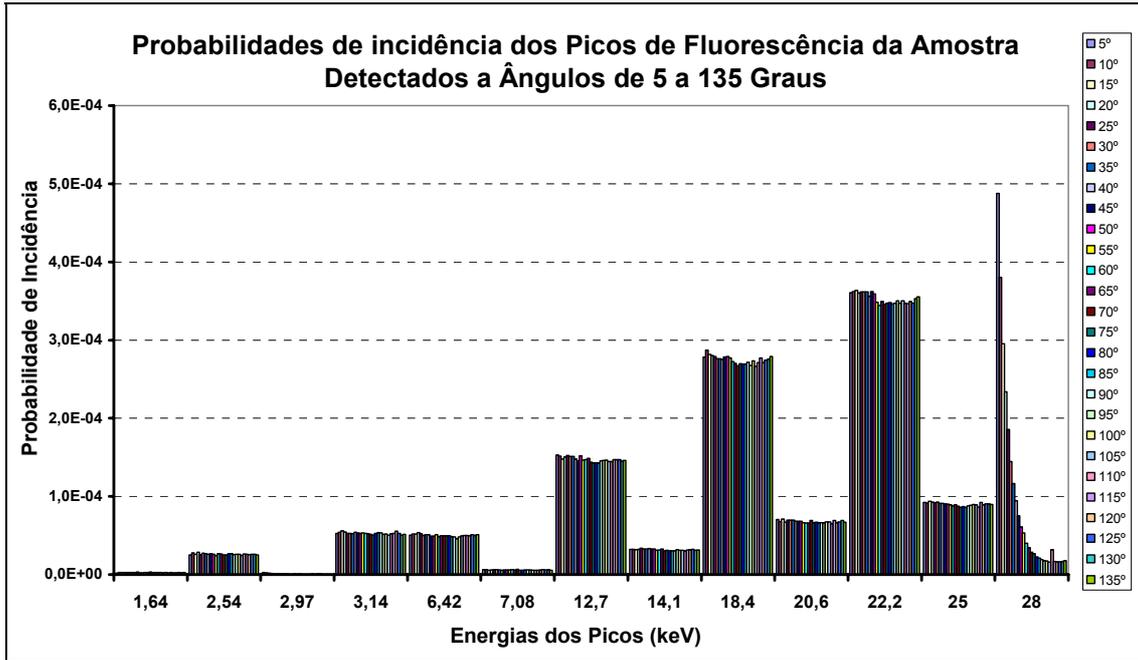


Figura 4.2.18: gráfico dos picos de fluorescência para cada ângulo sem os picos $K_{\alpha 2}$.

Para avaliar a influência do ângulo de detecção nas probabilidades de incidência dos picos gerados foram separados os quatro picos de $K_{\alpha 1}$. Pode-se observar na figura 4.2.19 os picos de $K_{\alpha 1}$, do Fe, do Kr, do Tc e da Ag para os 27 diferentes ângulos. O erro de cada pico que é dado pelo código MCNP tende a diminuir com o aumento da probabilidade de incidência do pico.

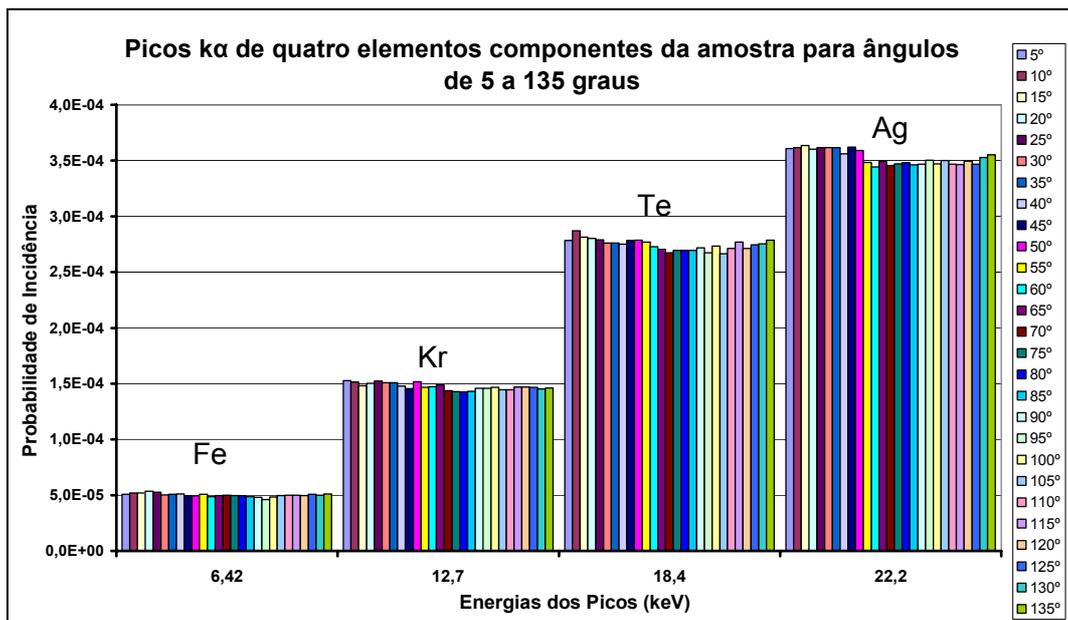


Figura 4.2.19: gráfico das probabilidades de incidência dos picos $K_{\alpha 1}$ para cada ângulo.

Pode-se perceber pela figura 4.2.19 que as probabilidades de incidência de picos de mesma energia não apresentam grandes variações nos diferentes ângulos. Para verificar a significância dessas variações serão calculadas as médias das probabilidades de incidência de $K_{\alpha 1}$ dos diferentes ângulos para cada elemento e calculadas as variações que os picos de cada ângulo apresentam em relação a essas médias, esse valor será chamado de Desvio Relativo (D_{Rel}). Os valores obtidos neste procedimento serão comparados as incertezas de cada pico de probabilidade de incidência fornecida pelo código MCNP (I_{mcnp}).

As diferenças entre as probabilidades de incidência dos picos de mesma energia nos diferentes ângulos podem ser observadas nos gráficos 4.2.20, 4.2.21, 4.2.22, 4.2.23, onde D_{Rel} pode ser notado na diferença entre as alturas das barras. As barras de erro dos gráficos estão ligadas à I_{mcnp} . Importante notar que nos gráficos as probabilidades de incidência não iniciam do zero e sim de um valor tal que as variações e barras de erros pudessem ser percebidas.

A figura 4.2.20 mostra as probabilidades de incidência dos picos $K_{\alpha 1}$ do Ferro para os para cada ângulo bem como incertezas fornecidas pelo MCNP.

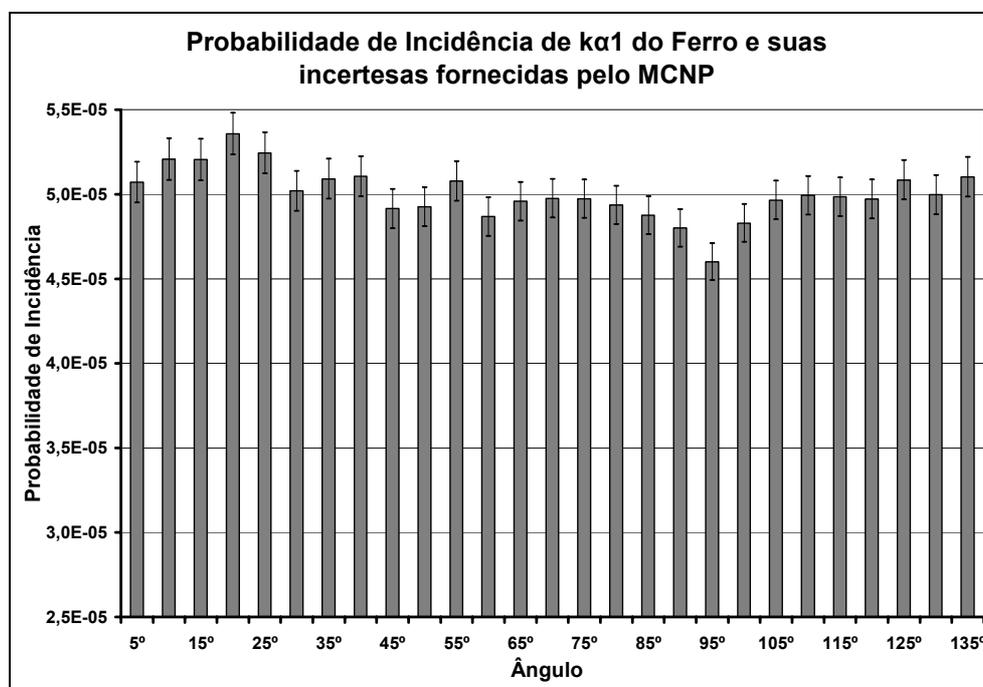


Figura 4.2.20: probabilidade de incidência dos picos $K_{\alpha 1}$ do Ferro e suas incertezas fornecidas pelo MCNP para cada ângulo.

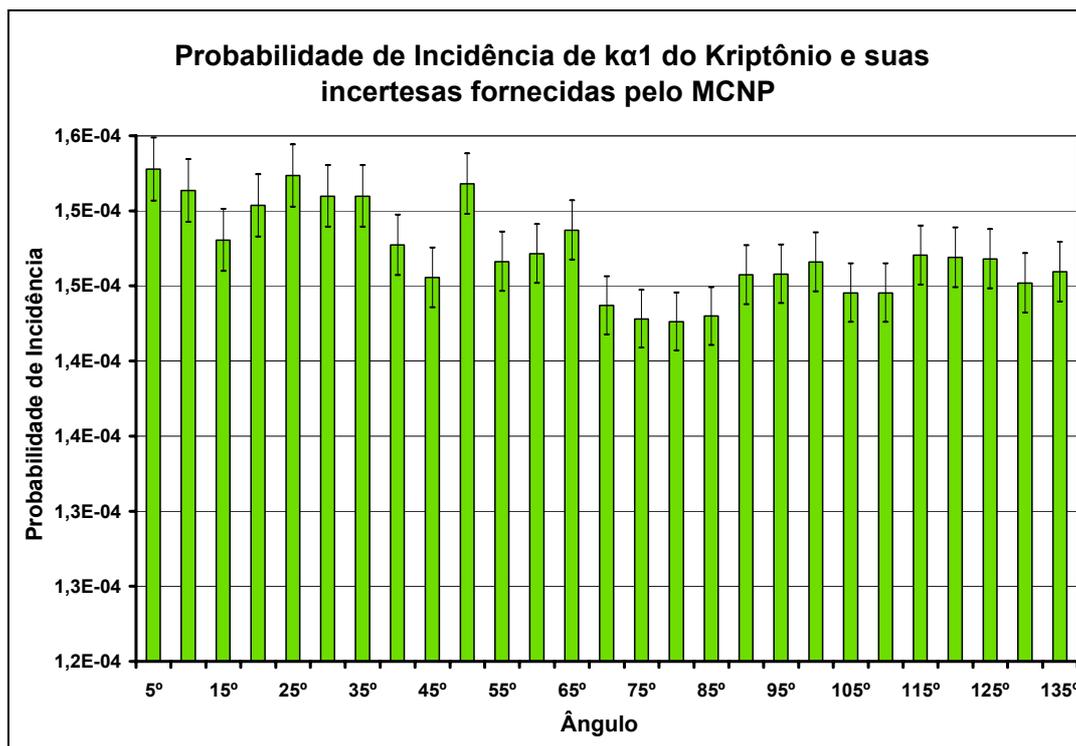


Figura 4.2.21: probabilidade de incidência dos picos $K_{\alpha 1}$ do Kriptônio e suas incertezas fornecidas pelo MCNP para cada ângulo.

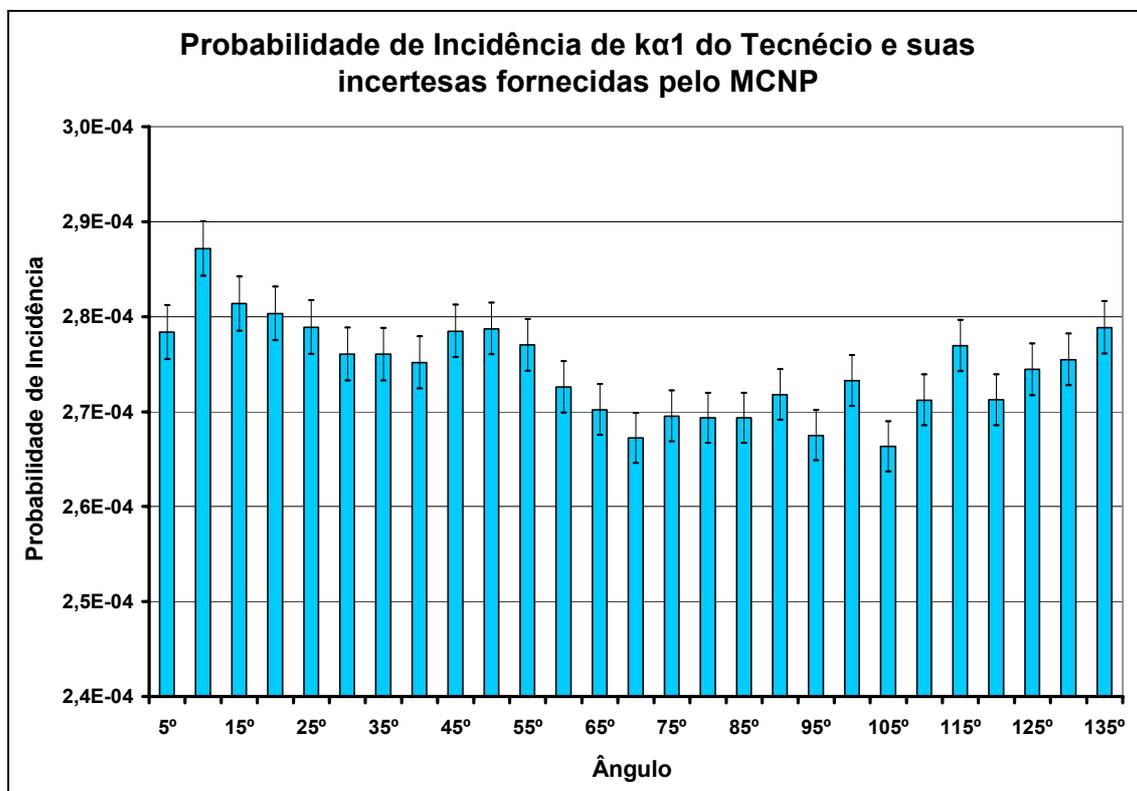


Figura 4.2.22: probabilidade de incidência dos picos $K_{\alpha 1}$ do Tecnécio e suas incertezas fornecidas pelo MCNP para cada ângulo.

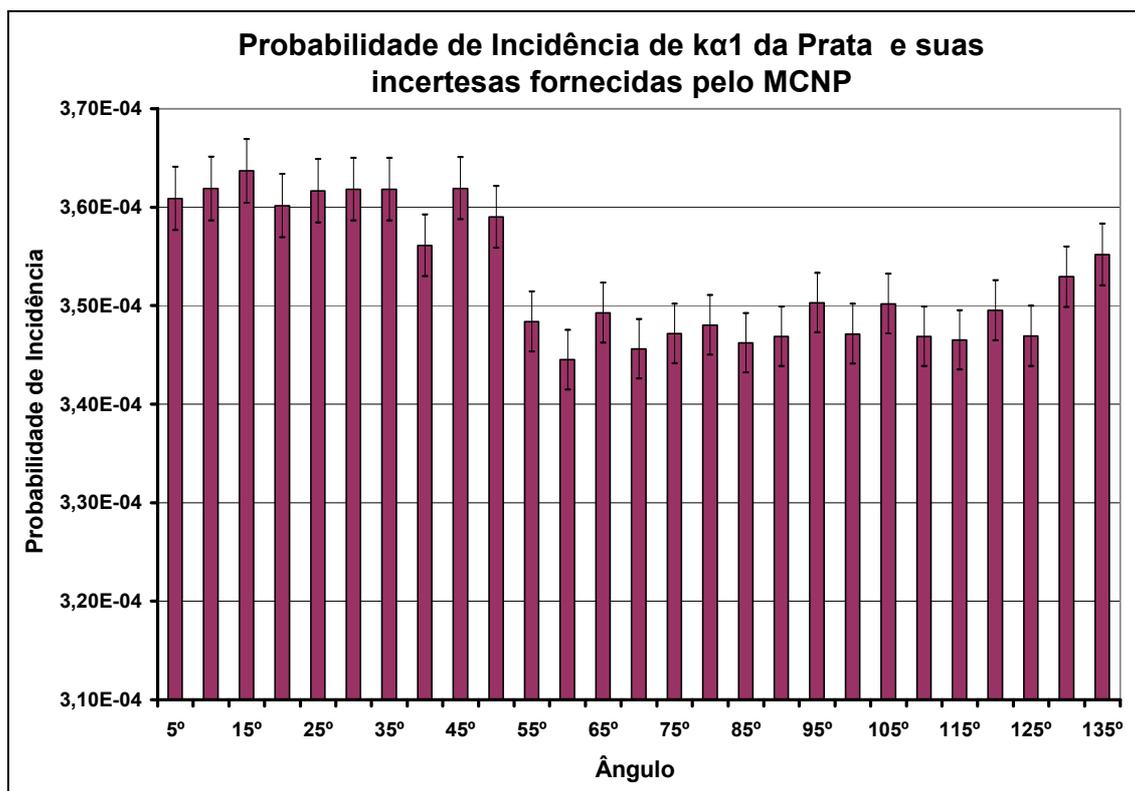


Figura 4.2.23: probabilidade de incidência dos picos K_{α1} da Prata e suas incertezas fornecidas pelo MCNP para cada ângulo.

Para se obter o desvio relativo primeiramente fez-se:

$$D_{Ab} = \sqrt{(\bar{I} - I_n)^2}$$

Onde:

D_{Ab} = desvio absoluto

\bar{I} = média aritmética das probabilidades de incidência.

I_n = probabilidade de incidência para cada ângulo

Os desvios relativos são obtidos dividindo-se os desvios absolutos de cada ângulo pela média das probabilidades de incidência.

$$D_{Rel} = \frac{D_{Ab}}{\bar{I}}$$

Onde D_{Rel} é o desvio relativo.

A tabela 14 compara os desvios dos picos em relação a suas médias (D_{Rel}) com as incertezas fornecidas pelo código MCNP (I_{mcnp}).

Tabela 14: desvios relativos (D_{Rel}) e incertezas fornecidas pelo MCNP (I_{mcnp}).

Ângulos	Fe- $K_{\alpha 1}$		Kr- $K_{\alpha 1}$		Tc- $K_{\alpha 1}$		Ag- $K_{\alpha 1}$	
	DR	I_{mcnp}	DR	I_{mcnp}	DR	I_{mcnp}	DR	I_{mcnp}
5°	0,01316	0,02390	0,03755	0,0138	0,01388	0,0102	0,02234	0,0089
10°	0,04047	0,02370	0,02794	0,0138	0,04591	0,01	0,02520	0,0089
15°	0,03994	0,02360	0,00548	0,014	0,02479	0,0101	0,03029	0,0089
20°	0,07052	0,02320	0,02113	0,0138	0,02102	0,0101	0,02027	0,0089
25°	0,04781	0,02320	0,03468	0,0136	0,01582	0,0101	0,02454	0,0089
30°	0,00301	0,02350	0,02538	0,0136	0,00546	0,0101	0,02502	0,0088
35°	0,01718	0,02330	0,02538	0,0136	0,00546	0,01	0,02502	0,0088
40°	0,02026	0,02310	0,00326	0,0136	0,00222	0,01	0,00891	0,0088
45°	0,01808	0,02360	0,01147	0,0137	0,01429	0,0099	0,02530	0,0087
50°	0,01571	0,02340	0,03099	0,0133	0,01525	0,0098	0,01706	0,0087
55°	0,01449	0,02300	0,00417	0,0135	0,00899	0,0098	0,01302	0,0088
60°	0,02751	0,02340	0,00068	0,0134	0,00706	0,0099	0,02403	0,0088
65°	0,00932	0,02310	0,00997	0,0133	0,01585	0,0099	0,01050	0,0087
70°	0,00589	0,02290	0,02406	0,0135	0,02669	0,0099	0,02084	0,0087
75°	0,00640	0,02280	0,03020	0,0135	0,01829	0,0099	0,01650	0,0087
80°	0,01378	0,02290	0,03137	0,0135	0,01899	0,0098	0,01402	0,0087
85°	0,02588	0,02310	0,02890	0,0135	0,01898	0,0098	0,01914	0,0087
90°	0,04096	0,02320	0,01024	0,0134	0,01007	0,0098	0,01733	0,0087
95°	0,08073	0,02360	0,00984	0,0134	0,02569	0,0099	0,00762	0,0086
100°	0,03508	0,02320	0,00446	0,0134	0,00474	0,0098	0,01657	0,0087
105°	0,00788	0,02290	0,01840	0,0135	0,02990	0,0099	0,00790	0,0087
110°	0,00239	0,02290	0,01840	0,0135	0,01213	0,0099	0,01730	0,0087
115°	0,00409	0,02300	0,00135	0,0134	0,00874	0,0098	0,01836	0,0087
120°	0,00690	0,02310	0,00234	0,0135	0,01208	0,0099	0,00981	0,0087
125°	0,01595	0,02290	0,00300	0,0135	0,00043	0,0099	0,01713	0,0088
130°	0,00158	0,02320	0,01399	0,0136	0,00339	0,0099	0,00013	0,0087
135°	0,01942	0,02300	0,00889	0,0136	0,01568	0,0099	0,00623	0,0088
Médias	0,02238	0,02321	0,01643	0,01355	0,01488	0,00993	0,01705	0,00876

Pode-se observar que a média dos desvios relativos para o Ferro é de 2,23% já a média das incertezas fornecidas pelo MCNP é de 2,32%. Esses mesmos dados para o Kriptônio são respectivamente de 1,64% e 1,35%, para o Tecnécio são 1,48% e 0,99 % e para a Prata são 1,7% e 0,88%.

Embora para Kr, Tc e Ag a média dos desvios (D_{Rel}) seja um pouco maior que a média das incertezas (I_{mcp}) essa diferença é muito pequena para caracterizar uma discrepância dos dados.

Percebe-se uma diminuição tanto dos desvios relativos quanto das incertezas com o aumento da probabilidade de incidência. O maior desvio encontrado foi de 8,073% para o Fe em 95 graus e o menor foi de 0,013% para a Prata em 130 graus.

Além dos baixos desvios a inexistência de uma tendência de crescimento dos picos com a variação dos ângulos leva a conclusão de que não há um ângulo preferencial para a emissão da radiação fluorescente. A emissão de fluorescência mostrou-se isotrópica.

4.2.2.3 Radiação Totalmente Refletida

Os resultados das simulações efetuadas mostram que a radiação totalmente refletida tende a diminuir sua probabilidade de incidência com o aumento do ângulo de detecção.

A figura 4.2.24 mostra as probabilidades de incidência da radiação totalmente refletida para os diversos ângulos. Pode-se perceber a tendência de diminuição das probabilidades de incidência com o crescimento do ângulo até 90 graus onde começa uma aparente estabilidade. A maior probabilidade de incidência de feixe totalmente refletido nessa etapa foi obtido no mais raso ângulo de detecção em 5 graus e a menor probabilidade de incidência em 105 graus.

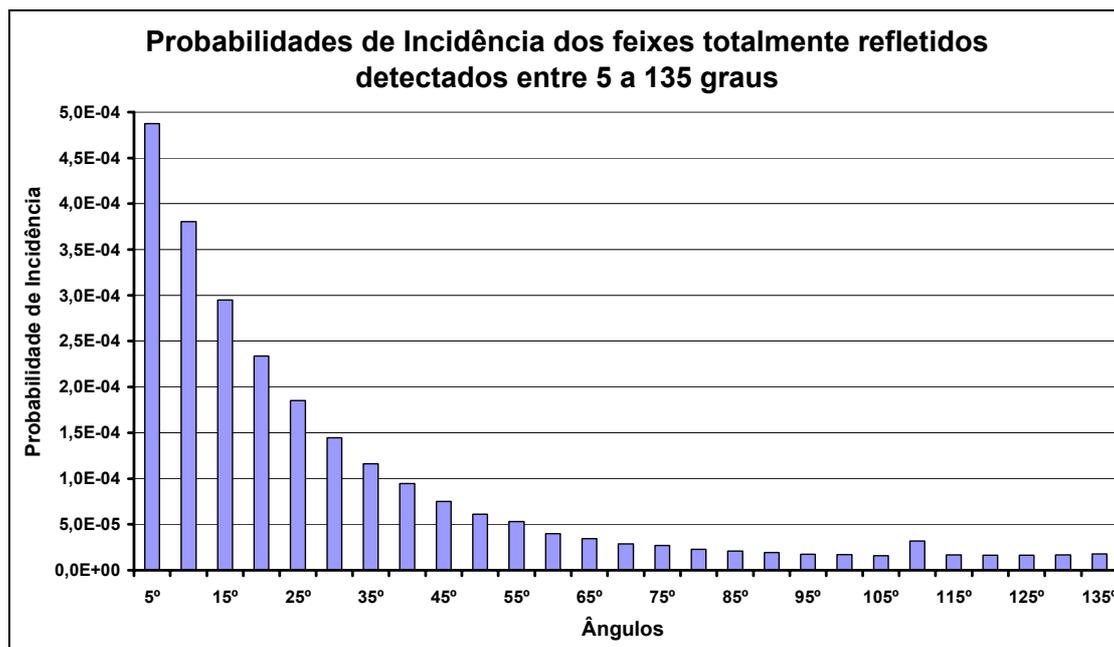


Figura 4.2.24: gráfico das probabilidades de incidência da radiação totalmente refletida nos 27 ângulos

4.3 Variação do Ângulo de Incidência

Esta seção mostra os resultados dos procedimentos descritos na seção 3.2.3 onde o ângulo de incidência é o fator variante das simulações.

4.3.1 Validação dos picos K_{α} .

Nesta etapa os resultados apresentaram, assim como nas seções anteriores, picos com energia próximas a energia de $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ para o Kr, Tc e para Ag. Para escolher os picos a serem usados nas análises foi feita a comparação das curvas de relações K_{β}/K_{α} em função de Z para as probabilidades de incidência dos picos de $K_{\alpha 1}$, e $K_{\alpha 2}$ e da soma das probabilidades de incidência com os dados teóricos de Strelt (1996).

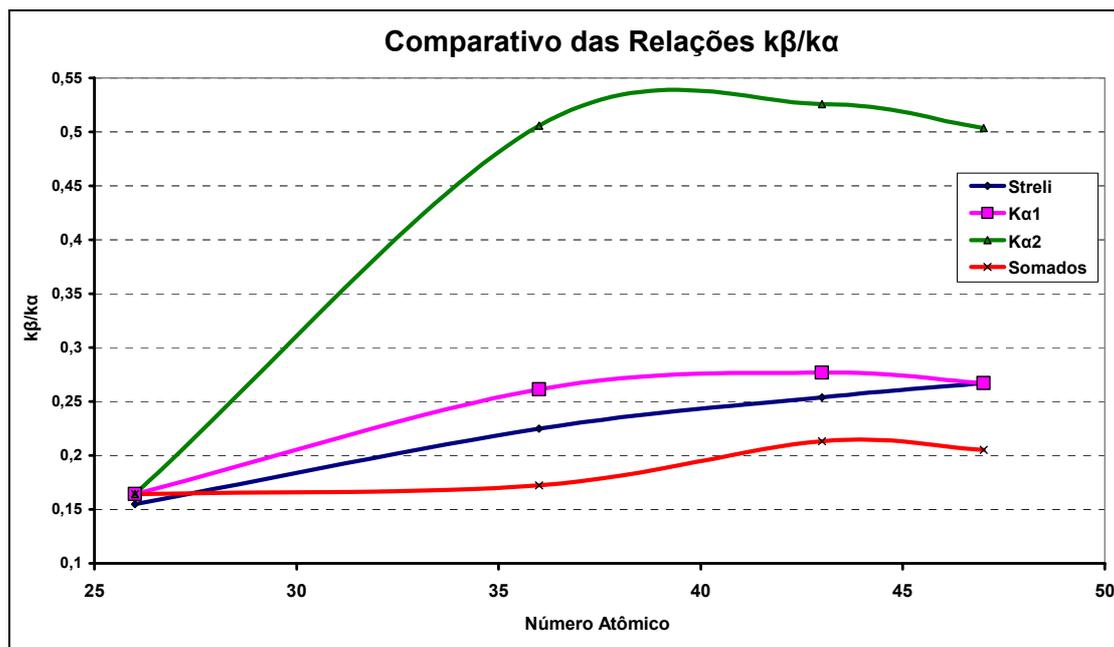


Figura 4.3.1: gráfico comparativo das relações $k\beta/k\alpha$ para três situações de dados gerados com dados teóricos.

No gráfico apresentado pela figura 4.3.1 pode-se observar a proximidade dos dados para os picos de maior probabilidade de incidência para os dados teóricos, também é notória a semelhança no comportamento da curva teórica com a dos dados de $K_{\alpha 1}$. Frente a esses resultados os picos $K_{\alpha 1}$ serão utilizados nas análises posteriores.

4.3.2 Análise dos picos $K\alpha$

Para analisar o comportamento da radiação de fluorescência com a variação do ângulo de incidência observam-se os picos na figura 4.3.2. Nela podem ser observados os picos gerados nas simulações. Em todos os picos observa-se a tendência de decrescimento com o aumento do ângulo.

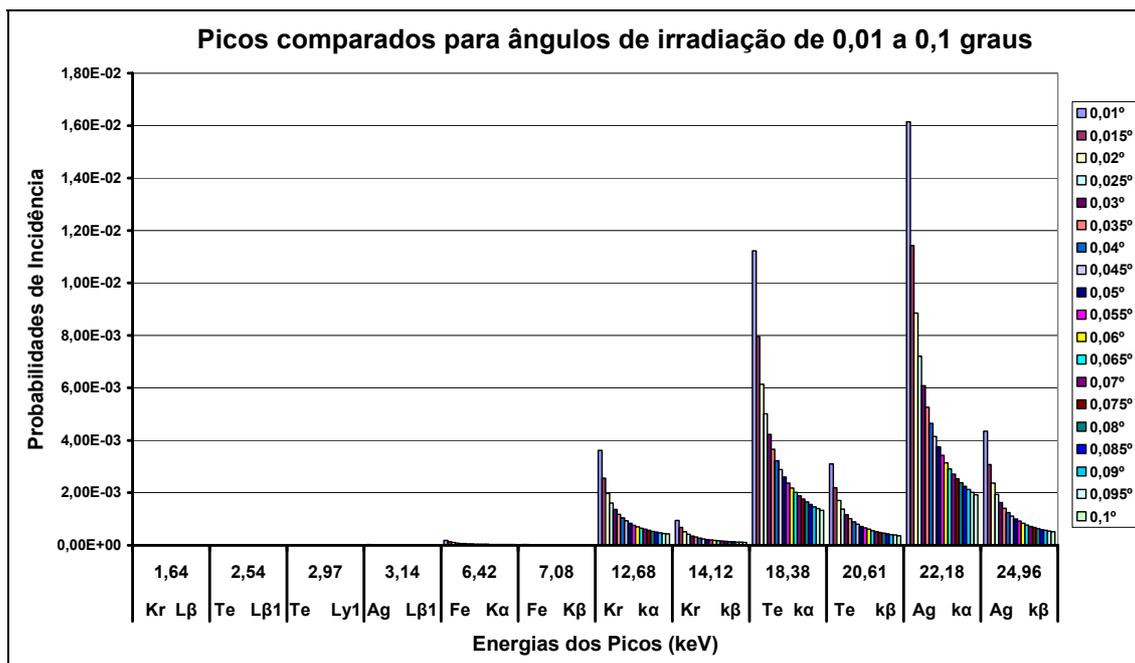


Figura 4.3.2: probabilidades de incidência dos picos detectados nos ângulos entre 0,01° e 0,1°.

Os picos $K_{\alpha 1}$ para o Fe, Kr, Te e Ag nos ângulos entre 0,01° e 0,1° podem ser observados na figura 4.3.3.

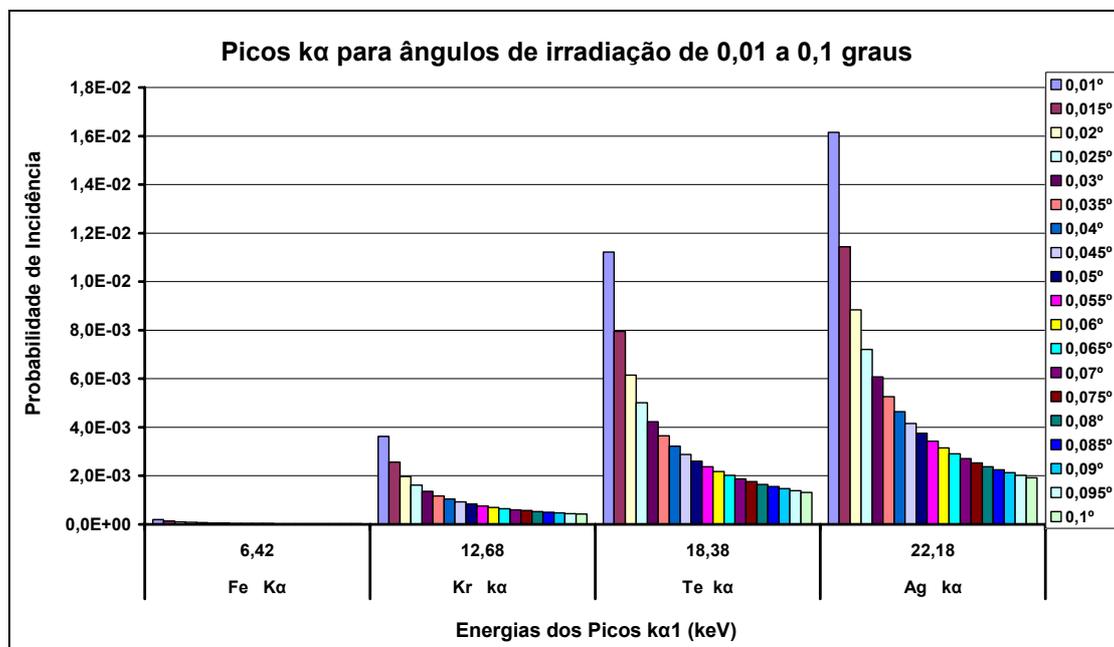


Figura 4.3.3: probabilidade de incidência dos picos $K_{\alpha 1}$ detectados em ângulos de 0,01° à 0,1°.

Observa-se para os picos uma clara tendência de decrescimento com o aumento do ângulo de incidência, isso se dá devido ao aumento da interação da radiação com a matéria com o aumento do ângulo. Com o aumento do espalhamento há uma diminuição relativa da probabilidade de incidência nas energias dos picos de fluorescência.

4.4 Determinação da Concentração.

Nesta etapa descrita, cujo procedimento está descrito na seção 3.2.4, com o intuito de determinar a concentração de elementos em uma amostra foram feitas 7 simulações.

Em todas as simulações as amostra são compostas em maior proporção por uma matriz de H, C e O em proporções de aproximadamente 4-1-1. Estes elementos não aparecem no espectro de fluorescência.

Uma amostra composta somente da matriz (H, C e O) foi irradiada para se estimar o background nos espectros. Os dados resultantes desta simulação foram subtraídos dos dados dos espectros, tanto dos padrões como da amostra a ser analisada, para desta forma retirar o efeito do espalhamento nas amostras.

4.4.1 Curva de Sensibilidade.

Num primeiro momento foram simuladas as irradiações de 5 amostras padrão (P1, P2, P3, P4 e P5) para se determinar a sensibilidade do sistema para cada elemento.

Os elementos dos quais se deseja avaliar as probabilidades de incidência são: Al, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Se, Mo, Ru, e Cd, cujas as concentrações estão descritas na tabela 15.

Tabela 15: concentração dos elementos nas amostras padrão.

Elemento		Concentrações (mg/g)				
Z	El	P1	P2	P3	P4	P5
13	Al	4	6,5	9	11,5	14
17	Cl	4	6,5	9	11,5	14
20	Ca	4	6,5	9	11,5	14
22	Ti	4	6,5	9	11,5	14
24	Cr	4	6,5	9	11,5	14
26	Fe	4	6,5	9	11,5	14
30	Zn	10	10	10	10	10
34	Se	4	6,5	9	11,5	14
42	Mo	4	6,5	9	11,5	14
44	Ru	4	6,5	9	11,5	14
48	Cd	4	6,5	9	11,5	14

Como se pode perceber na tabela 15 o Zinco tem a mesma concentração para as 5 amostras padrão por ser o padrão interno das amostras, já os demais elementos têm suas concentrações regularmente aumentadas a cada padrão.

Como visto na seção 2.5.5.1 a intensidade relativa (R_i) de cada elemento é obtida através da expressão:

$$R_i = \frac{I_i}{I_p} \cdot W_p$$

Analogamente será calculada a probabilidade de incidência relativa.

De poses das probabilidades de incidência relativas dos elementos para cada padrão foram traçadas as retas de sensibilidade dos elementos relacionando as concentrações às suas respectivas sensibilidades relativas.

As retas de sensibilidade do sistema para cada elemento dos padrões estão traçadas no gráfico 4.4.1.

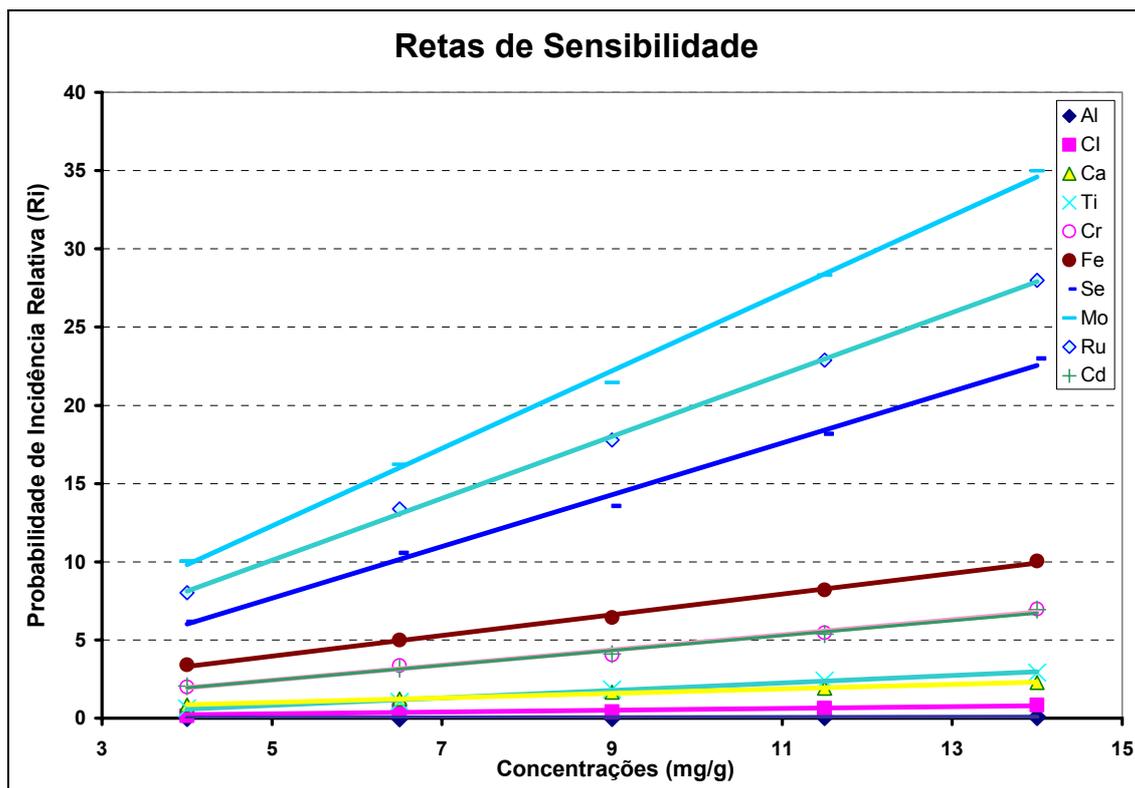


Figura 4.4.1: gráfico das retas de sensibilidade do Al, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Se, Mo, Ru, Ru e Cd.

Como a probabilidade de incidência relativa do sistema é, segundo a expressão 2.5.6:

$$R_i = S_{ri} \cdot W_i$$

A sensibilidade do sistema para cada elemento é o coeficiente angular de cada reta de sensibilidade.

$$S_{ri} = \frac{R_i}{W_i}$$

A tabela 16 mostra os coeficientes angulares de cada reta associada a um número atômico. Esse coeficiente é a sensibilidade do sistema para cada elemento.

Tabela 16: sensibilidade do sistema para os elementos componentes dos padrões.

Z	13	17	20	22	24	26	30	34	42	44	48
S _{ri}	0,0079	0,058	0,1424	0,2386	0,4818	0,6612	1	1,6513	2,4786	1,9777	0,4818

De posse destes dados traçou-se a curva de sensibilidade do sistema em função de Z.

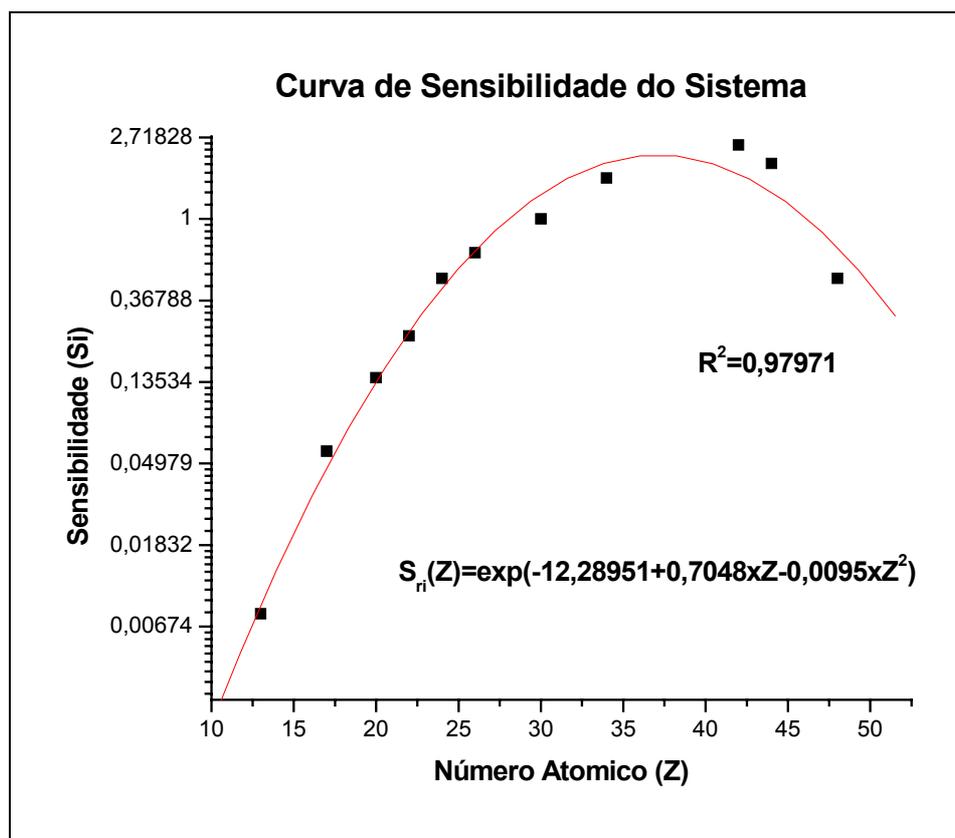


Figura 4.4.2: Curva de Sensibilidade do Sistema (S_{ri})

Por interpolação estima-se a probabilidade de incidência de elementos não presentes nas amostras padrão. Com alguns ajustes na curva de sensibilidade é extraída a equação:

$$S_i(Z) = \exp(-0,0095Z^2 + 0,7048Z - 12,28951)$$

que dá a sensibilidade do sistema para qualquer elemento.

4.4.2 Determinação da Concentração de Elementos

Nesta seção foi simulada a irradiação de uma amostra multielementar cujas concentrações se pretende calcular através das probabilidades de incidência dos picos de fluorescência. Estas concentrações serão comparadas às concentrações reais fornecidas como dados de entrada. A tabela 17 mostra, além dos elementos presentes nas amostras, suas respectivas concentrações e energias dos fótons de fluorescência da linha $K_{\alpha 1}$.

Tabela 17: elementos da amostra e suas concentrações fornecidas no arquivo de entrada.

Z	Elemento	$K_{\alpha 1}$ (keV)	Concentração dos Elementos na Amostra (mg/g)
13	Al	1,486	15
19	K	3,313	10
26	Fe	6,403	8
28	Ni	7,477	20
31	Ga	9,25	9
36	Kr	12,648	5
38	Sr	14,163	7
41	Nb	16,612	13
43	Tc	18,364	5
47	Ag	22,159	8

A figura 4.4.3 mostra o espectro de saída da simulação da irradiação da amostra cujos elementos estão expostos na tabela 17.

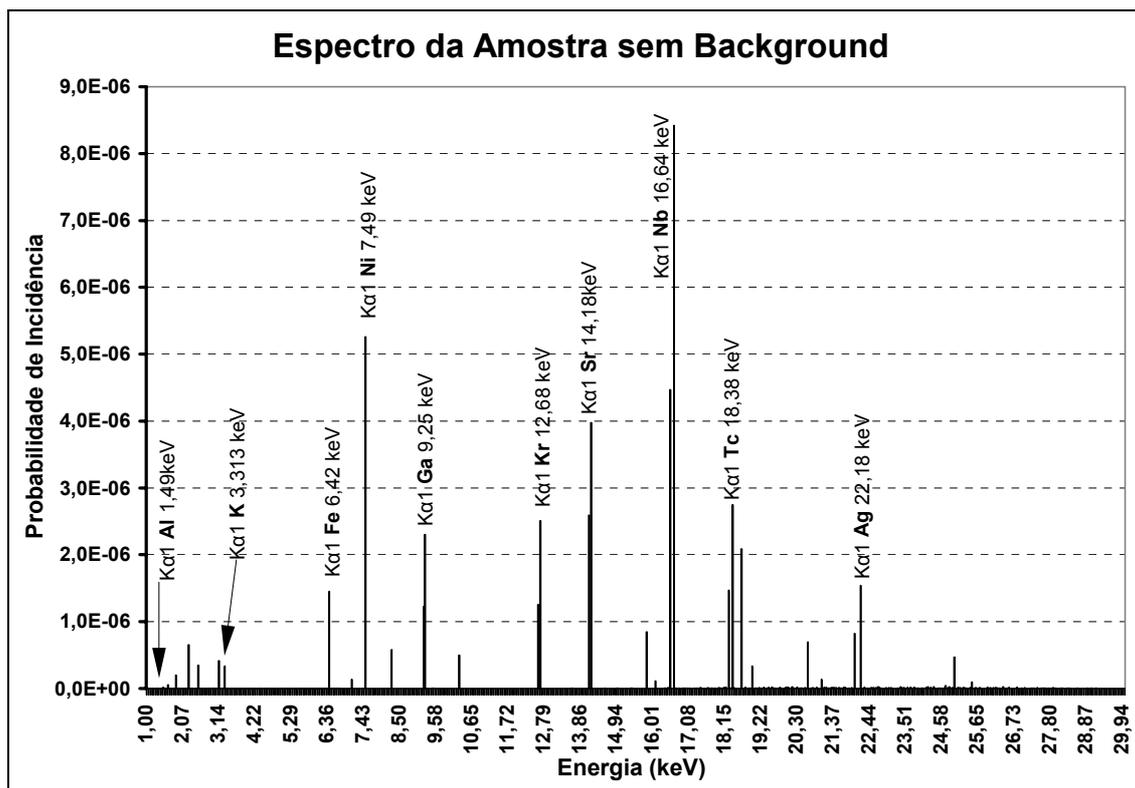


Figura 4.4.3: espectro de saída da amostra.

As energias dos picos $K_{\alpha 1}$ vistos no espectro apresentado na figura 4.4.3 e suas probabilidades de incidência estão expostos na tabela 18.

Tabela 18: elementos componentes da amostra, suas energias em keV verificadas nas simulações e probabilidades de incidência de $K_{\alpha 1}$.

Z	Elemento	Energias de K_{α} (keV)	Probabilidade de Incidência
13	Al	1,49	1,62E-08
19	K	3,32	3,36E-07
26	Fe	6,42	1,45E-06
28	Ni	7,49	5,26E-06
31	Ga	9,26	2,30E-06
36	Kr	12,68	2,51E-06
38	Sr	14,18	3,98E-06
41	Nb	16,64	8,42E-06
43	Tc	18,38	2,75E-06
47	Ag	22,18	1,54E-06

Para determinar a concentração dos elementos presentes na amostra foram encontradas na curva da figura 4.4.2 as sensibilidades do sistema para cada um dos

elementos. De posse das probabilidades de incidência e das sensibilidades de cada elemento presente na amostra, suas concentrações são calculadas através da expressão:

$$W_i = \frac{I_i}{S_i}$$

análoga a expressão 2.5.7.

A tabela 19 mostra as probabilidades de incidência, as sensibilidades e as concentrações calculadas dos elementos presentes na amostra.

Tabela 19: sensibilidades calculadas segundo a equação 4.4.1 e concentrações calculadas para cada elemento componente da amostra.

Z	Si	(Wi) Calculada (mg/g)
13	0,0088	6,275
19	0,0975	11,732
26	0,6793	7,259
28	0,9969	17,944
31	1,5369	5,092
36	2,1626	3,943
38	2,1704	6,232
41	1,8923	15,122
43	1,5705	5,950
47	0,8612	6,085

A tabela 20 mostra as concentrações calculadas e as concentrações reais fornecidas como entrada para a simulação. Com estes dados foi construído o gráfico da figura 4.4.4. Na tabela 20 também se encontra o erro percentual das concentrações calculadas em relação às reais.

Tabela 20: comparativo das concentrações calculadas e concentrações reais.

Z	Elemento	Concentração (mg/g)		Erro Percentual
		Calculada	Real	
Al	13	6,275	15	58,166%
K	19	11,732	10	17,320%
Fe	26	7,259	8	9,265%
Ni	28	17,944	20	10,280%
Ga	31	5,092	9	43,418%
Kr	36	3,943	5	21,131%
Sr	38	6,232	7	10,969%
Nb	41	15,122	13	16,321%
Tc	43	5,950	5	18,995%
Ag	47	6,085	8	23,942

No gráfico 4.4.4 pode-se observar e comparar visualmente as concentrações calculadas com as concentrações reais fornecidos ao MCNP como dados de entrada.

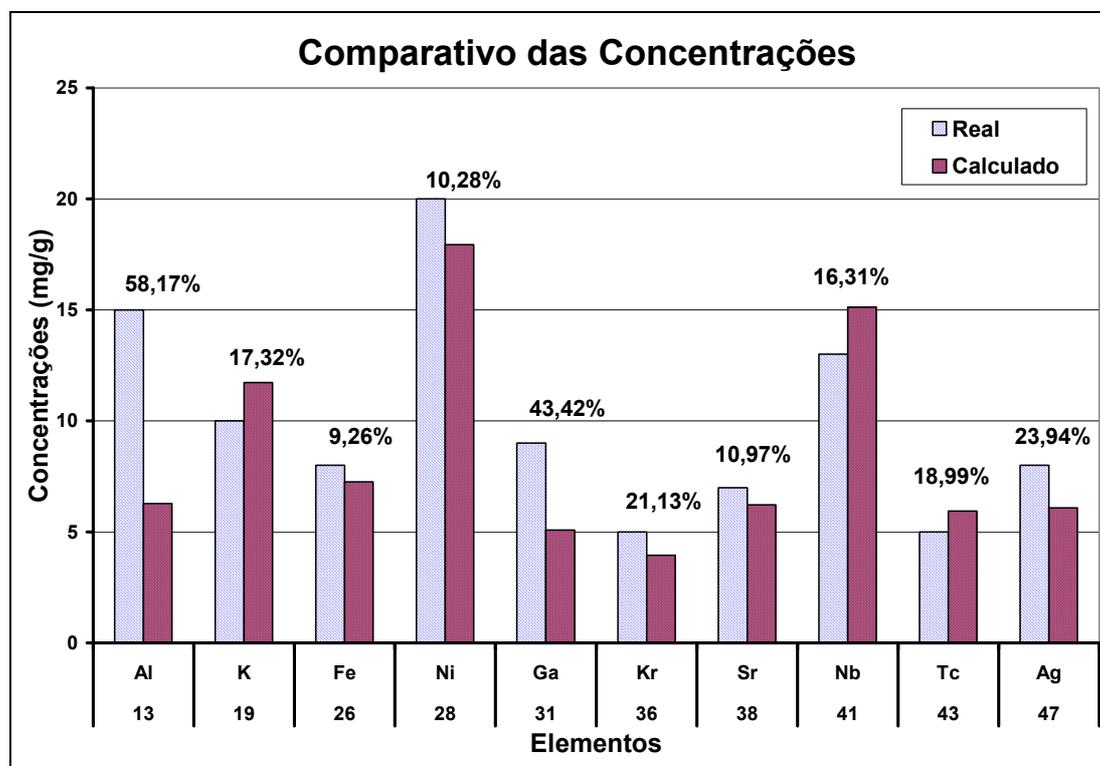


Figura 4.4.4: gráfico comparativo das concentrações reais com as calculadas.

Todos os elementos da amostra foram detectados. Seis dos dez elementos tiveram o erro percentual abaixo dos 20%. O elemento que obteve maior erro percentual foi o Al com 58,166% provavelmente devido à sua baixa probabilidade de excitação para o espectro utilizado como feixe incidente. Um comportamento inesperado foi observado no Gálio que apesar de ter o número atômico muito próximo ao Zn, que foi o padrão interno utilizado, obteve erro percentual acima do aceitável. O elemento que obteve menor erro percentual foi o Fe com 9,265%.

Embora as concentrações calculadas não se apresentem exatamente iguais às concentrações reais, estas se mostram muito próximas tanto nos valores como no comportamento.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Este capítulo traz as conclusões do presente trabalho com relação à: simulação em MC, código MCNP, técnica da TXRF e a capacidade e limitações do código em simular o fenômeno da TXRF. Também serão listadas neste capítulo algumas sugestões para possíveis trabalhos futuros.

5.1 Simulação em Monte Carlo com MCNP.

O código MCNP mostrou-se bastante prático com relação a sua entrada de dados. A não limitação da geometria permitiu que vários arranjos diferentes fossem experimentados. A relativa facilidade na criação da geometria é um estímulo para a análise simulada de aspectos geométricos de arranjos experimentais.

Embora o MCNP seja considerado um código com custo computacional relativamente alto, nos sistemas simulados neste trabalho, foram obtidos bons resultados estatísticos em um tempo de simulação relativamente baixo. Para uma entrada de $1,5 \times 10^8$ fótons o maior erro encontrado foi de 2,39% em um intervalo de energia com probabilidade de incidência de $5,07 \times 10^{-5}$, e o menor erro foi de 0,86% para uma probabilidade de $3,5 \times 10^{-4}$.

5.2 Simulação de TXRF

Na simulação do fenômeno da TXRF o MCNP mostrou-se eficaz gerando os picos de fluorescência dos elementos presentes na amostra nas energias previstas por Vaughan (1985). Embora a energia fosse fornecida com apenas três algarismos

significativos o que poderia confundir alguns picos, no trabalho desenvolvido este não foi um fator limitante.

Os resultados das análises feitas para avaliar a confiabilidade das probabilidades de incidência dos picos gerados mostraram-se bastante próximos aos valores e ao comportamento apresentado pelos dados de probabilidade de excitação apresentados por Strelí (1996).

Na determinação da concentração de elementos em uma amostra os valores das concentrações obtidas através de cálculos envolvendo as probabilidades de incidência dos picos gerados tiveram comportamento dentro do previsto com valores muito próximos aos reais (fornecidos no arquivo de entrada). Das concentrações calculadas o valor que mais se aproximou ao real foi para o Sr que teve um erro em relação a este entorno de 9,26%. Já o elemento de valor mais discrepante foi o Al com 58,17% acredita-se que devido a sua baixa probabilidade de emissão de fóton fluorescente para o espectro incidente utilizado.

5.3 Fatores Geométricos da TXRF.

Os fatores geométricos da TXRF avaliados foram, o ângulo de detecção e o ângulo de incidência.

Na avaliação da probabilidade de incidência de $K_{\alpha 1}$ para a variação do ângulo de detecção de 0 à 135° observou-se que de 0 à 3° os picos de fluorescência são imperceptíveis em relação a probabilidade de incidência do feixe totalmente refletido. Analisando somente os picos $K_{\alpha 1}$ para detectados de 0 à 135° não se observou variações significativas nas probabilidades de incidência, o que leva a conclusão de que não existe um ângulo preferencial para a emissão da fluorescência, ou seja essa emissão é isotrópica.

Analisando somente o feixe totalmente refletido percebe-se a diminuição deste com o aumento do ângulo de detecção.

Na avaliação da probabilidade de incidência de $K_{\alpha 1}$ para a variação do ângulo de incidência percebe-se que, devido a diminuição da interação e conseqüentemente do espalhamento, a probabilidade de incidência de radiação fluorescente é relativamente maior para menores ângulos.

5.4 Sugestões Para Trabalhos Futuros

Com a experiência adquirida no desenvolvimento desta trabalho é possível citar alguns tópicos ainda em aberto que podem ser estudados como uma continuidade a este trabalho.

Utilizando o código EGS4 de MC pode se tentar avaliar os aspectos físicos da TXRF avaliados neste trabalho pelo MCNP.

Um comparativo entre os códigos EGS4 e MCNP para simulação do fenômeno da TXRF pode ser traçado.

Aspectos físicos da TXRF, como a espessura da amostra, a composição do material refletor e a energia do feixe incidente e muitos outros podem ainda ser investigados utilizando a simulação em MC.

Outros materiais também podem ser testados como refletores além do quartzo utilizado neste trabalho.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

ACHTERBERG, E. P., HOLLAND, T. W., BOWIE, A. R., et al., **Determination of Iron in seawater**, Analytical Chemistry Acta, v. 442, pp. 1-14, 2001.

AIGINGER, H., WOBRAUSCHEK, P., **Method for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis in Nanogram Region**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 114, pp. 157-158, 1974.

AIGINGER, H., WOBRAUSCHEK, P., **Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry Determination of Elements in Nanogram Amounts**, Analytical Chemistry Acta, v. 47, pp.852-855, 1975

AL-GHORABIE, F. H. H., NATTO, S. S. A. e AL-LYHIANI, S. H. A., **A comparison between EGS4 and MCNP computer modelling of an in vivo X-ray fluorescence system**, Computers in Biology and Medicine, v. 31, pp 73-83, 2001.

ALM CARLSSON, G., DANCE, D. R., PERSLIDEN, I., **Aspects of the Monte Carlo Modeling of the Physics of Image Formation in X-ray Diagnostics**, 9th Conference on Medical Physics, Kyoto, Japan. Published in Medical Biological Engineering and Computing, Vol. 29, Supplement part 1,13, 1991.

ANDREO, P., **Monte Carlo Techniques in Medical Radiation Physics**, Phys. Med. Biol., 36, pp. 861-920, 1991.

ANJOS, M. J., **Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia**. Tese de D.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

ANJOS, M. J., BARROSO, R. C., PÉREZ, C. A., **Elemental mapping of teeth using μ SRXRF**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 526, pp. 551-559, 2004

ANJOS, M. J., **Desenvolvimento de um técnica de inspeção de superfície usando-se Espalhamento Compton de raios gama**, Tese de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ,

Brasil, 1991.

AO, Q., LEE, S. H., GARDNER, R. P., **Development of the Specific Purpose Monte Carlo Code CEARXRF for the Design and Use of in Vivo X-ray Fluorescence Analysis Systems for Lead in Bone**, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 48, N°. 10-12, pp. 1403-1412, 1997.

AO, Q., LEE, S. H., GARDNER, R. P., **Optimization of in vivo X-ray Fluorescence Analysis Methods for Bone Lead in by Simulation with Monte Carlo Code CEARXRF**, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 48, N°. 10-12, pp. 1413-1423, 1997.

APOSTOLAKIS, J., **GEANT - Detector Description Simulation Tool**, CERN Program Library Long Writeup W5013, CERN, Genebra, Suíça, 1983.

BARKLA, C. G. **The Spectra of the Fluorescent Roentgen Radiations**, Phil. Mag., v.22, pp. 396-412, 1911.

BARÓ, J., SEMPAN, J., FERNANDEZ-VAREA, J. M., SALVAT, F., **PENELOPE: An Algorithm for Monte Carlo Simulation of Penetration and Energy loss of Electrons and Positrons in Matter.**, Nuclear Instrument and Methods, B. 100, pp. 31-46, 1995.

BATIGNANI, G., et. al., **A detailed Monte Carlo study of the performance of a silicon crystal for X-ray detection in the diagnostic energy range**, Physica Medica, v. 6, n. 1, pp. 39-44, 1990.

BERNASCONI, G. A., TAJANI, A., **Quantitative X-Ray Analysis System(QXAS) Software Package**. Documentation Version 1.2, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, 1996.

BOONE, J. M., SEIBERT, J. A., **Monte Carlo Simulation of Scattered Radiation Distribution in Diagnostic Radiology**, Med. Phys., 15(5), pp. 713-720, 1988.

BRIESMEISTER, J. F., **MCNP - A General Monte Carlo N-Particle Transport Code - Version 4B**, Report LA-12625-M, Los Alamos national laboratory, 1997.

CALZA, C. F., **Análise de metais pesados em tecidos de peixes por Fluorescência de Raios X com Reflexão Total e Radiação Síncrotron**, Tese de M.Sc. , COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

CASTRO, A. R. B., **Synchrotron light and applications**, Revista Physical, v.2, pp.31-41.

CASTRO, A.R.B., 2001, **Synchrotron Light and its Applications**, Revista Physicae 2, n.2, pp. 31-41, 2001.

CHAN, H. P., DOI, K., **Physical Characteristics of Scattered radiation in Diagnostic Radiology: Monte Carlo Simulation Studies**, Med. Phys., 12, pp. 152-165, 1985.

CHAN, H. P., LAM, K. L., DOI, K., **Studies of Performance of Antiscatter Grids in Dental Radiography: Experimental Measurements and Monte Carlo Simulation Studies**, Med. Phys., 17, pp. 449-454, 1990.

CHENG, C. W., TAYLOR, K. W., HOLLOWAY, A. F., **The Spectrum and Angular Distribution of X-rays Scattered from a water Phantom**, Med. Phys., 22(8), pp. 1235-1245, 1995.

COSTA, A. C. M., **Análise da poluição ambiental produzida por metais pesados em águas superficiais da Baía de Sepetiba usando SRTXRF**, Tese de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

COSTA, A. C. M., ANJOS, M. J., LOPES, R.T., et al., **SRTXRF Analysis of Mineral Water from Brazil, In: Proceedings of the 9th Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods**, pp. 56-56, University of Madeira, Portugal, SEP, 2002.

CURIE, L. A., **Limits for Quantitative Detection and Quantitative Determination**, Analysis Chemistry, v40, n.3, pp.586-593, 1968.

DANCE, D. R., **Monte Carlo Calculation of Conversion Factors for the Estimation of mean Glandular Breast Dose**, Phys. Med. Bio., v. 35, pp. 1211-1219, 1981.

DANCE, D. R., PERSLIDEN, J., CARLSSON, G., **Calculation of dose and contrast for two mamographic grids**, Phys. Med Biol., v. 27, pp. 353-361, 1982.

DANCE, D. R., **The Monte Carlo Calculation of Integral Radiation Dose in**

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

Xeromammography, Phys. Med. Biol., v. 29, pp. 237-247, 1980.

DE BOER, D. K. G, **Calculation on X-Ray Fluorescence Intensities from Bulk and Multilayer Samples**, X-Ray Spectrometry, v.19, pp. 145-154., 1990.

De JESUS, E. F. O , SIMABUCO, S. M. , ANJOS, M. J. , et al., **Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Analysis of Trace Elements in Nerium oleander for Pollution Monitoring**, Spectrochimica Acta Part B, v. B55 , pp. 1181-1187, 2000.

Dos REIS, R. A., **Análise de Sedimentos Superficiais de Fundo da Baía de Sepetiba por Fluorexcência de Raios X**, Tese de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

DUGAN, D. M., **Improved radial dose function estimation using current version MCNP Monte-Carlo simulation: Model 6711 and ISC3500 ¹²⁵I brachytherapy sources**, Applied Radiation and Isotopes, v. 61, pp. 1443-1450, 2004.

EISBERG, R., RESNICK, R., **Física quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, 7 ed., Rio de Janeiro, Editora Campus, 1988.

ELAD, E. **A Preamplifier with 0,7keV Resolution for Semiconductor Radiation Detectors**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 37, pp. 327-332, 1965.

EWA, I. B. O., BODIZS, D. CZIFRUS, Sz., MOLNAR, Zs., **Monte Carlo determination of full energy peak efficiency for a HPGe detector**, Applied Radiation and Isotopes, v. 55, pp.103-108, 2001.

FAYEZ AL-GHORABIE, H. H., **EGS4 Monte Carlo Simulation of 90° Geometry Polarized X-ray Fluorescence System**, Radiation Physics and Chemistry, 55,pp. 377-384, 1999.

FAYEZ AL-GHORABIE, H. H., NATTO, S. S. A., AL-LYHIANI, S. H. A., **A Comparison between EGS4 and MCNP Computer Modeling of an in vivo X-Ray Fluorescence**, Computers in Biology and Medicine, 31, pp. 73-83, 2001.

GERETSCHLAGER, M. **Monte Carlo Simulation of the Response of Si(Li) Detectors to Proton Induced K X-Rays of Light Elements ($12 \leq Z \leq 32$) Applied to Efficiency**

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

Determination, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B28, pp. 289-298, 1987.

GERWINSKI, W., SCHMIDT, D., **Automated solid-phase extraction for trace metal analysis of seawater: sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence measurements.**, Spectrochimica Acta B, v.53, pp. 1355-1364, 1998.

GIAUQUE, R. D., GOULDING, F. S., JAKLEVIC, J. M. et al., **Trace Element Determination with Semiconductor Detector X-ray Spectrometers**, Analytical Chemistry Acta, v. 45, pp. 671-681, 1973.

GOUVEIA, M. A. G., **Estudo dos Fatores que Influenciam na Resposta de um sistema de Espectrometria por Fluorescência de Raios X Utilizando Simulação de Monte Carlo**, Tese de D.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

HENDRIKS, P. H. G. M., MAUČEC, M. e MEIJER, R. J., **MCNP modelling of scintillation-detector γ -ray spectra from natural radionuclides**, Applied Radiation and Isotopes, v. 57, pp. 449-457, 2002.

HOLYNSKA, B., OSTACHWICZ, B., WEGRZYNEK, D., 1996, **Simple Method of Determination of Cooper, Mercury, Lead in Potable Water With Preliminary Pre-concentration by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry**, Spectrochimica Acta Part B, v. 51, pp. 769-773, 1996.

HSU, H., VASILIK, D. G., e CHEN, J., **An optimal target-filter system for electron beam generated X-ray spectra**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 335A, pp. 641-644, 1995.

HUGTENBURG, R. P., TURNER, J. R., MANNERING, D. M., ROBINSON, B. A., **Monte Carlo Methods for the in vivo Analysis of Cisplatin using X-ray Fluorescence**, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 49, N°. 5-6, pp. 673-676, 1998.

KALENDER, W. A., **Calculation of X-ray Grid Characteristics by Monte Carlo Methods**, Phys. Med. Riol., 27, pp. 353-361, 1982.

KLOCKENKÄMPER R., **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis**. Institut für Spectrochemie und Angewandte Spektroskopie. V. 140. Dourtmund, Germany, 1996.

KLOCKENKÄMPER R., VON BOHLEN A., **Total-Reflection X-ray Fluorescence Moving Towards Nanoanalysis: a Survey**, Spectrochimica Acta Part B, v. 56, pp. 2005-2018, 2001.

KLOCKENKÄMPER, R., **Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis**, 1st ed., New York, John Wiley & Sons, 1996.

KNEIP, T. J., LAURER, G. R. **Isotope excited X-Ray Fluorescence**, Analytical Chemistry, v. 44, n. 14, pp. 57A-68A, 1972.

KNOLL, G. F., **Radiation Detection and Measurement**, 3rd ed., New York, John Wiley & Sons, 1999.

KOOPMANN, C. and PRANGE, A., **Multielementar determination in sediments from the German Wadden Sea - investigations on sample preparation techniques**, Spectrochimica Acta, v.46, n.10, pp. 1395-1402, 1991.

KOTILUOTO, P., AUTERINEN, I., **MCNP study for epithermal neutron irradiation of an isolated liver at the Finnish BNCT facility**, Applied Radiation and Isotopes, v. 61, pp. 781-785, 2004.

KUBALA-KUKUŚ, A., BANAŚ, D., BRAZIEWICZ, J., MAJESEWSKA, U., RÓWCZYŃSKI, S., PAJEK, M., **Determination of Concentration Distribution of Trace Elements Near the Detection Limit**, Spectrochimica Acta Part B 56, pp. 2037-2044, 2001.

KUBALA-KUKUŚ, KUTERNOGA, E., BRAZIEWICZ, J., et al., **Log-stable concentration distribution of trace elements in biomedical samples**, Spectrochimica Acta Part B 59, pp. 11711-1716, 2004.

LACHANCE, G. R. e CLAISSE, F. **Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application**, 1 ed., New York, John Willey & Sons, 1995.

LEWIS, D. G., KILIC, A., OGG, C. A., **Computer Aided Design of a Polarised Source for in vivo X-ray Fluorescence Analysis**, Applied Radiation and Isotopes, v. 49, n°. 5-6, pp. 707-709, 1998.

LOPES, J. L., **A estrutura Quântica da Matéria: do Átomo Pré-Socrático às Partículas**

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

Elementares, 2º ed, Rio de Janeiro, editora UFRJ, 1993.

MARCÓ, L. M., CARABALLO E. A. H., **Direct analysisi of biological simples by total reflection X-ray fluorescente**, Spectrochimica Act A Part B, v. 59, pp. 1077-1090, 2004.

MILLER, T. C., SPARKS, C. M., HAVRILLA, G. J., et al., **Semiconductor Applications of nanoliter droplet methodology with totl reflection X-ray fluorescence analysis**, Spectrochimica Acta Part B, v. 59, pp. 1117-1124, 2004.

MORALEDE, M., GÓMEZ-ROS, J. M., LÓPEZ, M. A., NAVARRO, T., et al., **A MCNP-based calibration method and a voxel phantom for in vivo monitoring of ²⁴¹Am in skull**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 526, pp. 551-559, 2004

MORIN, R. L., **Monte Carlo Simulation in the Radiological Sciences**, Boca Raton, Ed. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA, 1988.

MOSELEY, H., G., J. **The High-Frequency Spectra of Elements**, Phil. Mag., v. 26, pp. 1024-1034, 1912.

MUNEM, M. A., FOULIS, D. J., **Cálculo**, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, v. 2, c. 15, 1978.

NEITZEL, D., **Grids or Air Gaps for Scatter Reduction in Digital Radiography: a Model Calculation**, Med. Phys. 19, pp.475-481., 1992.

NELSON, W., HIRA Y AMA, H., ROGERS, D., **The EGS4 Code System**, Stanford Linear Center, Stanford, USA, 1985.

OKUNO, E., IBERÊ, L. C., CHOW, C., **Física para Ciências Biológicas e Biomédicas**, São Paulo, Harper & Row do Brasil, 1982.

PEREIRA, M. O., **Análise de Metais Pesados e sedimentos de fundo do Rio Paraíba do Sul pos Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron**, Tese de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

PÉREZ, C. A., RADTKE, M., SÁNCHEZ, H. J., et al., **Synchrotron radiation X-ray**

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

fluorescence at the LNLS: beam line instrumentation and experiments, X-Ray Spectrometry, v.28, pp.320-326.

PERSLIUDEN, J., ALM CARLSSON, G., **Calculation of the Small-Angle Distribution of Scattered Photons in Diagnostic radiology Using a Monte Carlo Collision Density Estimator**, Med. Phys., 13, pp. 19-24, 1986, 1999.

PRANGE, A. BÖDDEKER, H., KRAMER, K., **Determination of Trace Elements in River-Water using Total Reflection X-ray Fluorescence**, Spectrochimica Acta, v. 48B, n. 2(OCT), pp. 207-215, 1993.

ROCHA, J. F., et. al., **Origem e Evolução das Idéias da Física**, Salvador, EDUFBA, 2002.

SCHMELING, M., **Characterization of urban air pollution by total reflection X-ray fluorescence**, Spectrochimica Act A Part B, v. 59, pp. 1165-1171, 2004.

SERPA, R. F. B., **Medida de metais pesados no fumo, cinza e fumaça em cigarros nacionais usando TXRF**, Tese de M.Sc., COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

SHELLARD, R.C., **Introdução à Física de Partículas Elementares, Instituto de Física Teórica**, São Paulo, SP, Brasil, 1982.

SHI, H., CHEN, B., LI, T. e YUN, D., **Precise Monte Carlo simulation of gamma-ray response functions for an NaI(Tl) detector**, Applied Radiation and Isotopes, v. 57, pp. 517-524, 2002.

SIMABUCO, S. M. e MA TSUMOTO, E., **Synchrotron radiation total reflection for rainwater analysis**. Spectrochimica Acta Part B, v.55, pp. 1173-1179, 2000.

STEVENSON, A. G., **Metal Concentration in Marine Sediments around Scotland: a Baseline for Environmental Studies**, Continental Shelf Research, v. 21, pp.879-897, 2001.

STRELI, C., **X-Ray Analysis with Synchrotron Radiation**, version 1.1, Atominstytut der Osterreichischen Universitaten, Vorlesungsskriptum, Germany, 1996.

TAUHATA, L., SALATI, I.P.A., PRINZIO, R.D. e PRINZIO, A.R.D., **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**, apostila, IRD-CNEN, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. and BISSON, M., 1979, **Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals**, Analytical Chemistry, v.51, pp.844-851, 2001.

TIPLER, P. A e LLEWELL YN, R. A. **Modern Physics**, 1 ed. New York, W. H. Freeman and Company, 1978.

TOROK, S. B. e VAN GRIEKEN, R. E. **X-Ray Spectrometry**, Analytical Chemistry Acta, v. 66, n. 12, pp. 186R-206R, 1994.

TOROK, S. B., LABAR, J., SCHMELING, M. et al. **X-Ray Spectrometry**, Analytical Chemistry Acta, v. 70, n. 12, pp. 495R-517R, 1996.

ULAN. S., NEWMAN, J. V., **On Combination of stochastic and deterministic processes**, Bull. Amer. Math Soc. 53,1120, 1947.

VALKOVIC, O. e BOGDANOVIC, I., **PIXE and XRF Analysis of Marine Sediments**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. B 109/110, pp.496-492, 1996.

VAN ESPEN, P., NULLENS, H. e ADAMS, F., **A Computer Analysis of X-Ray Fluorescence Spectra**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v.142, pp. 243-250, 1977.

VAN GRIEKEN, R., **Preconcentration Methods for the Analysis of Water by X-Ray Spectrometric Techniques**, Analytical Chemistry Acta, v. 143, pp. 3-34, 1982.

VÁSQUEZ, C., **The capabilities of total reflection X-ray fluorescence in the polymeric analytical field**, Spectrochimica Acta Part B, v. 213, pp. 569-573, 2004.

VAUGHAN, D., **X-Ray Data Booklet**, Lawrence Berkeley Laboratory, 1st ed., Berkeley, California, 1985.

VEGUERIA, S. F. J., et al., **Environmental Impact in Sediments and Seawater due to Discharges of Ba, Ra²²⁶, Ra²²⁸, V, Ni and Pb by Produced Water from the Bacia de Campos**

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

Oil Field Offshore Platforms, Environmental Forensics, v. 3, pp. 115-123, 2002.

VIGAS, H. C., **Simulação de Monte Carlo para Determinação do Fator de Ganho de Dose em Meio Aquoso contendo Materiais de Alto Z**, Tese de M.Sc, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

VINCZE, L., JANSSENS, K., VEKEMANS, B., ADAMS, F., **Monte Carlo Simulation of X-ray Fluorescence Spectra: Part 4. Photon Scattering at High X-Ray Energies**, Spectrochimica Acta Part B v. 54, pp. 1711-1722, 1999.

WOBRAUSCHEK, P., KREGSAMER, P., STRELI, C., et al., **Instrumental Developments in Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis for K-Lines from Oxygen to the Rare-earth Elements**, X-Ray Spectrum., v.20, pp. 23-28, 1991.

YABUTANI, T., MODRI, F., HARAGUCHI, H., **Concentration Variations of trace Metals in Surface Seawater along the Ferry Track between Osaka and Okinawa as Determined by ICP-MS After Chelating Resin Preconcentration**, Analytical Sciences, v. 16, pp.675-676, 2000.

YONEDA, Y., HORIUCHI, T., **Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis**, Review of Scientific Instruments, v. 42, pp. 1060-1070, 1971.

Anexo I

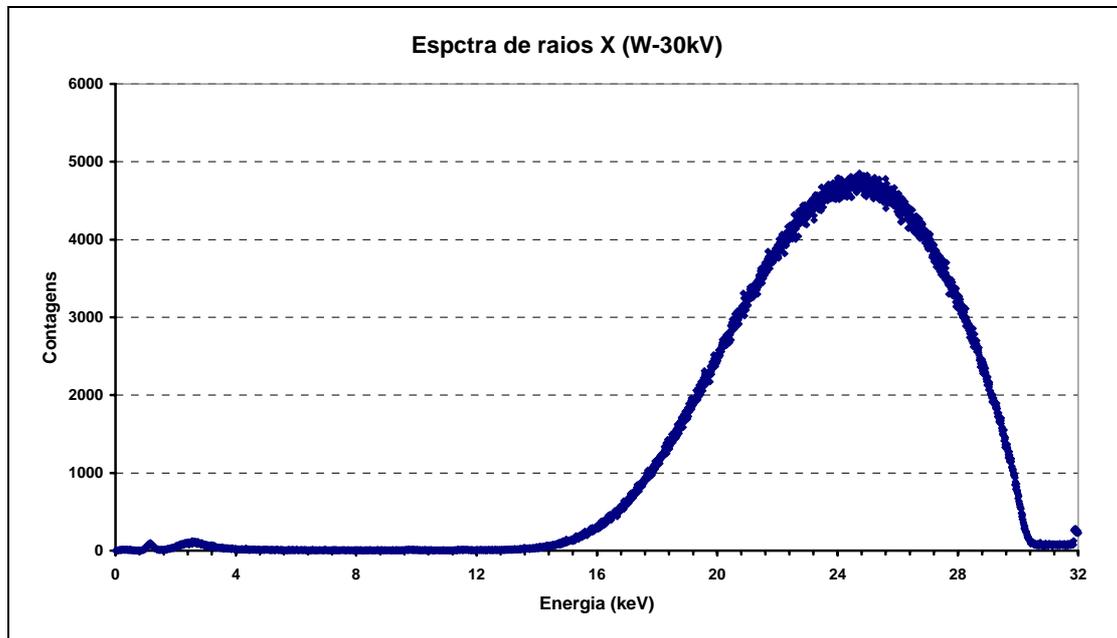
Tabela das relações entre as probabilidades de transição para a linha K segundo Strelis (1996)

Número Atômico	Elemento	$K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 3}/K_{\beta 1}$	$(K_{\beta 3}/K_{\beta 1})/K_{\alpha 1}$
20	Ca	0,505		0,116
22	Ti	0,505		0,137
24	Cr	0,506		0,155
26	Fe	0,506		0,172
28	Ni	0,507		0,189
30	Zn	0,509		0,202
32	Ge	0,511		0,215
34	Se	0,513		0,225
36	Kr	0,515		0,235
38	Sr	0,518		0,244
40	Zr	0,520		0,251
42	Mo	0,523		0,258
44	Ru	0,526		0,264
46	Pd	0,528		0,270
48	Cd	0,531		0,275
50	Sn	0,533	0,516	0,280
52	Te	0,536	0,517	0,285
54	Xe	0,537	0,518	0,290
56	Ba	0,542	0,519	0,294
58	Ce	0,545	0,521	0,298
60	Nd	0,549	0,522	0,303
62	Sm	0,551	0,523	0,307
64	Gd	0,556	0,525	0,310
66	Dy	0,560	0,526	0,314
68	Er	0,565	0,527	0,317
70	Yb	0,568	0,529	0,320
72	Hf	0,572	0,531	0,324
74	W	0,576	0,532	0,326

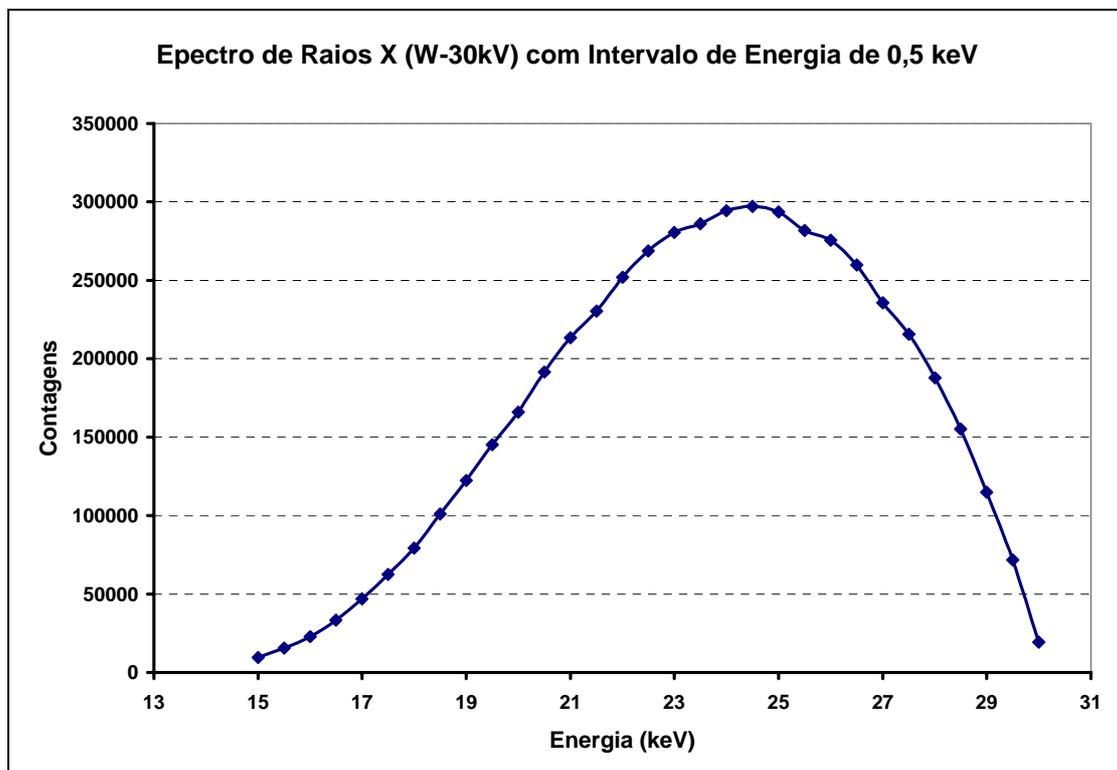
76	Os	0,580	0,534	0,330
78	Pt	0,585	0,535	0,333
80	Hg	0,590	0,537	0,336
82	Pb	0,595	0,539	0,339
84	Po	0,600	0,541	0,342
86	Rn	0,605	0,542	0,345
88	Ra	0,612	0,544	0,348
90	Th	0,619	0,546	0,351
92	U	0,624	0,548	0,354
94	Pu	0,631	0,550	0,356
96	Cm	0,638	0,552	0,359
98	Cf	0,646	0,554	0,362
100	Em	0,652	0,556	0,364

Anexo II

Anexo 2.a: espectro de raios X com 4096 canais, gerado em um tubo de W à 30kV.



Anexo 2.b: espectro de raios X gerado em um tubo de W à 30kV, simplificado para entrada no código MCNP com intervalos de energia de 0,5 keV, resultando em 31 intervalos de energia.



Anexo III

Exemplo de arquivo utilizado como entrada para simulações utilizando MCNP.
Este arquivo é referente a ultima simulação deste trabalho cujo arranjo está descrito na seção 3.1.2 e a metodologia está descrita na seção 3.2.4.

```

C *****
C *****Programa para Fluorescência de Raios X (TRXF)*****
C *****
C **** H, C, O, Al, K, Fe, Ni, Ga, kr, Sr, Nb, Te e Ag.****
C *****
C ***** Eduardo dos Passos Belmonte *****
C *****
C
C *****
C ***** Definicao de C,lulas *****
C ***I*****
C
10 10 -1.18750086 -101 -102 103 IMP:P=1 $ Corpo de Prova
C
0 20 -0.00125 (1 -2 3 -4 5 -6)#10#20 IMP:P=1
C Cubo de Ar
C
20 20 -0.00125 (-21 22 -23) VOL=0.098175 IMP:P=1
C $ Detector variando em YxZ
C
40 40 -1.56666 (-401 402 -103) IMP:P=1
C $ SUPORTE REFLETOR DE QUARTZO
C
30 0 -1:2:-3:4:-5:6 IMP:P=0 $ Fora do Sistema

C *****
C ***** Definicao de Superfícies *****
C ***I*****
C
C Referente a Celula "0" UNIVERSO IMPORTANTE
1 PX -3
2 PX 3
3 PY -0.5
4 PY 6
5 PZ -2
6 PZ 2
C
C
C Corpo de Prova "celula 10"
C
101 C/Z 0 3 0.999
102 PZ 0.0000005
103 PZ 0
C
C
C Detector "Celula 20"
C
21 C/Z 0 3 1
22 PZ 0.5
23 PZ 1

```

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

```

C
C
C   Refletor QUARTZO
401   C/Z 0 3 2.5
402   PZ  -0.3
C
C
C   Superfície da Fonte
7     PY 0
C

C *****
C ***** Bloco de Dados *****
C ****I*****
C *****
C ***** Definicão da Fonte *****
C *****
C
C                               Tipo de partícula a simular ftons
MODE P                               $ FOTONS
C
SDEF SUR=7 X=D2 Y=0 Z=D3 VEC= 0 0.9999992205 -0.0012485633 DIR=1
ERG=D1
C
C Fonte de Raios X de W ... 30k V ... 0.071537429 Graus(fng. crit.para Si)
C
SI2  -0.05 0.05
SP2   0 1
SI3   0.0034335518698 0.0040578340279
SP3   0 1
C
SI1   0 0.0150 0.0155 0.0160 0.0165 0.0170 0.0175 0.0180
      0.0185 0.0190 0.0195 0.0200 0.0205 0.0210 0.0215
      0.0220 0.0225 0.0230 0.0235 0.0240 0.0245 0.0250
      0.0255 0.0260 0.0265 0.0270 0.0275 0.0280 0.0285
      0.0290 0.0295 0.0300
SP1   0 9551 15590 22929 33330 46804 62550 79183 100925
      122236 145089 165983 191544 213323 230295 252046
      268753 280623 286165 294253 297084 293706 281733
      275516 259698 235641 215687 187841 155264 114765
      71798 19427
C
C
C *****
C ***** Definicão de Materiais *****
C *****
C ***** Mistura do Corpo de Prova *****
C
M10   01001 -0.56666   $ Hidrogênio
      06012 -0.16667   $ Carbono
      08016 -0.16667   $ Oxigênio
      13027 -0.015     $ Alumínio
      19039 -0.01      $ Potássio
      26056 -0.008     $ Ferro
      28059 -0.02      $ Níquel
      31071 -0.009     $ Gálio
      36084 -0.005     $ Kriptônio
      38088 -0.007     $ Estrôncio

```

```

          41091 -0.013      $ Nióbio
          43099 -0.005      $ Tecn,cio
          47108 -0.008      $ Prata
C
C ***** Ar *****
C
M20      7014 -0.755      $NITROGÔNIO-14
          8016 -0.232      $OXIGÔNIO-16
          18040 -0.013      $ARGÂNIO-40
C
C ***** Material Refletor *****
C
M40      014028 -0.33333      $ Silício
          008016 -0.66667      $ OXIGÔNIO
C
C ***** Material do Detector *****
C
C M30      06012 1.000      $ CARBONO
C
C      ZZZAAA Numero Atomico e AAA Massa atomica
C
C      TALLY - RESPOSTA DESEJADA
C
F4:P 20      $ F4 Fluxo m,dio sobre uma c,lula
E4 1-3 1000i 30-3      $ de 1 a 30 keV com 2000 canais
C
C M PLOT      FREQ 10000 NONORM NOERRBAR LINLOG
C
NPS      150000000_

```

Anexo IV

Exemplo de arquivo fornecido pelo MCNP como arquivo de resposta.

Este arquivo é referente a ultima simulação deste trabalho cujo arranjo está descrito na seção 3.1.2 , a metodologia está descrita na seção 3.2.4 e os resultados estão sistematizados na seção 4.4.

A parte deste arquivo que traz os dados referentes aos intervalos de energia, suas respectivas probabilidades de interação e erro está descrita por: 1 tally 4, esta parte foi abreviada para inclusão neste anexo (pode-se perceber que em vez de mil intervalos de energia apenas 6 foram expostos).

```

lmcnp      version 4b      ld=02/04/97                        03/06/05 08:59:21
*****
probid =   03/06/05 08:59:21
inp=rwl  outp=rwlo

1-      C *****
2-      C *****Programa para Fluorescência de Raios X (TRXF)*****
3-      C *****
4-      C **** H, C, O, Al, K, Fe, Ni, Ga, kr, Sr, Nb, Te e Ag.****
5-      C *****
6-      C ***** Eduardo dos Passos Belmonte *****
7-      C *****
8-      C
9-      C *****
10-     C ***** Definicao de C,lulas *****
11-     C ****I*****
12-     C
13-     10   10  -1.18750086  -101  -102  103  IMP:P=1  $ Corpo de Prova
14-     C
15-     0    20  -0.00125  (1  -2  3  -4  5  -6)#10#20  IMP:P=1
16-     C
17-     C
18-     C
19-     C
20-     C
21-     20   20  -0.00125  (-21  22  -23)  VOL=0.098175  IMP:P=1
22-     C
23-     C
24-     C
25-     C
26-     C *****
27-     C ***** Definicao de Superfícies *****
28-     C ****I*****
29-     C
30-     C   Referente a Celula  "0"  UNIVERSO IMPORTANTE
31-     1     PX  -3
32-     2     PX   3
33-     3     PY -0.5
34-     4     PY   6
35-     5     PZ  -2
36-     6     PZ   2
37-     C
38-     C
39-     C   Corpo de Prova "celula 10"
40-     C
41-     101    C/Z  0  3  0.999
42-     102    PZ  0.0000005
43-     103    PZ  0

```

Eduardo dos Passos Belmonte

Spectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

```

44-      C
45-      C
46-      C   Detector   "Celula 20"
47-      C
48-      21      C/Z   0 3 1
49-      22      PZ   0.5
50-      23      PZ   1
51-      C
52-      C
53-      C   Refletor QUARTZO
54-      401     C/Z   0 3 2.5
55-      402     PZ   -0.3
56-      C
57-      C
58-      C   Superfície da Fonte
59-      7       PY   0
60-      C
61-
62-      C *****
63-      C ***** Bloco de Dados *****
64-      C *****I*****
65-      C
66-      C *****
67-      C ***** Definicão da Fonte *****
68-      C *****
69-      C
70-      C                               Tipo de partícula a simular ftons
71-      MODE P                               $ FOTONS
72-      C
73-      SDEF SUR=7 X=D2 Y=0 Z=D3 VEC= 0 0.9999992205 -0.0012485633 DIR=1
ERG=D1
74-      C
75-      C Fonte de Raios X de W ... 30k V ... 0.071537429 Graus(fng.
crit.para Si)
76-      C
77-      SI2   -0.05 0.05
78-      SP2    0 1
79-      SI3   0.0034335518698 0.0040578340279
80-      SP3    0 1
81-      C
82-      SI1   0 0.0150 0.0155 0.0160 0.0165 0.0170 0.0175 0.0180
83-           0.0185 0.0190 0.0195 0.0200 0.0205 0.0210 0.0215
84-           0.0220 0.0225 0.0230 0.0235 0.0240 0.0245 0.0250
85-           0.0255 0.0260 0.0265 0.0270 0.0275 0.0280 0.0285
86-           0.0290 0.0295 0.0300
87-      SP1   0 9551 15590 22929 33330 46804 62550 79183 100925
88-           122236 145089 165983 191544 213323 230295 252046
89-           268753 280623 286165 294253 297084 293706 281733
90-           275516 259698 235641 215687 187841 155264 114765
91-           71798 19427
92-      C
93-      C
94-      C *****
95-      C ***** Definicão de Materiais *****
96-      C *****
97-      C
98-      C ***** Mistura do Corpo de Prova *****
99-      C
100-     M10    01001 -0.56666      $ Hidrogênio
101-           06012 -0.16667      $ Carbono
102-           08016 -0.16667      $ Oxigênio
103-           13027 -0.015        $ Alumínio
104-           19039 -0.01         $ Pot ssio
105-           26056 -0.008        $ Ferro
106-           28059 -0.02         $ Níquel
107-           31071 -0.009        $ G lio
108-           36084 -0.005        $ Kriptônio

```

Eduardo dos Passos Belmonte

Spectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

```

109-          38088 -0.007          $ Estr"ncio
110-          41091 -0.013          $ Nióbio
111-          43099 -0.005          $ Tecn,cio
112-          47108 -0.008          $ Prata
113-      C
114-      C      *****      Ar      *****
115-      C
116-      M20          7014 -0.755      $NITROGÔNIO-14
117-          8016 -0.232      $OXIGÔNIO-16
118-          18040 -0.013      $ARGÂNIO-40
119-      C
120-      C      *****      Material Refletor      *****
121-      C
122-      M40          014028 -0.33333      $ Silício
123-          008016 -0.66667      $ OXIGÔNIO
124-      C
125-      C      *****      Material do Detector      *****
126-      C
127-      C M30          06012  1.000      $ CARBONO
128-      C
129-      C          ZZAZAA Numero Atomico e AAA Massa atomica
130-      C
131-      C          TALLY - RESPOSTA DESEJADA
132-      C
133-      F4:P 20          $ F4 Fluxo m,dio sobre uma c,lula
134-      E4  1-3 1000i 30-3      $ de 1 a 30 keV com 2000 canais
135-      C
136-      C Mplot      FREQ 10000 NONORM NOERRBAR LINLOG
137-      C
138-      NPS          150000000
    
```

warning. 1 energy bins of tally 4 are below energy cutoff.
lcells
print table 60

photon	cell	mat	atom density	gram density	volume	mass	pieces
1	10	10	4.20775E-01	1.18750E+00	1.56766E-06	1.86159E-06	1
1.0000E+00							
2	0	20	5.17494E-05	1.25000E-03	0.00000E+00	0.00000E+00	0
1.0000E+00							
3	20	20	5.17494E-05	1.25000E-03	9.81750E-02	1.22719E-04	1
1.0000E+00							
4	40	40	5.05638E-02	1.56666E+00	5.89049E+00	9.22839E+00	1
1.0000E+00							
5	30	0	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0
0.0000E+00							
total					5.98866E+00	9.22851E+00	

warning. surface 7 is not used for anything.

minimum source weight = 9.9988E-01 maximum source weight = 1.0000E+00

2 warning messages so far.
lcross-section tables
print table 100

table length

tables from file mcplib02

1000.02p 623
01/15/93

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

6000.02p	623
01/15/93	
7000.02p	623
01/15/93	
8000.02p	623
01/15/93	
13000.02p	643
01/15/93	
14000.02p	643
01/15/93	
18000.02p	643
01/15/93	
19000.02p	643
01/15/93	
26000.02p	651
01/15/93	
28000.02p	663
01/15/93	
31000.02p	691
01/15/93	
36000.02p	691
01/15/93	
38000.02p	695
01/15/93	
41000.02p	695
01/15/93	
43000.02p	695
01/15/93	
47000.02p	695
01/15/93	
total	10540

maximum photon energy set to 100.0 mev (maximum electron energy)

tables from file e11

1000.01e	478
11/16/88	
6000.01e	478
11/16/88	
7000.01e	478
11/16/88	
8000.01e	478
11/16/88	
13000.01e	478
11/16/88	
14000.01e	478
11/16/88	
18000.01e	478
11/16/88	
19000.01e	478
11/16/88	
26000.01e	478
11/16/88	
28000.01e	478
11/16/88	
31000.01e	478
11/16/88	
36000.01e	478
11/16/88	
38000.01e	478
11/16/88	
41000.01e	478
11/16/88	
43000.01e	478
11/16/88	

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

47000.01e 478
11/16/88

decimal words of dynamically allocated storage

general	179778		
tallies	18936		
bank	6803		
cross sections	10540		
total	212193	=	848772 bytes
available (mdas)	1000000		

dump no. 1 on file runtpf nps = 0 coll = 0
ctm = 0.00 nrn = 0

2 warning messages so far.

dump no. 2 on file runtpf nps = 26519263 coll = 160984
ctm = 15.01 nrn = 160457686

dump no. 3 on file runtpf nps = 53101210 coll = 321646
ctm = 30.03 nrn = 321291734

dump no. 4 on file runtpf nps = 79651831 coll = 483034
ctm = 45.03 nrn = 481942906

dump no. 5 on file runtpf nps = 106205715 coll = 644449
ctm = 60.03 nrn = 642610634

dump no. 6 on file runtpf nps = 132782295 coll = 805368
ctm = 75.05 nrn = 803411971

lproblem summary

run terminated when 150000000 particle histories were done.

+

03/06/05 10:24:10

Eduardo dos Passos Belmonte

Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

```

C *****
probid = 03/06/05 08:59:21
0
  photon creation      tracks      weight      energy      photon loss
  tracks      weight      energy
  (per source particle)
  (per source particle)

  source      150000000      9.9988E-01      2.3453E-02      escape
149469452      9.9634E-01      2.3376E-02
0 0.      0.      energy cutoff
0 0.      0.      time cutoff
  weight window      0 0.      0.      weight window
0 0.      0.      cell importance      0 0.      0.      cell
importance      0 0.      0.      weight cutoff      0 0.      0.      weight cutoff
0 0.      0.      energy importance      0 0.      0.      energy
importance      0 0.      0.      dxtran      0 0.      0.      dxtran
0 0.      0.      forced collisions      0 0.      0.      forced
collisions      0 0.      0.      exp. transform      0 0.      0.      exp.
transform      0 0.      0.      from neutrons      0 0.      0.      compton
scatter      0 0.      1.4038E-06      bremsstrahlung      536 3.5729E-06 1.4048E-08      capture
628006 4.1862E-03 8.3929E-05
  p-annihilation      0 0.      0.      pair
production      0 0.      0.
  electron x-rays      0 0.      0.
  1st fluorescence      93483 6.2314E-04 8.1566E-06
  2nd fluorescence      3439 2.2924E-05 5.2164E-08
  total      150097458 1.0005E+00 2.3461E-02      total
150097458 1.0005E+00 2.3461E-02

  number of photons banked      3975      average time of
(shakes)      cutoffs
  photon tracks per source particle      1.0006E+00      escape
2.0014E-02      tco 1.0000E+34
  photon collisions per source particle      6.0664E-03      capture
8.2227E-03      eco 1.0000E-03
  total photon collisions      909967      capture or
escape 1.9965E-02      wc1 -5.0000E-01      any termination
1.9965E-02      wc2 -2.5000E-01

  computer time so far in this run      84.82 minutes      maximum number
ever in bank      2
  computer time in mcrun      84.77 minutes      bank overflows
to backup file      0
  source particles per minute      1.7694E+06      dynamic storage
212197 words,      848788 bytes.
  random numbers generated      907588304      most random
numbers used was      71 in history 21958889

  range of sampled source weights = 9.9988E-01 to 9.9988E-01

  source efficiency = 1.0000 in cell      0
lphoton activity in each cell
print table 126

```

Eduardo dos Passos Belmonte

Spectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

flux	tracks	population	collisions	collisions	number	
weighted	average	average		* weight	weighted	
energy	cell	entering	track mfp	(per history)	energy	
	track	weight				
	(relative)	(cm)				
1	10	149683231	149664781	207602	1.3838E-03	2.3461E-02
2.3461E-02	9.9988E-01	3.0762E-01				
2	0	299645910	150003974	702021	4.6796E-03	2.3457E-02
2.3457E-02	9.9988E-01	1.5453E+03				
3	20	57840	57834	344	2.2931E-06	1.9112E-02
1.9112E-02	9.9988E-01	1.0791E+03				
4	40	0	0	0	0.0000E+00	0.0000E+00
0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00				
total		449386981	299726589	909967	6.0657E-03	

ltally 4 nps =150000000
tally type 4 track length estimate of particle flux. units
1/cm**2
tally for photons
volumes
cell: 20
9.81750E-02

cell 20
energy
1.0000E-03 0.00000E+00 0.0000
1.0290E-03 0.00000E+00 0.0000
1.0579E-03 2.30916E-08 1.0000
.
.
.

2.9942E-02 7.47048E-08 1.0000
2.9971E-02 1.34189E-09 1.0000
3.0000E-02 1.30406E-07 0.6005
total 2.10799E-03 0.0047

lanalysis of the results in the tally fluctuation chart bin (tfc) for tally
4 with nps = 150000000 print table 160

normed average tally per history = 2.10799E-03 unnormed average
tally per history = 2.06952E-04 estimated variance
estimated tally relative error = 0.0047 relative error from
of the variance = 0.0000 relative error from
relative error from zero tallies = 0.0042 nonzero scores = 0.0022

number of nonzero history tallies = 57651 efficiency for the
nonzero tallies = 0.0004 largest
history number of largest tally = 51480613
unnormalized history tally = 2.00479E+00 (largest
(largest tally)/(average tally) = 9.68723E+03 (largest
tally)/(avg nonzero tally)= 3.72319E+00

(confidence interval shift)/mean = 0.0000 shifted confidence
interval center = 2.10802E-03

if the largest history score sampled so far were to occur on the next
history, the tfc bin quantities would change as follows:

estimated quantities value at nps value at nps+1
value(nps+1)/value(nps)-1.

Eduardo dos Passos Belmonte

Spectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

```

    mean                2.10799E-03          2.10813E-03
0.000065
    relative error      4.68715E-03          4.68729E-03
0.000030
    variance of the variance  3.66265E-05          3.66486E-05
0.000604
    shifted center      2.10802E-03          2.10802E-03
0.000000
    figure of merit     5.36929E+02          5.36896E+02
-0.000061

```

the estimated slope of the 200 largest tallies starting at 1.65970E+00 appears to be decreasing at least exponentially.
the large score tail of the empirical history score probability density function appears to have no unsampled regions.

```

=====
=====

```

results of 10 statistical checks for the estimated answer for the tally fluctuation chart (tfc) bin of tally 4

tfc bin	--mean--	-----relative error-----			----variance
of the variance----		--figure of merit--	-pdf-		
behavior	behavior	value	decrease	decrease rate	value
decrease	decrease rate	value	behavior	slope	
desired	random	<0.10	yes	1/sqrt(nps)	<0.10
yes	1/nps	constant	random	>3.00	
observed	random	0.00	yes	yes	0.00
yes	yes	constant	random	10.00	
passed?	yes	yes	yes	yes	yes
yes	yes	yes	yes	yes	

```

=====
=====

```

this tally meets the statistical criteria used to form confidence intervals: check the tally fluctuation chart to verify.
the results in other bins associated with this tally may not meet these statistical criteria.

estimated asymmetric confidence interval(1,2,3 sigma): 2.0981E-03 to 2.1179E-03; 2.0883E-03 to 2.1278E-03; 2.0784E-03 to 2.1377E-03
estimated symmetric confidence interval(1,2,3 sigma): 2.0981E-03 to 2.1179E-03; 2.0882E-03 to 2.1278E-03; 2.0784E-03 to 2.1376E-03

fom = (histories/minute)*(f(x) signal-to-noise ratio)**2 = (1.769E+06)*(1.742E-02)**2 = (1.769E+06)*(3.035E-04) = 5.369E+02
lstatus of the statistical checks used to form confidence intervals for the mean for each tally bin

tally result of statistical checks for the tfc bin (the first check not passed is listed) and error magnitude check for all bins

4 passed the 10 statistical checks for the tally fluctuation chart bin result
missed all bin error check: 1003 tally bins had 333 bins with zeros and 638 bins with relative errors exceeding 0.10

Eduardo dos Passos Belmonte

Spectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo

the 10 statistical checks are only for the tally fluctuation chart bin and do not apply to other tally bins.

the tally bins with zeros may or may not be correct: compare the source, cutoffs, multipliers, et cetera with the tally bins.

warning. 1 of the 1 tallies had bins with relative errors greater than recommended.

1tally fluctuation charts

nps	mean	error	vov	slope	fom
8192000	2.1394E-03	0.0200	0.0007	10.0	539
16384000	2.0971E-03	0.0143	0.0003	10.0	528
24576000	2.0885E-03	0.0116	0.0002	10.0	530
32768000	2.0946E-03	0.0101	0.0002	10.0	532
40960000	2.0999E-03	0.0090	0.0001	10.0	532
49152000	2.1047E-03	0.0082	0.0001	10.0	533
57344000	2.1118E-03	0.0076	0.0001	10.0	535
65536000	2.1179E-03	0.0071	0.0001	10.0	536
73728000	2.1167E-03	0.0067	0.0001	10.0	536
81920000	2.1160E-03	0.0063	0.0001	10.0	537
90112000	2.1154E-03	0.0060	0.0001	10.0	537
98304000	2.1163E-03	0.0058	0.0001	10.0	538
106496000	2.1156E-03	0.0056	0.0001	10.0	538
114688000	2.1157E-03	0.0054	0.0000	10.0	538
122880000	2.1134E-03	0.0052	0.0000	10.0	537
131072000	2.1113E-03	0.0050	0.0000	10.0	537
139264000	2.1088E-03	0.0049	0.0000	10.0	537
147456000	2.1081E-03	0.0047	0.0000	10.0	537
150000000	2.1080E-03	0.0047	0.0000	10.0	537

```
*****
*****
dump no.      7 on file runtpf      nps = 150000000      coll =      909967
ctm = 84.77      nrn =      907588304
```

3 warning messages so far.

run terminated when 150000000 particle histories were done.

computer time = 84.82 minutes

mcnp version 4b 02/04/97 03/06/05 10:24:11
 probid = 03/06/05 08:59:21