

# ESTUDIO DEL ESPECTRO FLUORESCENTE $K\alpha_{1,2}$ EN Mn

## STUDY OF THE FLUORESCENT $K\alpha_{1,2}$ SPECTRUM IN Mn

L.M. Bianco <sup>a\*</sup>, S.A. Ceppi <sup>a</sup>, G.E. Stutz <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fa.M.A.F., Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, 5000 Córdoba, Argentina

Recibido: 01/11/2013; Aceptado: 28/07/2014

Se presenta un estudio de alta resolución del espectro de emisión fluorescente  $K\alpha_{1,2}$  de Mn. El espectro medido presenta asimetrías hacia el lado de bajas energías de los picos  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . La interpretación del espectro experimental se realizó mediante cálculos multiconfiguracionales de estructura atómica relativista, realizados con el código GRASP2K. Se utilizó un modelo de cuatro picos para representar estructuras de asimetría presentes tanto en el espectro experimental como en el espectro calculado. Estas asimetrías se pueden correlacionar con líneas de diagrama de multipletes atómicos, originadas por la presencia de electrones desapareados en el nivel de energía 3d. Se evidenció además, a diferencia de trabajos previos, la presencia de estructuras satélites las cuales se asociaron a transiciones Auger radiativas  $KL_{II}M_{IV,V}$  y  $KL_{III}M_{IV,V}$ .

*Palabras clave: espectroscopía de rayos x, fluorescencia de rayos x, estructura atómica, efecto Auger radiativo.*

A high resolution study of the  $K\alpha_{1,2}$  fluorescence emission x-ray spectrum of Mn is presented. The measured spectrum exhibits asymmetries in the low energy tail of the  $K\alpha_1$  and  $K\alpha_2$  emission peaks. Atomic structure multiconfigurational calculations were carried out with the code GRASP2K in order to explain the experimental spectrum. A model of four peaks was used to describe the asymmetry structures both in experimental and calculated spectra. Such asymmetries are correlated to diagram lines from atomic multiplets, which are originated by unpaired electrons in the 3d atomic level. In addition, unlike previous work, satellite structures, assigned to radiative Auger transitions  $KL_{II}M_{IV,V}$  and  $KL_{III}M_{IV,V}$  could be observed in the measured spectrum.

*Keywords: x-ray spectroscopy, x-ray fluorescence, atomic structure, radiative Auger effect.*

### I. INTRODUCCIÓN

El proceso de emisión fluorescente, es un proceso de primer orden, el cual puede ser descrito por un estado inicial con una vacancia electrónica en un nivel atómico interno, y un estado final al que se llega después que un electrón de un nivel más externo llena la vacancia del nivel más profundo, emitiéndose un fotón de energía igual a la diferencia de energía de los niveles involucrados y quedando el átomo excitado con un hueco en el nivel de energía más externo.

La presencia del nivel 3d semilleno en la configuración electrónica del Mn, presenta acoplamientos entre los electrones desapareados 3d y 1s (estado inicial) o 2p (estado final). Esto origina multipletes atómicos que dan lugar a un ramillete de líneas de diagrama, las cuales pueden originar asimetrías en los picos. Para una interpretación desde el punto de vista teórico del espectro de emisión fluorescente  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  en Mn, las energías de diagrama y las tasas de transición pueden calcularse con el programa de cálculo multiconfiguracional de estructura atómica relativista GRASP2K<sup>(1)</sup>. Cálculos de estructura atómica usando GRASP2K fueron realizados para el espectro de emisión  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  en Cu<sup>(2-3)</sup>, el cual posee la capa 3d llena y por lo tanto las líneas de diagrama no presentan efectos de asimetría. Estudios similares se

realizaron en Ti<sup>(4)</sup> que posee dos electrones 3d, lo que origina que las líneas de diagrama se presenten como un ramillete asimétrico.

Otro canal de desexcitación radiativo presente en el átomo corresponde a transiciones Auger radiativas (RAE), las cuales tienen lugar cuando la desexcitación del átomo ocurre mediante la emisión simultánea de un electrón y un fotón. Estudios recientes de alta resolución revelaron la presencia de transiciones RAE como estructuras satélites en el espectro  $K\beta_{1,3}$  en Ca<sup>(5)</sup>. En el trabajo de Ref.<sup>(6)</sup> donde se estudió el espectro de emisión fluorescente de Mn tanto experimental como teóricamente, se concluye, en base a los cálculos de estructura atómica, la dificultad de observar transiciones Auger radiativas; a su vez no se evidencian este tipo de transiciones en el espectro experimental.

Con el fin de investigar la forma de línea  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  en Mn, como también, contribuciones satélites RAE, se estudió experimentalmente el espectro de emisión de rayos x con alta resolución. El estudio teórico se realizó con el código GRASP2K.

### II. EXPERIMENTAL

Las mediciones fueron realizadas en la línea D12A-XRD1 del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil. El dispositivo experimental

\* bianco@famaf.unc.edu.ar.

estuvo compuesto por un espectrómetro tipo Johann<sup>(7)</sup>, en geometría de Rowland, con un cristal analizador de Ge(333) con focalización esférica, y operado en geometría cercana a la retrodifracción ( $\theta_B=74,83^\circ$ , para la línea  $K\alpha_1$  de Mn (5887,69 eV<sup>(8)</sup>)). La distribución en energía de los fotones dispersados se registró mediante barridos angulares del cristal analizador, el cual se movió en forma sincronizada con el detector. La resolución del cristal analizador fue calculada en 5,2 eV para la energía de la línea de emisión  $K\alpha_1$  del Mn. El monocromador, para seleccionar la energía de los fotones incidentes, consistió de dos cristales de Si(111), con focalización sagital. El ancho de banda del monocromador se calculó en 1,0 eV, para la energía del borde de absorción K del Mn (6537,67 eV<sup>(8)</sup>).

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### a. Espectro experimental

La fig. 1 muestra el espectro experimental  $K\alpha_{1,2}$  de Mn. La muestra utilizada consistió de una lámina de Mn de 1,45 mm de espesor y una pureza del 99,9%. La energía de excitación fue de 9,8 eV por encima del borde de absorción K del Mn. La misma se eligió de modo que esté por debajo de la energía umbral de doble ionización  $1s3d$ , por lo tanto, el espectro medido en esta condición de excitación no presenta contribuciones de líneas satélites originadas por procesos de doble ionización  $1s3d$ . La intensidad se normalizó a la señal de la cámara de ionización para corregir por variaciones de la intensidad del haz incidente. Se acumularon  $2 \times 10^4$  en el máximo del pico  $K\alpha_1$ , con una tasa de conteo de  $2,7 \times 10^3$  cuentas/s.

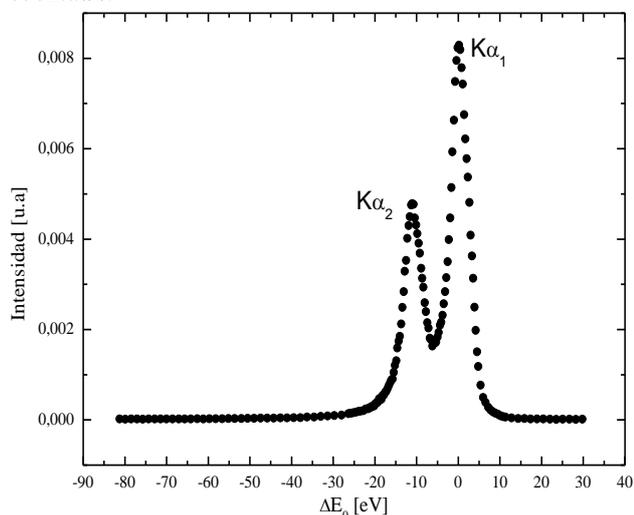


Figura 1: Espectro de emisión fluorescente de Mn.  $\Delta E_0$  es relativa a la energía de la línea emisión  $K\alpha_1$  del Mn.

#### b. Espectro calculado

La energía y probabilidad de transición de cada una de las líneas de diagrama, que componen el espectro de emisión  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  de Mn, fueron calculadas con el código GRASP2K<sup>(1)</sup>. Este programa realiza cálculos multiconfiguracionales de estructura atómica en el formalismo relativista, resolviendo la ecuación de Dirac en

forma autoconsistente, para diferentes configuraciones electrónicas del átomo. Los cálculos se realizaron generando en corridas separadas, una configuración con un hueco en el nivel 1s (estado inicial) y otra configuración con un hueco en el nivel 2p (estado final). Finalmente se calcularon las transiciones dipolares eléctricas entre los estados de energía final e inicial. Este cálculo asignó aproximadamente 7500 líneas de diagrama. (fig.2).

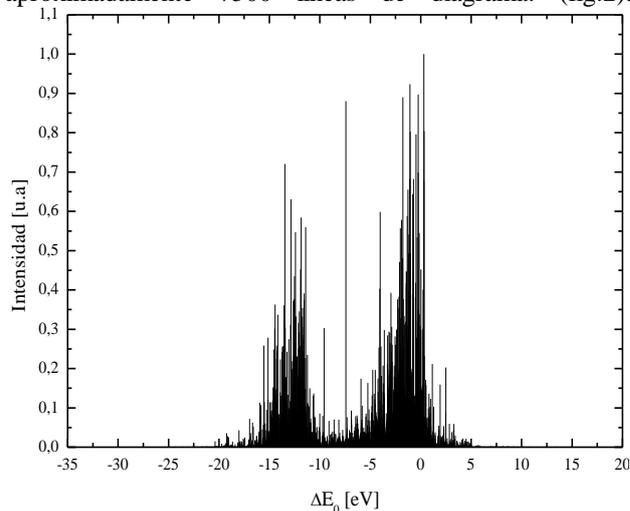


Figura 2: Líneas de diagrama calculadas con GRASP2K. Las probabilidades de transición están normalizadas a la de la línea más intensa.  $\Delta E_0$  como en fig. 1.

#### c. Comparación entre el espectro medido y el espectro calculado

Debido a la gran cantidad de líneas de diagrama, y con el fin de simplificar el procesamiento del espectro teórico, no se consideraron aquellas líneas cuya probabilidad de transición fue menor que  $\dot{s}_{\max}/1000$ , donde  $\dot{s}_{\max}$  es la probabilidad de transición máxima. Las energías no consideradas con este criterio representan el 0,38% de la intensidad total. Cada línea se representó con una función de distribución de probabilidad tipo Lorentziana

$$L(E) = \Gamma/2\pi ( (E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2 )^{-1}$$

donde  $\Gamma = \hbar\dot{s}$  es el ancho de la función Lorentziana,  $\dot{s}$  es la probabilidad de transición en  $s^{-1}$  y  $E_0$  es la energía de la línea de diagrama. El espectro de emisión  $K\alpha_{1,2}$  simulado resulta de la suma de todas las funciones Lorentzianas. Para tener en cuenta efectos de resolución experimental, el espectro calculado se convolucionó con una función Gaussiana con FWHM de 5,2 eV. En la fig. 3 se muestra la comparación del espectro medido con el espectro calculado con y sin la inclusión de efectos instrumentales. Se puede observar una leve sobreestimación de las probabilidades de transición predichas en la cola de bajas energías del pico  $K\alpha_1$ , esto se manifiesta cuando los efectos instrumentales son tenidos en cuenta. Se observa, además, una contribución en la cola de bajas energías del pico  $K\alpha_2$  medido, que podría deberse a transiciones RAE  $KL_{III}M_{IV,V}$  y  $KL_{II}M_{IV,V}$ . Estas serán discutidas en la próxima sección. Vale la pena resaltar que las transiciones RAE no pueden ser calculadas con GRASP2K.

#### d. Estudio de las asimetrías espectrales y de las transiciones RAE $KL_{II}M_{IV,V}$ y $KL_{III}M_{IV,V}$ .

Para estudiar asimetrías en el espectro de emisión calculado se ajustaron cuatro picos Lorentzianos: Dos picos para describir las líneas de diagrama  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  y otros dos picos para describir la posible asimetría asociada a cada línea de diagrama. Los parámetros de ajuste de los cuatro picos fueron el ancho, la amplitud y la posición. El ajuste y su residuo se muestran en la fig 4. El residuo muestra la bondad del ajuste en las colas de alta y baja energía y en la región del valle del espectro. Las

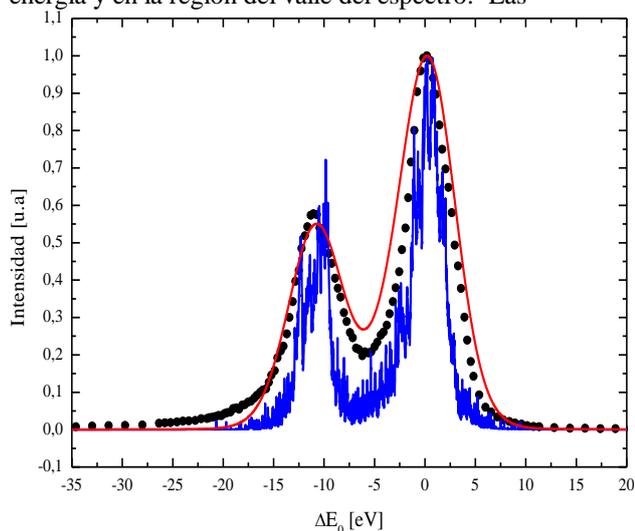


Figura 3: Espectro experimental  $K\alpha_{1,2}$  de Mn ( $\bullet$ ) y calculado sin ( $---$ ) y con ( $---$ ) efectos instrumentales.

oscilaciones en el residuo alrededor de los picos  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  se deben a estructuras simuladas, no consideradas con el modelo de cuatro picos. Este modelo, convolucionado con una función respuesta instrumental Gaussiana, se utilizó para describir al espectro experimental. Se ajustaron dos picos de Voigt correspondientes a las líneas de emisión  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , en los cuales los parámetros de ajuste fueron la posición, la amplitud y el ancho. Las estructuras de asimetría se modelaron también con dos picos de Voigt, en los cuales se permitió variar la amplitud y el ancho, mientras que la posición relativa entre el pico de asimetría y la línea de diagrama principal se mantuvo fija e igual a la que resulta del ajuste del espectro calculado. A partir del estudio de los residuos, se observó una contribución la cual se asoció a transiciones RAE  $KL_{II}M_{IV,V}$  y  $KL_{III}M_{IV,V}$ . La distribución en energía de estos procesos se puede describir con la fórmula semiempírica<sup>(9)</sup>:

$$I(\Delta E_0) = I_0 \exp[d(\Delta E_0 - E_A)] / \{1 + \exp[(\Delta E_0 - E_A)/w]\}$$

donde  $I_0$ ,  $d$ , y  $w$  son parámetros de ajuste.  $E_A$  es la energía umbral de la transición. Esta distribución en energía se convolucionó con la función respuesta del cristal analizador.  $E_A$  se puede estimar a partir del modelo  $Z+1$ <sup>(10)</sup>:

$$E_A(Z) \approx E_K(Z) - E_{LII/LIII}(Z) - E_{MIV,V}(Z+1)$$

Para el caso del Mn, en la escala de energía relativa,  $E_A$  resulta -3,6 eV y -14,7 eV para las transiciones RAE  $KL_{III}M_{IV,V}$  y  $KL_{II}M_{IV,V}$ , respectivamente. El ajuste al espectro experimental se muestra en la fig. 5. El residuo

muestra un buen acuerdo en la región de las colas y en el valle del espectro. En la región del máximo de los picos se observan ciertas estructuras para las energías  $\Delta E_0 = 0, -2, -4, -11$  y  $-14$  eV, aproximadamente. Para estas energías el residuo experimental presenta un comportamiento similar al de fig. 4. Estas estructuras no pueden ser descritas por el simple modelo de cuatro picos, tanto en el espectro experimental como en el espectro simulado. En la fig. 6 se puede observar con mayor claridad la contribución RAE al espectro experimental. Las transiciones RAE  $KL_{III}M_{IV,V}$  y  $KL_{II}M_{IV,V}$  representan el 2,8% y el 2,4% de la intensidad total, respectivamente.

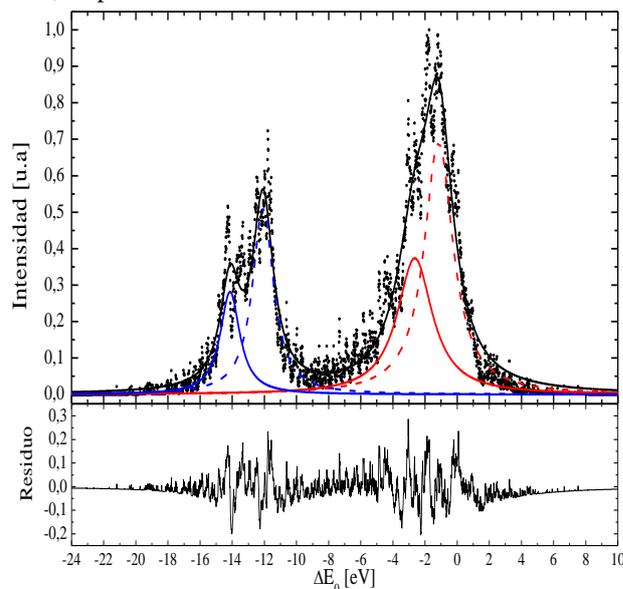


Figura 4: Espectro calculado. ( $—$ ) Ajuste total, ( $---$ ) pico  $K\alpha_1$ , ( $---$ ) pico  $K\alpha_2$ , ( $---$ ) pico de asimetría  $K\alpha_1$ , ( $---$ ) pico de asimetría  $K\alpha_2$ . En la parte inferior se muestra el residuo del ajuste.

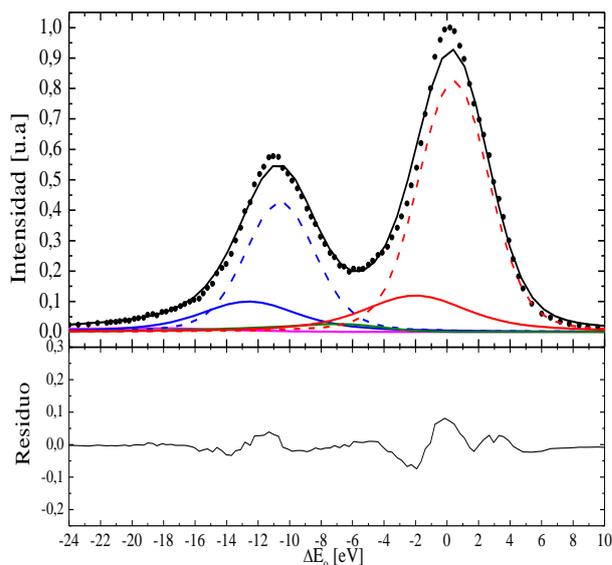


Figura 5: Líneas como en la fig. 4. Transiciones RAE  $KL_{III}M_{IV,V}$  ( $---$ ) y  $KL_{II}M_{IV,V}$  ( $---$ ). En la parte inferior se muestra el residuo del ajuste.

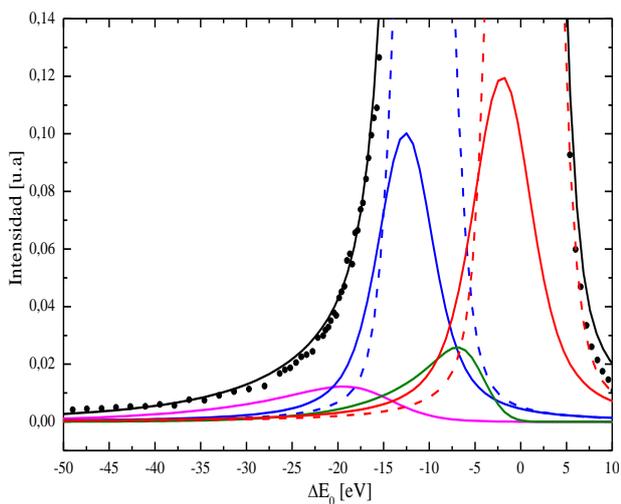


Figura 6: Contribuciones RAE  $KL_{III}M_{IV,V}$  (—) y  $KL_{II}M_{IV,V}$  (---) al espectro de emisión  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ .

#### IV. CONCLUSIONES

El espectro de emisión fluorescente de Mn fue estudiado experimentalmente y su estructura se interpretó a partir de los cálculos realizados con el código GRASP2K. Se observó una leve sobreestimación de las probabilidades de transición en la cola de bajas energías del espectro  $K\alpha_1$  calculado, este efecto se manifiesta cuando los efectos instrumentales son incluidos. Las principales contribuciones a la asimetría en el espectro se pudieron modelar con picos Lorentzianos del lado de bajas energías de los picos principales. Los residuos del ajuste al espectro medido y calculado presentan algunas tendencias similares, las principales podrían atribuirse a componentes de asimetría no descriptas por el simple modelo de picos Lorentzianos.

Se observaron también contribuciones débiles de transiciones RAE  $KL_{II}M_{IV,V}$  y  $KL_{III}M_{IV,V}$  al espectro fluorescente, las cuales no pudieron ser resueltas en el trabajo de Ref.<sup>(6)</sup>.

#### Agradecimientos

Trabajo financiado por SeCyT (UNC) y por LNLS, Campinas, Brasil (propuesta XRD1-9191). LMB y SAC son becarios del CONICET.

#### V. REFERENCIAS

- 1- P. Jönson, X. He, C. Froese Fischer, and I. P. Grant, Comput. Phys. Commun. **177**, 597 (2007).
- 2- C. T. Chantler, A. C. L Hayward, I. P. Grant, Phys. Rev. Lett. **103**, 123002 (2009).
- 3- C. T. Chantler, J. A. Lowe, I. P. Grant, Phys. Rev. A. **82**, 052505 (2010).
- 4- J.A. Lowe, C. T. Chantler, I. P. Grant, Phys. Lett. A. **374**, 4756, (2010).
- 5- W. Cao, M. Kavčič, J.-Cl. Dousse, M. Berset, K. Bučar, M. Budnar, K. Fennane, J. Hozzowska, Y.-P. Maillard, J. Szlachetko, M. Szlachetko, M. Žitnik, Phys. Rev. A. **83**, 042513 (2011).
- 6- P. Jonnard, G. Giorgi and C. Bonnelle, Phys. Rev. A. **65**, 032507 (2002).
- 7- G. Tirao, G. Stutz, C. Cusatis, J. Synchrotron Rad. **11**, 335 (2004).
- 8- R.D. Deslattes, E.G. Kessler Jr., Rev. Mod. Phys. **75**, 35 (2003).
- 9- H. Enkisch, C. Sternemann, M. Paulus, M. Volmer, W. Schülke, Phys. Rev. A. **70**, 022508 (2004).
- 10- Ver, por ejemplo, M. F. Chung, L. H. Jenkins, Surf. Sci. **22**, 479 (1970).