

用蒙特-卡罗方法模拟质子 X 荧光 分析中的荧光增强因子

王樾德 潘正瑛 黄发泐 夏 荣

(复旦大学原子核科学系)

1988年8月6日收到

本文用蒙特-卡罗方法模拟质子激发 X 荧光分析中的一次和二次荧光强度,从而得到荧光增强因子。

文中利用模拟计算程序,在改变入射质子能量、入射角、X 射线出射角及分析样品的成分和含量的条件下,分别计算了荧光增强因子。此外,还计算了质子激发标准合金钢样品的荧光增强因子,得到的结果与标准样品的标定成份基本一致。

一、引 言

质子激发 X 荧光分析方法具有灵敏度高、多种元素同时分析、取样量少、对样品无损伤等优点。它的应用范围已涉及生物、医学、材料、环境和考古等许多方面。用质子 X 荧光方法分析厚样品时,样品中的元素除了被质子激发产生特征 X 射线(一次荧光)外,还可能被基体元素的特征 X 射线激发,也产生特征 X 射线(二次荧光),结果使 X 荧光的强度增加。通常用二次荧光与一次荧光的强度比,即荧光增强因子来定量描述荧光增强效应。

本文主要介绍用蒙特-卡罗方法模拟质子激发 X 荧光分析中的一次荧光和二次荧光强度,从而得到荧光增强因子。计算结果表明,假如基体元素的特征 X 射线的能量稍大于被测元素的吸收限,荧光增强效应非常明显;随着质子能量的增加、质子入射角或 X 射线出射角的减小,荧光增强因子都增大;此外,还计算质子激发标准合金钢样品的荧光增强因子,利用计算结果扣除二次荧光后,得到的分析结果与标准样品的标定成份基本符合。

二、原 理

能量为 E_0 的质子,以入射角 α 入射到厚靶样品上,样品为多元素均匀分布的无定型靶,质子与某元素碰撞的几率由其含量的随机抽样决定,质子与靶原子的相互作用由两体碰撞近似(BCA)处理:由于电子质量很小,质子的运动轨迹由核散射决定,两次核碰撞间质子的运动轨迹为直线,质子的能量损失分为核弹性损失及电子非弹性损失两部分。

1. 质子轨迹

质子入射到样品后,在靶中的空间分布由核散射定,质子的无量纲能量定义为

$$\varepsilon = \frac{E_0 \bar{M} \bar{a}_{11}}{(m + \bar{M}) Z_1 \bar{Z} e^2}, \quad (1)$$

式中 Z_1 , m , E_0 分别为入射质子的电荷数、质量数和能量, e 为电子电荷, $\bar{Z} = \sum_i c_i \times Z_i$ 为样品的平均原子序数, c_i 为样品中元素的百分含量, $\bar{a}_{11}$ 为样品原子的平均屏蔽长度^[2],

$$\bar{a}_{11} = \frac{0.8852 a_0}{(\sqrt{Z_1} + \sqrt{\bar{Z}})^{2/3}}, \quad (2)$$

式中 $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$, 为玻尔半径. 当入射质子能量较高 ($\varepsilon > 10$) 时, 质子的平均飞行自由程与核散射的平均偏转角有关, 也即与 $s_n(E)$ 有关^[2],

$$\bar{L} = W_L \frac{0.02(m + \bar{M})^2(\varepsilon^2 + 0.052\varepsilon^{1.32})}{4\pi \bar{M}^2 \bar{a}_{11}^2 \bar{N} \ln(1 + \varepsilon)}, \quad (3)$$

式中 W_L 为调节因子, 由模拟精度决定, $\bar{M} = \sum_i c_i M_i$ 为样品的平均质量数, $\bar{N}$ 为样品

的平均体积密度 (个/ $\text{\AA}^3$). 利用自由程的指数衰减分布, 采用直接抽样^[3], 可得到质子第 i 次碰撞的飞行自由程 l_i 及碰撞参数,

$$l_i = -\ln \xi \cdot \bar{L}, \quad (4)$$

$$p_i = \sqrt{\frac{-\ln \xi}{\pi \bar{N} \bar{L}}}, \quad (5)$$

式中 ξ 为 0 到 1 之间均匀分布的随机数.

在 高能区, 质子与原子的相互作用势用库仑势近似, 由卢瑟福公式可得到质子的散射角.

对 质子能量 $\varepsilon < 10$ 的低能区, 取质子的平均自由程等于样品原子的平均间距 $\bar{N}^{-1/3}$ ^[2], 由 (4) 式抽样得到质子的飞行自由程. 由 $\pi p_{\max}^2 \cdot \bar{L} = \bar{N}^{-1}$ 定出质子在样品中的最大碰撞参数 $p_{\max} = \pi^{-1/2} \bar{N}^{-1/3}$, 取碰撞参数为线性分布得到

$$p_i = \sqrt{\xi / \pi \bar{N}^{1/3}}. \quad (6)$$

在 低能区的质子与原子的相互作用势用 Thomas-Fermi 势的 Moliere 近似, 由经典碰撞理论得到质心系的散射角^[2].

在 每次散射后, 将质子的质心系散射角 θ'_i 转换为实验室坐标系的 θ_i 值, 再转换到样品的固定坐标系中, 参见图 1. 质子的运动方向在 X, Y, Z 三轴上的方向余弦 $\cos \theta_i^x$,

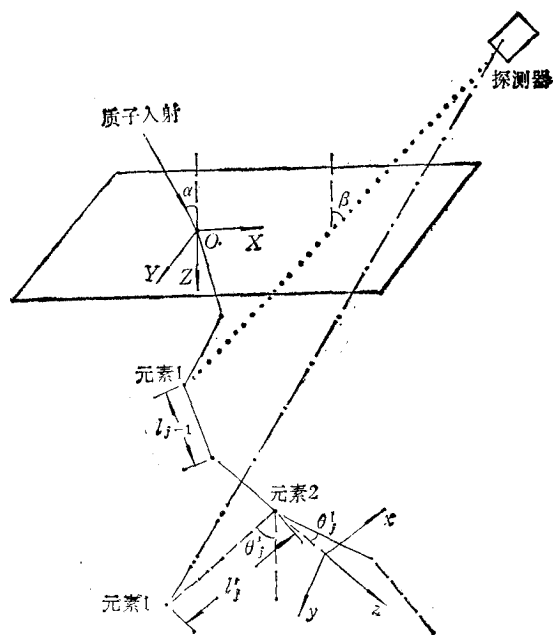


图 1 质子在样品中的三维空间轨迹
——为质子轨迹; ----为一次荧光轨迹;
- · - 为二次荧光轨迹

$\cos \theta_i^y, \cos \theta_i^z$ 分别为

$$\begin{aligned}\cos \theta_i^x &= \cos \theta_{i-1}^x \cos \theta_i^l - (\cos \theta_{i-1}^y \cos \varphi_i + \cos \theta_{i-1}^z \cos \theta_{i-1}^l \sin \varphi_i) \frac{\sin \theta_i^l}{H}, \\ \cos \theta_i^y &= \cos \theta_{i-1}^y \cos \theta_i^l + (\cos \theta_{i-1}^x \cos \varphi_i - \cos \theta_{i-1}^z \cos \theta_{i-1}^l \sin \varphi_i) \frac{\sin \theta_i^l}{H}, \\ \cos \theta_i^z &= \cos \theta_{i-1}^z \cos \theta_i^l + \sin \theta_{i-1}^l \sin \varphi_i \cdot H,\end{aligned}\quad (7)$$

式中 $H = \sqrt{1 - \cos^2(\theta_{i-1}^z)}$, φ_i 为第 i 次碰撞后质子在实验室坐标系中 xy 平面上的散射角, 因质子与靶原子的相互作用势与 φ_i 无关, 则 φ_i 由 $2\pi\xi$ 抽样得到. 初始时, 取 $\cos \theta_0^x = 0, \cos \theta_0^y = \sin \alpha, \cos \theta_0^z = \cos \alpha$, 这样可定出质子的三维坐标为

$$X_i = \sum_{i=1}^j l_i \cdot \cos \theta_i^x, \quad Y_i = \sum_{i=1}^j l_i \cos \theta_i^y, \quad Z_i = \sum_{i=1}^j l_i \cos \theta_i^z. \quad (8)$$

2. 质子的能量损失

由于质子与核碰撞的能量损失较小, 用两体碰撞处理, 得质子第 i 次与质量数为 M_i 的核碰撞的能量损失 ΔE_n 为^[2]

$$\Delta E_n = \frac{4mM_i}{(m+M_i)^2} E_i \sin^2\left(\frac{\theta_i^c}{2}\right). \quad (9)$$

假定质子与电子碰撞的能量损失是连续的, 在两次核碰撞间的路程 l_i 中, 质子的电子阻止能量损失近似为

$$\Delta E_e = \rho \bar{s}_e(E_i) \cdot l_i, \quad (10)$$

式中 ρ 为样品的平均密度, $\bar{s}_e(E_i)$ 为质子能量 E_i 时样品的平均电子阻止本领, 由 Bragg 规则, $\bar{s}_e = \sum c_i s_e^i$, i 元素的电子阻止本领 s_e^i 由 Zeigler 的公式求得^[1]

$$s_e^i = \frac{N_A(A_1 U^{A_2} + A_3 U^{A_4}) \frac{A_5}{U^{A_6}} \ln\left(\frac{A_7}{U} + A_8 U\right)}{M_i(A_1 U^{A_2} + A_3 U^{A_4}) + \frac{A_5}{U^{A_6}} \ln\left(\frac{A_7}{U} + A_8 U\right)}, \quad (11)$$

式中 $N_A = 6.02252 \times 10^{23}$ 为阿伏伽德罗常数, A_{1-8} 为 i 元素的相应 8 参数, $U = E_i/m$.

3. 荧光增强因子

1) 质子入射到样品上, 与样品中各原子发生随机碰撞, 从而使原子产生激发, 退激后发射的一次荧光在 β 方向上的探测强度为

$$Y_i^t = \sum_j Y_{ij}^t \cdot T_{ij}^t \cdot \varepsilon_i, \quad (12)$$

式中 Y_{ij}^t 为质子在自由程 l_j 中电离 i 元素产生的特征 X 射线的强度, 由下式给出:

$$Y_{ij}^t = \frac{c_i \rho N_A}{M_i} \sigma_i(E_j) \omega_i k_i \cdot l_j, \quad (13)$$

式中 $\omega_i, k_i, \varepsilon_i$ 分别为 i 元素的荧光产额、特征 X 射线的相对强度和探测系统的收集效

率, $\sigma_i(E_i)$ 为质子能量 E_i 时对 i 元素的电离截面^[4], $T_{ij}^i = \exp\left(-\frac{\mu_i \rho Z_j}{\cos \beta}\right)$ 表示 X 射线穿过样品的透射率, μ_i 为样品对 i 元素特征 X 射线的质量吸收系数^[6].

2) 一次荧光在 4π 立体角内是均匀发射的, 见图 1, 发射角 θ'_i , φ'_i 的抽样为^[7]

$$\theta'_i = \arccos(1 - 2\xi), \quad (14)$$

$$\varphi'_i = 2\pi\xi. \quad (15)$$

当样品中基体 k 元素的一次荧光能量大于 i 元素的光电吸收限时, 由于光电效应, k 元素的特征 X 射线可能激发 i 元素产生二次荧光.

由荧光强度的指数衰减分布, 得到 k 元素的一次荧光在样品中的贯穿距离 l'_i 的抽样为^[7]

$$l'_i = \begin{cases} -\frac{1}{\mu_k} \ln(1 - \xi) & \cos \theta'_i > 0, \\ -\frac{1}{\mu_k} \ln\left[1 - \xi + \xi \cdot \exp\left(\frac{\mu_k \rho Z_j}{\cos \theta'_i}\right)\right] & \cos \theta'_i < 0. \end{cases} \quad (16)$$

由于样品表面的限制, 抽样的权重因子 s 为^[7]

$$s = \begin{cases} 1 & \cos \theta'_i > 0, \\ 1 - \exp\left(\frac{\mu_k \rho Z_j}{\cos \theta'_i}\right) & \cos \theta'_i < 0. \end{cases} \quad (17)$$

这样在贯穿距离中, k 元素的一次荧光激发 i 元素产生二次荧光的几率为^[7]

$$W_i = c_i \cdot \frac{\tau_i}{\mu_k} \omega_i \cdot k_i \left(1 - \frac{1}{J_i}\right), \quad (18)$$

式中 τ_i 为 i 元素吸收 k 元素一次荧光的光电吸收系数^[6]. J_i 为 i 元素的吸收限突变比.

探测到的 i 元素二次荧光强度为

$$Y_i^j = \sum_j Y_{ij}^k \cdot W_i \cdot s \cdot T_{ij}^i \cdot \varepsilon_i, \quad (19)$$

式中 Y_{ij}^k 与 (13) 式相对应, $T_{ij}^i = \exp\left[-\mu_i \rho \frac{(Z_j + l'_i \cos \theta'_i)}{\cos \beta}\right]$. 这样 i 元素的增强因子 E_{ii} 为

$$E_{ii} = \frac{Y_i^i}{Y_i^1}. \quad (20)$$

根据上述原理, 用 FORTRAN77 语言编写了模拟计算程序, 在 PDP11/34 机上对不同样品含量及不同的质子能量进行了模拟计算, 计算结果的相对偏差小于 1%.

三、模拟结果与讨论

1. 增强因子的模拟

设基体元素为铁, 含量为 99%, 微量元素为铬, 含量为 1%, 改变质子的入射能量 E_0 、质子的入射角 α 和 X 射线的出射角 β , 分别计算铁的 K_α , K_β 射线使铬元素的 K_α 射

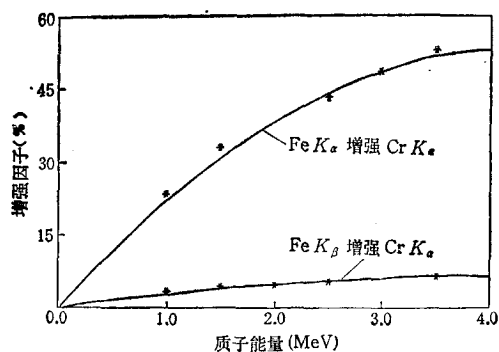


图2 增强因子随质子能量的变化

线加强的增强因子;此外,还计算了铬元素含量改变情况下的增强因子,以及铁的 K_{α} 、 K_{β} 射线使锰、铬、钒、钛、钪、钙、钾等元素的 K_{α} 射线加强的增强因子。模拟结果列于表 1—4 和图 2 中。

表1 质子入射能量的变化对增强因子的影响
($\alpha = 45^\circ$, $\beta = 60^\circ$)

$E_0(\text{MeV})$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
$E_{ab}(\text{Fe}K_{\alpha})(\%)$	23.4	32.7	35.6	43.2	48.6	52.8
$E_{ab}(\text{Fe}K_{\beta})(\%)$	2.78	3.89	4.26	5.21	5.86	6.44

表2 质子入射角 α 和 X 射线出射角 β 的变化对增强因子的影响
($E_0 = 2.5\text{MeV}$, Fe 的 K_{α} 线增强 Cr 的 K_{α} 线)

$\beta(^{\circ}) \backslash \alpha(^{\circ})$	0	30	45	60
30	51.1	49.1	46.5	41.3
45	50.0	47.9	45.2	40.8
60	48.8	46.2	43.2	38.5

表3 铁的 K_{α} 、 K_{β} 线对其它元素 K_{α} 线的增强因子
($E_0 = 2.5\text{MeV}$, $\alpha = 45^\circ$, $\beta = 60^\circ$, 铁含量 99%, 其它元素含量 1%)

元素符号	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
原子序数	19	20	21	22	23	24	25
$E_{ab}(\text{Fe}K_{\alpha})(\%)$	3.20	4.83	8.88	15.2	23.2	43.2	
$E_{ab}(\text{Fe}K_{\beta})(\%)$	0.38	0.65	1.04	1.83	2.89	5.21	8.01

表4 铁的 K_{α} 线对铬 K_{α} 线的增强因子
($E_0 = 2.0\text{MeV}$, $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 30^\circ$, 铁和铬两元素样品)

铬含量(%)	1	10	20	30
$E_{ab}(\%)$	42.2	25.2	18.3	13.4

表 5 国家标准合金钢样中铁 K_α , K_β 线对铬 K_α 线的增强因子 $(E_0 = 2.0\text{MeV}, \alpha = 45^\circ, \beta = 45^\circ)$

元素	型号 含量(%)	7-11	7-17	24-1
Fe		79.38	85.50	97.10
Cr		18.68	14.06	1.84
Mn		0.17	0.13	0.21
Si		0.22	0.15	0.12
Ni		1.432	0.062	0.50
C		0.1	0.092	0.088
Cu				0.06
Al				0.15
E_{ab} (Fe K_α 增强 Cr K_α)(%)		20.8	23.9	33.7
E_{ab} (Fe K_β 增强 Cr K_α)(%)		2.54	2.92	4.02

表 6 标准样品中铬铁元素的含量

 $(E_0 = 2.0\text{MeV}, \alpha = 45^\circ, \beta = 45^\circ)$

样品型号	7-11		7-17		24-1	
元素名称	Cr	Fe	Cr	Fe	Cr	Fe
标定成份(%)	18.68	79.38	14.06	85.5	1.84	97.1
修正前的峰计数 N	28419	7940	38821	16540	7651	28686
	57469	16641	20892	8799	24282	90682
	62504	17931	45174	19370	9717	36756
修正前的分析结果(%)	21.2	76.9	16.0	83.6	2.45	96.4
	20.7	77.4	16.1	83.4	2.46	96.4
	20.8	77.3	15.9	83.7	2.43	96.4
修正前的平均含量	20.9 $\pm$ 0.3	77.2 $\pm$ 0.3	16.0 $\pm$ 0.1	83.6 $\pm$ 0.2	2.45 $\pm$ 0.02	96.4
与标定成份的相对误差(%)	12	3	14	2	33	1
修正后的峰计数 N'	23030	7940	30592	16540	5552	28686
	46571	16641	16463	8799	17621	90682
	50652	17931	35598	19370	7052	36756
修正后的分析结果(%)	18.4	79.7	13.4	86.2	1.80	97.1
	17.9	80.2	13.5	86.1	1.81	97.1
	18.0	80.1	13.3	86.3	1.79	97.1
修正后的平均含量	18.1 $\pm$ 0.3	80.0 $\pm$ 0.3	13.4 $\pm$ 0.1	86.2 $\pm$ 0.1	1.80 $\pm$ 0.01	97.1
与标定成份的相对误差(%)	3	1	5	1	2	

对表 1—4 的说明如下:

1) 由图 2 和表 1 可见,增强因子是随着质子的入射能量的增加而增大的。这是因为质子入射能量增加,射入样品的深度增加,铁的一次荧光使铬再激发产生二次荧光的几率也相应增强;此外原子的电离截面随着质子能量的增加而增加,铁的电离截面比铬的增加得快,从而由于铁的一次荧光再激发而产生的铬的二次荧光,就比铬本身的一次荧光增加得多,从而增强因子上升。

2) 见表 2,质子的入射角越大,增强因子越小;X 射线的出射角增加,增强因子也减小。这是由于随着质子的入射角增大,质子激发铁产生的特征 X 射线越靠近表面,此 X 射线再去激发铬产生二次特征 X 射线的强度也就相应减弱;X 射线出射角增大时,X 射线的透射率减小,这也引起增强因子的减小。

3) 如表 3 所示,铁 K_{α} 线对铬 K_{α} 线的增强因子最大,对于原子序数比铬小的那些元素的 K_{α} 线,增强因子依次减小。这是因为铁的 K_{α} 射线的能量稍大于铬的 k 壳层吸收限,铬吸收铁 K_{α} 线的光电吸收系数最大,再加上质子激发铬产生 X 射线的电离截面最小,所以铬 K_{α} 线的增加因子最大。从表 3 还可以看出,铁的 K_{α} 线引起的增强因子比 K_{β} 线引起的大 7 倍多,这主要由于铁 K_{α} 线的强度比铁 K_{β} 线强度大 6 倍左右,其次是由于这些元素吸收铁 K_{α} 线的光电吸收系数也比铁 K_{β} 线大的缘故。从表中还可看出,对于那些比基体元素的原子序数小得多的微量元素,其 X 射线的增强效应可以忽略。

4) 表 4 表明,铬的含量越小,从而铁的含量越大。由于铁的 X 射线引起的铬原子的 K_{α} 线增强效应就越明显。

2. 荧光增强效应对 PIXE 分析结果的影响

为了检验增强效应对分析结果的影响,用 PIXE^[8]方法,分析了国家标准合金钢样品中的铁和铬的含量。先用蒙特-卡罗方法计算铁的 K_{α} , K_{β} 线对铬 K_{α} 线的增强因子 $E_{\alpha\beta}$,见表 5;再将增强效应修正前后的分析结果与标准样品的标定成份进行比较,见表 6。

对表 5, 6 的说明如下:

1) 测量 2MeV 的质子激发样品产生的特征 X 射线能谱,因为铁的 K_{α} 线与铬的 K_{β} 线的峰部分重叠,所以取铁的 K_{β} 线和铬的 K_{α} 线的峰计数 N ,利用迭代法^[8]计算铬和铁的含量,这就是增强效应修正前的分析结果,列于表 6 中。

2) 考虑到铬的峰计数中还包含有被铁的 k 线所激发的二次特征 X 射线,所以将其峰计数除以 $(1 + E_{\alpha\beta})$,得到除去二次荧光后的铬的一次荧光峰计数 N' ,再用迭代法计算得到增强效应修正后的分析结果,也列于表 6 中。

3) 在这些样品中,由于铬 K_{α} 线的增强因子比较大,介于 23% 到 40% 之间,所以修正前的铬含量与标定成份相差显著,最大达 33%;修正后的铬含量大大改善,与标定成份最多相差 5%,铬的含量越小,这种改善就越显著,这说明对铬含量进行增强效应修正是很必要的,同时也证实了用蒙特-卡罗方法模拟得到的荧光增强因子是合理的。

从上列一些结果看出,通过模拟对质子在样品中的轨迹以及一次和二次荧光的产生过程有比较直观的了解,得到的计算结果比较切合实际。

- [1] J. F. Ziegler *et al.*, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, Inc., York town. New York, 10598, USA, (1985).
- [2] J. P. Biersack *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **174**(1980), 257.
- [3] J. M. Hammersley *et al.*, Monte Carlo Methods, John Wiley, New York, (1964).
- [4] S. A. E. Johansson and T. B. Johansson, *Nucl. Instr. and Meth.*, **137**(1976), 473.
- [5] 崔福斋, 清华大学学报, **25**(1985), 48.
- [6] W. M. J. Veigele, *Atomic Data Tables*, **5**(1973), 51.
- [7] R. P. Gardner *et al.*, *X-ray Spectrometry*, **4**(1975), 138.
- [8] 复旦大学加速器组等, 复旦大学学报(自然科学版), **11**(1979), 73.

THE MONTE-CARLO SIMULATION OF THE FLUORESCENCE ENHANCING EFFECT IN PIXE

WANG XI-DE PAN ZHENG-YING HUANG FA-YANG XIA RONG

(Department of Nuclear Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

With monte-carlo method, the primary and second X-ray fluorescence excited by proton in thick target were simulated, and the fluorescence enhancing factors were obtained.

The various enhancing factors were calculated with different proton incident energies and angles, X-ray ejection angles, and elements and their weight percentage in samples. Besides, the results of PIXE basically agreed with standard composition of steel samples using the calculated enhancing factors.