

UTILIZACION DE FUENTES DE RAYOS X POR EXCITACION CON  
RAYOS GAMMA, PARA LA DETERMINACION DE ESPESORES DE  
DEPOSITOS ELECTROLITICOS.

**TESIS PROFESIONAL**

FERNANDO ITURBE HERMANN.

México, D. F.

1967



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UTILIZACION DE FUENTES DE RAYOS X POR EXCITACION CON  
RAYOS GAMMA, PARA LA DETERMINACION DE ESPESORES DE  
DEPOSITOS ELECTROLITICOS.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A

FERNANDO ITURBE HERMANN.

Desco expresar mi agradecimiento a los señores: Fh. Augusto Moreno y Moreno, director del Programa de Capacitación y Educación de la C.N.E.N.; Dr. Eugenio Ley Koo e Ing. Augusto Novo Jaimes, por su desinteresada ayuda y sus valiosos consejos durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a la Comisión Nacional de Energía Nuclear la oportunidad de realizar el trabajo experimental de esta tesis, en el Laboratorio de Radioquímica del Programa de Capacitación y Educación de esa Comisión.

Asimismo quiero expresar mi reconocimiento a los señores Ing. Enrique Villarreal D. y Quím. Julio Toran Z. por las facilidades que gentilmente me otorgaron para la realización de esta prueba crítica.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

ING. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

QUIM. JULIO TERAN ZAVALTA

ING. JORGE CROCEO MENDOZA

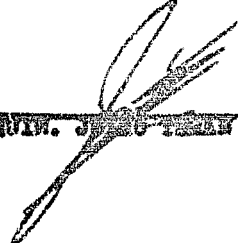
QUIM. JOSE MA. GARCIA SAIZ

ING. ENRIQUE GARCIA LOPEZ

TEMA DESARROLLADO EN LA COMISION NACIONAL DE  
ENERGIA NUCLEAR.

  
FERNANDO TORRES HENMAN

Villarreal  
ING. ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ

  
QUIM. JULIO TERAN ZAVALTA

## CONTENIDO:

- I - INTRODUCCION
- II - GENERALIDADES
- III - PRODUCCION Y PROPIEDADES DE LOS RAYOS X
- IV - FUENTES DE RAYOS X POR EXCITACION CON RAYOS  $\gamma$
- V - DETERMINACION DE ESPESORES.  
RESULTADOS EXPERIMENTALES.
- VI - CONCLUSIONES
- VII - BIBLIOGRAFIA

## A - INTRODUCCION.

Las nuevas técnicas para la formación de depósitos electrofíticos, han permitido un crecimiento en el campo de aplicación de dichos depósitos, por lo que se hace necesario un estricto control sobre los distintos tipos de depósitos. Además del simple efecto decorativo, los depósitos electrofíticos se emplean como medios de protección contra agentes corrosivos y para aumentar la resistencia al uso y al desgaste de sus diversos artículos. Esto requiere que el depósito tiene ciertas especificaciones según el uso a que se destine, si bien anteriormente con una simple inspección visual era suficiente, en la actualidad es necesario hacer pruebas de carácter cuantitativo que permitan asegurar el cumplimiento de las especificaciones.

A un depósito se le hacen pruebas de adhesión, dureza, porosidad y se determina su espesor. Los métodos para determinar espesores son de varios tipos, algunos visuales, otros físicos y aún químicos.

Entre los métodos más empleados y de más confianza, (recomendados por la ASTM) (1) se encuentran los siguientes, que se describen brevemente para compararlos con el método propuesto en este trabajo:

1.- Prueba microscópica.- Para determinar el espesor por este método se montan los especímenes en una prensa, sin ejercer demasiada presión para evitar deformaciones, entre placas de resina fenólica o acrílica, o se rodean por una aleación de bajo punto de fusión (suficientemente bajo para no alterar al depósito). La muestra así preparada se sujeta rígidamente de manera que la cara por medir quede perpendicular a la cara plana que

se va a cortar, esmerilar y pulir. Una inclinación de  $10^\circ$  introduce un error de 2%. Se esmerila y pule una sección usando abrasivos sucesivos de manera que el último no sea más grueso que 500 mallas. Se examina con un microscopio para metalografía y se pule hasta que aparezca la verdadera sección del depósito. La superficie se trata con reactivos adecuados hasta obtener el mayor contraste entre el depósito y las superficies adyacentes. El espesor se mide con un micrómetro ocular calibrado o bien se proyecta la imagen de la muestra a una ampliación determinada en el vidrio esmerilado, del plano de enfoque de la cámara de un microscopio metalográfico.

2.- Método magnético.- Los métodos magnéticos se basan en instrumentos que miden ya sea la fuerza de atracción entre un imán y la muestra o la reluctancia de un flujo que pasa a través del depósito y del metal base. Se utilizan tres sistemas:

a) Un imán permanente suspendido de una balanza de resorte que mide la fuerza de atracción.

b) Un núcleo de hierro móvil dentro de un tubo de vidrio y un solenoide alrededor del tubo, el solenoide se mueve gradualmente alejándolo del núcleo de hierro, hasta que éste se despegue de la superficie probada.

c) Un par de polos magnéticos con un sistema que permita medir la reluctancia de la trayectoria del flujo magnético.

La exactitud y aplicabilidad de estos métodos depende de un gran número de factores como el espesor del metal base (cuando éste es magnético), la textura de la superficie, las propiedades magnéticas del depósito y del material base, la forma de la pieza (curvatura), la distancia entre el punto que se prue-



ba y el borde de la pieza, la presencia de un depósito magnético en la otra cara de la muestra, etc...

Con estos métodos se logra una exactitud de  $\pm 15\%$  para depósitos compuestos (dos capas).

3.- Método de goteo (Método de penetración).- La determinación del espesor se basa en el tiempo necesario para la penetración de un depósito por una solución corrosiva renovada constantemente. El aparato consiste en un embudo de separación que contiene la solución corrosiva, que sale a través de un tubo delgado de diámetro y longitud determinados, goteando sobre la muestra. La solución se recoge de manera que produzca una rapidez de corrosión constante bajo las condiciones de prueba. Antes de iniciar la prueba tanto la solución como la muestra deben estar a temperatura ambiente. La muestra se coloca a  $45^{\circ}$ . Se gotea a razón de  $100 \pm 5$  gotas por minuto y se anota el tiempo requerido para penetrar el depósito. El espesor se lee en curvas de calibración publicadas en el book of ASTM Standards.

4.- Método de disolución química.- Se toma una muestra cuya superficie se determina lo más exactamente posible y se disuelve el depósito por medio de un reactivo que no ataque al metal base, la cantidad de metal eliminado puede determinarse por la pérdida de peso de la muestra o bien haciendo un análisis cuantitativo en la solución formada.

Esta breve descripción de los métodos para determinar espesores de depósitos electrolíticos, permite observar que en su mayoría son laboriosos y destructivos, cuando no muy exactos. El desarrollo de un método no destructivo y que dé suficiente exactitud, siendo al mismo tiempo rápido y cómodo, es de vital importancia

para industrias de gran volumen de producción. En el presente trabajo se muestra un método por fluorescencia de rayos A, que es de fácil aplicación y se da a conocer las fuentes de rayos A por excitación con rayos  $\gamma$  que permiten su utilización sin recurrir a los costosos aparatos de rayos A.

La finalidad perseguida es dar a conocer las posibilidades de aplicación del método y sus ventajas, para sentar las bases de su posible aplicación en la industria mexicana.

Comenzando con un sencillo repaso sobre estructura atómica, se presentan las características de los rayos A y su producción, se explica cómo están constituidas las fuentes de rayos A por excitación con rayos  $\gamma$  y se ilustra su aplicación a la determinación de espesores, con algunos ejemplos y los resultados correspondientes.

## II - O L A T A A L I D A D S

Para un mejor entendimiento de los fenómenos involucrados en la producción de rayos X, es conveniente presentar brevemente algunos conceptos básicos sobre la estructura de los átomos, principalmente en lo que se refiere a la configuración de las capas electrónicas que envuelven al núcleo, ya que son particularmente importantes en toda interacción de la radiación con la materia.

El análisis espectral ha sido uno de las herramientas más útiles en la investigación de la estructura atómica ya que dio las bases de la teoría y permitió el desarrollo del modelo atómico de Bohr.

Al estudiar el espectro del hidrógeno, el más simple, se observó una regularidad en las líneas espectrales que indica una interrelación entre ellas. Balmer consideró las longitudes de onda de esas líneas como un problema numérico y se encargó de buscar una fórmula que mostrara su interrelación. Encontró una fórmula con la que pueden calcularse esas longitudes de onda con gran precisión y que es:

$$\lambda = \frac{3645.6 n^2}{n^2 - 4} \quad (2.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda en angstroms. Los valores de las distintas longitudes de onda pueden obtenerse sustituyendo  $n$  en la fórmula por números enteros: 3, 4, 5, etc. La efectividad de la fórmula de Balmer indujo a Rydberg a buscar una fórmula que pudiera aplicarse a elementos más pesados. Propuso una ecuación de la forma:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+a)^2} \right) \quad (2.2)$$

donde  $\bar{\nu}$  es el número de onda,  $a$  es el número de ondas por unidad de longitud,  $R$  es la constante de Rydberg que vale  $1.0973 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  y  $n$  es un número entero positivo.  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes de ajuste que dependen del elemento y de la serie del espectro o serie espectral donde se aplica. Rydberg encontró que esta fórmula puede ajustarse a muchas series espectrales y aún más que el valor de  $R$  es el mismo cuando se aplica a diferentes elementos.

Nits notó que los números de onda de muchas líneas espectrales son las diferencias entre los números de onda de otras líneas espectrales y que el término  $\alpha$  de la fórmula de Rydberg fue realmente un valor particular de un término semejante al segundo término de la fórmula de Rydberg. Basado en esto Nits arregló la fórmula de Rydberg:

$$\bar{\nu} = \frac{n}{(n + \beta)^2} - \frac{n}{(n + \alpha)^2} \quad (2.3)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes de ajuste que dependen del elemento.  $n$  toma distintos valores enteros para las diferentes series espectrales. Las líneas de la serie se calculan dando valores enteros a  $n$ . Cuando  $\alpha = \beta = 0$  y  $m = 2$  se tiene la fórmula de Balmer.

Finalmente con el descubrimiento de otra serie de líneas del hidrógeno en la región infrarroja hecha por Paschen la exactitud con que se aplica la fórmula anterior lleva a la fórmula:

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (2.4)$$

Para representar las series de líneas espectrales del hidrógeno, donde se obtiene la serie de Balmer cuando  $m = 2$  y  $n = 3, 4, 5$ , etc y la de Paschen para  $m = 3$ , y  $n = 4, 5, 6$ , así como la de Lyman con  $m = 1$ , y  $n = 2, 3, 4$ , la de Brackett  $m = 4$ ,  $n = 5, 6, 7$  y la

de  $l$  funde  $n = 5$ ,  $n = 6$ ,  $7$ ,  $8$ .

Aunque esta fórmula se ajusta perfectamente a la realidad no deja de ser empírica, la explicación teórica fue realizada por Bohr al explicar el modelo atómico de Rutherford.

Bohr conservó la idea de un núcleo muy pequeño y propuso la existencia de electrones girando en torno a él. Bajo esta idea consideró el átomo de hidrógeno constituido por un protón como núcleo y un electrón girando a su alrededor. En este pequeño "sistema planetario" la fuerza que mantiene el electrón girando en torno al núcleo es la atracción electrostática que ejerce el protón debido a su carga positiva. Esa fuerza está dada por la ley de Coulomb y es:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot e}{r^2} \quad (2.5)$$

donde  $Ze$  es la carga del núcleo ( $Z$ : número atómico;  $e$ : carga del electrón)  $r$  el radio de la órbita circular que recorre el electrón de masa  $m$  con una velocidad tangencial  $v$ . Considerando el centro de la órbita en el centro del núcleo dicha fuerza es la que produce la aceleración centrípeta del electrón y puede escribirse:

$$F = ma_c = \frac{mv^2}{r}$$

combinando las expresiones anteriores se tiene:

$$v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 ar} \quad (2.6)$$

Esta expresión da la relación entre el radio de la órbita  $r$  y la velocidad tangencial  $v$ , pero no establece ninguna limitación, esto es podría existir cualquier par de valores que la satisficieran, esto ocurre tanto cuando la fuerza es gravitacional como eléctrica.

Para el átomo de hidrógeno Bohr estableció una condición restrictiva que se conoce como su primer postulado y consiste en considerar que en el átomo de hidrógeno no son posibles todas las órbitas que puedan calcularse con la ecuación anterior sino sólo aquellas en las que el momento angular del electrón planetario es un múltiplo entero de  $h/2\pi$  o sea  $nh/2\pi$  donde  $n$  es un entero y  $h$  es la constante de Planck. Este postulado incluye la idea de los números enteros de la fórmula de Ritz y además la constante de Planck que es consecuencia de la investigación sobre la radiación a la que da una naturaleza discreta. Matemáticamente el primer postulado se expresa:

$$I\omega = \frac{nh}{2\pi} \quad (2.7)$$

donde  $I$  es el momento de inercia del electrón,  $\omega$  su velocidad angular y  $n$  un entero 1, 2, 3, ya que:

$$I = mr^2\omega = mvr$$

entonces:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (2.8)$$

el electrón orbital en el átomo de hidrógeno debe satisfacer simultáneamente las condiciones expresadas por las ecuaciones (2.6) y (2.8) de manera que si se combinan se tiene:

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2} \quad (2.9)$$

Esta expresión nos da los valores de los radios de las órbitas permitidas en el átomo de hidrógeno.

La energía total del electrón es la suma de su energía potencial eléctrica y su energía cinética, respecto a la primera si se usa la convención de que el electrón no tiene energía potencial cuando

se encuentra infinitamente alejado del núcleo, y ya que al acercarse se produce un trabajo, pierde energía y por tanto su energía potencial se va haciendo más negativa conforme se acerca al núcleo. Para calcular la energía potencial cuando se encuentra a una distancia  $r$  del núcleo se integra el producto de la fuerza por el desplazamiento cuando este tiende a infinito y  $r$ :

$$E_p = \int_{\infty}^r F dr = \int_{\infty}^r \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.10)$$

La energía cinética es:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} \quad (2.11)$$

Sustituyendo  $v^2$  de la ecuación (2.6)

$$E_c = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2.12)$$

La energía total del electrón es:

$$E = E_c + E_p = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (2.13)$$

Esta energía es función del radio de la órbita, pero éste sólo puede tomar los valores definidos por la expresión (2.9), entonces:

$$E_n = -\frac{m e^4 Z^2}{8 \epsilon_0 h^2 n^2} \quad (2.14)$$

donde  $n$  toma distintos valores enteros para los diferentes estados de energía posibles para el electrón.

Esta última expresión es tan sólo aproximada ya que se consideró al protón en reposo sin atender al hecho de que ambos giran en torno a un eje común debido a que la masa del protón aunque mucho mayor (1836 veces) que la del electrón no es infinita.

El número  $n$  entero se le denomina número cuántico principal y puede tomar cualquier valor (1, 2, 3, ...) lo que determina el estado de energía del electrón. La energía de liga del electrón es la necesaria para arrancarlo de su órbita y separarlo hasta una distancia infinita y es numéricamente igual a  $En$ .

Bohr relacionó su teoría con el espectro del hidrógeno por medio de su segundo postulado que está en contradicción con la física clásica, según esta toda partícula cargada emite una radiación cuando es acelerada, entonces un electrón girando en torno al núcleo sufre una aceleración centrípeta y por tanto debe irradiar energía, haciéndolo a costa de su propia energía cinética y potencial, de manera que caería en el núcleo después de un tiempo muy corto. El segundo postulado de Bohr contradiciendo lo esperado por la teoría clásica establece que un electrón no irradia energía mientras permanezca en un estado orbital y que la radiación ocurre solamente cuando el electrón pasa de un estado de mayor energía a otro de menor energía y el cuanto de radiación emitido tiene una energía  $h\nu$  igual a la diferencia de energía de los estados entre los que ocurre el salto electrónico. Matemáticamente el segundo postulado se expresa:

$$h\nu = En_2 - En_1 \quad (2.15)$$

donde  $n_2$  es el número cuántico representativo del estado superior y  $n_1$  el inferior ( $n_1 < n_2$ ).

Sustituyendo en la expresión anterior la ecuación (2.14) se obtiene el siguiente valor para la frecuencia  $\nu$  de la radiación emitida:

$$\nu = \frac{me^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.15)$$



Si en lugar de la frecuencia  $\nu$  se expresa el número de onda

$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  se tiene:

$$\bar{\nu} = \frac{m_0^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.16)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Esta ecuación y la de Ritz para el átomo de hidrógeno tienen la misma forma, además si se calcula el valor de  $\frac{m_0^4 Z^2}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$  se encuentra que coincide con

el valor de la constante de Rydberg obtenida experimentalmente.

El segundo postulado de Bohr al establecer que hay sólo ciertos niveles de energía discretos en el átomo de hidrógeno es muy importante ya que tiene mucha aplicación en física atómica.

Los niveles de energía se expresan en electron-volts (1 eV =  $1.60 \times 10^{-19}$  Joule) y pueden representarse por líneas horizontales colocadas a distancias proporcionales a la energía representada, en la fig. 2.1 se ilustra esta sistema de representación y se incluyen las transiciones de los electrones entre los niveles como flechas en las que se indica la longitud de onda del fotón emitido durante la transición.

En el estado normal, no excitado el electrón del átomo de hidrógeno se encuentra en el nivel de menor energía con número cuántico principal  $n=1$ , en esas condiciones el electrón permanece en su órbita sin emitir radiación. La excitación ocurre cuando pasa a otro nivel superior cuando absorbe energía en alguna forma. La excitación puede lograrse con una descarga eléctrica, en la que un electrón acelerado por una diferencia de potencial interacciona con el electrón del átomo de hidrógeno y cediéndole energía lo lleva a otro nivel; el calentamiento del átomo de hidrógeno puede

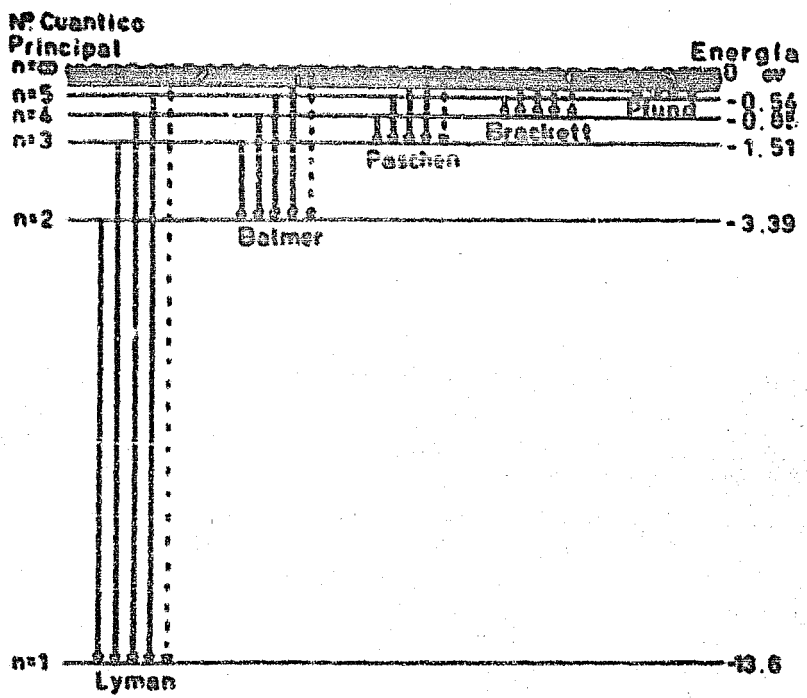


Fig. 2.1

producir la excitación del electrón por choques debidos a la agitación térmica; también puede excitarse por la absorción de un fotón cuando es iluminado. el comportamiento del electrón depende de la cantidad de energía que absorbe, si ésta es mayor de 13.6 ev el electrón abandona el átomo con una energía igual a la diferencia entre la energía total absorbida y la de 13.6 ev que se emplea en producir la ionización. Cuando la energía absorbida es menor que la de ionización, el electrón absorbe únicamente la energía necesaria para cambiar del nivel base a otro de los niveles permitidos quedando el átomo excitado pero no ionizado.

Al electrón regresa al nivel base emitiendo la energía absorbida, en forma de un fotón. El regreso puede hacerse de un sólo paso o en forma escalonada pasando por los distintos niveles de energía y emitiendo en cada paso o salto un fotón de energía igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se verificó el salto. Este es el único mecanismo responsable de la emisión de radiación electromagnética.

Como se indica en el diagrama las transiciones que terminan en el nivel  $n=1$  dan lugar a la serie de líneas espectrales descubiertas por Lyman, las que terminan en el nivel  $n=2$  a la serie de Balmer, etc.

La idea de niveles de energía se refuerza con los experimentos sobre el potencial de ionización y los potenciales de resonancia como en el experimento de Franck-Hertz y permiten explicar la fluorescencia y la fosforescencia como resultado de la reemisión de la luz absorbida.

La teoría de Bohr es útil solamente para átomos con un electrón, como el átomo de hidrógeno o bien átomos ionizados hasta quedar con sólo un electrón, cuando un átomo tiene dos o más electrones, las interacciones entre ellos son tan importantes que el modelo semejante al sistema planetario, se derrumba, además habiendo muchos electrones se tiene un gran número de niveles y por tanto muchas líneas en el espectro cuando se observa un átomo aislado, esto es en estado gaseoso, en los estados líquido y sólido las interacciones entre los electrones de átomos vecinos dan lugar a muchos niveles de energía adicionales y el espectro producido es continuo. Para estudiar a fondo el hidrógeno y los átomos pesados, se hace necesario introducir los conceptos teóricos de la mecánica ondulatoria, pero el presente capítulo sólo pretende presentar algunos

conceptos básicos necesarios para entender los procesos involucrados en la producción y utilización de los rayos  $\alpha$ , por tanto la estructura de las capas electrónicas se tratará sólo superficialmente y en forma un tanto empírica.

El análisis espectroscópico del hidrógeno y de algunos elementos pesados revela una estructura fina, de los niveles de energía, si la substancia analizada se coloca en un campo magnético, los niveles de energía se doblan, se subdividen (efecto Zeeman) esto conduce a la necesidad de utilizar más de un número cuántico para definir un determinado nivel de energía, hasta ahora sólo habíamos empleado el número cuántico principal  $n$ , pero se ha encontrado que se necesitan cuatro números cuánticos.

El número cuántico principal  $n$  tiene su origen en el primer postulado de Bohr y está asociado al momento angular del electrón en el caso de órbitas circulares cuando se consideran las órbitas elípticas, ya que la distancia al núcleo cambia durante una revolución es necesario hacer adaptaciones para esas condiciones. Un círculo es sólo un caso extremo de una elipse, (cuando los dos ejes son iguales) el otro caso extremo es una línea recta (cuando un eje vale cero), este caso debe considerarse cuando menos matemáticamente y da lugar a una órbita que pasa por el núcleo y tiene una energía asociada aunque no tenga momento angular. Podemos imaginar un conjunto de órbitas que tienen la misma energía pero que varían desde una línea recta sin momento angular hasta una circunferencia en la que el momento angular es máximo.

Con objeto de conservar el número cuántico principal asociado a la separación media entre el electrón y el núcleo, Sommerfeld introdujo un número cuántico orbital para caracterizar el momento

angular, dicho número cuántico orbital  $l$  especifica el número de unidades de momento angular ( $h/2\pi$ ) asociado a un electrón en una órbita dada.

Esta cantidad puede representarse por un vector perpendicular al plano de la órbita y dirigido en el sentido en que avanzaría un tirabuzón si girara como el electrón. Se ha encontrado que el número cuántico  $l$  sólo puede tomar valores enteros positivos desde cero hasta  $(n-1)$ , entonces el electrón en la órbita más pequeña  $(n=1)$  no tendrá momento angular ya que en ese caso  $l=0$ . Para una órbita mayor con  $n=4$  hay cuatro formas orbitales posibles: una línea recta que pasa por el núcleo sin momento angular para  $l=0$ , una elipse muy alargada para  $l=1$  y otras dos elipses cada vez más redondeadas para  $l=2$  y  $l=3$  con momento angular mayor. Para Bohr y Sommerfeld la órbita rectilínea de momento angular cero que pasa por el núcleo era mecánicamente absurda, pero al tratar el problema empleando la mecánica ondulatoria, la ecuación de onda de Schrödinger da una solución lógica para ese caso, ya que establece que el número cuántico  $l$  es el momento angular del átomo en unidades de  $h/2\pi$  y un momento angular cero significa que el movimiento del electrón es tal que no produce momento angular al átomo.

El movimiento orbital del electrón es equivalente a una corriente eléctrica que pasa por una espira de alambre, de manera que cada órbita tiene un momento magnético que puede representarse por un vector perpendicular al plano de la órbita pero de dirección opuesta al momento angular ya que la carga del electrón es negativa. Si se aplica un campo magnético externo  $B$  a un átomo cada órbita será sometida a un par de fuerzas que tiende a colocar al vector  $l$  paralelo al campo (Ver, Fig. 2.2), debido a esto el vec-

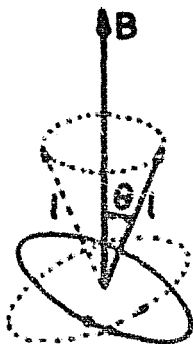


Fig. 2.2

ter  $L$  sufre una precesión, conocida como precesión de Larmor, este movimiento introduce estados adicionales de energía al sistema, en los que la cantidad de energía depende de la velocidad de precesión la cual a su vez depende del par de fuerzas aplicado y éste del ángulo  $\theta$ . Si no existen limitaciones para  $\theta$  se presentaría un número infinito de estados de energía. Sin embargo esto no ocurre como lo demuestra el

efecto Zeeman adicionalmente se observan unas cuantas líneas adicionales y no un espectro continuo, esto indica que sólo algunos valores de  $\theta$  son permitidos y son aquellos para los que la componente del vector  $L$  en la dirección del campo magnético tiene un valor entero. Esto introduce otro número cuántico llamado número cuántico magnético  $m$ . Este número puede tener cualquier valor entero entre  $-l$  y  $+l$  inclusive, esto significa que la componente del momento angular orbital en la dirección del campo magnético exterior sólo puede tener valores que sean múltiplos enteros de  $h/2\pi$ . Los valores de  $\theta$  permitidos están dados por la relación  $m = l \cos \theta$  (Fig. 2.3)

Debido a estas limitaciones en la orientación de las órbitas electrónicas se dice que hay cuantización en el espacio.

Para explicar la estructura fina de algunas líneas espectrales Uhlenbeck y Goudsmit introdujeron un cuarto número cuántico el llamado  $s$  o número cuántico de giro del electrón  $s$ . El momento de giro del electrón sobre su propio eje tiene un valor  $1/2(h/2\pi)$  esto da lugar también a un momento magnético y las observaciones

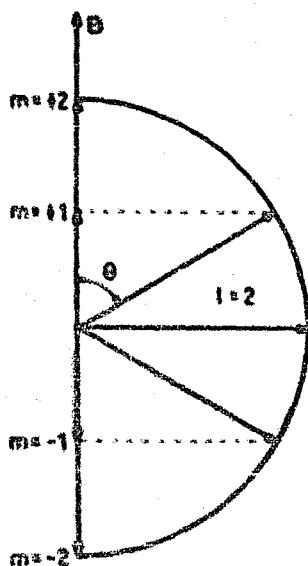


fig. 2.3

espectroscópicas han mostrado que al aplicar un campo magnético externo sólo son posibles las orientaciones, una paralela al campo y la otra antiparalela, esto indica que  $S$  sólo puede tomar dos valores  $-\frac{1}{2}$  y  $+\frac{1}{2}$

Con estos cuatro números cuánticos puede expresarse cualquier estado energético de un electrón en un átomo dentro de las limitaciones impuestas a los valores de los números cuánticos. el número cuántico principal  $n$  puede tomar los valores 1, 2, 3, 4, 5, ...; el número cuántico orbital  $l$  puede ser 0, 1, 2, 3, ...  $(n-1)$ ; el número cuántico magnético  $m$  puede ser:  $-l, (-l+1), \dots, (l-1), l$  y 0; número cuántico de spin  $s$  puede ser  $-\frac{1}{2}$  y  $+\frac{1}{2}$

Las combinaciones de esos cuatro números cuánticos darían lugar a un diagrama de niveles de energía bastante complejo, pero los espectros observados no son tan complejos debido a que no todas las transiciones ocurren y existen las llamadas reglas de selección que especifican entre cuáles niveles de energía puede moverse un electrón y cuál es la energía que sale como radiación.

Otra limitación importante es el principio de exclusión de Pauli que fue encontrado empíricamente y establece que en un átomo no puede haber dos electrones que tengan todos sus números cuánticos iguales; un átomo en estado base, no excitado tendrá sus electrones acomodados en niveles de energía dados por los valores mínimos de los números cuánticos, pero siempre cumpliendo el principio de exclusión de Pauli.

El electrón de menor energía tendrá como números cuánticos  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0$  y  $s = -\frac{1}{2}$ , otro electrón teniendo la misma energía, se encuentra en un estado que se caracteriza por los números cuánticos siguientes  $n=1$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ ,  $s = \frac{1}{2}$  un tercer electrón no podrá tener  $n=1$  porque ya se han agotado las posibilidades de variación de  $s$ , entonces sus números cuánticos serán  $n=2$ ,  $l=0$ ,  $m=0$ ,  $s = -\frac{1}{2}$  en este caso no se aumentó  $l$  porque sólo puede tomar los valores de 1, y 1 no se aumentó porque siempre tiene que ser menor a  $n$ , entonces es necesario aumentar  $n$ .

Los siguientes electrones tendrán como números cuánticos:

$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$s = -\frac{1}{2}$
2	0	0	$\frac{1}{2}$
2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
2	1	-1	$\frac{1}{2}$



2	1	0	$-\frac{1}{2}$
2	1	0	$+\frac{1}{2}$
2	1	1	$-\frac{1}{2}$
2	1	1	$+\frac{1}{2}$

En resumen los números cuánticos son:

Número cuántico principal  $n=1, 2, 3, \dots$  está relacionado a la energía del electrón y al tamaño de la región en que se mueve el electrón.

Número cuántico azimutal  $l=0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$  especifica el momento angular orbital del electrón y junto con  $n$  da la forma de la región en que se mueve el electrón. También está relacionado con la energía total.

Número cuántico magnético  $m_l=0, 1-1, 1-2, 0 \dots 0 \dots -1$  indica las posibles orientaciones espaciales del momento angular orbital.

Número cuántico de giro (spin)  $s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  puede tener sólo dos valores correspondientes a dos posibles orientaciones del momento angular de giro del electrón.

aún cuando la teoría de Bohr no es capaz de explicar con suficiente detalle las características de las líneas espectrales y aun que sólo es aplicable al átomo de hidrógeno y a otros átomos que por estar ionizados sólo tengan un electrón, introduce el concepto de los niveles de energía que es sumamente útil en la discusión del presente trabajo. La mecánica ondulatoria ha reemplazado a la teoría de Bohr y permite una explicación más precisa de los fenómenos atómicos observados, pero para los fines del presente trabajo no es necesario profundizar en el tema y basta con los conceptos

anteriormente expuestas para explicar los fenómenos involucrados en la producción y utilización de los rayos X.

### III - PRODUCCIÓN Y PROPIEDADES DE LOS RAYOS X

Descubrimiento de los rayos X.- a fines del siglo XIX se estudiaban las descargas eléctricas en gases enrarecidos y se conocía bastante sobre las propiedades de los rayos catódicos (electrones acelerados por una diferencia de potencial).

En noviembre de 1895 Wiliam Röntgen<sup>64</sup> estaba haciendo experimentos con un tubo de descarga, utilizando un carrete de Ruhmkorff como fuente de alto voltaje. A fin de probar la opacidad de una cubierta de papel negro, envolvió el tubo y oscureció el laboratorio, en estas condiciones observó un resplandor muy débil aproximadamente a un metro del tubo, al iluminar el cuarto se dio cuenta de que el resplandor provenía de un banco donde había un poco de platino-cianuro de bario. Como experimentos anteriores habían demostrado que los rayos catódicos sólo podían atravesar unos cuantos centímetros de aire, era evidente que la fluorescencia descubierta por Röntgen se debía a otro tipo de rayos de naturaleza desconocida, por esto los llamó rayos X. Siguió investigando sobre estos rayos y después reportó las propiedades de ellos en un trabajo que incluía el método de producción, y demostró que se originaban en la pared de vidrio o de metal donde chocaban los rayos catódicos. El punto de origen en la pared de vidrio también mostraba una fuerte fluorescencia. Röntgen observó que los rayos se propagan en línea recta y que pueden estudiarse fácilmente por su acción sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica, probó que tienen suficiente poder de penetración para atravesar cuerpos opacos a la luz, como papel, madera, aluminio y aún capas delgadas de platino y de plomo, atraviesan el cuerpo humano y pro-

ducen sombras definidas de los huecos en una pantalla fluorescente. Así mismo estos rayos no son desviados por campos eléctricos ni magnéticos y no encontré que pudieran reflejarse, refractarse o producir interferencia en los aparatos ópticos convencionales.

**Producción de rayos X.**— Los rayos X se producen cuando los rayos catódicos chocan con algún objeto, ya que los rayos catódicos son electrones moviéndose a gran velocidad, la producción de rayos X es consecuencia de la interacción de los electrones acelerados con la materia. Aproximadamente el 99% de los electrones que chocan sufren colisiones rasantes con las partículas de la materia y pierden un poco de su energía en cada colisión, incrementando con ésto la energía cinética de las partículas y por tanto elevando la temperatura del material. El resto de los electrones puede producir interacciones en las que su energía cinética adquirida por la aplicación de una diferencia de potencial, se transforma en rayos X por diferentes procesos. La energía cinética adquirida por un electrón acelerado por una diferencia de potencial  $V$  es:  $eV$  donde  $e$  es la carga del electrón. El más simple de los procesos es cuando el electrón interacciona directamente con el núcleo de un átomo del material bombardeado, que lo frena sin sufrir perturbación ni ganar energía, debido a que la masa del núcleo es muy grande respecto a la del electrón, entonces toda la energía cinética de éste se transforma en un cuanto de radiación cuya longitud de onda mínima queda determinada por la ecuación de Einstein:

$$e = eV = h\nu \quad \text{de donde} \quad \nu = \frac{eV}{h}$$

$$\lambda_{\text{min.}} = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{eV} = \frac{12395}{V} \text{ \AA} \quad (3.1)$$

donde  $e$  = carga del electrón

donde  $V$  = voltaje de aceleración

$h$  = constante de Planck

$\nu$  = frecuencia del fotón producido

$\lambda$  = longitud de onda del fotón producido

$c$  = velocidad de la luz

Esta expresión da la mínima longitud de onda, ya que ningún electrón puede perder más energía que la que tiene, sin embargo no todos los choques son directos sino que algunos son apenas rozantes, por tanto la pérdida de energía de los electrones puede variar desde la máxima hasta valores muy pequeños en las colisiones rozantes, por esto se tiene un espectro continuo de radiación. Esta radiación de muy diversas longitudes de onda se conoce con el nombre alemán de bremsstrahlung.

Al proceso más favorecido es la interacción con los electrones de los átomos del material bombardeado, cuando en este proceso se expulsa un electrón de su órbita, se produce un ión que tiene un hueco en una de las órbitas, cuando un electrón de las capas exteriores pasa a ocupar el hueco del nivel de menor energía emite uno o más fotones con una energía  $h\nu$  correspondiente a una longitud de onda característica del elemento bombardeado.

Cuando el electrón expulsado pertenece a una de las órbitas más cercanas al núcleo, ( $K$  o  $L$ ) se emiten fotones de longitud de onda muy corta, de manera que están en la región de los rayos  $X$ .

El espectro de rayos  $X$  toma en consecuencia una forma característica como la representada en la fig. 3.1, en la que los picos corresponden a los rayos  $X$  característicos, del elemento bombardeado se tiene además un espectro continuo (bremsstrahlung).

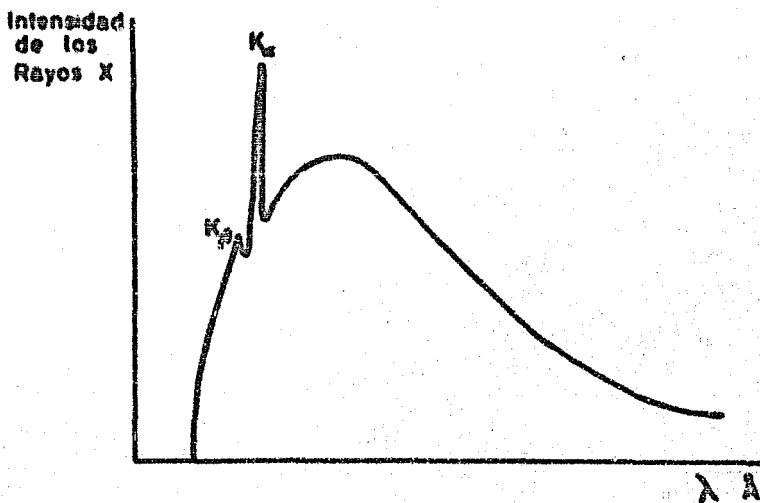


Fig. 3.1

naturaleza y propiedades de los rayos  $\lambda$ .— La naturaleza de los rayos  $\lambda$  no pudo ser determinada por Röntgen, ya que él mismo indicó que no son desviados por campos eléctricos ni magnéticos, así como no observó refracción ni difracción en ellos, supuso que no eran partículas cargadas ni algún tipo de radiación luminosa. Ya que la teoría ondulatoria de Maxwell permitió explicar el comportamiento de la luz, se trató de relacionar a los rayos  $\lambda$  con ésta.

Basado en la idea de que los rayos  $\lambda$  podrían ser luz de longitud de onda muy corta Max von Laue pensó que podría observar en ellos un comportamiento similar al de la luz si reunía las condiciones adecuadas. Anteriormente no se había podido observar la difracción de los rayos  $\lambda$  ya que según la fórmula de la difracción:

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (3.2)$$

donde  $n$  es el número de orden de la franja,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  el espaciamiento de las líneas de la rejilla y  $\theta$  el ángulo de difracción; si la longitud de onda  $\lambda$  es muy pequeña comparada con  $d$ , el ángulo de difracción es muy pequeño excepto para franjas de número de orden  $n$  muy grande, pero para éstas la intensidad es muy débil y por tanto no pueden observarse, por esto fallaron todos los intentos para lograr difracción de rayos  $X$  con las rejillas enrolladas para la luz visible. Para lograr la difracción de los rayos  $X$  sería necesario entonces disminuir la distancia  $d$  entre las líneas de la rejilla, pero existe un límite para las alquinas y el material espigado, además la naturaleza granular de la materia impide construir rejillas adecuadas para difractar rayos  $X$ . Von Laue pensó en aprovechar esa naturaleza granular de la materia considerando que en un cristal con superficies de ruptura y bordes bien definidos, debería existir cierta regularidad en la colocación de los átomos y que esos átomos podrían proporcionar una rejilla adecuada para la difracción de los rayos  $X$ . Se hizo un experimento en el que se dirigió un haz de rayos  $X$  a través de un cristal colocando una placa fotográfica detrás, se observó que si bien la mayor parte del haz atraviesa el cristal sin sufrir desviación (produciendo una gran mancha central en la placa fotográfica), aparecieron unos puntos alrededor formando un espectro complicado pero simétrico, lo que indicaba que los átomos del cristal habían producido una difracción de los rayos  $X$ . La diferencia entre este espectro y el espectro de difracción de la luz se debe a que el medio difractor es diferente, el patrón de difracción luminosa es de rayas paralelas porque se utiliza una rejilla, pero si se superpone un conjunto de rejillas, todas estas a distintos ángulos, el pa-

trón de difracción será complicado, tal en el caso de un cristal: un arreglo tridimensional de átomos que produce un patrón intrincado.

El experimento propuesto por von Laue demostró que los rayos X pueden combinarse destructivamente, en consecuencia son de naturaleza ondulatoria, al mismo tiempo se comprobó que tienen longitud de onda muy corta y además que los átomos dentro de los cristales están acomodados en forma regular.

Después de los experimentos de von Laue, William Bragg desarrolló otra técnica para la difracción de rayos X, en lugar de observar los rayos X que atraviesan el cristal Bragg estudió la forma en que son dispersados por los átomos en la estructura cristalina. Cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal, cada átomo actúa como una fuente de rayos X dispersados y constituye, según el principio de Huygens el centro de un conjunto de ondas circulares en expansión. Estas ondas se combinan destructivamente al encontrarse caóticamente. Sin embargo pueden combinarse constructivamente si se obedecen dos condiciones fundamentales. La primera es que todas las ondas se combinen destructivamente excepto en la dirección del plano que contiene al haz incidente y que es perpendicular a la superficie del cristal, de manera que los rayos que salen del cristal formen con la superficie de éste el mismo ángulo que forman los rayos incidentes. Esto es similar a la reflexión regular de la luz, el ángulo de incidencia igual al de reflexión, por ello se ha dado en llamar a esta dispersión, reflexión de Bragg. La segunda condición es que las reflexiones de las distintas capas del cristal se combinen constructivamente. Esta segunda condición impone restricciones a las longitudes de onda



da que puede reflejar un cristal con una separación dada entre las capas.

La figura 3.2 explica la "reflexión" de Bragg. Al cumplirse la primera condición, el frente de onda resultante constituye el haz emergente que sale formando con la superficie del cristal un ángulo igual al de incidencia. Los rayos "reflejados" por la segunda capa de átomos viajan una distancia mayor que los "reflejados" por la primera capa, para que las ondas "reflejadas" por la segunda, tercera, etc. capas se refuercen, es necesario que las distancias adicionales recorridas sean múltiplos enteros de la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos  $\lambda$ . En la figura la distancia adicional recorrida por los rayos reflejados en la segunda capa es la suma de las distancias  $\overline{1,2}$  y  $\overline{1,3}$ , cada una de las cuales vale  $d \sin \theta$ , por tanto la segunda condición de Bragg puede expresarse como sigue:

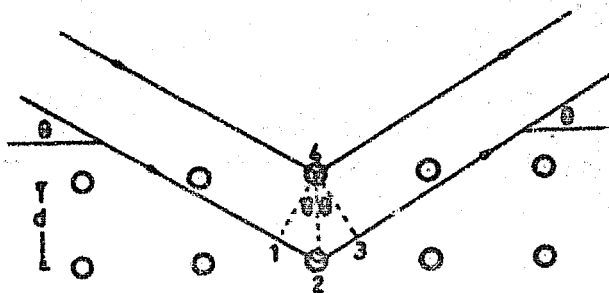
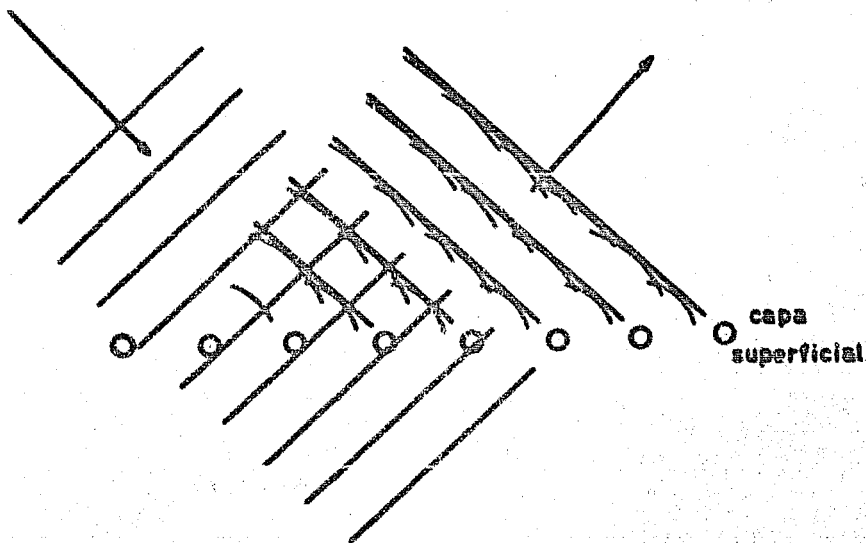
$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.3)$$

donde  $n$  es un número entero.

Utilizando un cristal como rejilla de difracción puede construirse un espectrómetro de rayos  $\lambda$  como se muestra en la fig. 3.3. Los rayos  $\lambda$  producidos en el tubo se hacen pasar a través de un colimador de plomo, con lo que se obtiene un haz delgado, que se dirige hacia un cristal que puede girar respecto a un eje paralelo a la rendija y perpendicular al plano de la figura.

Si el ángulo formado entre los planos del cristal y el haz original es  $\theta$ , la "reflexión" de Bragg se verificará solamente en la dirección  $2\theta$ . Si se cumple la segunda condición de Bragg los rayos  $\lambda$  se reforzarán en esa dirección y sólo podrán detectarse en la misma dirección. En esta forma puede determinarse la longitud de onda de los rayos  $\lambda$  si se conoce el espaciamiento  $d$  entre las

capas lei cristal.



$$1,2 + 2,3 = d \sin\theta + d \sin\theta = 2 d \sin\theta = n\lambda$$

Fig. 3.2

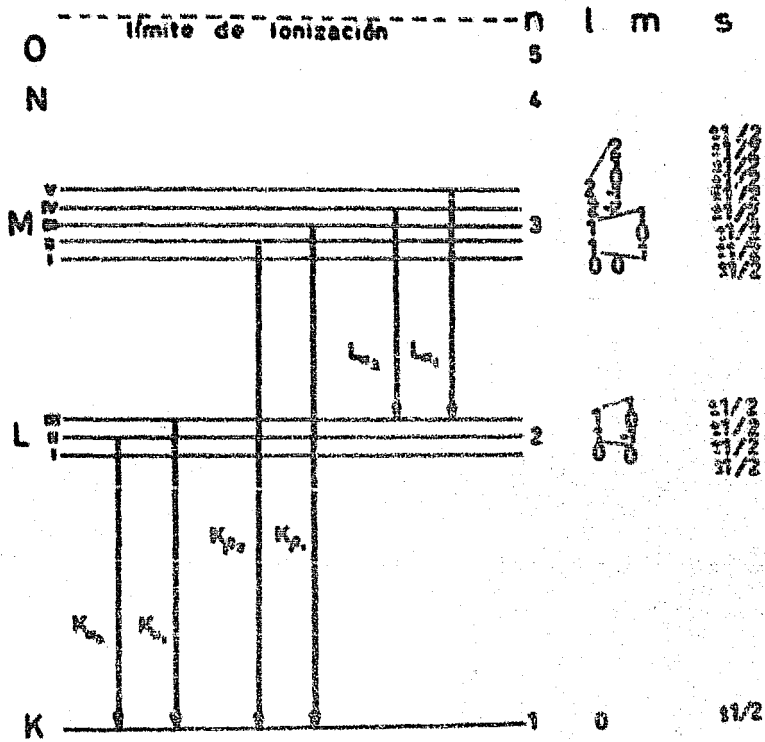


Diagrama de niveles de energía de rayos X

Fig. 3.3

Espectros de líneas de rayos X y niveles de energía.- Los primeros trabajos de Bragg con su espectrómetro abrieron dos grandes campos de investigación: la determinación de estructuras cristalinas y la espectroscopia de rayos X. Bragg mostró que los espectros de rayos X son bastante sencillos y que cambian en forma sistemática según sea el elemento bombardeado con los electrones. Sus primeras mediciones y cálculos fueron consistentes con la teoría cuántica de Planck e identificó las longitudes de onda de los rayos X con las radiaciones K y L descubiertas por Barkla en 1908. El

espectro de rayos  $\lambda$  pueda describirse con la ayuda de diagramas de niveles de energía para cada elemento, como en el caso de los espectros ópticos.

Los espectros de líneas de rayos  $\lambda$  son sumamente simples y en todos los elementos se encuentran regularidades características, mientras en los espectros ópticos sólo se presentan en el hidrógeno y los metales alcalinos. De hecho puede describirse el espectro de rayos  $\lambda$  de todos los elementos por medio de un simple diagrama de niveles de energía, con sólo hacer ligeras modificaciones y cambios en la escala de energía al pasar de un elemento a otro.

La fig. 3.3 muestra un diagrama de niveles de energía de rayos  $\lambda$  típico.

Según el principio de exclusión de Pauli, se necesitan cuatro números cuánticos para especificar el estado de energía de cada uno de los electrones de un átomo. Para la descripción del espectro de rayos  $\lambda$  se han puesto los números cuánticos relacionados con los niveles de energía. El número cuántico principal ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) indica el agrupamiento fundamental de los estados de energía representados por  $s, p, d, f, \dots$

El número cuántico azimutal ( $l=0, 1, 2, \dots (n-1)$ ) está relacionado al momento angular orbital de cada electrón en su estado particular de energía. El número cuántico magnético ( $m=1, 1-1, 1-2, \dots 0 \dots -1$ ) que indica las posibles orientaciones espaciales del momento angular orbital. Y el número cuántico de giro (spin) ( $s = \pm 1/2$ ) que corresponde a las dos posibles orientaciones del momento angular de giro del electrón.

Los niveles principales de energía  $n, \dots, s, \dots$  se subdividen como se muestra en la fig. 3.3, existen entonces varios subniveles

como  $2^1, 2^2, 2^3, \dots, 2^4$  y en consecuencia el principio de exclusión permite cierto número de electrones en cada nivel, 2 en la capa  $n$ , 6 en la  $n-1$ , 18 en la  $n-2$ , 32 en los siete subniveles de la capa  $n$ , etc. En un átomo normal todos los niveles de energía de las capas inferiores están ocupados por el máximo de electrones que permite el principio de exclusión, en consecuencia, las transiciones de otros electrones para ocupar esos niveles son imposibles a menos que se produzca un hueco en uno de ellos. Estos huecos pueden lograrse por bombardeo con electrones de alta energía o por la acción de los rayos  $X$ . En el ánodo de un tubo de rayos  $X$ , se expulsan los electrones de las capas internas, por bombardeo con rayos catódicos. Después de la expulsión de un electrón de las capas  $K$  o  $L$ , un electrón de un nivel energético mayor ocupa el lugar emitiendo durante la transición un cuanto de rayos  $X$ . Los rayos  $X$  producidos por transiciones de  $L$  a  $K$  se denominan  $K_{\alpha}$ , los de  $M$  a  $L$ , son  $L_{\alpha}$ , etc., como se indica en la figura.

Se ha encontrado que sólo existen dos líneas  $K_{\alpha}$  aún cuando hay tres niveles distintos de energía entre la capa  $K$  y la  $L$ . Del mismo modo sólo hay 2 líneas  $L_{\alpha}$ , así siendo cinco las diferentes energías que separan a los niveles  $K$  y  $L$ , etc. Las líneas observadas en el espectro de rayos  $X$  están limitadas por las reglas de selección de la mecánica cuántica.

Haciendo determinaciones con su espectroscopio de "reflexión" para rayos  $X$ , Bragg descubrió que el espectro de rayos  $X$  de los distintos elementos bombardeados con electrones son muy similares y tienen variaciones regulares en la longitud de onda de elemento a elemento. Moseley investigó sistemáticamente los espectros de emisión de rayos  $X$  de 38 elementos desde el aluminio al oro, te-

cuando fotografar de las líneas de las series K y L con un espectrómetro de vacío de arazo, encontró que sus posiciones se corrían progresivamente hacia las longitudes de onda más cortas conforme aumenta el número atómico del elemento ensayado. Moseley descubrió que si se grafica la raíz cuadrada de la frecuencia ( $\sqrt{\nu}$ ) de una determinada línea de rayos X en función del número atómico Z del elemento emisor, se obtiene una línea recta. En la fig. 3.4 se muestra la relación lineal entre  $\sqrt{\nu}$  y Z para las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , que se obtiene no sólo para los elementos ensayados por Moseley sino para todos los demás ensayados posteriormente.

La relación encontrada por Moseley puede ser explicada en términos de la teoría de Bohr de la estructura atómica.

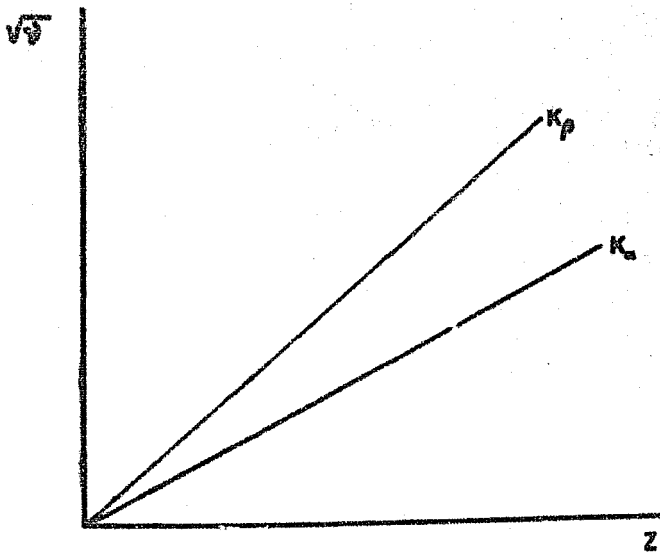


fig. 3.4

En la teoría de Bohr la carga del núcleo juega un papel muy importante, es más importante que la masa ya que son las fuerzas eléctricas las que determinan fundamentalmente el estado de energía de los electrones. En el átomo de hidrógeno el electrón ocupa la capa K y se mantiene en ella por la atracción de un protón, los dos electrones K del helio son atraídos por los dos protones de su núcleo y su energía de liga es mayor (más negativa) que la del electrón del hidrógeno. Los dos electrones K de un elemento pesado están ligados por la atracción de muchos protones; de manera que si pasamos de un elemento al siguiente, la energía para expulsar un electrón de la capa K, la energía de liga, aumenta en forma regular. De la ecuación (2.15) la frecuencia de la radiación emitida por un electrón al pasar de un nivel de energía a otro está dada por:

$$\nu = \left( \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \right) Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3.4)$$

y la raíz cuadrada de la frecuencia será:

$$\sqrt{\nu} = \left[ \left( \frac{me^4}{8 \epsilon_0^2 h^3} \right) \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} Z \quad (3.5)$$

Esto explica la relación lineal obtenida por Moseley, pero la ley de Moseley establece específicamente que las frecuencias de líneas correspondientes en el espectro de rayos X, como las líneas K, al pasar de un elemento a otro puede representarse por una ecuación de la forma:

$$\sqrt{\nu} = a (Z - b) \quad (3.6)$$

donde a y b dependen de la línea considerada y Z es el número atómico del elemento. Moseley llegó aún a corregir una suposición de Bohr. Si se saca uno de los dos electrones de la capa K alejándolo al in-

finito, los electrones restantes no son atraídos por el total de la carga nuclear ( $Ze$ ) como lo consideraba Bohr, sino que el electrón que quedó en la capa  $k$  produce un efecto de "pantalla" de manera que la atracción ejercida por el núcleo es debida a una carga ( $Ze - e$ ). El término  $b$  de la ecuación de Moseley (3.6) es una constante de "pantalla nuclear" y vale 1 para la serie de líneas  $K$  del espectro de rayos  $X$ . Ya que la línea  $K_{\alpha}$  es la transición de  $n_2 = 2$  a  $n_1 = 1$  puede calcularse la frecuencia de la línea con la fórmula de Bohr (3.5) pero corrigiendo  $Z$  por el efecto de pantalla. El cálculo realizado en esta forma da un valor que coincide aproximadamente con el valor determinado experimentalmente.

Absorción de rayos  $X$ .- Rosentgen reportó que los rayos  $X$  atraviesan cuerpos opacos a la luz, la razón del gran poder de penetración de los rayos  $X$  está en la forma en que interaccionan con la materia; mientras la luz visible, infrarroja y ultravioleta son absorbidas por un mecanismo que consiste en la transmisión de la energía del fotón al material absorbedor produciéndole cambios en su estado de energía electrónica, rotacional y de vibración. La energía de los fotones de rayos  $X$  es tan grande que estos mecanismos sólo le quitan un porcentaje muy pequeño de su energía, por lo que para ser absorbido se necesita un gran número de interacciones de este tipo. Para que en una interacción de este tipo el fotón pierda una fracción importante de su energía, es necesario que se realice con un electrón profundo, de la capa  $K$  o  $L$ , más aún los fotones de alta energía tienen menos probabilidad de interaccionar con los electrones del material que atraviesan, que los fotones de baja energía, por lo que mientras mayor es la energía de los rayos  $X$ , mayor es su poder de penetración.



Para estudiar la absorción de los rayos  $\lambda$  se hace pasar un haz monocromático a través de distintos espesores del material absorbedor, midiendo la intensidad transmitida. Si se construye una gráfica de la intensidad transmitida en función del espesor de absorbedor, se obtiene una curva que decrece en forma exponencial (fig. 3.5)

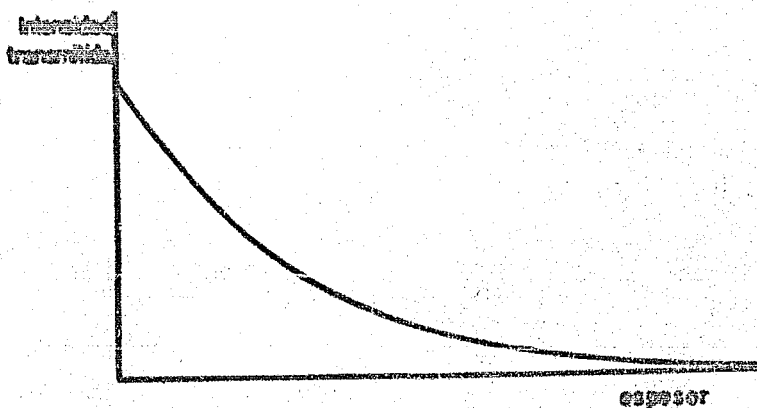


fig. 3.5

Un pequeño espesor  $dx$  del absorbedor disminuye la intensidad del haz en una cantidad  $-dI$ , que es proporcional a la intensidad  $I$  y al espesor  $dx$  interpuesto. Esta consideración puede expresarse como sigue:

$$dI = -\mu I dx$$

donde  $\mu$  es la constante de proporcionalidad. Separando variables e integrando se tiene:

$$\int \frac{dI}{I} = -\mu \int dx \quad \ln I = -\mu x + c$$

La constante de integración puede determinarse ya que  $I$  es la intensidad incidente  $I_0$  cuando  $x = 0$  por tanto:

$$\ln I_0 = -\mu \cdot 0 + \ln I_0$$

$$\ln I - \ln I_0 = -\mu x$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu x$$

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

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (3.7)$$

donde  $I$  es la intensidad del haz transmitido.

$\mu$  se conoce como coeficiente lineal de absorción y es igual a la fracción en que disminuye la intensidad de radiación por unidad de espesor del absorbente. Se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . El valor de  $\mu$  depende del material y de la energía de los rayos  $X$ .

La ecuación 37 es correcta, pero sólo para el caso de un haz delgado de rayos  $X$ , el absorbente reduce la intensidad de la radiación tanto absorbiendo los rayos  $X$  como dispersando parte de ellos, de manera que no sean registrados por el sistema de detección que se utilice. Para los casos en que el haz no sea estrecho, el absorbente mismo puede desviar algunos fotones hacia el detector y en esta forma se registrará una intensidad mayor que la calculada con la expresión anterior.

El valor del coeficiente de absorción depende de la energía de los rayos  $X$ , si ésta es tan pequeña que sólo puede excitar los electrones exteriores de los átomos del absorbente, no sufrirán pérdidas de energía al interactuar con los electrones internos  $K$ ,  $L$ , o  $M$  pues serán interacciones elásticas. Pero si la energía de los fotones es grande, serán capaces de expulsar electrones de las capas  $K$ ,  $L$  y  $M$ . La fig. 3.6 muestra la variación de  $\mu$  con la energía de los rayos  $X$  para un material dado.

$\mu_{ab}$ ,  $\mu_{bb}$  y  $\mu_{cb}$  son las energías correspondientes a los bordes de absorción. La fig. 3.6 es un diagrama simplificado pues sólo muestra un borde de absorción para cada capa, en realidad hay un sólo borde de absorción para la capa  $K$ , pero tres para la  $L$  y cinco para la  $M$ ; esto se debe a que los electrones de la capa  $K$ , tienen prácticamente la misma energía, mientras que los electrones de las capas  $L$  y  $M$  disponen de varias subcapas. Los bordes de absorción correspon-

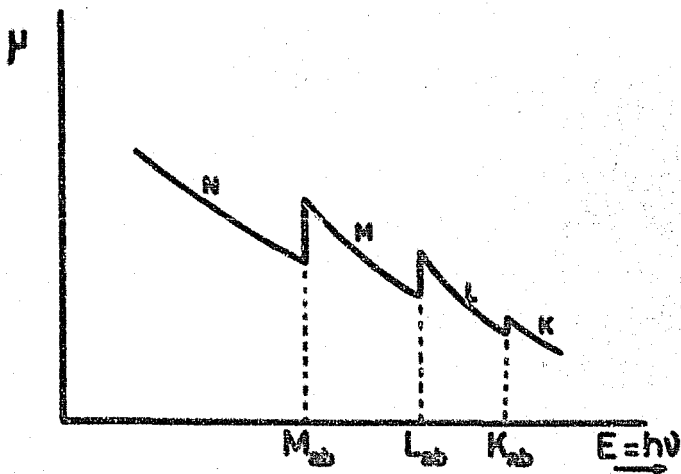


Fig. 1.6

den a la energía necesaria para expulsar un electrón de la capa correspondiente hasta quedar completamente desligado del átomo, ya que no pueden ocurrir simples transiciones de la capa K a otra, pues no hay lugares desocupados en las demás capas. Una vez que ha sido expulsado un electrón de las capas internas, otro electrón pasa a ocupar el hueco dejado y emite un fotón de energía correspondiente a la diferencia entre los niveles involucrados en la transición. En estos casos cada elemento emite radiación de una longitud de onda característica que depende del número atómico del elemento. La ley de Moseley establece que existe una relación entre el número atómico y la frecuencia de la radiación emitida, de manera que ésta (y por tanto la energía) aumenta progresivamente de un elemento a otro y lo mismo ocurre con los bordes de absorción. Este hecho puede aprovecharse para obtener rayos X monocromáticos. El cadmio por ejemplo emite rayos X característicos  $K_{\alpha}$  de 23 keV,  $K_{\beta}$  de 26.5 keV y otras líneas de menor energía. Si se coloca frente a un tubo de ra-

por a con antielectrodo de cadmio un filtro de plata, cuyo número atómico es inferior al del cadmio por una unidad y que tiene su borde de absorción en 23.5 kev, permitirá el paso de la línea  $K_{\beta}$  del cadmio, pero absorberá la línea  $K_{\alpha}$ . En la fig. 3.7 se muestra en forma ampliada el espectro de emisión de rayos X del cadmio y por medio de una línea punteada el borde de absorción de la plata, puede observarse la selectividad del filtro de plata para este caso. En esta forma se logra obtener de un tubo de rayos X un haz monocromático, haciendo una selección cuidadosa del antielectrodo y del filtro, pero no pueden construirse antielectrodos y filtros de cualquier material, por lo que este sistema tiene sus limitaciones.

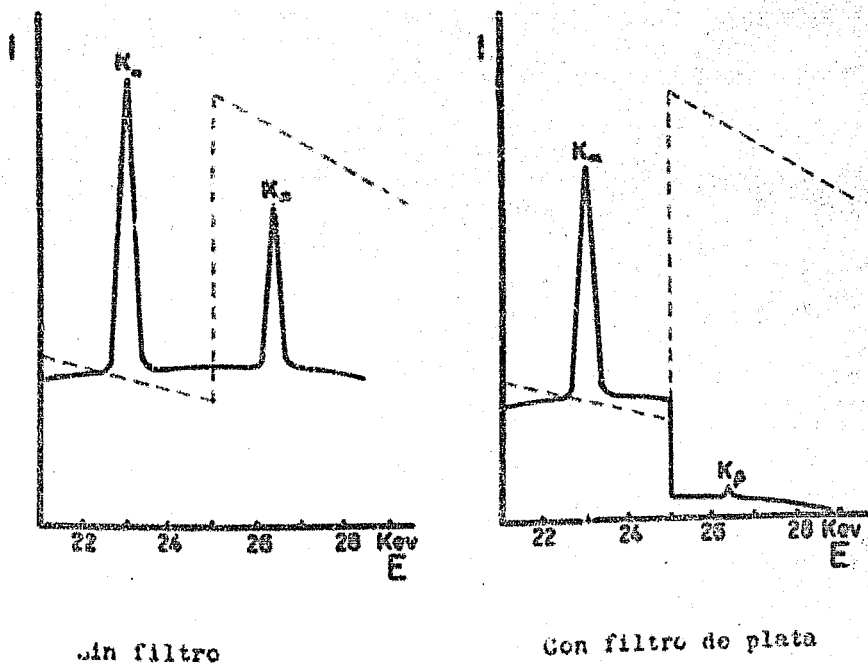


fig. 3.7

El coeficiente de absorción  $\mu$  suele expresarse en función de la densidad del absorbedor, ya que el coeficiente lineal varía mucho de un material a otro. El exponente de la ec. 3.7 puede expresarse:

$$\mu x = \frac{\mu_m}{\rho} \cdot \rho x$$

en donde la cantidad  $\frac{\mu_m}{\rho}$  se conoce como coeficiente másico de absorción  $\mu_m$  y se expresa en  $\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$  el término  $\rho x$  es la masa de una placa de un centímetro cuadrado de superficie y  $\Delta$  cm de espesor, o sea, la masa por unidad de área del absorbedor.  $\mu_m$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ). Conviene utilizar el coeficiente másico de absorción porque varía menos al pasar de un material a otro. En general mientras mayor es el número atómico del material mayor es su poder de absorción.

La interacción de los rayos  $\Delta$  se lleva a cabo fundamentalmente por tres mecanismos conocidos como efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares. Existen otros mecanismos que tienen importancia en casos especiales, pero los antes mencionados son los principales. En el efecto fotoeléctrico un fotón de energía  $h\nu$  interactúa con el átomo. La energía es transferida a un electrón, generalmente de las interiores (K o L) y es expulsado con una energía cinética:

$$E_c = h\nu - E_p$$

donde  $E_p$  es la energía de liga del electrón. La interacción es más fuerte con los electrones más ligados (capa K) y es mayor para fotones de energía ligeramente superior al potencial de ionización de la capa que par. fotones de mayor energía.

El efecto Compton describe el choque de fotones con electrones atómicos que pueden considerarse libres (no ligados al átomo) cuando la energía del fotón es suficientemente grande.

En este choque el fotón pierde parte de su energía cediéndola al electrón que la manifiesta como energía cinética, al mismo tiempo, el fotón se desvía de su trayectoria y se propaga en una dirección distinta de la original un fotón de menor energía.

La energía cinética del electrón está dada por la expresión:

$$E_c = h\nu - h\nu' = h\nu \left[ \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \frac{h\nu}{m_0c^2} \right]$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón original,  $h\nu'$  la energía del fotón desviado y  $\theta$  el ángulo entre su dirección y la del fotón original.

El proceso de producción de pares se realiza cuando la energía del fotón es elevada, consiste en la desaparición del fotón y la producción de un positrón y un electrón. Para que el proceso ocurra es necesario que la energía del fotón sea mayor que la masa-energía en reposo del par o sea mayor que  $2mc^2 = 1.02$  MeV, además el evento debe ocurrir en el campo coulombiano del núcleo. el exceso de energía del fotón se transforma en energía cinética del par:

$$E_c = h\nu - 2mc^2 = \nu - 1.02 \text{ MeV}$$

Es necesaria la presencia del núcleo pues permite la conservación de la cantidad de movimiento cuando el fotón transfiere toda su energía a las partículas formadas. La probabilidad para este proceso aumenta al aumentar la carga nuclear, siendo proporcional al cuadrado de ésta.

## FUENTE DE RAYOS X POR EXCITACION CON RAYOS GAMA

El incremento en las aplicaciones de los métodos de análisis por fluorescencia de rayos X y las desventajas que implica el uso de aparatos convencionales para la producción de rayos X, han favorecido el uso de radioisótopos como fuentes de rayos X para este tipo de análisis.

En la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, la radiación electromagnética de un tubo de rayos X incide sobre la muestra y los rayos X fluorescentes (que tienen energías características de los elementos presentes en la muestra) se analizan con un espectrómetro conectado a un detector de centelleo o un contador proporcional. En muchas aplicaciones puede sustituirse el tubo de rayos X por una fuente radiactiva que emita rayos  $\gamma$ , estas fuentes son mucho más pequeñas además de emitir una radiación que tiene una distribución de energía constante y una intensidad también constante (afectada sólo por la decadencia, que puede determinarse anticipadamente).

Las limitaciones del método están impuestas porque la intensidad de la radiación es bastante más baja que la de un tubo, por lo que se necesita colocar el detector muy cerca de la muestra, esto elimina la posibilidad de usar un espectrómetro de cristal, usando un detector de centelleo o un contador proporcional aún cuando no tienen tan buena resolución. El hecho de que la intensidad de radiación sea baja proporciona una ventaja de este método ya que los riesgos por irradiación son despreciables.

Las fuentes isotópicas para producción de rayos X permiten elegir

la energía de la radiación, de manera que se excite selectivamente el elemento por analizar, con lo que se tiene un método de gran sensibilidad. La sensibilidad es máxima cuando se excita al elemento con rayos X monoenergéticos de una energía justamente superior a su borde de absorción.

Se han utilizado fuentes de rayos X producidos por excitación con partículas  $\beta$ , debido a que los isótopos emisores de radiación  $\gamma$  no cubren completamente el intervalo de energías desde unos cuantos hasta 100 KeV. Las fuentes por excitación  $\beta$  presentan limitaciones en su aplicación al análisis por fluorescencia de rayos X debido a que su espectro de energía de los rayos X emitidos es en parte continuo.

Con el fin de obtener rayos X monoenergéticos Heiffel propuso utilizar los rayos X de una fuente por excitación  $\beta$ , para excitar los rayos X fluorescentes de un material determinado (material blanco) cuya energía es característica. Sin embargo las eficiencias combinadas de los dos procesos de excitación serían demasiado bajas para muchas aplicaciones prácticas.

Sustituyendo la fuente de rayos X por excitación  $\beta$  en el arreglo de Heiffel por un isótopo radiactivo que emita rayos  $\gamma$  de la energía adecuada, se obtiene la excitación del material blanco y la producción de los rayos X monoenergéticos deseados. Este sistema constituye una fuente de rayos X por excitación con rayos  $\gamma$  y es el empleado en el desarrollo del presente trabajo.

En la fig. 4.1 se muestra la disposición de los elementos que constituyen una fuente de este tipo.

Los rayos  $\gamma$  emitidos por el isótopo radiactivo excitan al material que constituye el blanco cónico y éste emite rayos X mono-



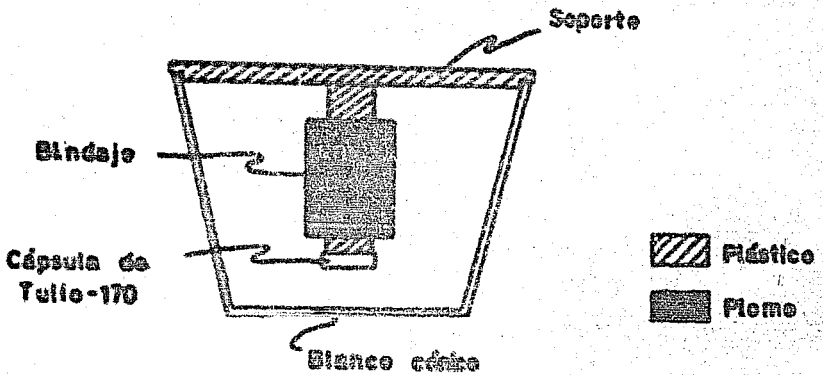


Fig. 4.1

energéticos cuya energía puede seleccionarse recogiendo el material blanco adecuado.

El emisor  $\gamma$  puede elegirse de acuerdo con las necesidades o el intervalo de energías que se desea cubrir, así como su costo y durabilidad (vida media). Entre otros son recomendables:

$Cd109$ ,  $Gd153$  y  $Tl170$

Se ha definido la eficiencia de una fuente de rayos  $\lambda$  por excitación con rayos  $\gamma$  como la relación entre el número de rayos  $\lambda$ -K emitidos y el número de rayos  $\gamma$  que provienen del radioisótopo (cuando se ha quitado el blindaje), determinados en un punto del eje del como suficientemente alejado de la fuente.

Haciendo varias determinaciones experimentales de la eficiencia,

para blancos cónicos de distinto número atómico se ha comprobado la validez de la fórmula par. calcular la eficiencia como una función de la energía de los rayos  $\gamma$  y del número atómico del material usado como blanco, que ha sido desarrollada por J. S. Gatt ( 6 ).

Si se coloca una fuente puntual de radiación  $\gamma$  en el eje de una capa cónica de espesor infinito, puede calcularse la relación entre los rayos A-K y los rayos  $\gamma$ , que llegan directamente a un punto del eje del cono, alejado de éste y de la fuente. Para esto se hacen las siguientes suposiciones:

- a) La probabilidad de absorción fotoeléctrica de los rayos  $\gamma$  es grande comparada con la dispersión de los mismos.
- b) Las dimensiones de la capa cónica son pequeñas en comparación a la distancia entre la fuente y el punto en donde se determina la eficiencia.

Considerando que un rayo  $\gamma$  penetra una cierta distancia en el material blanco antes de producir la excitación, y que el rayo K emitido tiene que atravesar también un cierto espesor de material antes de llegar al detector, que los rayos  $\gamma$  pueden sufrir absorción fotoeléctrica tanto con electrones de la capa K como de las otras capas, y que existe un rendimiento fluorescente, Gatt llegó a la siguiente expresión:

$$\frac{N_{K1}}{N_{\gamma 1}} = \frac{W_K P_K \mu_1 \rho}{2} \int_0^{\theta_1} \int_{r_0}^{\infty} e^{-\left(\mu_1 + \mu_K \frac{\sin \theta}{\sin \alpha}\right) \rho r} \sin(\alpha + \theta) d\theta dr$$

donde:

$N_K$  = rendimiento fluorescente =  $\frac{\text{número de rayos A-K emitidos}}{\text{número de electrones removidos de la capa K}}$

Probabilidad de absorción fotoeléctrica por los electrones de la capa K

$P_K^E$

Probabilidad de absorción fotoeléctrica por todos los electrones del átomo

$\mu_1$  : coeficiente másico de absorción del material blanco para los rayos  $\gamma$  de energía  $E_1$

$\mu_K$  : coeficiente másico de absorción del material blanco para los rayos  $K - K$

$\rho$  = densidad del material blanco

$\theta$  = ángulo que forma la trayectoria del rayo  $\gamma$  con la superficie del blanco cónico.

$\alpha$  = ángulo que forma la superficie del cono con el eje del mismo

$r$  = distancia de penetración del rayo  $\gamma$  considerado, en el material blanco.

$\theta_1$  y  $\theta_2$  : son los límites de  $\theta$  que se presentan en cada caso.

Si el radiocátodo emite rayos  $\gamma$  de  $n$  diferentes energías y todos ellos pueden excitar a los electrones de la capa  $K$  la eficiencia será:

$$\frac{N_K}{N_\gamma} = \sum_{i=1}^n f_i \quad ; \quad \frac{E_{K_i}}{N_{K_i}}$$

donde  $f_i$  es la fracción de rayos  $\gamma$  de energía  $i$  respecto al total de rayos  $\gamma$  emitidos.

Para una energía determinada de los rayos  $\gamma$ , la eficiencia aumenta conforme se aumenta el número atómico del blanco cónico alcanzando su máximo ( $\sim 30\%$ ) cuando esa energía corresponde al borde crítico de absorción de la capa  $K$  del elemento usado como blanco.

Para el desarrollo de este trabajo se construyó una fuente de rayos  $K$  por excitación con rayos  $\gamma$ , utilizando una cápsula de Talio 170 que al desintegrarse emite partículas  $\beta$  de 0.66 Mev (225) y

0.97 Mev (78%) así como radiación  $\gamma$  de 0.084 Mev (3%) y rayos X del Iterbio de 0.052 Mev (4%) y 0.007 Mev (3%). Presenta además un 19% de conversión interna.

La cápsula de Tulio 170 está constituida por un pequeño cilindro de aluminio, dentro del cual se encuentra el material radiactivo en forma de polvo. Esta cápsula se montó sobre un cilindro de plomo que le sirve de blindaje, y se sostiene por medio de un anillo de plástico que descansa sobre el borde del cono perforado en el bloque de plomo. (Fig. 4.2)

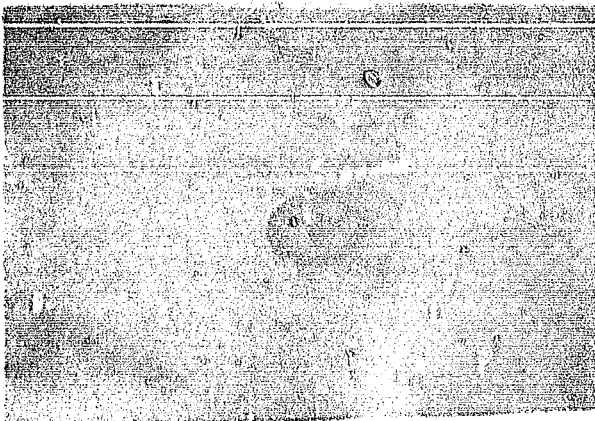


Fig. 4.2

El sistema que se utilizó para detectar la radiación está constituido por un detector de centelleo acoplado a un analizador de 400 canales. El detector consiste en un cristal de Yoduro de Sodio (activado con Talio), especial para bajas energías (espesor 1.2 cm), cuya señal luminosa se recibe y amplifica en un tubo fotomultiplicador. Para registrar y analizar los pulsos eléctricos producidos

por el fotomultiplicador se utilizó un analizador de altura de pulso marca ISE modelo 401 (fig. 4.3)

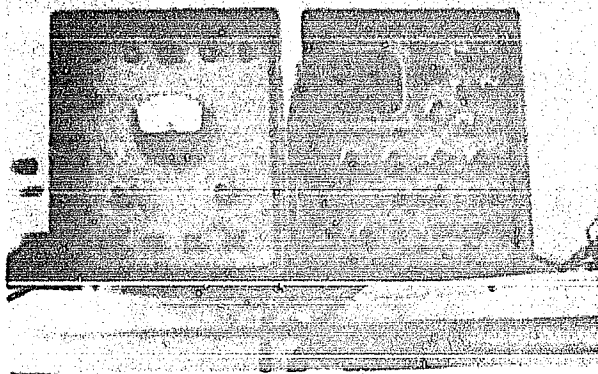
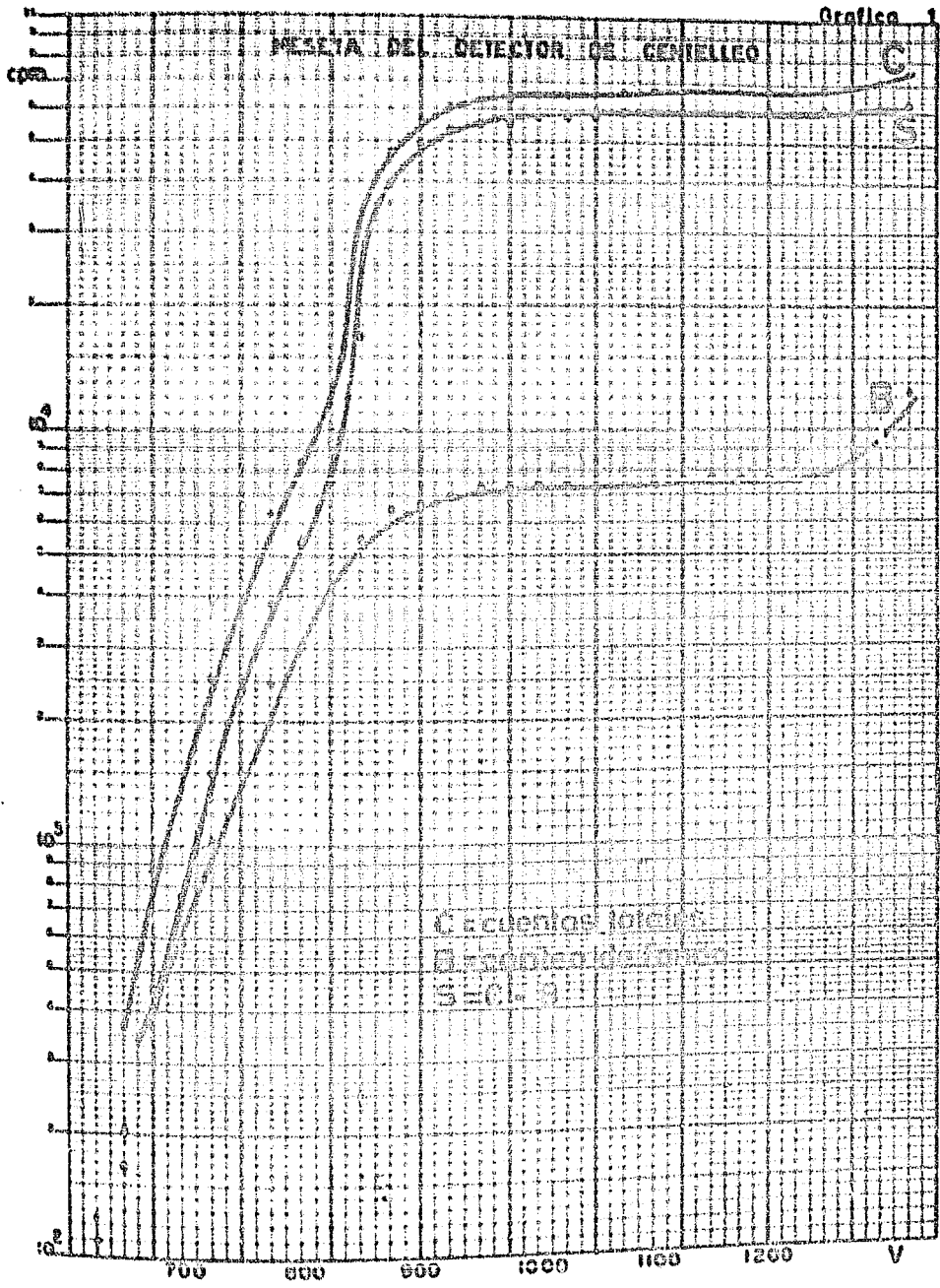


Fig. 4.3

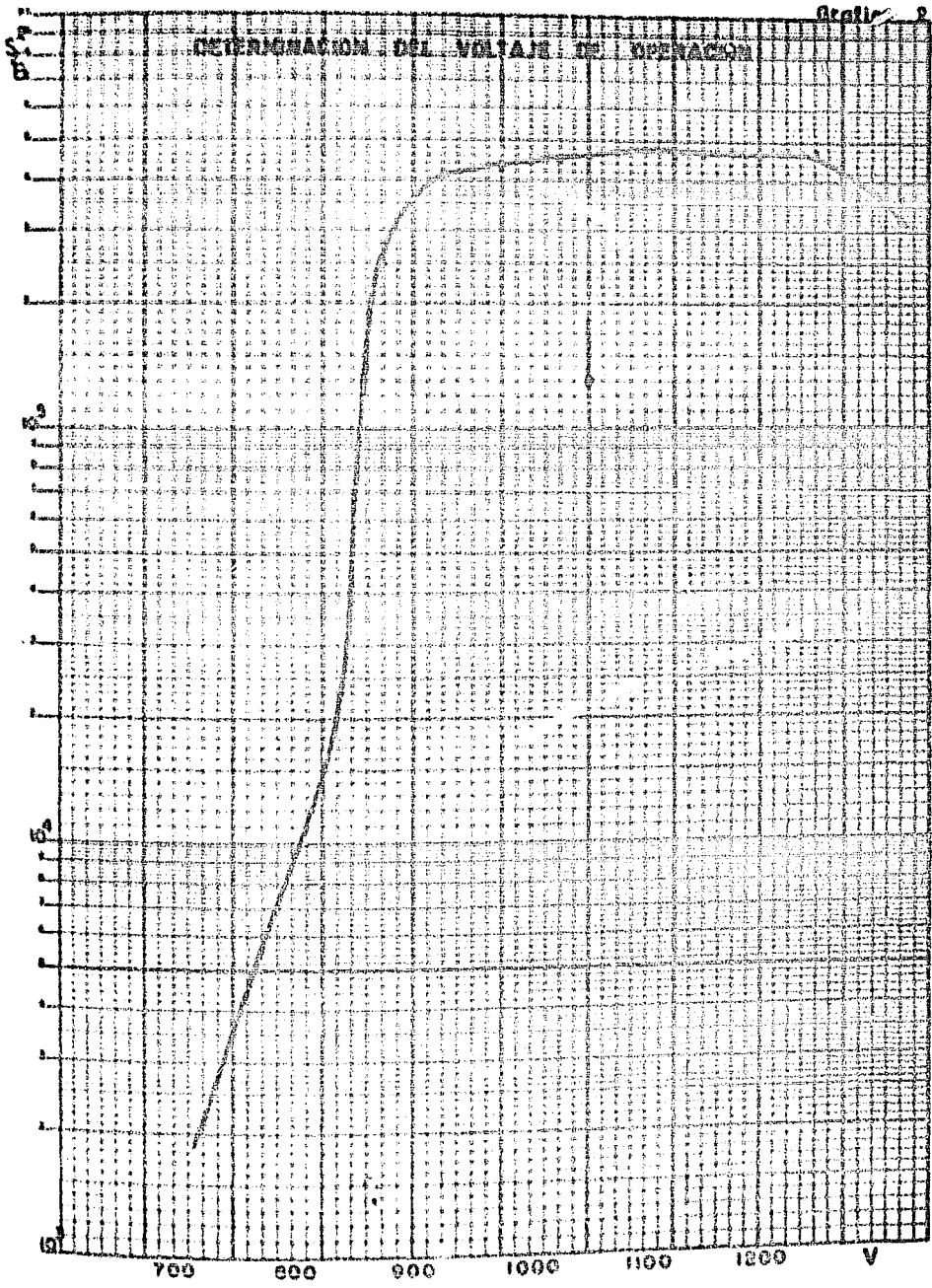
Con objeto de verificar el buen funcionamiento del analizador se determinó la meseta y el voltaje de operación del detector. (Gráficas 1 y 2).

Utilizando el voltaje de operación determinado con la gráfica 2 se determinó la linealidad del analizador. La determinación de la linealidad consiste en comprobar si el tamaño del pulso eléctrico es proporcional a la energía de la radiación que lo produce. Para esto se obtiene el espectro de distribución de energía de varios radiocistopos simultáneamente, conociendo la energía de la radiación emitida por cada uno de ellos y construyendo una escala de energías en el eje vertical de la curva de distribución, se procede a la localización del centro de cada uno de los fotopicos presentes (que

# PRUEBA DEL DETECTOR DE GASELLEO



DETERMINACION DEL VOLTAJE DE OPERACION



corresponde al tamaño del pulso), traza de una línea vertical desde el centro del fotopico hasta que corte la ordenada correspondiente a la energía que lo produce, se localiza un punto. Procediendo en la misma forma con los demás fotopicos, se localizan el resto de los puntos. Todos estos puntos deben estar comprendidos en una línea recta que pasa por el origen, de no ser así es necesario hacer un ajuste electrónico del aparato. En la Gráfica 3 se muestra el resultado de la determinación de linealidad para altas energías.

Una vez comprobado el buen funcionamiento del analizador se procedió a estudiar la radiación emitida por la fuente de rayos  $\lambda$  por excitación con rayos  $\gamma$ . Con objeto de obtener rayos  $\lambda$  de varias energías, se construyeron blancos cónicos de diversos materiales (Mn, Fe, Zn, Cu, Ag, Sr, Sn, I, Ba, Hg, Au), algunos en forma elemental (los metales) y otros depositando una capa de una sal del elemento sobre un cono de acetato de celulosa. En la fig. 4.4 se muestran algunos de los conos esplotados.

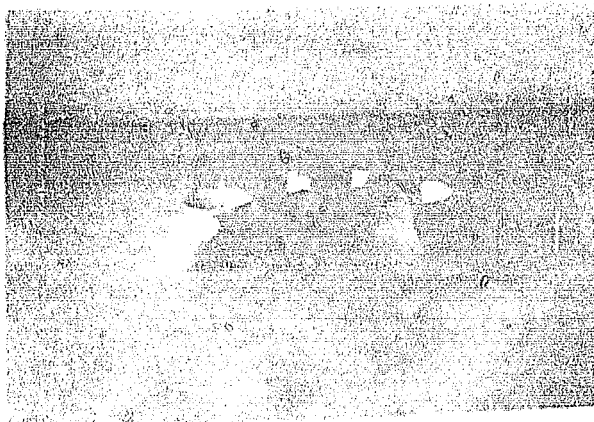
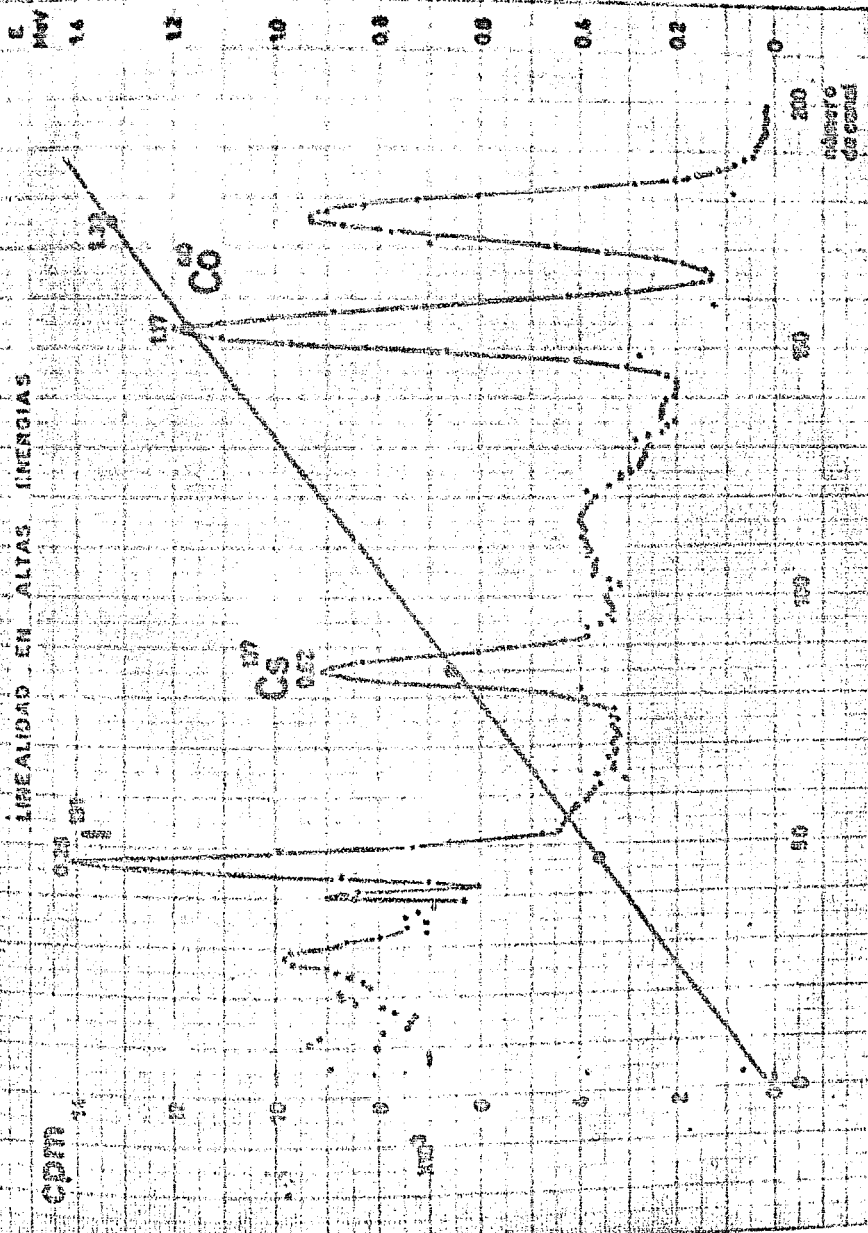


Fig. 4.4



LINEALIDAD EN ALTAS ENERGÍAS

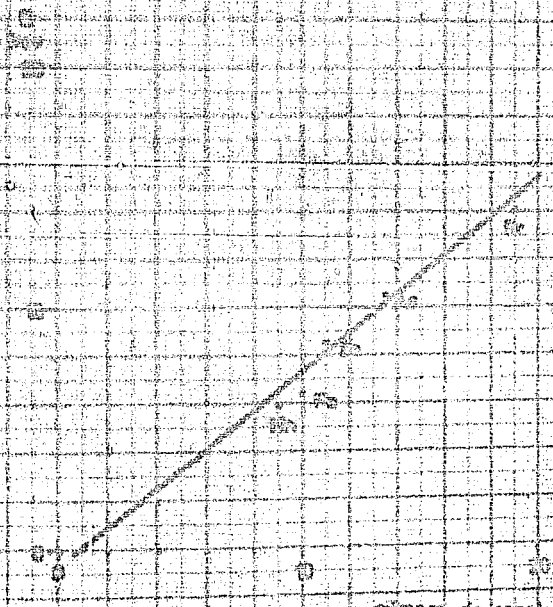
CPTB



E. Med  
16  
12  
10  
8  
6  
4  
2  
0

número de canal  
200  
150  
100  
50

CONTENIDO DE OXÍGENO



CONTENIDO DE OXÍGENO

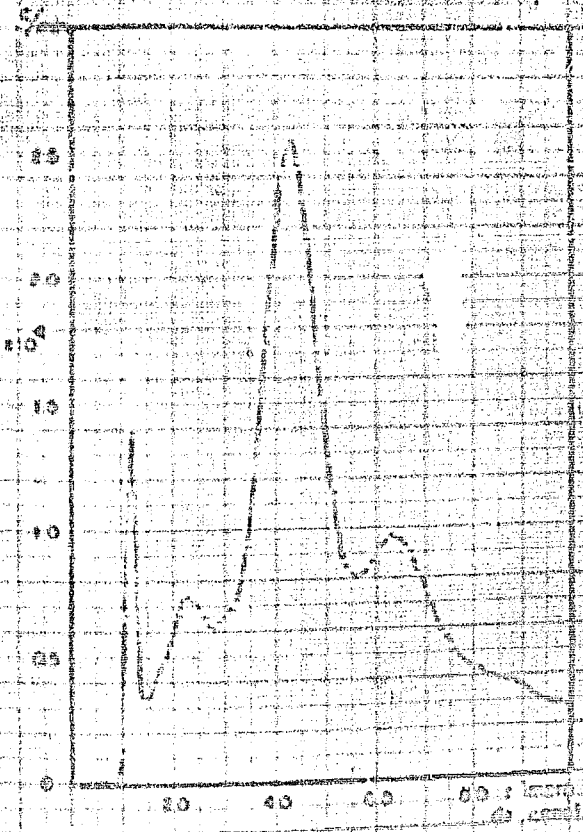
En la gráfica 4 se muestra el espectro de la radiación emitida por la cápsula de sulfuro 170 utilizada para producir la excitación de los blancos cónicos. En ese espectro pueden apreciarse los picos correspondientes a las energías de las radiaciones emitidas por el sulfuro. Ya que se utiliza una base de plomo para soportar tanto los blancos cónicos como la muestra y proporcionar el blindaje adecuado para trabajar sin riesgos, se determinó el espectro de la radiación emitida por retrodispersión en ese respaldo de plomo (gráfica 5).

Fuede verse en esta gráfica que el pico principal corresponde a los rayos  $\gamma$  de 0.024 MeV que han sufrido una dispersión Compton y han perdido un poco de su energía, pues este pico se encuentra alrededor del canal número 53, mientras el pico correspondiente a 04 MeV en el espectro del sulfuro, se encuentra alrededor del canal número 63. Esa radiación  $\gamma$  retrodispersada interviene siempre como componente de la radiación emitida por la fuente de rayos X, como puede comprobarse observando los espectros de los blancos cónicos.

Conservando las mismas condiciones de operación del analizador, se determinaron los espectros de emisión colocando los blancos cónicos de distintos elementos, en ellos (gráficas 6 y 7) puede apreciarse el pico correspondiente a los rayos A-K de cada elemento, así como el de la radiación  $\gamma$  retrodispersada por el plomo. La absorción de la radiación  $\gamma$  retrodispersada es mayor en los blancos cónicos de número atómico grande (gráfica 7) mientras que para los elementos que para los elementos ligeros alcanzan a apreciarse aún rayos A emitidos por la muestra y retrodispersados por el plomo (pico alrededor del canal número 55).

La pureza de los rayos X que salen de la fuente, depende de va-

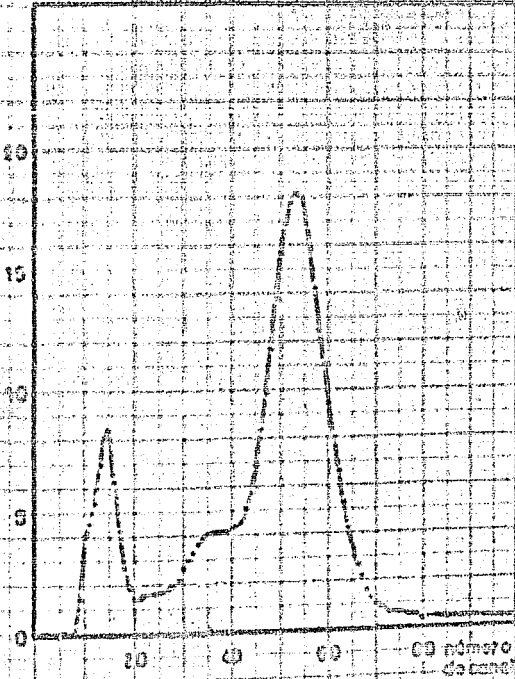
### ESPECTRO DE TULIO 170



DISPERSIÓN EN PLANO

$\frac{1}{\mu}$

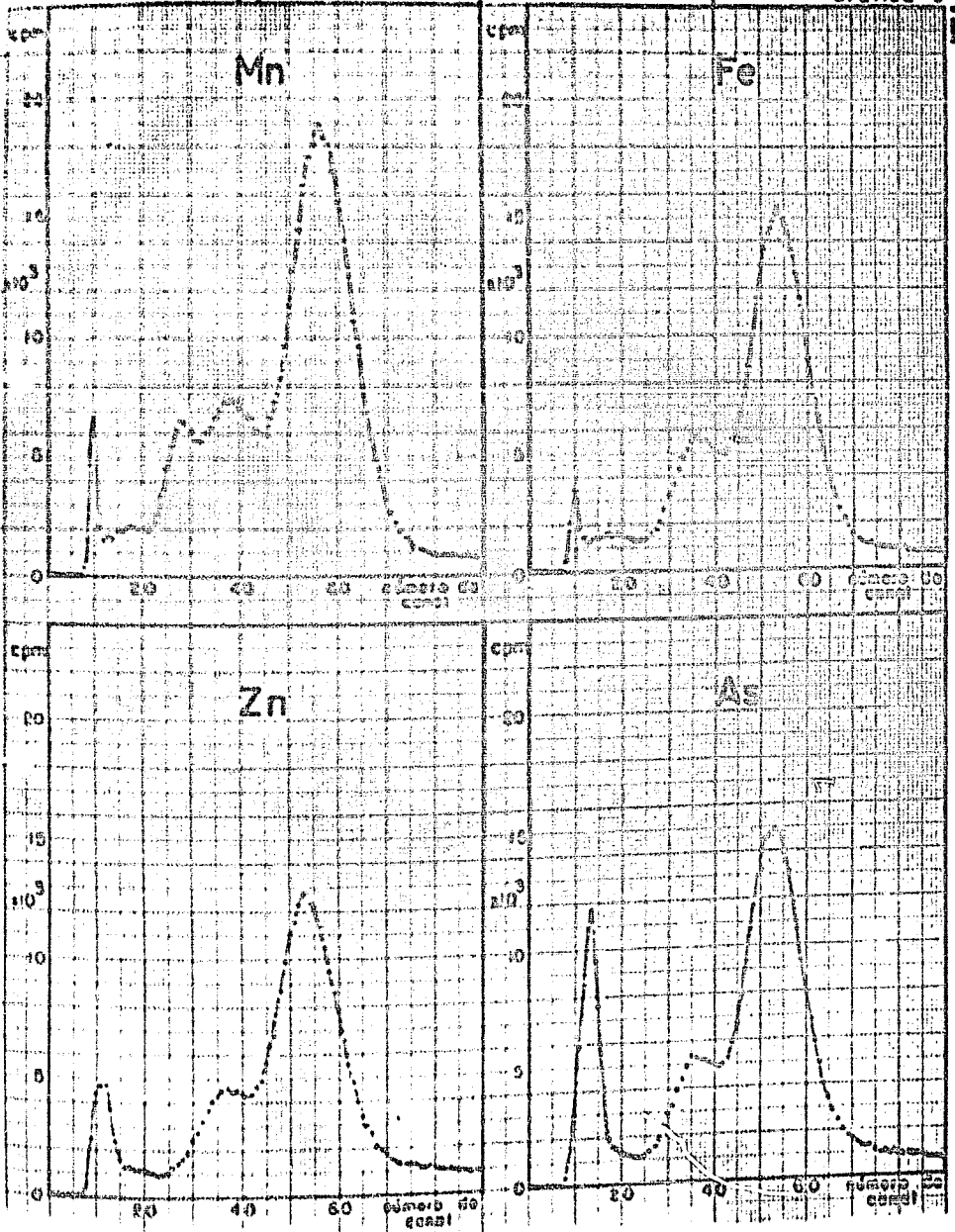
mm<sup>2</sup>



número de paneles

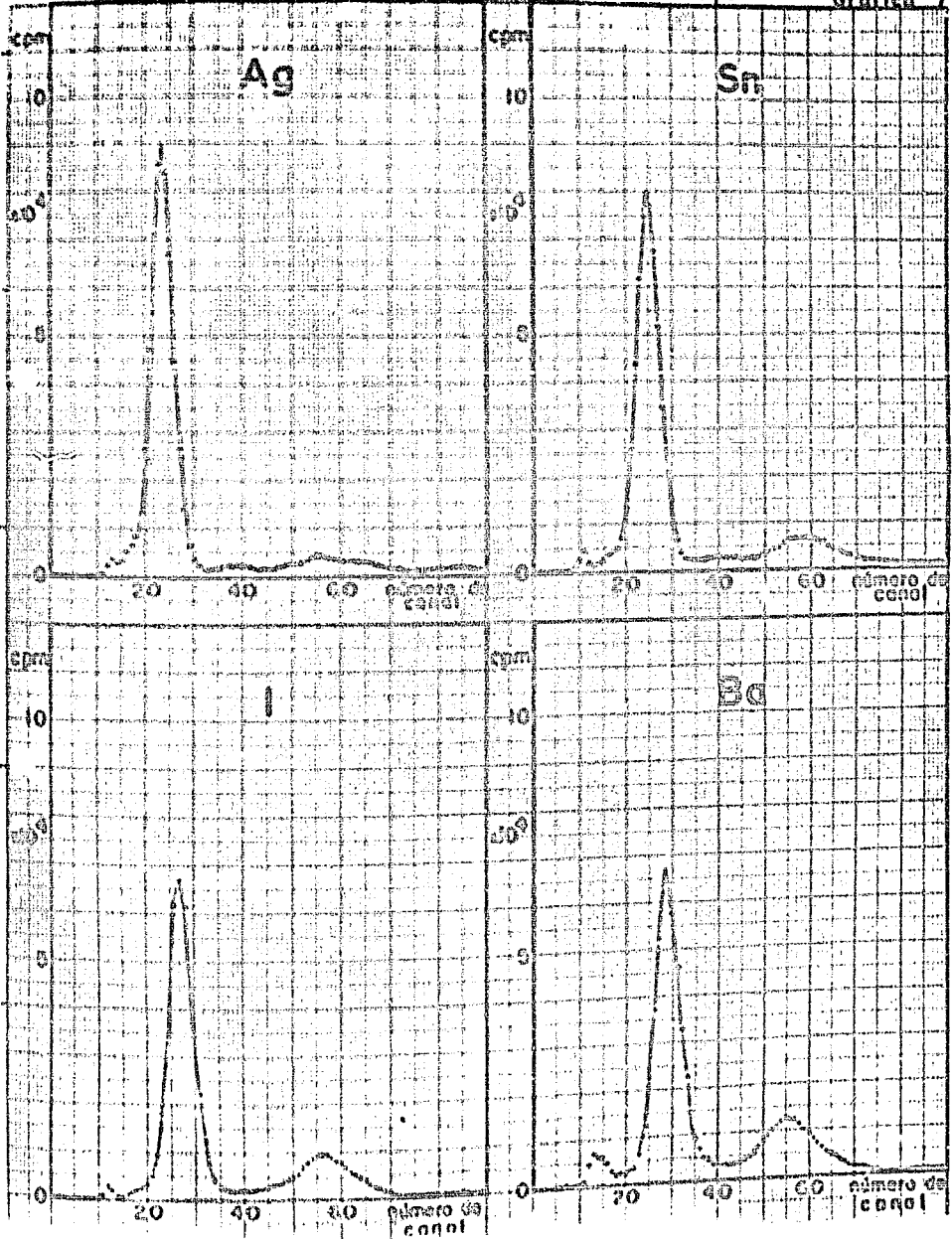
ESPECTROS DE LOS BLANCOS CONICOS

Gráfica 8



ESPECTROS DE LOS BLANCOS CONICOS

Grafica 7



rios factores como la energía y abundancia relativa de los rayos que emite el radioisótopo, la geometría de la fuente, el blanco y el blindaje, también depende del espesor y del número atómico del material blanco. Ya que la pureza se define como la relación de los rayos  $\alpha$ - $\beta$  al número de rayos  $\gamma$  dispersados, que llegan a un punto alejado del cono.

Puede observarse en los espectros de los blancos cónicos, que los materiales de número atómico pequeño producen rayos  $\alpha$  de una pureza muy inferior a la obtenida con elementos pesados. Estos últimos son capaces de absorber la radiación retrodispersada en mayor proporción que los ligeros. Idría aumentarse el espesor de los blancos cónicos para lograr una mayor absorción de la radiación retrodispersada por el plomo, pero experimentos realizados con los blancos cónicos sin respaldo de plomo, muestran que un aumento en el espesor reduce la pureza ( 5 ).

Si se desean rayos  $\alpha$  de gran pureza puede utilizarse un filtro, aprovechando las características de absorción de los elementos, como se indica en el capítulo anterior.



## V - DETERMINACION DE ESPESORES.

### RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La determinación del espesor de un depósito electrolítico por fluorescencia de rayos X, puede efectuarse en dos formas:

- 1.- Por excitación selectiva del depósito.
- 2.- Por excitación selectiva del material base sobre el que se hizo el depósito.

En el primer caso se hacen incidir sobre la muestra rayos X monoenergéticos cuya energía sea suficiente para excitar al depósito, pero no a la base o respaldo. La intensidad de los rayos X fluorescentes depende del espesor del depósito, siendo mayor cuanto más grueso sea el depósito, hasta llegar a un valor de saturación. Si la energía de la radiación necesaria para excitar el depósito es mayor al borde de absorción del material de respaldo, se excitarán ambos, pero puede seleccionarse la radiación emitida por el depósito por medio de un analizador de altura de pulsos o bien eliminar los rayos X producidos por el respaldo utilizando un filtro adecuado, que absorba en mayor proporción dichos rayos, que los emitidos por el depósito. Si no se excita al respaldo la intensidad de la radiación emitida por un depósito de  $x$  cm de espesor está dada por la ecuación (5.1):

$$I = \frac{K_1 K_2 I_0 N \omega_k}{(\bar{\mu}_a + \mu_k) A} \left( 1 - e^{-(\bar{\mu}_a + \mu_k) \rho x \cos \theta_m} \right) \quad (5.1)$$

o en forma simplificada:

$$I = I_{\text{máx}} (1 - e^{-bx}) \quad (5.2)$$

donde:

$K_1$  = una constante que depende únicamente del arreglo geométrico empleado.

$A_2$ : una medida de la absorción de los rayos X fluorescentes en la capa de aire entre la fuente y la muestra y entre la muestra y el detector, así como en la ventana del detector mismo (o sea es un factor de corrección por absorción externa).

$I_0$ : intensidad de radiación producida por la fuente. En caso de que la fuente emita un espectro continuo:

$$I_0 = \int_{h\nu_0}^{h\nu_{\text{máx}}} I(h\nu) d h\nu \quad \text{donde } h\nu_0 \text{ es la energía del borde de absorción}$$

$N$ : número de Avogadro.

$\sigma$ : sección transversal de absorción fotoeléctrica para la capa  $K$  del material que constituye el depósito.

$\eta_f$ : rendimiento fluorescente del elemento que constituye el depósito y cuyo peso atómico es  $A$ .

$\bar{\mu}$ : coeficiente másico de absorción promedio del depósito para la radiación incidente.

$\mu$ : coeficiente másico de absorción del depósito para los rayos  $K$  emitidos por el mismo.

$\rho$ : densidad del depósito.

$\theta$ : una medida del promedio de ángulos de incidencia y recomisión para la radiación excitante y la fluorescente. Este promedio depende del arreglo geométrico y aún de la forma misma de la fuente.

De la ecuación 5.2 puede verse que para un valor de  $bx = 3$  la intensidad  $I$  es casi igual a la máxima:

$$I = 0.95 I_{\text{máx}}$$

Esto indica que se llega a un valor de saturación, lo que establece un límite para el espesor que puede medirse por este método. Lo

anterior se debe a la absorción en el depósito, tanto de los rayos  $\lambda$  que producen la excitación como de los fluorescentes al emerger de la muestra.

Ya que  $\mu \leq \lambda$  entonces el espesor máximo que puede determinarse depende de la relación:

$$(\mu_1 + \mu_2) \rho x \cos \theta_m = \lambda \quad (5.3)$$

$\mu_1$  es característico del material,  $\mu_2$  varía desde aproximadamente  $7\mu_1$  para la radiación de energía inmediatamente superior al borde de absorción hasta valores muy pequeños para altas energías. Podría lograrse una mayor penetración de la radiación incidente en el depósito si se utiliza radiación de mayor energía, pero no se obtiene ventaja, porque la sección transversal de absorción fotoeléctrica disminuye para energías elevadas.

Si el número atómico del respaldo es menor que el del depósito, la radiación de energía suficiente para excitar éste, también excitará al respaldo, por tanto es necesario utilizar algún sistema que pueda efectuar una discriminación entre los dos tipos de radiación emitida por la muestra. Puede utilizarse un analizador de radiación que tiene un sistema discriminador y permite contar solamente la radiación que interesa. En estas condiciones la radiación emitida por el respaldo es de menor energía que la emitida por el depósito, de manera que puede eliminarse por absorción en una placa (filtro), de un elemento seleccionado según el criterio expuesto en el capítulo anterior y con un espesor adecuado (por lo general el espesor se determina empíricamente).

En el segundo caso la excitación del respaldo se logra con rayos  $\lambda$  de energía ligeramente mayor al borde de absorción y el espesor se determina en función de la absorción que sufren los rayos fluo-

rescates en la capa que forma el depósito.

La intensidad de la radiación que atraviesa la capa está dada por una ecuación típica de atenuación por absorción. Cuando la radiación fluorescente en el respaldo se excita hasta la saturación, la intensidad de la radiación que sale a través del depósito es:

$$I = \frac{K_1 K_2 I_0 E \eta \omega_2}{(\bar{\mu}_1 + \mu_2) x} e^{-(\bar{\mu}_1 + \mu_2) x} \times \cos \theta_m \quad (5.4)$$

o en forma simplificada:

$$I = I_{\max} e^{-1 x} \quad (5.5)$$

donde:

$\bar{\mu}_1$  : coeficiente másico de absorción promedio para la radiación incidente en el respaldo.

$\bar{\mu}_2$  : coeficiente másico de absorción promedio para la radiación incidente en el depósito.

$\mu_2$  : coeficiente másico de absorción para la radiación fluorescente del respaldo en el mismo.

$\mu_1$  : coeficiente másico de absorción del depósito para la radiación fluorescente emitida por el respaldo.

Las demás literales tienen el mismo significado que en la ecuación 5.1

Si el número atómico del respaldo es menor que el del depósito puede lograrse una excitación selectiva de aquel, pues la radiación de energía suficiente para excitarlo, no produciría excitación apreciable en el depósito y la intensidad transmitida por éste obedecería a la ecuación 5.4.

Además, para que la ecuación sea válida es necesario que el espesor del respaldo sea mayor al espesor de saturación para ese material.

La ecuación 5.5 no impone limitaciones al espesor del depósito que se puede medir con este método, pero en la práctica sí existe limitación, debido a la absorción de la radiación incidente en el depósito, la producción de excitación en el mismo y la dispersión de la radiación incidente en él, no se pueden medir espesores mayores a los dados por la expresión:

$$\mu_0 \rho x = 3$$

El espesor máximo depende también del número atómico del material y es mayor para materiales de número atómico grande que para los materiales ligeros.

El método empleado en el desarrollo de este trabajo consiste en excitar el depósito electrofítico, para esto se empleó la fuente de rayos  $\alpha$  por excitación con rayos  $\gamma$  descrita en el capítulo anterior, el detector de centelleo y el analizador multicanal también descritos anteriormente.

El arreglo experimental está constituido por un bloque de plomo en el que se hizo una horadación cónica que sirve de base a la fuente isotópica de rayos  $\alpha$  y al cual se acopla el detector como se muestra en las figuras 5.1 y 5.2.

En la figura 5.1 puede apreciarse el blanco cónico, la muestra con su soporte y la cavidad donde se reciben ambos. En la fig. 5.2 ya se encuentran colocados y puede observarse que la radiación que sale de la fuente no puede incidir sobre el detector, de esta manera sólo se registrarán los rayos  $\alpha$  emitidos por la muestra que se coloca sobre un soporte de plástico a 6 cm. de la superficie del bloque de plomo y paralela a ésta (fig. 5.3).

Intercambiando los blancos cónicos se obtienen rayos  $\alpha$  de diferentes energías, a manera de lograr la excitación del elemento que

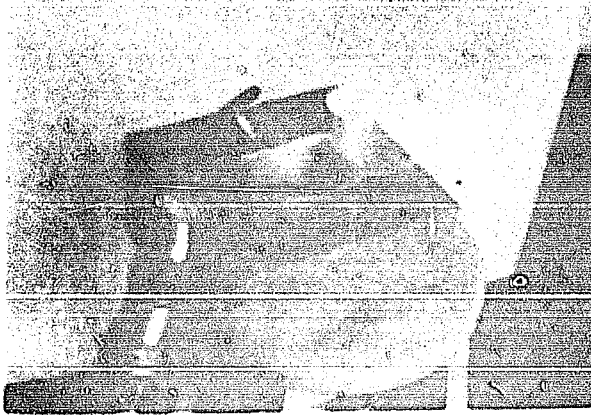


Fig. 5.1

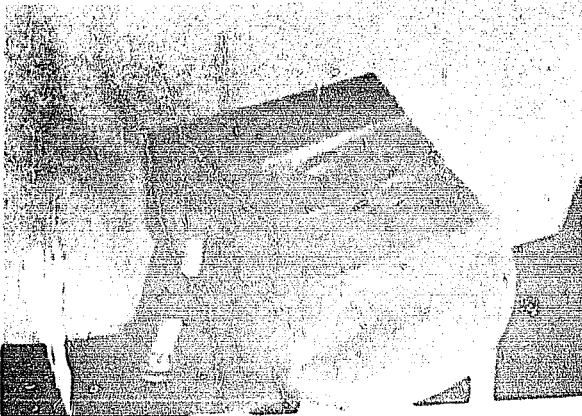


Fig. 5.2

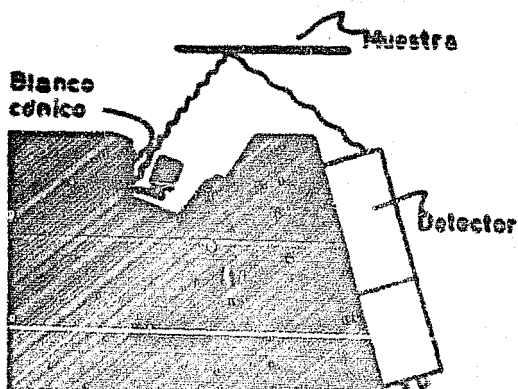


fig. 5.3

constituye el depósito, los rayos  $X$  fluorescentes emitidos por éste llegan al detector y son registrados por el analizador de 400 canales accionado.

Preparación de las muestras.- Se hicieron tres series de muestras utilizando láminas de 12.5 x 8 cm. sobre las cuales se formó un depósito electrofítico, cubriendo una sola de las caras de la lámina, la otra cara fué protegida con una capa de parafina.

La primera serie fué de láminas de fierro con un depósito de calcio de distintos espesores. El espesor del depósito se controló midiendo la intensidad de corriente y el tiempo empleados, comprobándose después por métodos gravimétricos.

Para producir la excitación del calcio que constituye el depósito, es necesario considerar la energía correspondiente al borde  $K$  de absorción de dicho elemento. El valor dado por la literatura (7) es 26.712 kev, por tanto se necesita utilizar un blanco cónico cuya emisión de rayos  $X - K_{\alpha}$  sea superior a dicho borde de

absorción.

El elemento cuyos rayos  $\alpha - K_{\alpha}$  tienen una energía inmediatamente superior al borde de absorción del cadmio es el telurio, pero ya que este elemento es un tanto raro, y sus compuestos perjudiciales, se utilizó un blanco cónico del siguiente elemento, el yodo cuyo borde  $\lambda$  de absorción es 31.164 KeV y emite rayos  $\alpha - K_{\alpha}$  de 29.610 KeV adecuados para producir la excitación del cadmio. Si bien estos rayos  $\alpha$  también excitan al fierro que constituye el respaldo, la energía de la emisión fluorescente del fierro es muy baja comparada con la del cadmio como puede verse en la tabla 5.1. El blanco cónico se preparó haciendo una pasta de ioduro de potasio humedecido con alcohol, y con ella se formó una capa gruesa en el interior de un cono de acetato de celulosa, que se adhiere a las paredes del cono al evaporar el alcohol.

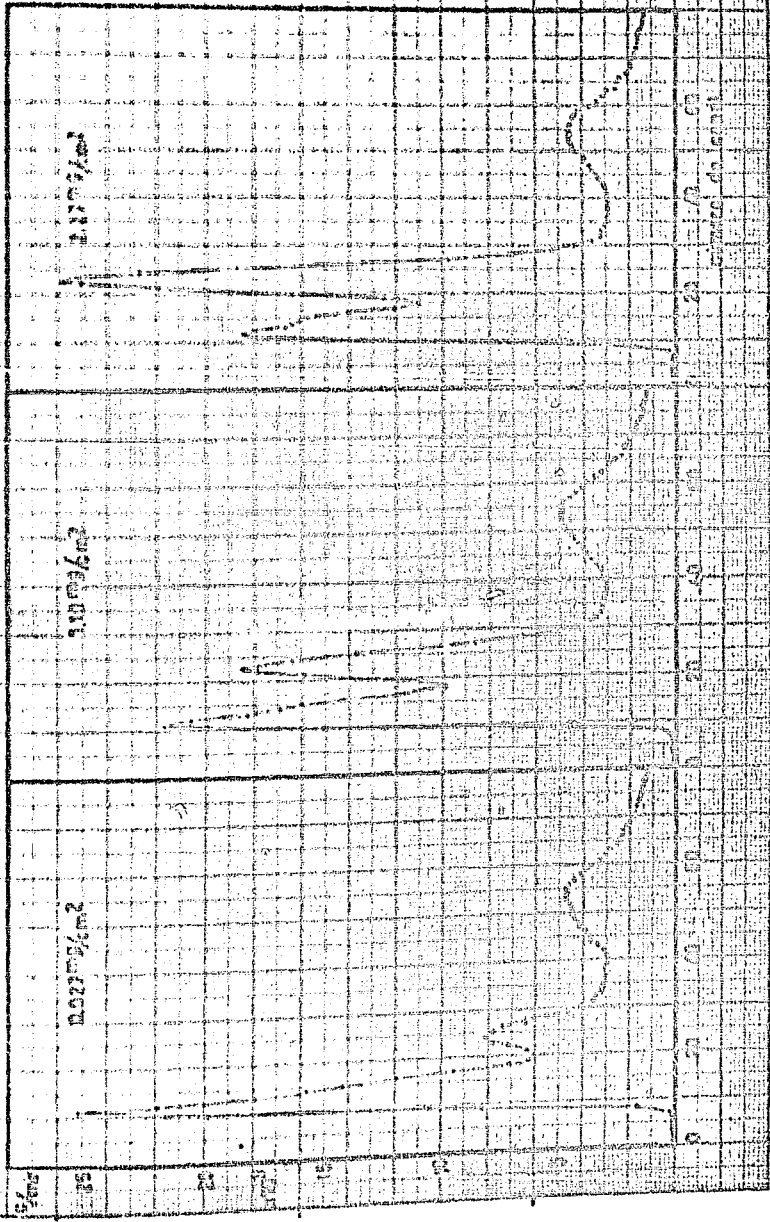
Las muestras preparadas como se indicó anteriormente se sometieron a la radiación de la fuente y se determinó el espectro de la radiación fluorescente con el analizador multicanal. En la gráfica 5 se tienen los espectros de tres de las láminas con depósitos de diferente espesor y puede apreciarse el crecimiento del pico correspondiente a la emisión  $K_{\alpha}$  del cadmio (número de canal 23), y la correspondiente atenuación de los rayos  $\alpha$  del fierro (número de canal 11, debida a su absorción en el depósito. Estos espectros se determinaron utilizando el arreglo mostrado en la fig. 5.3.

Del mismo modo se preparó una serie de láminas de fierro con depósito de estaño de distintos espesores. Para la excitación del estaño el elemento adecuado sería el renón, pues emite rayos  $\alpha - K_{\alpha}$  de 29.602 KeV, pero ante la imposibilidad de su utilización, se puede usar el siguiente que es el Cesio, este elemento es raro y



GRANDE

ESPECTROS DE LAMINAS DE FIERRO CON DEPOSITO DE SACCO

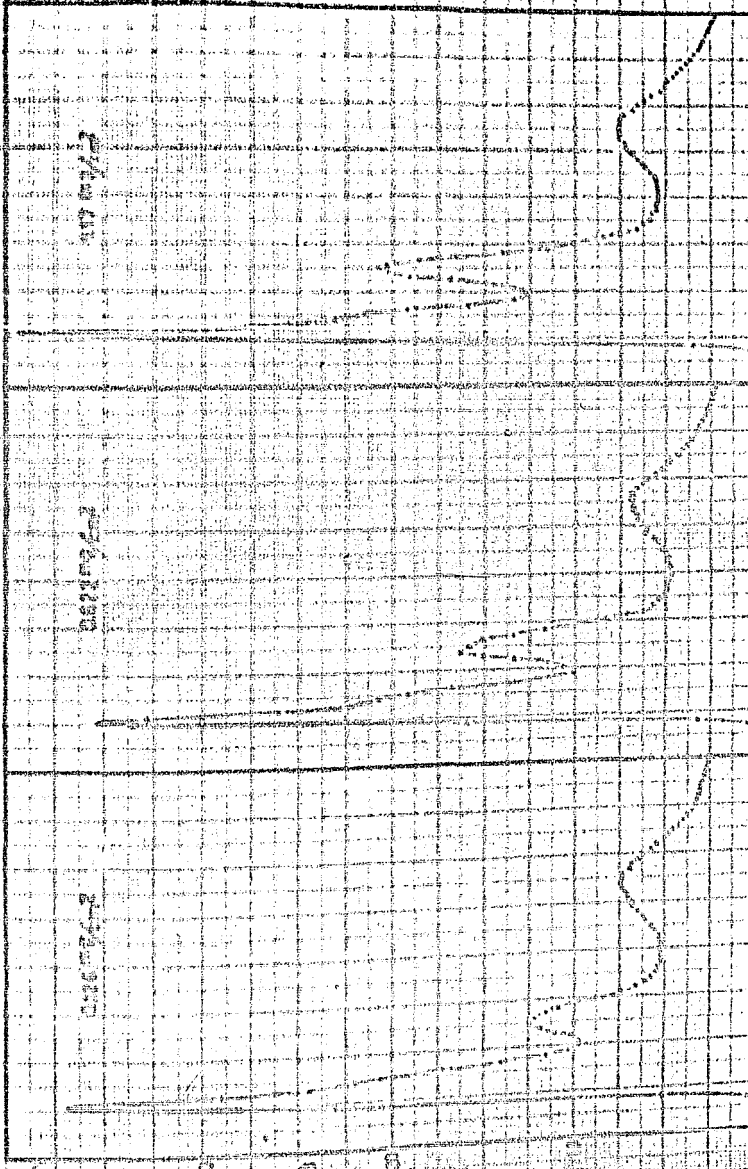


PERCENT TRANSMITTANCE

WAVELENGTH

ESPECIOS DE LAMINAS DE PIEDRA CON SIGUEN DE ESTADO

1910



1910

1910

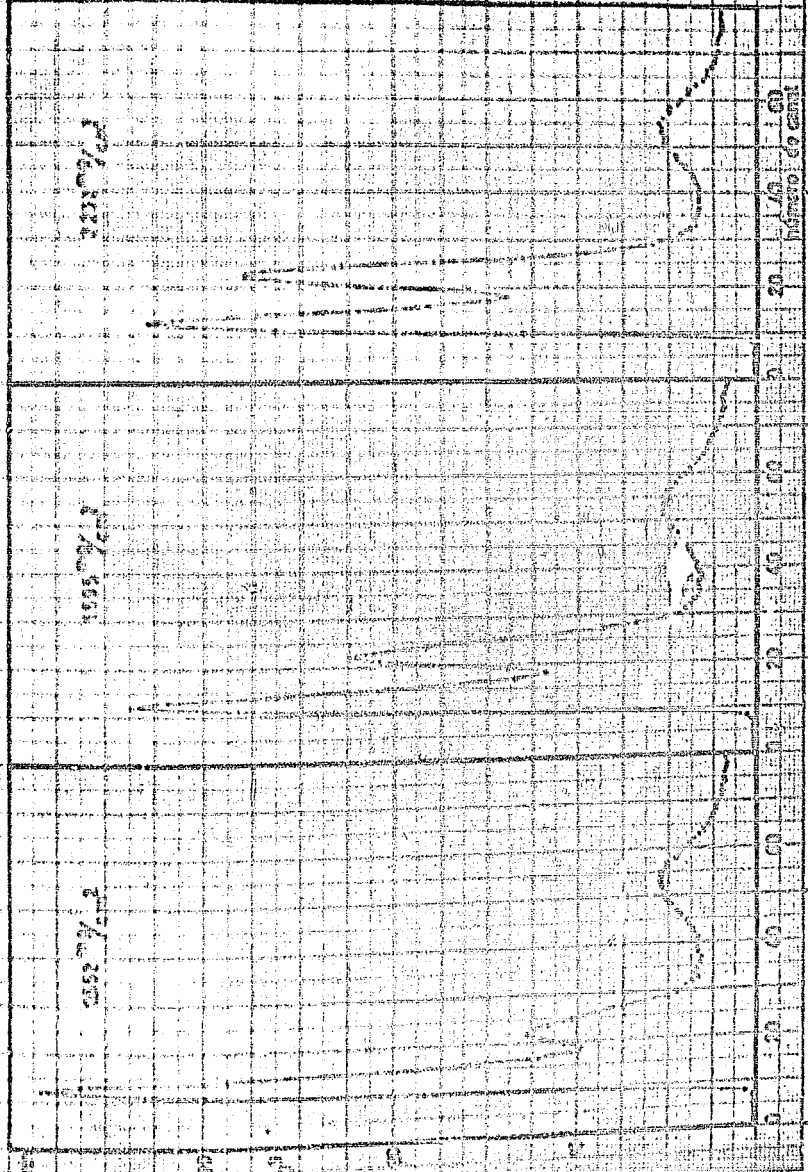
1910

0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440 460 480 500 520 540 560 580 600 620 640 660 680 700 720 740 760 780 800 820 840 860 880 900 920 940 960 980 1000

numero de cara

ESPECTROS DE LAMINAS DE COBRE CON DEPOSITO DE PLATA

Plata 0



1000

1000

1000

Longitud en cm

20

40

60

80

100

120

140

160

180

200

Intensidad en cm

0

20

40

60

80

100

120

140

160

180

200

Tabla 5.1

Elemento	orden de absorción $\lambda_{ab}$	emisión	
		$\lambda_{\alpha 1}$	$\lambda_{\alpha 2}$
26 Hierro	7.111	6.403	6.390
29 Cobre	8.980	8.047	8.027
47 Plata	25.517	22.162	21.988
48 Cadmio	26.712	23.172	22.982
50 Estaño	29.190	25.270	25.042
53 Iodo	33.164	28.610	28.315
56 Bario	37.410	32.191	31.815

por tanto, costoso, por ello se utilizó el nario construyéndose un blanco cónico de cloruro de nario. Los espectros de algunas láminas de estaño se muestran en la gráfica 9.

La tercera serie está constituida por láminas de cobre con un depósito de plata de distintos espesores. El blanco cónico empleado en este caso fue el mismo que para el cadmio (KI) y los espectros obtenidos para tres de esas láminas se representan en la gráfica 10.

Ya que la tendencia del presente trabajo es hacia la determinación de espesores metálicos muy pequeños (aún como las finísimas capas metálicas que se utilizan como blancos en los aceleradores de partículas) se hace obvia la necesidad de obtener curvas de calibración que al mismo tiempo sirvan para corroborar la exactitud del método. Utilizando las muestras con depósitos de diversos espesores y considerando la actividad (cuentas por minuto) correspondiente al pico del elemento depositado, se construyeron las gráficas 11, 12 y 13 en las que puede verse una proporcionalidad entre la intensidad de los rayos  $\lambda$  fluorescenciosos ( $I_{\lambda}$ ) y el espe-

CADMO DEPOSITADO SOBRE FIERRO

$\frac{1}{1000}$

CM/CAH

mg/cm<sup>2</sup>

2.0

1.5

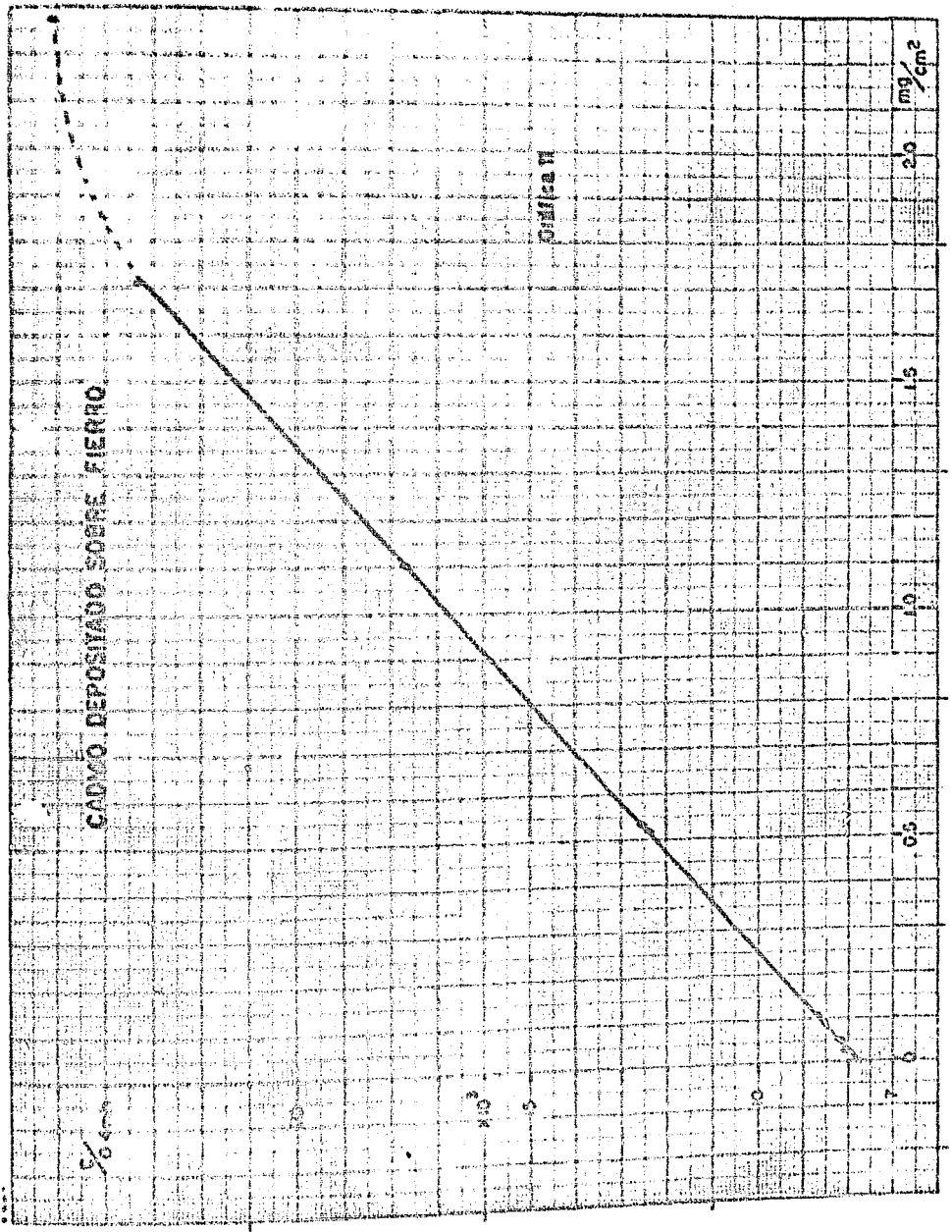
1.0

0.5

0

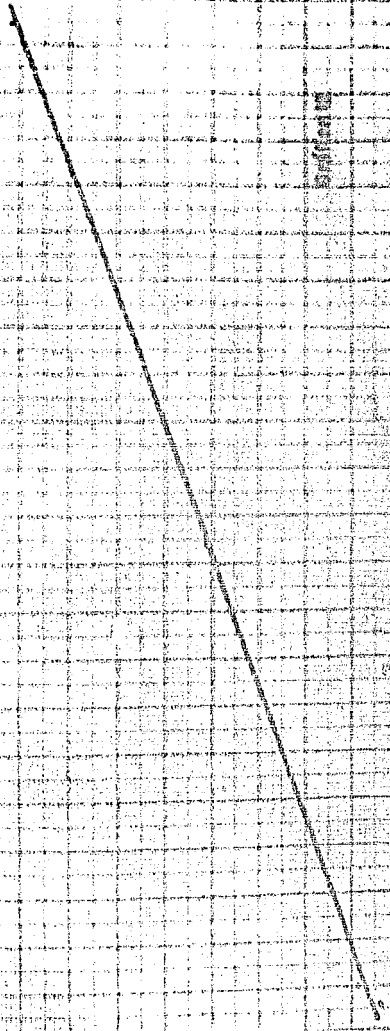
0

0



ESTADO DEPOSITADO SOBRE FERRO

1/4mm



10000

mg/cm²

1.00

0.75

0.50

0.25

0

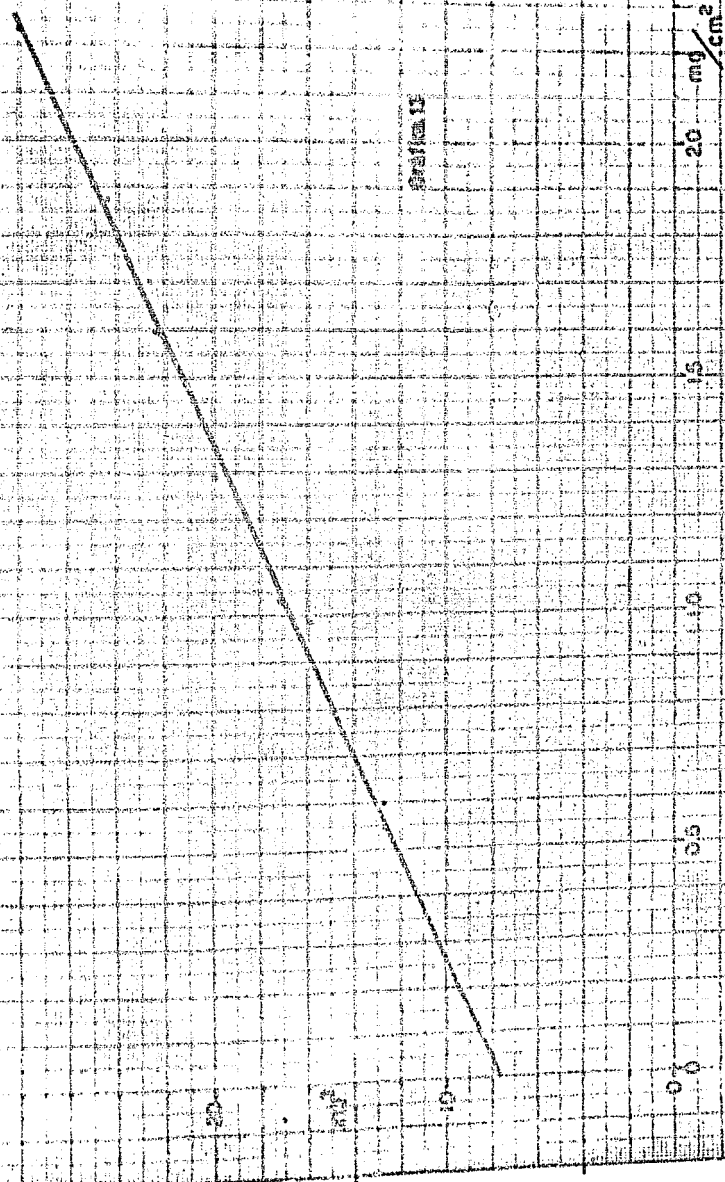
10

15

20

PLATA RECOSTADA SOBRE CARBÓN

Figura 11



cor del depósito.

En la gráfica 11 se nota que para espesores de cadmio mayores a  $1.7 \text{ mg/cm}^2$  ( $0.002 \text{ cm}$ ), se tiende hacia la saturación por la absorción que sufren los rayos  $\lambda$  en el depósito mismo. Si bien el método puede aplicarse para espesores mayores a este valor, al disminuir la pendiente de la curva se va perdiendo exactitud. Sin embargo para valores entre  $0.5$  y  $1.0 \text{ mg/cm}^2$  se puede obtener una exactitud de  $2\%$  contando durante 1 minuto, a mayor tiempo de conteo mayor exactitud. También puede aumentarse la exactitud del método o bien obtener la misma aproximación en menos tiempo si se utiliza una disposición geométrica en la que se tenga menor absorción externa tanto de la radiación excitante como de la fluorescente.

Esto se logra disminuyendo las distancias entre la fuente de rayos  $\lambda$  y la muestra, y entre ésta y el detector. En estas condiciones se ha logrado una exactitud de  $1\%$  en sólo 10 segundos de conteo ( 7 ).

Para hacer una comparación entre la utilización de fuentes de rayos  $\lambda$  por excitación con rayos  $\beta$ , en la medición de espesores y el uso de tubos convencionales para producir rayos  $\lambda$  en la aplicación del mismo método, se cortaron pequeños discos de las muestras empleadas anteriormente y se determinó la intensidad de los rayos  $\lambda$  fluorescentes producidas por ellos, en un aparato convencional de rayos  $\lambda$ . Se consideró únicamente la intensidad de la línea  $K_{\alpha}$  del elemento, y con ella se calculó una intensidad relativa  $I_r$ , que está dada por la expresión:

$$I_r = \frac{I}{I_0}$$

donde  $I$  = intensidad de rayos  $\lambda$ - $K_{\alpha}$  de la muestra

$I_0$  = intensidad de rayos  $\lambda$ - $K_{\alpha}$  de una placa gruesa del elemento puro (Cd, Sn y Ag)



Con los valores de la intensidad relativa y el espesor del depósito correspondiente se construyeron las gráficas 14, 15 y 16, en las que se observa también una proporcionalidad entre el espesor y la intensidad de los rayos  $X - X$  fluorescentes, pero puede apreciarse que la exactitud es un tanto menor que la obtenida con la fuente de rayos  $X$  por excitación con rayos  $\gamma$ . Esto probablemente se debe a que el tubo produce un espectro continuo mientras la fuente produce rayos  $X$  monocromáticos.

Las condiciones en que se hicieron estas determinaciones fueron aplicando 40,000 volts al tubo, la corriente registrada fue en todos los casos 20 mA.

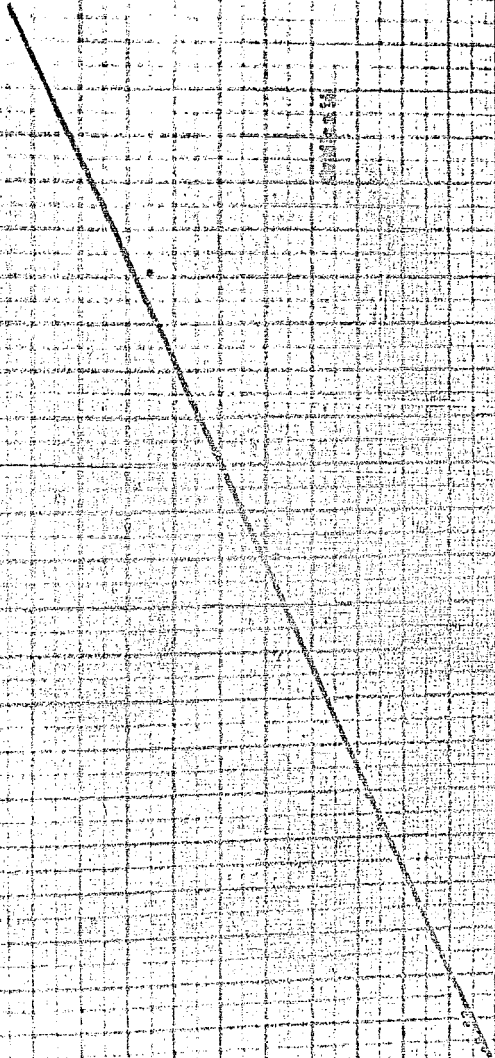
CADMIUM DEPOSITADO SOBRE FIERRO

(Aperto convencional de Rivos X)

Figura 1



100



mg/cm²

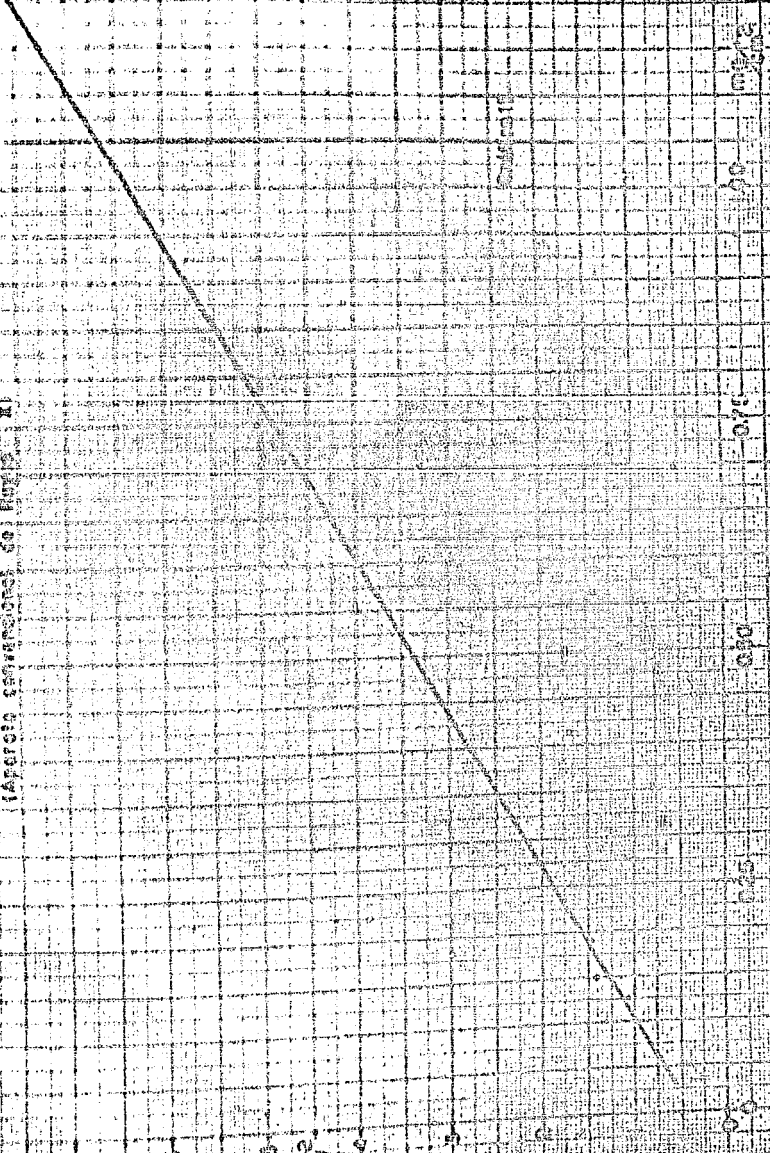
10

20

100

ESTADO RESUMIDO DE LOS RECURSOS

(ARTICULO 20 DEL REGLAMENTO DE LA LEY N.º 11.000)



1000

800

600

400

200

0

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

PLATA DEPOSITADA SOBRE COBRE

100 mg de cloruro de Plata en

1/6

0.3-

0.2-

0.1-

0.0

0.0001

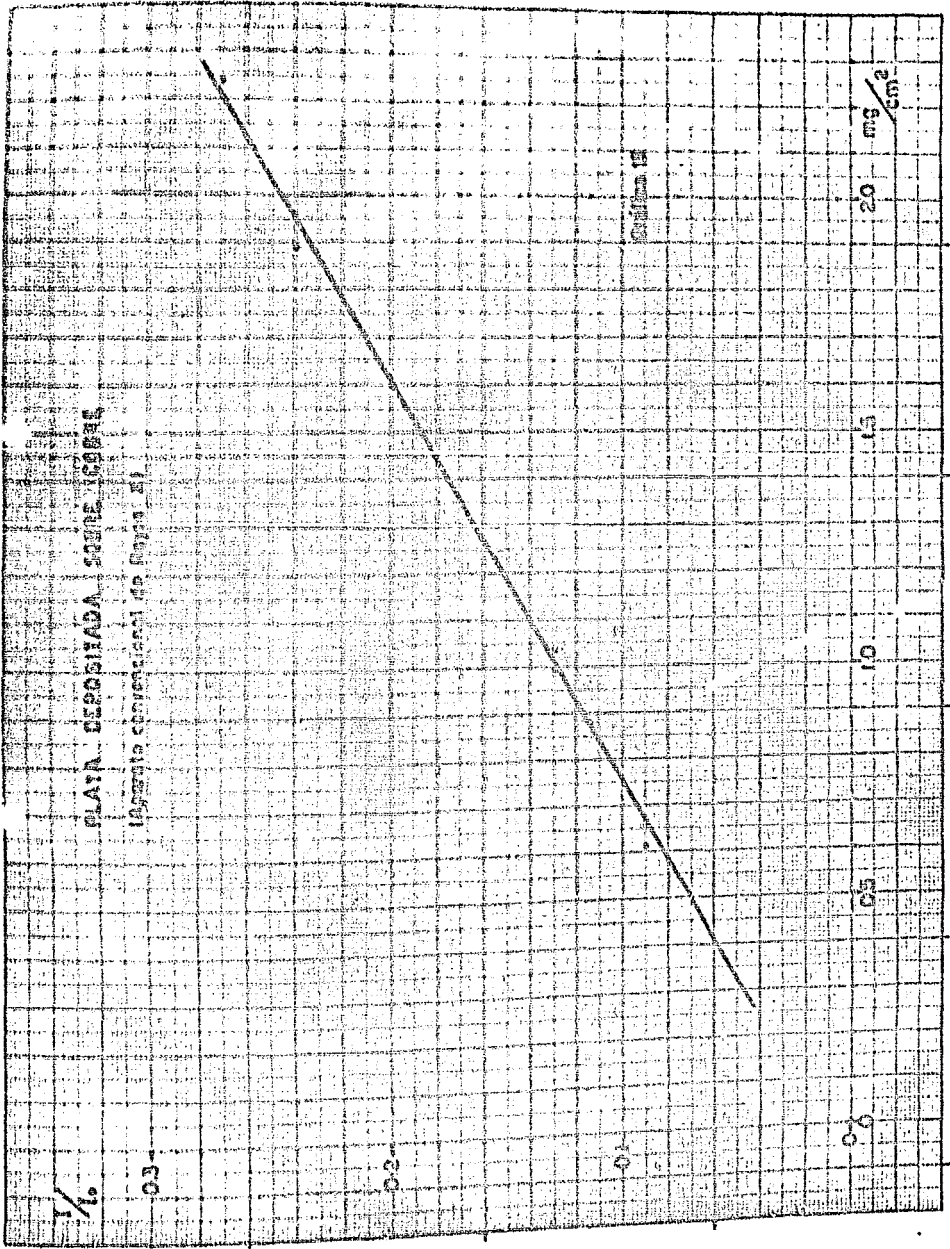
mg/cm<sup>2</sup>

20

15

10

0.5



## VI - CONCLUSIONES.

Las fuentes de rayos  $\lambda$  por excitación con rayos  $\gamma$ , además de presentar varias ventajas sobre el uso de tubos, abren un amplio campo de aplicaciones; si bien en este trabajo se considera únicamente la determinación de espesores de depósitos electrofíticos, el método puede aplicarse a la determinación de espesores de otro tipo de depósitos o películas, con la condición de que alguno de sus componentes produzca rayos  $\lambda$  fluorescentes de suficiente energía para ser detectados sin que se confundan con el "ruido" eléctrico de los aparatos. Se puede determinar el espesor de capas de pintura, de emulsión fotográfica, depósitos metálicos por inmersión (galvanizado), etc.

Este tipo de fuentes puede utilizarse en muchos casos de análisis por fluorescencia de rayos  $\lambda$ , excitando selectivamente al elemento por analizar, han sido reportados análisis de aleaciones (8) y muchos otros métodos de análisis en los que se puede sustituir el tubo convencional por la fuente isotópica (9).

Entre las principales ventajas que presenta una fuente de este tipo sobre los tubos, puede mencionarse su tamaño y por tanto la facilidad para transportarla y utilizarla en lugares de difícil acceso. Si bien el arreglo utilizado en el desarrollo de este trabajo es de dimensiones poco prácticas; dependiendo de la utilidad específica a que se destine una fuente, puede construirse suficientemente pequeña (10).

Otra característica importante es que estas fuentes no requieren de mantenimiento ni consumen energía, por tanto su economía las coloca muy por encima de los costosos tubos de rayos  $\lambda$  y sus fuentes de alto voltaje acopladas.

Es importante hacer notar que para obtener rayos X monoenergéticos en un aparato convencional, se necesita utilizar un cristal y seleccionar la energía aplicando la ley de Bragg, esto produce una gran disminución en la intensidad de la radiación, mientras que con una fuente isotópica la selección de la energía se logra con sólo poner el blanco cónico adecuado y la eficiencia de conversión (que depende del número atómico del blanco cónico y de la energía de la radiación que produce la excitación) es en ocasiones bastante elevada (hasta 30%) (5).

Una fuente de este tipo podría utilizarse para el control de espesores en procesos continuos, pues colocada en la línea de producción, permitiría la medición continua del espesor y la señal producida por el detector hacer funcionar un servomecanismo que modifique las variables que determinan dicho espesor.

En general el campo de posibles aplicaciones de una fuente de este tipo es bastante amplio tanto por la naturaleza no destructiva del método, por las ventajas inherentes a su uso, así como la facilidad para analizar distintas regiones de una muestra y determinar si el espesor es uniforme.

## VII - BIBLIOGRAPHIA.

- 1.- 1965 Book of ASTM Standards  
Part 3 (A 219-65)  
American Soc. for Testing and Material
- 2.- M. H. Wehr y J. A. Richards  
Physics of the Atom  
Edison - Wesley Pub. Co. Inc.  
1960
- 3.- H. S. Shankland  
Atomic and Nuclear Physics  
The Macmillan Co.  
1955
- 4.- G. Herzberg  
Atomic Spectra and Atomic Structure  
Dover Publications  
1944
- 5.- J. H. Watt  
Int. Journal of applied radiation and  
Isotopes 15, 617-625 (1964)
- 6.- J. A. Deyo y J. H. Watt  
Int. Journal of applied radiation and  
Isotopes 16, 9-16 (1965)

7.- S. Pine y C. F. Handee

X Ray Critical Absorption and Emission  
Energies in KeV

Nucleonics Data Sheet No. 1

8.- J. F. Cameron y J. K. Rhodes

Nucleonics 19, 6, 53 - 57 (1961)

9.- I. M. Kolthoff y P. J. Elving

Treatise on Analytical Chemistry

Parte I, Vol. 5

Interscience Publishers, John Wiley & Sons.

1 9 6 4