



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE UN DISPOSITIVO DE HAZ EXTERNO PARA ANÁLISIS MEDIANTE PIXE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
F I S I C A
P R E S E N T A :
BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL

MÉXICO, D.F.

2002



TESIS CON FALLA DE ORIGEN



FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Caracterización y aplicación de un dispositivo de haz externo para análisis
mediante PIXE"

realizado por Betsabeé Mareí Monroy Peláez

con número de cuenta 09757384-3, quién cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. JOSE LUIS RUVALCABA SIL

Propietario

DRA. ALICIA OLIVER GUTIERREZ

Propietario

FIS. RENE ORTEGA ALVARADO

Suplente

DR. LUIS RODRIGUEZ FERNANDEZ

Suplente

M. EN C. PEDRO GUILLERMO REYES ROMERO

Consejo Departamental de Física

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
Coordinadora de Licenciatura
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

A mi papá, a mi mamá, a Faby y a Angel

**por ser el regalo más hermoso
que me ha dado la vida.**

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la formación recibida.

A mi asesor, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, por su gran apoyo, no sólo en la realización de este trabajo de tesis (que fue imprescindible), sino a lo largo de todo mi desarrollo profesional. También le agradezco su infinita paciencia conmigo, sus enseñanzas y, sobretodo, su amistad.

A mis sinodales:

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez

Fis. René Ortega Alvarado

Dr. Luis Rodríguez Fernández

M. en C. Pedro Reyes Romero

por revisar este trabajo de tesis y por sus valiosas sugerencias y comentarios.

Al Instituto de Física de la UNAM, por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo en sus instalaciones.

Al proyecto CONACYT J32159-U por el apoyo total en el desarrollo del dispositivo de haz externo del IFUNAM y sus sistemas adjuntos.

Al proyecto CONACYT G0010-E por el apoyo otorgado para el funcionamiento del Acelerador Peletrón.

A la Fundación Ricardo J. Zevada por el apoyo parcial en el desarrollo del dispositivo de haz externo.

Al proyecto PAPIIT IN40 1999 por la beca otorgada.

A la Fundación Telmex por la beca otorgada durante todos mis estudios de licenciatura.

Al Sr. Karim Uriel López Guzmán (EL GRAAAAN KARIM!!!) por su valiosa asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo de tesis. Sin su ayuda, la realización de todo el trabajo en el laboratorio habría sido mucho más difícil. También le agradezco que comparta conmigo su amistad y que haya tenido tanta paciencia con esta estudiante que siempre atornillaba "al otro lado".

Al Sr. Francisco Javier Jaimes Beristain (Paco) por su apoyo técnico en el Peletrón, su simpatía y su amistad.

Al Sr. Melitón Galindo por su colaboración en la fabricación de algunas piezas del dispositivo de haz externo.

Al Sr. Rector del Colegio de Estudios Teológicos de la Compañía de Jesús en México, P. Francisco López Rivera S. J., y a la Directora de la Biblioteca Eusebio F. Kino, Lic. Leticia Ruiz Rivera, por el préstamo de los libros "*Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales*", "*Calendario Indiano Tulteco*" y "*Rueda de Broda*" y por las facilidades otorgadas en la realización de su estudio.

A la Dra. Idalia García Aguilar, Investigadora del CUIB-UNAM, por su valiosa información, asesoría y apoyo en el análisis de documentos antiguos.

Al Dr. Guillermo Espinosa García y al Dr. José Ignacio Golzarri Moreno por proporcionar los dosímetros utilizados para medir la dispersión del haz en la atmósfera, así como su ayuda en la lectura de los mismos.

A Edith Ortiz y Luz Lazos por su gran asesoría en la presentación de este trabajo y por su apoyo y su paciencia en los trabajos de campo.

A los investigadores del departamento de Física Experimental: Alicia, que me llevó ahí por primera vez, Javier, por sus enseñanzas y orientación, Luisito, por poner el toque de humor que siempre hace falta, J. C. y Rubén, por echarme tantas porras.

A los estudiantes del departamento: Juanito, por ayudarme siempre, por su apoyo y sus consejos, a Marcelo por su ayuda con las imágenes y por levantarme el ánimo cada vez que me sentía triste, a Anita de la Torre, Pepe Lárraga, Hilda, Ale, Oscarín, Karina, Germán y Luis de la Vega por tenerme fe.

A mis compañeros de generación: Ángel, Esteban, Montse, Citlali, Adrián, José Luis y Nacho por los momentos agradables que pasamos juntos a lo largo de la carrera. Y de manera especial a Martha por compartir conmigo toda una etapa de nuestras vidas.

A "La Banda": Edgar, Carlos (mi hermano), Víctor, Arturo, Eduardo y Yes por todas esas tardes que pasamos en "La Mesa".

A "Las Bodocas": Rebe, Rosalbita, Jeannett, Miriam y Pau, porque siempre se acuerdan de mí y por su amistad que es súper importante para mí.

A mi abuelita Blanca, mi abuelito Rafa, mis tías Adi, Ire y Tachis y mis tíos Miguel y Fer, a Heidi y Mike por todo su apoyo en los momentos buenos y, muy especialmente, en los más difíciles de mi estancia en el D.F. Gracias por su cariño y su incondicionalidad.

A mi abuelita Clarita, mis tíos José Antonio, Juan, Dago y Beto y mis tías Clarita, Anita y Lety, a Moni y Cons, por estar siempre pendientes de mí y de mi familia, y por quererme tanto.

Y para los que las palabras no bastan para expresar lo que siento:

A mi papá, por enseñarme con su ejemplo a no rendirme nunca, por compartir conmigo sus valores, por su infinito amor y confianza en mí (aunque me equivoque), por todo su apoyo y por ser conmigo el mejor de los papás.

A mi mamá, por todo su amor y ternura, por tener siempre esa telepatía y saber qué me pasa sin necesidad de palabras, por darme confianza cuando no la tengo y por ser la mamá más maravillosa que Dios pudo darme.

A mis hermanos, Fabis y Angelo, por todas sus porras, por su cariño hacia mí, por todos los hermosos momentos que hemos compartido y porque siempre tienen un espacio en su vida para mí.

A Armando, por su comprensión, por su apoyo y preocupación por mí, por su confianza, pero sobretodo, por su amor.

Contenido

Introducción	1
1. Fundamentos de la interacción de un haz de partículas con la materia	3
1.1. Introducción	3
1.2. Poder de Frenado	4
1.3. Dispersión en energía	8
1.4. Sección Eficaz de Dispersión	10
2. Fundamentos de la técnica PIXE	14
2.1. Introducción	14
2.2. Secciones eficaces de ionización y de producción de rayos X	16
2.3. Atenuación de rayos X en la materia	19
2.4. Detección de rayos X y eficiencia de un detector	21
2.5. Fondo continuo de radiación	25
2.6. Análisis cuantitativo mediante PIXE	27
3. El dispositivo de haz externo	32
3.1. Introducción	32
3.2. Principales características de un dispositivo de haz externo	33
3.3. Breve descripción de otros dispositivos de haz externo	35
3.3.1. Namur, Bélgica	35
3.3.2. Helsinki, Finlandia	37
3.3.3. Dresden, Alemania	39

3.3.4.	Floresncia, Italia	41
3.3.5.	Oxford, Inglaterra	43
3.3.6.	Louvre, Francia	45
3.4.	El dispositivo de haz externo del IFUNAM	48
3.4.1.	Acelerador de partículas Tandem Peletrón	49
3.4.2.	Descripción del dispositivo	52
3.5.	El sistema de detección y su optimización	56
3.5.1.	Sistema de atmósfera local de He	58
3.5.2.	Uso de absorbedores selectivos y no selectivos	60
3.5.3.	Medidas de la dispersión del haz en la atmósfera	65
4.	Aplicación del sistema de haz externo del IFUNAM: el análisis de libros y documentos antiguos	70
4.1.	Introducción	70
4.2.	Análisis de " <i>El Devoto Peregrino</i> "	72
4.3.	Análisis de las firmas y notas manuscritas del manuscritas del libro " <i>Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales</i> "	82
4.4.	Análisis del " <i>Calendario Indiano Tulteco</i> "	89
4.5.	Análisis de la " <i>Rueda de Broda</i> "	97
4.6.	Resultados Generales de los Análisis de Documentos Antiguos	109
	Conclusiones	110
	Referencias	112

Introducción

Debido a la importancia de conocer la composición de los materiales en varias áreas del conocimiento, se han desarrollado diversas técnicas y metodologías para este fin. Las técnicas de análisis basadas en aceleradores de partículas permiten determinar la composición elemental y los perfiles de concentración en la superficie de los materiales con una alta sensibilidad. Además, tienen la ventaja de ser multielementales y se les puede considerar no destructivas. Estas técnicas se basan en la detección de la respuesta de los materiales al irradiarlos con un haz de partículas producido por un acelerador. Puesto que las respuestas a la irradiación son simultáneas, estas técnicas pueden combinarse. De entre ellas destaca la técnica de Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), la cual puede ser usada para determinar las concentraciones de elementos con número atómico superior al sodio (Na) detectando los rayos X emitidos por la muestra como resultado de su interacción con el haz. Esta técnica tiene una sensibilidad de hasta algunos $\mu\text{g/g}$.

En este trabajo de tesis se presentan los fundamentos de la interacción de radiación con materia que son la base de las técnicas de análisis basadas en aceleradores de partículas. Entre estos se encuentran los conceptos de poder de frenado de los iones en el material, la dispersión en energía de los mismos y la dispersión de las partículas del haz al interaccionar con los núcleos atómicos de la muestra. El conocimiento de estos fenómenos es esencial para el desarrollo de los experimentos que involucran las técnicas basadas en aceleradores de partículas. También se exponen los fundamentos de la técnica PIXE que incluyen: la sección eficaz de producción de rayos X, la atenuación de los rayos X en la materia, la detección de los rayos X y su cuantificación, es decir, cómo relacionar la intensidad de los rayos X, producidos y emitidos por la irradiación con el haz de iones con la concentración del elemento en el material irradiado.

Cuando se lleva a cabo un análisis convencional mediante PIXE, el material se introduce en una cámara en donde se hace vacío y el material bajo estudio es irradiado con el haz. Sin embargo, este procedimiento no es aplicable a cualquier tipo de muestra ya que existen materiales que se alteran o deterioran al someterlos al vacío, o bien, su forma y tamaño impiden que sean introducidos en una cámara de análisis. El estudio de estos materiales es posible mediante un dispositivo de haz externo. En este tipo de dispositivo, uno de los cuales se ha desarrollado y optimizado en el Instituto de Física de la UNAM, el haz atraviesa una

ventana delgada de algún material resistente al cambio de presiones y se proyecta a la atmósfera por lo que es posible irradiar prácticamente cualquier material sin restricciones de forma, tamaño o estado físico.

Existe una gran variedad de aplicaciones de este dispositivo como son el análisis de: biomateriales, aleaciones metálicas, muestras biológicas, sustancias líquidas, resinas, cerámicas, material óseo, pigmentos, contaminantes, piezas arqueológicas, pinturas, manuscritos y documentos antiguos, etc. Con esto se hacen patentes los alcances y la versatilidad del sistema de haz externo y la gran variedad de áreas vinculadas a la caracterización y análisis de materiales que se benefician del mismo.

Con el fin de mejorar su desempeño y sus características, el dispositivo de haz externo del laboratorio Peletrón del Instituto de Física de la UNAM se ha innovado además con sistemas como el de atmósfera local de helio que favorece la detección de los rayos X de elementos ligeros. En este trabajo de tesis se presenta dicho dispositivo de haz externo y sus sistemas adjuntos. Como parte de este trabajo se llevó a cabo la caracterización de un sistema de flujo controlado de He que produce dicha atmósfera. También se estudiaron las diferencias en la irradiación y detección en aire y en He. Se incluye también el estudio de la dispersión del haz en la atmósfera y su dispersión en energía. Asimismo, se describen las medidas tomadas para lograr la optimización en la detección simultánea de elementos mayores y traza con varios detectores y para diversos materiales empleando absorbedores de rayos X apropiados.

Finalmente, se presenta el análisis mediante PIXE de algunos documentos antiguos utilizando este dispositivo como una aplicación que pone en evidencia los alcances del dispositivo y de la metodología. Este tipo de análisis requiere ser absolutamente no destructivo, por lo cual la única manera de realizarlo es a la atmósfera. Para llevar a cabo este estudio, fue fundamental la caracterización y optimización del dispositivo de haz externo del Instituto de Física realizados como parte de esta tesis.

1. Fundamentos de la interacción de un haz de partículas con la materia.

1.1 Introducción

Las técnicas de análisis de origen nuclear se fundamentan en la interacción de un haz de partículas cargadas con los átomos del material que se desea analizar. Están basadas en el uso de aceleradores de partículas generalmente de baja y media energía (entre 0.5 y 4 MeV). La detección de los productos de dicha interacción da lugar a cada una de las diferentes técnicas. En la figura 1.1 se observa un esquema de los diferentes productos que se pueden obtener y las técnicas asociadas a éstos.

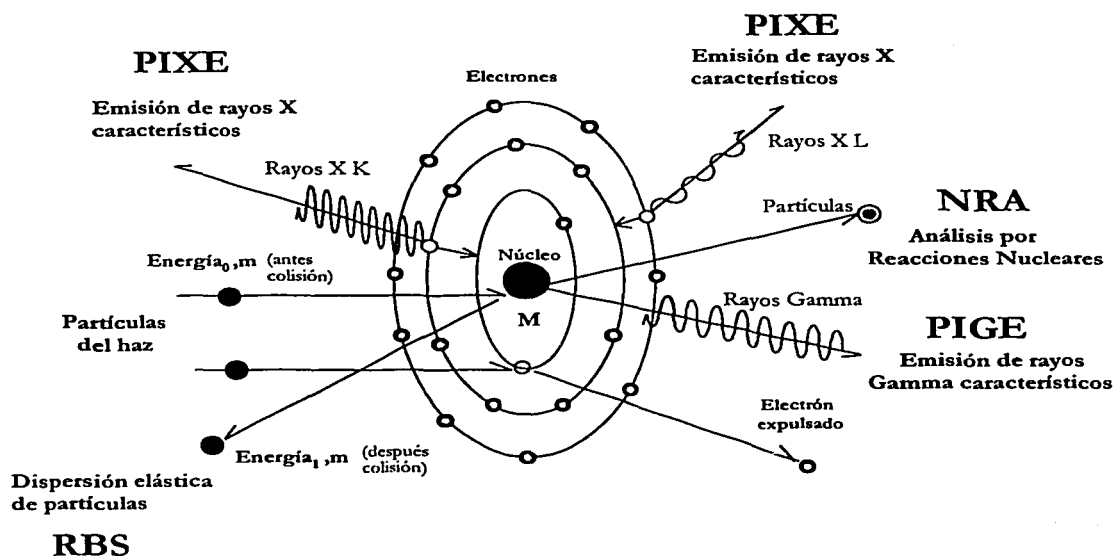


Figura 1.1 Interacción de un átomo con un haz de partículas.

Dentro de las principales características de estas técnicas se tiene que son multielementales, muy sensibles y esencialmente no destructivas. Esto hace posible su aplicación en el análisis de una gran variedad de materiales, incluyendo aquéllos que por su valor e importancia deben analizarse sin ocasionarles daño, como es el caso de los materiales arqueológicos, históricos y biológicos.

Por lo anterior, es fundamental conocer los procesos que ocurren durante la interacción del haz con la muestra, entre ellos: cómo pierden energía los iones al penetrar en el material, cuál es su dispersión espacial y en energía dentro del material, y cómo es la dispersión de las partículas del haz al incidir en el material y la probabilidad de que ésta ocurra (sección eficaz de dispersión). El conocimiento de todos estos procesos es muy importante para el análisis de los materiales mediante las técnicas de origen nuclear ya que estos fenómenos determinan los alcances y las limitaciones de los análisis.

1.2 Poder de Frenado

La importancia de conocer cómo se frenan las partículas del haz dentro del material radica en que la profundidad alcanzada y la resolución en profundidad de cualquier análisis depende directamente de este fenómeno. Asimismo, magnitudes que dependen de la energía de los iones del haz se ven afectadas por la pérdida de ésta dentro de la muestra, por ejemplo, las secciones eficaces de dispersión y de ionización, entre otras. Además, es necesario conocer la pérdida de energía por unidad de distancia atravesada $\frac{dE}{dx}$ de los iones para poder realizar una cuantificación de la composición del material.

Las partículas cargadas de un haz de iones pierden energía dentro de un material principalmente mediante su interacción con los electrones y los núcleos atómicos. A la primera se le conoce como frenado electrónico, mientras que la segunda es llamada frenado nuclear. La relevancia de estas interacciones en el frenado de una partícula del haz depende de manera importante de la velocidad de ésta [1].

Si la velocidad del ion, v , es menor que la velocidad de Bohr v_0 de los electrones atómicos que está definida como:

$$v_0 \equiv \frac{e^2}{\hbar} = 2.2 \times 10^8 \text{ cm/s} \quad (1.1)$$

la interacción dominante es el frenado nuclear, es decir, la pérdida de energía de la partícula se debe principalmente a las colisiones elásticas con los núcleos. Además, el ion tiende a capturar a los electrones atómicos y se neutraliza.

A medida que la velocidad de la partícula incidente aumenta, el frenado nuclear disminuye de manera proporcional a $\frac{1}{E}$, donde E es la energía del ion. El frenado electrónico, es decir, las colisiones inelásticas con los electrones atómicos, se convierte en la interacción dominante.

En la región donde la velocidad es mayor que la velocidad de Bohr v_0 , pero menor que la velocidad de Thomas-Fermi v_{TF} , el frenado electrónico es proporcional a la velocidad v o a la raíz cuadrada de la energía $E^{1/2}$. La velocidad de Thomas-Fermi está dada por:

$$v_{TF} \equiv z^{2/3} v_0 \quad (1.2)$$

En la definición anterior z es el número atómico del ion incidente.

Cuando $v \gg v_0$ el ion pierde sus electrones en un proceso de captura y la pérdida de energía

$\frac{dE}{dx}$ está descrita por la fórmula de Bethe-Bloch:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi(ze^2)^2}{m_0 v^2} N_0 \frac{Z}{A} \left[\ln \frac{2m_0 v^2}{I \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)} - \frac{v^2}{c^2} \sum_i \frac{c_i}{Z_i} - \delta \right] \quad (1.3)$$

donde m_0 y e son la masa en reposo y la carga del electrón, Z y A son el número y la masa atómica del material, N_0 es el número de Avogadro, c es la velocidad de la luz, I es el potencial de ionización del átomo blanco, δ es una corrección que toma en cuenta la ligadura de los electrones atómicos y $\sum_i \frac{c_i}{Z_i}$ es una corrección debido al efecto de las capas electrónicas sobre el frenado [2].

Cabe notar que la pérdida de energía es proporcional al número atómico del proyectil, de manera que mientras más pesado sea mayor será su pérdida. Además, mientras mayor sea su energía y, por lo tanto, su velocidad, menor será la pérdida de energía pues ésta es inversamente proporcional a v^2 .

La figura 1.2 muestra las diferentes contribuciones a la pérdida de energía $\frac{dE}{dx}$ como función de la energía E del proyectil. El máximo del frenado electrónico se localiza en la energía correspondiente a la velocidad de Thomas-Fermi [3].

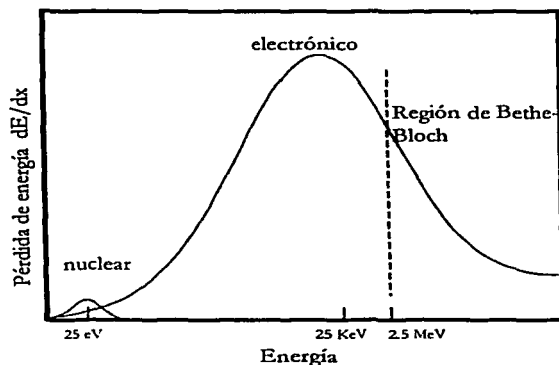


Figura 1.2 Contribuciones a la pérdida de energía como función de la energía de la partícula incidente, en este caso protones.

Suponiendo que el material que se analiza es monoelemental, la pérdida de energía es producida por las interacciones entre los iones incidentes y los átomos del material, por lo tanto, es proporcional a su densidad atómica N . La constante de proporcionalidad entre ambas es llamada sección eficaz de frenado ε y se define como:

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (1.4)$$

Sus unidades son $eV \cdot cm^2 / 10^{15} \text{ átomos}$. La sección eficaz de frenado es una propiedad atómica que no depende de la densidad del material. También se define el poder de frenado S :

$$S(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad (1.5)$$

y ρ es la densidad del material, por lo que las unidades del poder de frenado son $eV \cdot cm^2 / g$. La sección eficaz de frenado y el poder de frenado son proporcionales y la relación entre ellas es:

$$S = \frac{N_0}{A} \varepsilon \quad (1.6)$$

Considerando que la interacción entre cada ion con un átomo del blanco es independiente de los átomos vecinos, se puede aplicar la aditividad lineal de secciones eficaces de frenado para

materiales compuestos por más de un elemento (Regla de Bragg). La sección eficaz de la matriz sería entonces:

$$\varepsilon_M(E) = \sum_i w_i \varepsilon_i(E) \quad (1.7)$$

En la expresión anterior w_i es la concentración atómica del elemento i -ésimo y ε_i es la sección eficaz de frenado correspondiente.

La regla de Bragg no considera los efectos del estado físico y químico del material sobre el frenado de las partículas del haz. Las mayores desviaciones de las predicciones de la regla de Bragg se dan en el máximo de la curva de pérdida de energía (figura 1.2) y son del orden de 10-20% para gases orgánicos ligeros, óxidos o nitratos de elementos ligeros. Existen diferentes modelos que toman en cuenta los enlaces químicos y el estado físico del material para realizar las correcciones necesarias a los valores de las secciones eficaces de poder de frenado [1,3].

A partir de la sección eficaz de frenado se puede obtener la distancia atravesada por un proyectil que incide sobre el material a un ángulo ϕ con respecto a la normal a la superficie y con una energía E_0 mediante la siguiente relación:

$$\frac{x}{\cos \phi} = -\frac{1}{N} \int_{E_0}^E \frac{dE}{\varepsilon(E)} \quad (1.8)$$

El alcance R de una partícula cargada dentro de la muestra se define como la proyección (con respecto a la normal a la superficie de la muestra) de la trayectoria recorrida hasta que la partícula se frena completamente.

$$R = -\frac{\cos \phi}{N} \int_{E_0}^0 \frac{dE}{\varepsilon(E)} \quad (1.9)$$

La máxima profundidad que se puede analizar con un haz de iones a una energía de incidencia E_0 generalmente es menor o igual que el alcance de los iones.

Es importante enfatizar que las trayectorias recorridas por cada ion son diferentes entre sí. Se considera que cada una de las partículas incidentes del haz cambia su dirección mediante colisiones elásticas binarias con los núcleos del blanco y que su trayectoria es en línea recta entre colisiones. Puesto que la energía de los iones disminuye como resultado de los frenados electrónico y nuclear, las trayectorias se terminan cuando éstos pierden toda su energía en un material.

En una simulación de Monte-Carlo, se representan las trayectorias individuales de un gran número de partículas. Ziegler [4] propone un método de simulación que es aplicable para el intervalo de energías entre 0.1 KeV hasta varios MeV para todo tipo de combinaciones ion-material. En este método, se propone un camino libre medio (distancia entre dos colisiones sucesivas) que depende de la energía, ya que la distancia entre colisiones es mayor para energías grandes y disminuye continuamente con el frenado de la partícula. Este camino libre medio se determina a partir de un potencial interatómico y una función de apantallamiento derivados a partir de ajustes experimentales.

Debido a que cada partícula se dispersa de una manera distinta, se ocasiona un ensanchamiento lateral del haz y una dispersión en el rango promedio recorrido. Este ensanchamiento es menor cuanto más masiva sea la partícula incidente ya que se desviará menos en cada colisión; sin embargo, su alcance promedio también será menor pues se frena más. La dispersión lateral impone un límite a la máxima resolución espacial que se puede alcanzar con dispositivos como las microsondas de partículas [5].

A continuación se muestra una simulación del alcance y la dispersión lateral para protones y partículas alfa de 3 MeV de energía en cuarzo (SiO_2).

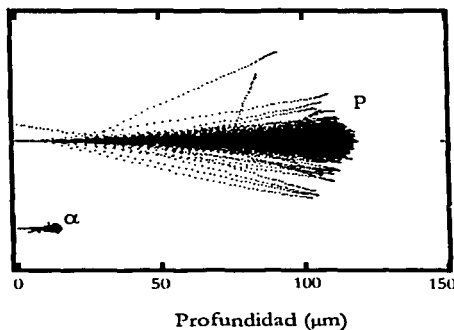


Figura 1.3 Simulación de Monte-Carlo mediante el programa SRIM 2000.39 [6] de 1800 protones (p) y partículas alfa (α) de 3 MeV al incidir sobre cuarzo.

1.3 Dispersión en Energía

El proceso de pérdida de energía de cada una de las partículas del haz de iones ocurre mediante una serie de colisiones individuales por lo que es un proceso estadístico y, como tal, está sujeto

a fluctuaciones. Es decir, las partículas del haz que inciden sobre un material homogéneo a una energía inicial E_0 , tendrán diferentes energías al atravesar una distancia Δx (figura 1.4). Se produce entonces una distribución de energías. El ancho de esa distribución es conocido como “straggling” y es una medida de la dispersión en energía.

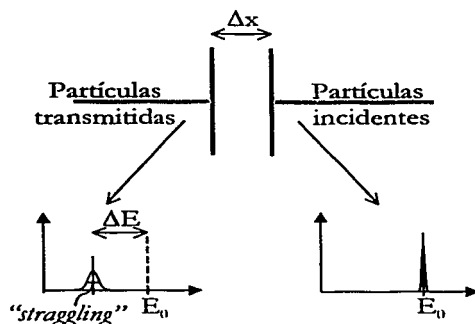


Figura 1.4 Ilustración de la dispersión en energía de iones al atravesar un material con un espesor menor al alcance.

De acuerdo con el modelo de Bohr la distribución de energías es gaussiana y la dispersión en energía Ω_B en un blanco monoelemental se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(z e^2)^2 NZt \quad (1.10)$$

donde t es el espesor del material atravesado en cm .

Cabe notar que el “straggling” no depende de la energía del haz, sino únicamente del producto NZt , es decir, de la densidad electrónica por unidad de área del blanco.

El modelo de Bohr supone que la transferencia de energía ocurre entre una partícula completamente ionizada (con carga ze) que se mueve y un electrón estacionario. Por lo tanto, la expresión (1.10) sólo es válida para la región de Bethe-Bloch pues a menores energías la velocidad de los electrones atómicos comienza a ser importante y además el ion captura electrones, por lo que disminuye su estado de carga. La aproximación gaussiana tampoco funciona cuando la pérdida de energía es mayor al 25%. Existen correcciones al modelo de Bohr y otros modelos que permiten calcular la dispersión en energía en estos casos[1,3].

Para un material compuesto por más de un elemento la expresión para calcular el “straggling” es:

$$\Omega_B^{M^2} = 4\pi(ze^2)^2 N^M \left(\sum_i w_i Z_i \right) t \quad (1.11)$$

en donde Ω_B^M es la dispersión en energía de la matriz, N^M es su densidad atómica, Z_i es el número atómico del elemento i y w_i es su concentración atómica.

Puesto que la dispersión en energía de cada elemento Ω_B^i cumple con:

$$\frac{\Omega_B^{i^2}}{N^i Z_i t} = 4\pi(ze^2)^2 \quad (1.12)$$

se propone la aditividad lineal del “*straggling*” de la siguiente manera [3]:

$$\frac{\Omega_B^{M^2}}{N^M t} = \sum_i \frac{w_i \Omega_B^{i^2}}{N^i t} \quad (1.13)$$

Como consecuencia de la dispersión en energía se tienen límites en la resolución en profundidad de las técnicas analíticas de origen nuclear y en el caso de la Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS) también hay límites en la resolución en masa al producir un ensanchamiento de las distribuciones de energía y de las resonancias. En el caso de la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), la dispersión en energía no influye de manera significativa para los resultados del análisis, ya que es menor al 5% para bajas energías ($E < 1 \text{ MeV}$) y menor al 0.5% para energías mayores en matrices compuestas por elementos pesados [7].

1.4 Sección Eficaz de Dispersión

La sección eficaz de dispersión σ representa la probabilidad de que las partículas del haz se dispersen al interactuar con los núcleos del material. Puesto que las interacciones nucleares dan lugar a emisiones anisotrópicas de la radiación, la probabilidad de dispersión depende del ángulo de emisión. Por lo tanto se define la sección eficaz diferencial $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ que representa la probabilidad de emisión en un ángulo sólido $d\Omega$ centrado en la dirección de emisión θ (figura 1.5). La sección eficaz se expresa en barns b donde $1 b = 10^{-24} \text{ cm}^2$, por lo que tiene unidades de área. La sección eficaz diferencial se expresa en barns por estereorradián b/sr .

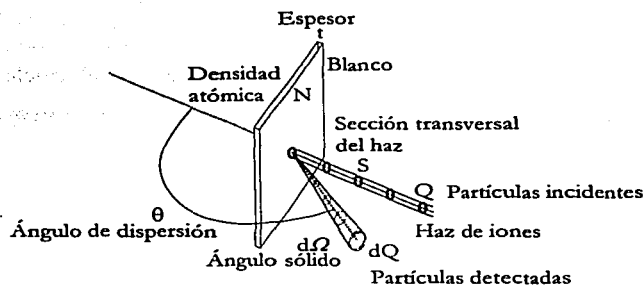


Figura 1.5 Ilustración del concepto de sección eficaz diferencial de dispersión.

La interpretación geométrica clásica de la sección eficaz diferencial es que cada núcleo del material presenta al haz un disco hipotético de área $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Se supone que los átomos del material están distribuidos aleatoriamente y que sus áreas no se traslapan. Si S es el área irradiada por el haz, t es el espesor del banco, y N es su densidad atómica, el número de núcleos que pueden provocar una dispersión es SNt . La razón entre el área que presentan los núcleos y el área total irradiada se interpreta como la probabilidad de que la dispersión se produzca. De igual manera, si $\frac{dQ}{d\Omega}$ es el número de partículas dispersadas en el ángulo sólido $d\Omega$ y Q es el número total de partículas incidentes, entonces la razón entre ellas se interpreta como la probabilidad de que se produzca la dispersión en esa dirección. Por lo tanto:

$$\frac{SNt \frac{d\sigma}{d\Omega}}{S} = \frac{dQ}{Q} \quad (1.14)$$

De la expresión anterior se obtiene que la sección eficaz diferencial está dada como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{Nt} \frac{dQ}{Q} \quad (1.15)$$

En la práctica, los ángulos sólidos que subtenden los detectores son pequeños y la dirección de emisión θ está bien determinada. Por lo tanto se puede definir la sección eficaz de dispersión como:

$$\sigma \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (1.16)$$

Tomando en cuenta que la interacción entre el proyectil y el núcleo es coulombiana y suponiendo que la mínima distancia entre ellos es mayor que las dimensiones nucleares, pero menor que el radio de Bohr, $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$, Rutherford derivó una fórmula para calcular la sección eficaz diferencial de dispersión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{m}{M} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2} + \cos \theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m}{M} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{1/2}} \quad (1.17)$$

en donde z y m son el número atómico y la masa del proyectil, Z y M son el número atómico y la masa del núcleo, e es la carga del electrón y E es la energía del proyectil inmediatamente después de la colisión.

De la fórmula (1.17) se deriva que los proyectiles más pesados tienen mayor probabilidad de dispersarse que los ligeros. De igual manera, los núcleos con mayor número atómico dispersan más que los de menor número atómico. La sección eficaz diferencial es inversamente proporcional a la energía del proyectil, por lo que a menor energía ocurrirá mayor dispersión. Además, la probabilidad de dispersión depende del ángulo de emisión alcanzando su mínimo cuando $\theta \approx 180^\circ$. En la Espectroscopía de Retrodispersión se eligen los ángulos de detección cercanos a 180° ya que en esta región la sección eficaz diferencial no presenta variaciones importantes con el ángulo [3].

Si $m \ll M$, se puede aproximar la fórmula de Rutherford por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{zZe^2}{4E} \right)^2 \left[\sin^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) - 2 \left(\frac{m}{M} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.18)$$

Sin embargo, a bajas y a altas energías las secciones eficaces medidas experimentalmente difieren de las de Rutherford. A baja energía se debe tomar en cuenta el efecto de apantallamiento producido por los electrones atómicos. Diversas investigaciones han dado lugar a correcciones como la que se muestra [8]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_R} = 1 - \frac{0.049 z Z^{4/3}}{E_{CM}} \quad (1.19)$$

En la expresión anterior, σ es la sección eficaz real, σ_R es la sección eficaz de Rutherford y E_{CM} es la energía del centro de masa del sistema compuesto por el ion y el núcleo.

Por otro lado, a altas energías se deben de considerar las fuerzas nucleares de corto alcance presentes en la interacción. Desgraciadamente no existe un modelo que describa teóricamente el comportamiento de las secciones eficaces en este rango de energías, por lo que se les debe medir. Existen diversas publicaciones con datos obtenidos experimentalmente [8]. Cuando la sección eficaz no-Rutherford es mucho mayor que σ_R , esto se puede utilizar para mejorar la sensibilidad en la detección de elementos ligeros en matrices pesadas, o bien, para obtener una mayor precisión en las medidas de la estequiometría del material.

Cabe señalar que el modelo descrito considera que la dispersión del ion se lleva a cabo tras una sola interacción con el núcleo. No obstante, en la realidad se llevan a cabo una serie de dispersiones sucesivas del ion. Esto puede influir notoriamente en la distribución angular de los iones y de sus energías tras la dispersión. Los fenómenos de dispersión múltiple son notables en matrices compuestas de elementos pesados.

2. Fundamentos de la técnica PIXE

2.1 Introducción

La Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), es una técnica esencialmente no destructiva con la cual se puede conocer la composición elemental de la superficie del material irradiado. PIXE proporciona información multielemental, cuantitativa, de manera rápida, precisa y con una gran sensibilidad ($\mu\text{g/g}$). El análisis mediante PIXE se puede realizar tanto al vacío como a la atmósfera. Debido a sus características y versatilidad, se le ha utilizado en diversas áreas como biología, medicina, ciencias ambientales, geología, metalurgia, ciencia de materiales, arqueometría, etc.

Cuando un haz de partículas cargadas incide sobre un blanco, uno de los procesos que pueden llevarse a cabo es la expulsión de los electrones atómicos de las capas internas debido a su interacción con los iones del haz (ver figura 2.1). Para que los átomos excitados regresen a su estado base ocurren transiciones electrónicas para cubrir las vacantes de las capas inferiores, es decir, los electrones de capas superiores decaen a niveles de energía menores. El exceso de energía de los átomos puede ser liberado mediante la emisión de rayos X, electrones Auger o ambos [9]. La energía de los rayos X o del electrón Auger emitido es igual a la diferencia entre los niveles de energía de la transición y esta energía es característica de cada elemento. La técnica PIXE se basa en la detección de los rayos X emitidos.

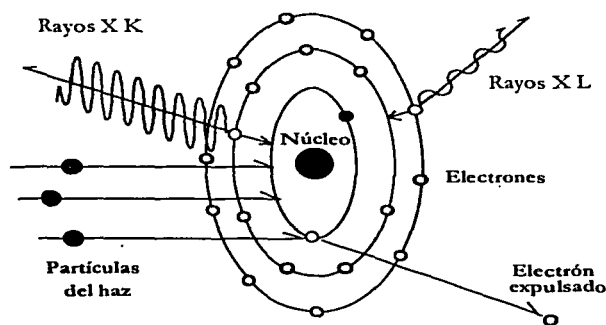


Figura 2.1 Proceso de emisión de rayos X durante la desexcitación del átomo.

Las capas electrónicas, denominadas K, L, M, N, \dots , están determinadas por el número cuántico principal n . A partir de la capa L , cada capa está dividida en subcapas determinadas por los valores del momento angular orbital l y del momento angular total j . El número de subcapas en cada capa es $2n - 1$. El número cuántico magnético m , toma los valores enteros comprendidos entre $-l$ y l , es decir, $-l \leq m \leq l$. Por último, el número cuántico de spin, s , toma los valores $\pm \frac{1}{2}$. Por el principio de exclusión de Pauli, NO puede haber dos electrones en un mismo átomo descritos por los mismos números cuánticos. Debido a esto la configuración electrónica es única para cada elemento y los rayos X emitidos permiten identificarlo.

Las transiciones electrónicas que se producen para llenar las vacantes de las capas inferiores están sujetas a las llamadas reglas de selección: $\Delta n \geq 0$, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$. Sólo las transiciones que cumplen con dichas condiciones están permitidas. En la figura 2.2 (a) se muestran las transiciones permitidas comúnmente utilizadas para el análisis mediante PIXE, así como la nomenclatura de las líneas de los rayos X correspondientes. Como se puede observar, cada grupo de rayos X K o L está compuesto por una serie de diferentes líneas. La intensidad de los rayos X de una misma serie depende de la probabilidad de que ocurra esa transición entre todas. La energía de los rayos X aumenta con el número atómico del elemento como se muestra en la figura 2.2 (b).

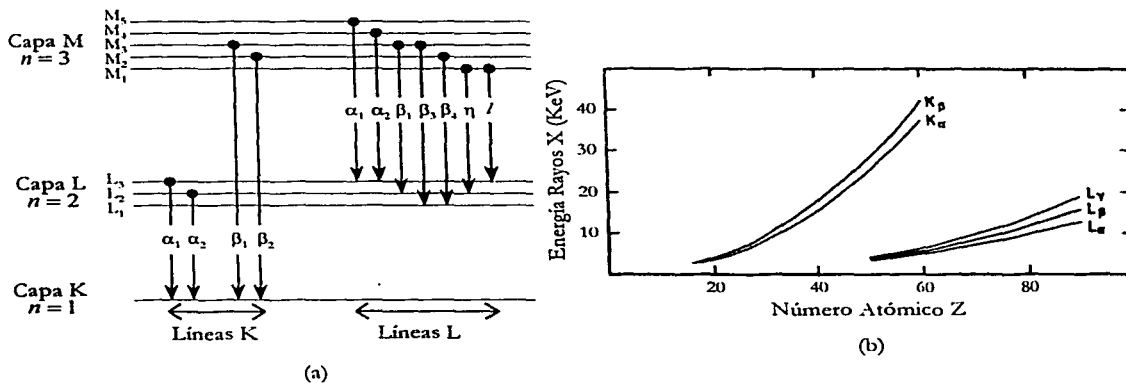


Figura 2.2 (a) Transiciones permitidas entre los niveles de energía de un átomo.
 (b) Energía de los rayos X K y L emitidos en función de su número atómico[10].

Los rayos X M también pueden utilizarse para llevar a cabo análisis de elementos pesados. Esto se realiza sobretodo con haces de protones de bajas energías en materiales con pocos elementos ligeros ya que los rayos X M se superponen con los rayos X K de los elementos ligeros.

2.2 Secciones eficaces de ionización y de producción de rayos X

La sección eficaz de ionización σ^I se define como la probabilidad de que un electrón sea expulsado de su capa como resultado de la interacción con radiación incidente. Esta sección eficaz depende de qué átomo se trate y de cómo se produzca la ionización pues, además de iones, también pueden inducirse fotones (efecto fotoeléctrico) o electrones. En el caso de PIXE, la excitación se produce generalmente con protones y, en ocasiones, con otros iones más pesados.

Se han propuesto tres diferentes aproximaciones teóricas que consideran la interacción de los átomos con un haz de partículas cargadas para calcular secciones eficaces de ionización. Éstas son: la aproximación por colisiones binarias (BEA), la aproximación semiclásica (SCA) y la aproximación de onda plana de Born (PWBA) [11]. En la aproximación por colisiones binarias se interpreta la ionización como una colisión elástica entre el ion y el electrón y se toma en cuenta el intercambio de momentos para calcular la sección eficaz. La aproximación semiclásica describe la colisión tomando en cuenta la dispersión del proyectil en el campo coulombiano del núcleo a través de un parámetro de impacto. La aproximación de onda plana de Born describe la ionización a través de la teoría de perturbaciones. En este caso se describe la transición desde un estado inicial, donde el proyectil se representa por una onda plana y el electrón se encuentra ligado al átomo, a un estado final, donde el proyectil sigue siendo una onda plana y el electrón es expulsado. Los modelos BEA y PWBA reproducen cualitativamente el comportamiento de las secciones eficaces de ionización.

Posteriormente se incorporaron una serie de modificaciones al modelo PWBA donde se toman en cuenta la pérdida de energía durante la colisión (E), la dispersión del proyectil en el campo coulombiano del núcleo (C), la perturbación en los estados estacionarios del átomo por la presencia del proyectil (PSS) y los efectos relativistas (R) [12,13]. A esto se le conoce como el modelo ECPSSR. Varios autores han utilizado este modelo para el cálculo de secciones

eficaces de ionización usando diferentes funciones de onda [14]. Mientras que las secciones calculadas describen satisfactoriamente las transiciones de la capa K , no se ha podido lograr lo mismo para la capa L ya que en ésta hay que considerar otros procesos no radiativos como las transiciones Coster-Kronig.

En general, las secciones eficaces de ionización incrementan con la energía hasta llegar a un máximo cuando la velocidad del proyectil alcanza la velocidad del electrón expulsado. La energía del proyectil E es entonces [11]:

$$E = \frac{m}{m_e} U_i(Z) \quad (2.1)$$

donde m es la masa del proyectil, m_e es la masa del electrón y $U_i(Z)$ es la energía de ligadura de la capa i . También se observa una disminución en la sección eficaz de ionización cuando incrementa el número atómico Z como se muestra en la figura 2.3.

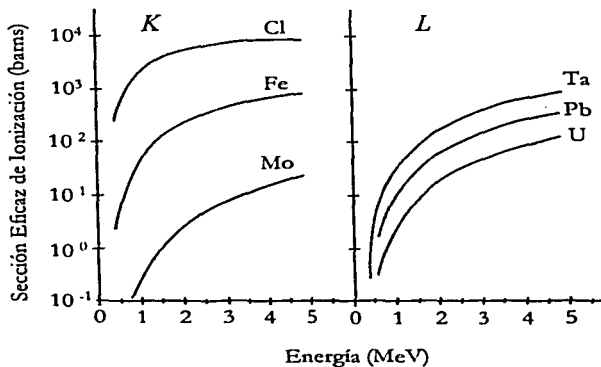


Figura 2.3 Secciones eficaces de ionización de las capas K y L para protones en función de su energía de incidencia y del número atómico del átomo irradiado [11].

Como ya se mencionó anteriormente, no todas las ionizaciones conducen a la emisión de rayos X. Existe fenómenos competitivos como la emisión de electrones Auger y las transiciones de Coster-Kronig que ocurren en las capas superiores a la K donde una vacante pasa a una subcapa superior sin emitir radiación. Es por eso que se define el rendimiento de fluorescencia ω_i como la fracción de ionizaciones en la capa i que dan lugar a la emisión de rayos X. En la práctica, se requiere tener conocimiento de la probabilidad de que la ionización del átomo

conduzca a la emisión de rayos X. A esta probabilidad se le conoce como sección eficaz de producción de rayos X : σ^X . En el caso de la capa K , la sección eficaz de producción de rayos X para la línea p se define como [14]:

$$\sigma_{Kp}^X = \sigma_K^I \omega_K \left(\frac{\Gamma_{Kp}}{\Gamma_K} \right) \quad (2.2)$$

En la expresión anterior σ_K^I es la sección eficaz de ionización de la capa K , ω_K es el rendimiento de fluorescencia de esa misma capa y $\frac{\Gamma_{Kp}}{\Gamma_K}$ es la intensidad relativa de la línea p .

Para la capa L se debe tomar en cuenta la probabilidad de las transferencias de Coster-Kronig f_{ij} donde la vacante pasa de la subcapa i a la subcapa j mediante un proceso no radiativo. En este caso se define la sección eficaz de producción de rayos X para la línea p de la subcapa L_i como sigue:

$$\sigma_{L_i,p}^X = \sigma_{L_i}^X \left(\frac{\Gamma_{L_i,p}}{\Gamma_{L_i}} \right) \quad (2.3)$$

donde $\frac{\Gamma_{L_i,p}}{\Gamma_{L_i}}$ es la intensidad relativa de la línea p y $\sigma_{L_i}^X$ es la sección eficaz de producción de rayos X de la subcapa L_i , que se relaciona con las secciones eficaces de ionización $\sigma_{L_i}^I$, el rendimiento de fluorescencia ω_i y las probabilidades de Coster-Kronig f_{ij} de la siguiente manera:

$$\sigma_{L_1}^X = \sigma_{L_1}^I \omega_1 \quad (2.4)$$

$$\sigma_{L_2}^X = (\sigma_{L_2}^I + \sigma_{L_1}^I f_{12}) \omega_2 \quad (2.5)$$

$$\sigma_{L_3}^X = (\sigma_{L_3}^I + \sigma_{L_2}^I f_{23} + \sigma_{L_1}^I [f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13}']) \omega_3 \quad (2.6)$$

En la ecuación 2.6 f_{13}' es la probabilidad de que la transición entre las subcapas L_1 y L_3 sea radiativa.

Existen bases de datos experimentales o teóricas donde se pueden consultar las diferentes magnitudes que aparecen en las ecuaciones 2.3-2.6 [14]. El conocimiento preciso de las

secciones eficaces de ionización y de producción de rayos X es indispensable para poder realizar un análisis cuantitativo mediante PIXE.

2.3 Atenuación de rayos X en la materia

Un factor muy importante que se debe considerar en un análisis por PIXE es la atenuación de los rayos X al salir del material y en el caso del análisis a la atmósfera la atenuación en ella. Los fotones (rayos X o γ) interactúan con la materia por absorción y por dispersión. La absorción ocurre cuando el fotón cede toda su energía al medio y desaparece en una única interacción (efecto fotoeléctrico o producción de pares). En la dispersión el fotón cede una parte de su energía a los electrones del medio por lo que después de la interacción la energía del fotón es menor y cambia su dirección (efecto Compton).

Al atravesar un material monoelemental cualquiera, la intensidad I de un haz monocromático de rayos X disminuye de manera exponencial con la distancia atravesada x como se muestra a continuación [15]:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.7)$$

donde I_0 es la intensidad inicial de los rayos X y μ es el coeficiente de atenuación lineal del elemento y sus unidades son cm^{-1} . Los rayos X transmitidos en un medio de espesor x serán:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}. \quad (2.8)$$

El coeficiente de atenuación lineal μ expresa la probabilidad de interacción por unidad de longitud de los fotones en el medio y se relaciona con las secciones eficaces de efecto fotoeléctrico σ_F , efecto Compton σ_C y producción de pares σ_p mediante la siguiente expresión:

$$\mu = (\sigma_F + \sigma_C + \sigma_p) \rho \frac{N_0}{A} \quad (2.9)$$

La constante de proporcionalidad involucra a la densidad del material ρ , al número de Avogadro N_0 , y a la masa atómica del elemento A expresada en gramos (g). La importancia de cada uno de los procesos mencionados anteriormente depende de la energía del fotón. Para PIXE el fenómeno predominante es el efecto fotoeléctrico. Como las secciones eficaces

dependen de la energía del fotón, el coeficiente de atenuación lineal μ también es una función de dicha energía.

El coeficiente de atenuación másica se define como $\frac{\mu}{\rho}$ y no depende del estado físico o químico del material. Cuando se emplea el coeficiente de atenuación másica, la ley de atenuación de los rayos X en la materia se expresa de la forma:

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x} \quad (2.10)$$

Si se trata de un material homogéneo compuesto por diferentes elementos, se puede emplear la aditividad lineal de los coeficientes de atenuación másica:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \frac{\mu_i}{\rho_i} \quad (2.11)$$

En la expresión anterior C_i es la concentración en masa del elemento i . Cabe mencionar que en la regla de aditividad anterior se ignoran los efectos moleculares, químicos o cristalinos del material.

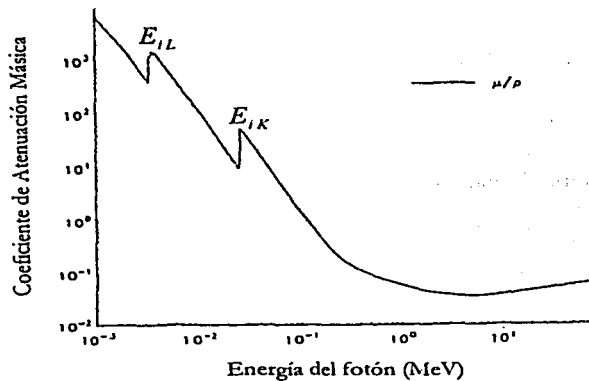


Figura 2.4 Dependencia del coeficiente de atenuación másica con la energía para Ag [16]

Se observan los frentes de absorción para las capas K y L.

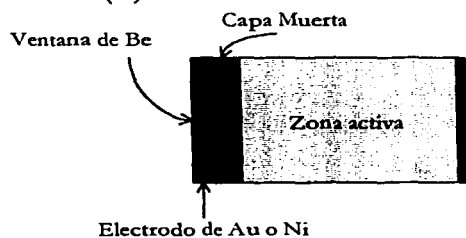
En la figura 2.4 se presenta la dependencia del coeficiente de atenuación másica con la energía para Ag. Como se puede observar el coeficiente de atenuación decrece con la energía pero tiene saltos abruptos cuando la energía es ligeramente superior a la energía de ionización de la

capa K o L (E_{iK} y E_{iL} respectivamente). Los coeficientes de atenuación tanto teóricos como experimentales se pueden consultar en diferentes publicaciones [16].

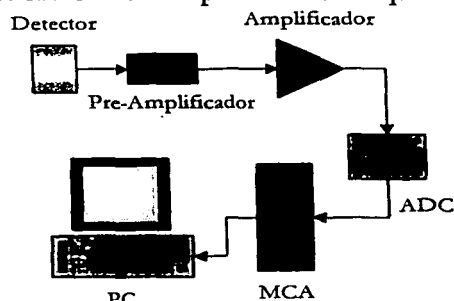
En un análisis mediante PIXE, además de considerar la absorción de los rayos X al salir del material, se debe tomar en cuenta que los rayos X de un determinado elemento (emitidos por la interacción con el haz) pueden inducir rayos X de elementos más ligeros en la muestra. A este fenómeno se le conoce como fluorescencia secundaria. La absorción se considera como uno de los efectos de matriz más importantes y su inclusión es relevante en el cálculo de concentraciones [2] como se verá más adelante. En general, la fluorescencia secundaria da lugar a correcciones de segundo orden, aunque en algunos casos puede llegar a ser muy importante.

2.4 Detección de rayos X y eficiencia de un detector

Para realizar la detección de los rayos X en PIXE se usan detectores de estado sólido. En la mayoría de los casos estos detectores consisten de un cristal semiconductor de Si contaminado con impurezas de Li. Estas impurezas se evaporan en un extremo de la oblea de Si y posteriormente se difunden en el cristal para generar la zona activa del detector [17]. Sin embargo, la zona activa no alcanza la superficie opuesta de la oblea de silicio y se forma una zona libre de impurezas conocida como “capa muerta”. En este extremo del cristal se evapora una capa delgada de Au o Ni que funciona como electrodo. Como la movilidad del Li es grande se deben enfriar los cristales a temperatura de N_2 líquido, por lo cual es necesario encapsularlos y mantenerlos al vacío. Generalmente el área activa del detector está cubierta por una ventana delgada de Be. En la figura 2.5 (a) se muestra una representación esquemática de un detector Si(Li).



(a)



(b)

Figura 2.5 (a) Representación esquemática de un detector Si(Li)

(b) Electrónica asociada al detector.

Cuando inciden los rayos X en el detector provocan pares electrón-hueco a lo largo de su trayectoria. Esta carga se colecta para formar una señal eléctrica que se procesa para conocer la información en su forma final. Conectando un circuito adecuado al detector se puede obtener que los pulsos de carga producidos sean proporcionales a la energía de los fotones. En la figura 2.5 (b) se muestra un esquema de la electrónica asociada al detector. Los pulsos de carga producidos en cada interacción se amplifican en un preamplificador conectado directamente al detector para que puedan ser procesados nuevamente en un amplificador. Después se utiliza un convertidor analógico-digital (ADC) que manda la señal a un analizador multicanal (MCA). El MCA clasifica los pulsos de acuerdo a su altura y les asigna un número de canal de manera que ésta información se puede acumular en una PC dando lugar a un gráfico denominado espectro. El procesamiento de la señal del detector es tal que la altura del pulso es linealmente proporcional a la energía del rayo X incidente. A continuación se muestra un espectro típico de PIXE.

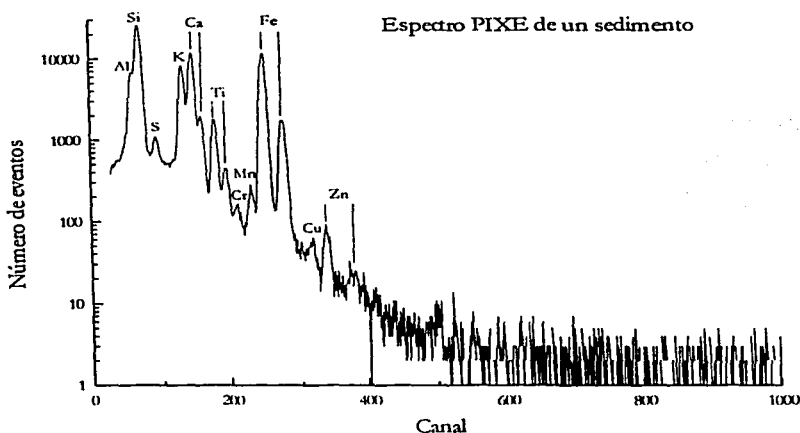


Figura 2.6 Espectro PIXE de un patrón de sedimento (Río Búfalo NBS SRM 2704) tomado con el dispositivo de haz externo del acelerador Peletrón utilizando protones de 3.3 MeV.

Cada rayo X genera un pico en el espectro centrado en el canal c_i que se relaciona con la energía del rayo X E_{X_i} de la siguiente manera [18]:

$$c_i = A_1 + A_2 E_{X_i} \quad (2.12)$$

Las constantes A_1 y A_2 se obtienen mediante una calibración utilizando un estándar con dos líneas de emisión conocidas o fuentes radioactivas que emitan rayos X o gamma. Los detectores Si(Li) producen picos gaussianos ya que la producción de la carga en el detector es un proceso estadístico. La desviación estándar σ del pico está determinada por la colección de carga en el detector y el ruido de la electrónica asociada. Una medida de la resolución de los detectores Si(Li) se calcula a partir del ancho total a la mitad de la altura (Full Width at Half Maximum) que se define como:

$$FWHM = 2.35\sigma \quad (2.13)$$

Los valores típicos de $FWHM$ obtenidos con un detector Si(Li) para la línea K del Mn a 5.9 KeV se encuentran entre 130 y 170 eV [18]. Esta resolución es suficiente para discernir entre las líneas α , β , γ de los rayos X y permite su identificación.

No todos los rayos X que llegan al detector interaccionan depositando toda su energía en él. En los espectros de PIXE se observan colas de baja energía en los picos, efectos de apilamiento y picos de escape que deforman el espectro. Las colas de baja energía son el resultado de una colección incompleta de la carga en el detector. Esto se origina sobretodo en las interacciones que tienen lugar en la superficie del detector por el escape de la zona activa de electrones expulsados por efecto fotoeléctrico o de fotones dispersados por efecto Compton. Los picos de escape de rayos X del elemento i aparecen en el espectro a una energía $E_{X_i} - 1.74 \text{ eV}$. Esto se debe al escape del área activa del cristal de los rayos X K de Si inducidos por la ionización de los átomos del detector. Los efectos de apilamiento se observan cuando hay elementos muy abundantes en la muestra pues se tienen razones de conteo grandes. En este caso, pares de rayos X caen dentro del tiempo mínimo necesario para resolver un evento (tiempo muerto) del sistema electrónico, por lo tanto se suman para producir aparentemente un solo evento. La familia de picos de apilamiento produce un continuo a la derecha del pico intenso correspondiente (centrado en la energía E_X) que culmina con un pico con energía $2E_X$.

Un factor importante que interviene en el análisis mediante PIXE es la eficiencia intrínseca del detector ϵ que se define como la razón de rayos X detectados y rayos X que inciden en el detector. La eficiencia depende de la atenuación de los rayos X en cuatro diferentes capas que se encuentran antes del área activa del detector. Estas cuatro capas son la ventana de Be, una

posible capa de hielo que se forma delante del detector, el electrodo de Au o Ni y la capa muerta del detector [18]. Además interviene un factor de corrección f_e por los escapes del detector y la profundidad promedio de interacción ζ . De esta manera la eficiencia está determinada por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{e^{-\sum_{i=1}^4 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i t_i} f_e \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} D}\right)}{1 - \frac{\zeta}{d}} \quad (2.14)$$

En esta expresión $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ y t_i son los coeficientes de atenuación másica y los espesores de cada una de las capas que deben atravesar los rayos X antes de llegar al área activa del detector, D es el espesor de la oblea de Si y d es la distancia entre el detector y la muestra.

El valor de f_e se puede calcular a partir de modelos teóricos del escape de los rayos X del detector [18]. Los valores de los espesores pueden estar dados por el fabricante o se pueden medir para calcular la eficiencia. La profundidad promedio de interacción se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\zeta = \frac{1 - \left[e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} D} \left(1 + \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} D \right) \right]}{\mu_{Si} \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} D} \right)} \quad (2.15)$$

Otra manera de obtener la eficiencia para energías superiores a 5 KeV es midiéndola a partir de fuentes radiactivas de referencia. Para calcular la eficiencia correspondiente a energías menores se provoca fluorescencia en materiales compuestos de elementos ligeros [18]. En la figura 2.7 se muestra una curva de eficiencia calculada para un detector Si(Li).

Además de los detectores Si(Li) se pueden usar detectores de Germanio como el HPGe (High Purity Germanium) o LEGe (Low Energy Germanium), sobretodo por su eficiencia en la detección de fotones con energías superiores a los 25 KeV. La desventaja que presenta usar este tipo de detectores es que presentan picos de escape más intensos que los de Si. Además, en el caso del LEGe, su eficiencia disminuye alrededor de los 11 KeV que corresponde a la

energía de ionización del Ge. Por lo anterior, es claro que un detector de Ge es más apropiado para la detección de rayos X de mayores energías que un detector de Si.

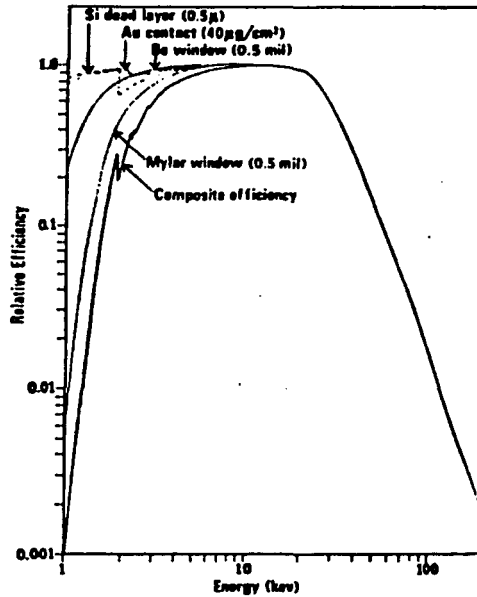


Figura 2.7 Eficiencia calculada para un detector Si(Li) de 3 mm de espesor [17].

2.5 Fondo continuo de radiación

En los espectros de PIXE los picos correspondientes a los rayos X característicos emitidos por la muestra se encuentran superpuestos a un fondo continuo de radiación. Este fondo es el principal determinante de los límites de detección de cualquier elemento [18]. El fondo se origina por la radiación de frenado o "*bremstrahlung*" de los electrones del material y de los proyectiles y la radiación gamma producto de las reacciones nucleares que se llevan a cabo durante la interacción de los núcleos atómicos con el haz.

La intensidad del fondo de radiación emitida por una partícula cargada es proporcional a su desaceleración, por lo cual, el "*bremstrahlung*" de los protones y otros iones es mucho menor al de los electrones. Por lo tanto, el fondo que se observa en los análisis por PIXE es notablemente menor que el que se observa en análisis donde la emisión de rayos X es inducida

por un haz de electrones. El “*bremstrahlung*” electrónico es el principal componente del fondo continuo de radiación. Se produce principalmente a partir de tres procesos: el “*bremstrahlung*” de los electrones “cuasi-libres” (QFEB), el “*bremstrahlung*” de los electrones secundarios (SEB) y el “*bremstrahlung*” atómico (AB).

El SEB se produce cuando los electrones que han sido expulsados por los proyectiles se dispersan en el campo coulombiano de los núcleos de la muestra. El máximo de energía T_m que pueden transferir los iones con masa m y energía E a los electrones atómicos (con masa m_e) en una colisión directa es [14]:

$$T_m = 4 \frac{m_e}{m} E \quad (2.16)$$

El espectro SEB disminuye rápidamente para energías superiores a T_m . En el caso de los electrones atómicos de capas superiores (cuasi-libres), su velocidad es mucho menor a la del proyectil, por lo que se dispersan en el campo coulombiano producido por éste. La máxima energía T_r transferida en este caso es:

$$T_r = \frac{1}{4} T_m \quad (2.17)$$

Por lo tanto, QFEB es el proceso dominante para la región de energías menores a T_r . Por último, cuando los electrones expulsados regresan a su estado base, se emite AB. Este fenómeno predomina a energías superiores a T_m . Como T_m y T_r aumentan linealmente con la energía del proyectil, al incrementarla se extiende el fondo de radiación electrónica por el espectro. En la figura 2.8 se pueden ver las diferentes contribuciones del “*bremstrahlung*” electrónico al fondo de radiación.

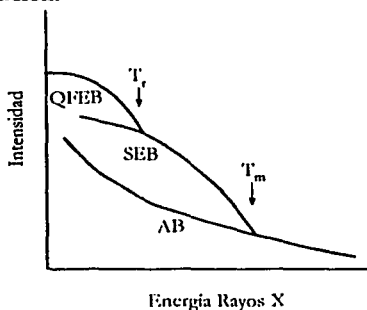


Figura 2.8 Representación esquemática de las diferentes contribuciones de “*bremstrahlung*” electrónico al fondo continuo de radiación [18].

El “*bremstrahlung*” electrónico tiene una distribución anisotrópica cuyo máximo se encuentra alrededor de los 90° con respecto a la dirección del haz, por lo que la geometría de detección debe tomarse en ángulos superiores o menores que éste.

Los rayos gamma producto de las reacciones nucleares que se llevan a cabo por la interacción de los núcleos atómicos del blanco con los iones del haz también contribuyen al fondo continuo de radiación. Si bien los rayos gamma tienen energías superiores al de detección más usual para PIXE (0-30 KeV), las interacciones Compton que tienen con el detector de rayos X dan lugar a un fondo plano en todo el espectro. La intensidad de este fondo depende sobretodo de la presencia (aunque sea a nivel de trazas) de elementos con secciones eficaces grandes de reacciones nucleares que conduzcan a la emisión de rayos gamma. Particularmente, elementos como flúor o sodio dan lugar a fondos de radiación gamma intensos. Como las secciones eficaces de reacciones nucleares dependen de la energía de la partícula incidente, también el fondo producido por radiación gamma se incrementa con la energía del haz.

Pueden existir otras contribuciones al fondo del espectro de rayos X asociadas a la detección de los rayos X, o bien, a la naturaleza de la muestra. Cuando hay elementos abundantes en la muestra los efectos de apilamiento también contribuyen al fondo a la derecha del pico intenso correspondiente a dicho elemento. Esto afecta los límites de detección de otros elementos cercanos. También las partículas retrodispersadas que entren al área activa del detector pueden ocasionar fondos intensos. Esto se debe evitar colocando un absorbedor que lo proteja. En el caso de muestras aislantes, la acumulación de la carga positiva de los proyectiles en la superficie de la muestra ocasiona un fondo producido por la dispersión tanto de los iones como de los electrones. Además, se producen descargas periódicas que contribuyen a la intensidad del fondo. Esto se evita recubriendo las muestras con grafito o empleando un cañón de electrones que neutraliza la carga acumulada [5].

2.6 Análisis cuantitativo mediante PIXE

La relación que hay entre las áreas de los picos del espectro y las concentraciones de los elementos en la muestra es la base del análisis cuantitativo con PIXE. Una vez que se obtiene el espectro de PIXE el primer paso para realizar un análisis cuantitativo es el cálculo de las áreas correspondientes a los picos de interés. Para hacer esto, se modela el espectro mediante

una función analítica que simula los picos mediante gaussianas modificadas y el fondo mediante funciones polinomiales o exponenciales. Algunas veces se elimina el fondo mediante procedimientos matemáticos. Para realizar la cuantificación generalmente se utilizan las líneas K para los elementos con número atómico $Z < 50$ y para elementos con $Z > 50$ se utilizan las líneas L .

Para una transición i , el número de rayos X $dN_x(Z)$ producidos por la interacción entre un elemento de número atómico Z y las partículas del haz en una sección dx de su trayectoria en la muestra es proporcional a la distribución de dicho elemento en la sección irradiada y a la sección eficaz de producción de rayos X $\sigma_i^X(E)$. En un material homogéneo, la distribución del elemento en la muestra es $\frac{N_0 C_Z \rho}{A_Z}$ donde N_0 es el número de Avogadro, A_Z es la masa atómica del elemento, ρ es la densidad del material y C_Z es la concentración en masa del elemento. Por lo tanto se tiene que:

$$dN_x(Z) \propto \sigma_i^X(E) \frac{N_0 C_Z \rho}{A_Z} dx \quad (2.18)$$

La constante de proporcionalidad involucra las condiciones de irradiación y de detección así como la transmisión de los rayos X en la muestra $T_Z(x)$ desde una profundidad x . Mientras más partículas interaccionen con los átomos del material, mayor será el número de rayos X emitidos, por lo que $dN_x(Z)$ también es proporcional a la carga incidente en la muestra Q . La detección de rayos X depende de la eficiencia del detector ϵ_Z para el elemento de interés y del ángulo sólido de detección $\frac{\Omega}{4\pi}$. La geometría de análisis PIXE más general se ilustra en la figura 2.9, donde ϕ es el ángulo de incidencia del haz y θ es el ángulo de detección.

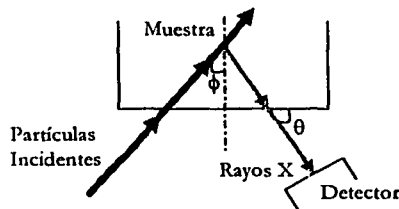


Figura 2.9 Representación de la geometría general de irradiación y detección para un análisis mediante PIXE.

Se puede relacionar la distancia dx con la energía a través del poder de frenado de la matriz M (elementos mayores de la muestra) $S_M(E)$ definido en la ecuación 1.5 de manera que la transmisión de los rayos X sea una función de la energía de las partículas del haz. De esta manera, la transmisión de los rayos X en la muestra está descrita por la siguiente expresión:

$$T_Z(E) = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S_M(E)}} \quad (2.19)$$

donde $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_M$ es el coeficiente de atenuación másica de la matriz calculado a partir de la ecuación 2.11 y E_0 es la energía de incidencia de las partículas del haz. Asimismo, la sección eficaz de producción de rayos X se puede poner en términos del rendimiento de fluorescencia $\omega_{i,z}$, la intensidad relativa de las líneas de rayos X $b_{i,z} = \frac{\Gamma_{i,p}}{\Gamma_i}$ y la sección eficaz de ionización $\sigma_z^I(E)$ de acuerdo con las ecuaciones 2.2 y 2.4 -2.6 según sea el caso. Integrando sobre todas las contribuciones de la trayectoria de las partículas del haz la intensidad de rayos X $N_X(Z)$ es [18]:

$$N_X(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} Q \varepsilon_z \omega_{i,z} b_{i,z} \frac{N_0 C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_z^I(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE \quad (2.20)$$

En la expresión anterior la integral está relacionada con los efectos de matriz, es decir, la influencia de los elementos mayores en la determinación de la concentración del elemento de interés. Esta ecuación es la base del análisis cuantitativo mediante PIXE y es válida para materiales homogéneos.

La cuantificación se puede hacer de manera directa, pero se requiere conocer todas las variables involucradas y se debe caracterizar el dispositivo experimental de manera muy precisa. Otra manera de realizar la cuantificación es mediante el uso de materiales de referencia certificados que pueden ser monoelementales o con una matriz similar a la de la muestra que se analiza. Si se irradia el material de referencia del cual se conocen las concentraciones de los elementos de interés bajo las mismas condiciones que la muestra se pueden simplificar los cálculos y los problemas inherentes a la caracterización del dispositivo experimental.

Para un elemento con número atómico Z presente en la muestra y en el material de referencia, si se utiliza la razón de las intensidades de rayos X se obtiene una expresión en donde se cancelan los factores asociados a la instrumentación como ángulo sólido y eficiencia del detector y también se eliminan los rendimientos de fluorescencia e intensidades relativas para ese elemento quedando de la siguiente manera:

$$\frac{N_X(Z)}{N'_Z(Z)} = \frac{Q}{Q'} \frac{C_Z}{C'_Z} \frac{\int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z^I(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE}{\int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z^I(E) T'_Z(E)}{S'_M(E)} dE} \quad (2.21)$$

Dado que tanto el coeficiente de atenuación másico como el poder de frenado involucran un conocimiento de la matriz (ecuaciones 1.5 y 2.11), se deben utilizar procedimientos iterativos para conocer las concentraciones C_Z . Primero se propone un conjunto de concentraciones iniciales y a partir de ellas se calculan las integrales de la ecuación 2.21. Después se comparan con las intensidades de rayos X obtenidas experimentalmente y se calcula un nuevo conjunto de concentraciones. El procedimiento sigue hasta que se obtiene la convergencia entre los valores calculados y los experimentales considerando que las concentraciones sean consistentes.

Es importante incluir las correcciones debidas a la fluorescencia secundaria en el análisis cuantitativo. Si un elemento j induce fluorescencia secundaria en un elemento k , el número de rayos X emitidos de k se ve incrementado. La fluorescencia secundaria se favorece sobretodo cuando la energía de los rayos X de j es ligeramente mayor que la energía de excitación de k . La contribución por fluorescencia secundaria se puede calcular a partir del modelo de Reuter [19]:

$$\frac{N_{X SEC}^k}{N_{X PRI}^k} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_k - 1}{\gamma_k} \frac{A_k}{A_j} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{j,k} \frac{\sigma_j(E_0)}{\sigma_k(E_0)} \omega_j C_j \quad (2.22)$$

En la expresión anterior $N_{X SEC}^k$ es el número de rayos X de k producidos por fluorescencia secundaria, $N_{X PRI}^k$ es el número de rayos X primarios de k , γ_k es el cociente de los coeficientes de atenuación másico en el borde de absorción de k , A_k y A_j son las masas atómicas, $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{j,k}$ es el coeficiente de atenuación másico de j en una matriz de k y $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{j,M}$ es el

coeficiente de atenuación másica de j en la matriz de la muestra, $\sigma_j(E_0)$ y $\sigma_k(E_0)$ son las secciones eficaces de ionización evaluadas en la energía de incidencia del haz E_0 , ω_j es el rendimiento de fluorescencia de j y C_j es su concentración.

Una vez que se incluyen las correcciones pertinentes en los cálculos, se puede obtener las concentraciones de los elementos mayores y traza en la muestra con precisiones que pueden alcanzar el 3%, en los mejores casos, y usualmente son del 5-8%. Esto es debido a que en los cálculos se incluyen magnitudes medidas o ajustadas que involucran una cierta incertidumbre (poder de frenado, secciones eficaces, coeficientes de atenuación, etc.) Existen diversos programas de cómputo que realizan el ajuste al espectro así como el cálculo de concentraciones [18].

3. El dispositivo de haz externo

3.1 Introducción

PIXE, como las demás técnicas basadas en aceleradores de partículas, requieren que el haz producido sea lo más monoenergético posible. Por lo tanto, la fuente de iones donde se producen las partículas y las líneas donde se acelera, enfoca y dirige el haz de partículas deben estar al vacío. Es ésta una de las razones por las que los análisis mediante haces de iones convencionalmente se realizan en una cámara que cumple con este requerimiento. Sin embargo, no todas las muestras pueden ser sometidas a un análisis al vacío ya sea porque su tamaño y forma no permitan introducirlas a la cámara, o sea difícil irradiarlas porque contengan elementos volátiles que se evaporan o subliman al someterlos a las bajas presiones, o bien, porque el análisis al vacío les cause algún otro tipo de daño.

Mediante un dispositivo de haz externo se puede extraer el haz a la atmósfera y realizar el análisis fuera de una cámara. El análisis mediante haz externo tiene varias ventajas [20,21]. En este tipo de análisis no se tienen restricciones en cuanto al tamaño o forma de la muestra y su manejo y movimiento son más simples al irradiarlos. En la atmósfera se minimizan los posibles daños debido al aumento local de la temperatura producido por la energía depositada por el haz ya que se disipa el calor más fácilmente. También se reducen las alteraciones en la muestra producidas por la baja presión, como la volatilización de algunos elementos. Además, se evita el acumulamiento de carga en la superficie de las muestras aislantes y los efectos por descargas. De esta manera se pueden analizar, además de muestras y objetos sólido, muestras líquidas o gaseosas.

No obstante, se presentan algunas desventajas del análisis a la atmósfera con respecto al vacío [21]. Para empezar, la resolución espacial y, en menor medida, la resolución en energía se degradan por el paso del haz a través de la atmósfera. Se tiene un fondo de radiación continua mayor que en vacío por lo que disminuye la sensibilidad de detección. Además, se deben tomar precauciones de seguridad radiológica debido a una posible exposición al haz o a la radiación generada por éste en la atmósfera. Sin embargo, todas estas desventajas se pueden minimizar a través de procedimientos de seguridad apropiados, metodologías de análisis bien establecidas y un dispositivo experimental adecuado.

Las áreas donde más frecuentemente se aplica el análisis a la atmósfera son variadas. Entre ellas se pueden mencionar: biología, medicina, medio ambiente, geología, arte y arqueología.

3.2 Principales características de un dispositivo de haz externo

Para los análisis realizados a la atmósfera se utilizan aceleradores capaces de producir haces de protones con energías de entre 2 y 4 MeV. Las corrientes típicamente utilizadas van desde decenas de picoamperes a decenas de nanoamperes. Dependiendo del estudio realizado, el haz puede ser micrométrico o milimétrico. El diámetro del haz se puede determinar mediante colimadores (obteniendo hasta centenas de μm en el mejor de los casos) o cuadrupolos magnéticos como en el caso de las microsondas de iones externas (que pueden alcanzar hasta decenas de μm) [22].

En un dispositivo de haz externo se utiliza una ventana delgada que permite la transmisión del haz a la atmósfera pero al mismo tiempo asegura el vacío en la línea del acelerador. La ventana debe ser resistente tanto al cambio de presiones como al desgaste mecánico y al daño producido por la irradiación, además de producir la menor pérdida de energía y “straggling” posibles en el haz.

Generalmente se utilizan láminas delgadas constituidas por elementos ligeros como aluminio o los polímeros Kapton y Mylar o metales como zirconio o níquel para minimizar el fondo debido a la interacción del haz con la ventana. El material más utilizado es el Kapton por que contribuye menos al fondo de radiación continua y es más resistente a la radiación que el Mylar. Una ventana de Kapton se debe reemplazar cuando la carga transmitida integrada se acerca al nivel de 10^8 - 10^9 partículas/ cm^2 después de la cual ya no se asegura su integridad [18]. Esto equivale, por ejemplo, a 20-30 hrs de irradiación con protones de 2.5 MeV con una corriente de 150 nA para una ventana de 25 μm [20]. Las ventanas metálicas son más resistentes pero se debe tomar en cuenta que su contribución al fondo por “bremsstrahlung” y por rayos gamma es mayor.

Los espesores de las ventanas utilizadas en los dispositivos de haz externo varían de 2 μm a 25 μm . Las ventanas más delgadas se soportan mediante una rejilla o se someten a un flujo de aire frío para maximizar su vida útil [20]. De cualquier manera, se recomienda el uso de válvulas de seguridad que se cierren automáticamente para asegurar el vacío en la línea en caso de que la

ventana se rompa. También existen dispositivos de haz externo que no tienen ventana, pero que deben utilizar sistemas de vacío diferencial [23].

El análisis se puede realizar en otras atmósferas además del aire. El gas más utilizado como alternativo al aire es helio, aunque en ocasiones se usa nitrógeno. Las ventajas que presenta una atmósfera de helio con respecto al aire son [20,23]:

- a) Se favorece la detección de los elementos ligeros ya que sus rayos X característicos se atenúan mucho menos en He que en aire.
- b) El fondo continuo de radiación producido en una atmósfera de He es menor.
- c) La pérdida de energía y el "straggling" del haz se minimizan en una atmósfera de He. Por ejemplo, la pérdida de energía de protones de 3.3 MeV en 1 cm de aire es 127 KeV mientras que en 1 cm de He es sólo de 22 KeV.
- d) El alcance de los protones en He es mucho mayor que en aire por lo que es factible llevar a cabo la detección de las partículas dispersadas del haz (RBS).
- e) Debido a que el He tiene una mayor conductividad térmica (casi 6 veces la del aire), se minimiza el daño potencial inducido en la muestra al elevarse localmente la temperatura durante la irradiación.
- f) No se observan los rayos X K del argón del aire que pueden interferir con el análisis.

La desventaja de utilizar una atmósfera de He es que las ventanas de Be de los detectores Si(Li) son permeables a él lo cual puede afectar de manera importante el desempeño y la eficiencia del detector. Esto se puede prevenir colocando un absorbedor frente a la ventana de Be, pero la atenuación de los elementos ligeros será mayor. En caso contrario, se debe bombear el detector a una temperatura de 60°-85° para deshacer la capa de hielo que se forma adelante del cristal [23].

Un aspecto importante que hay que tomar en cuenta cuando se utiliza un dispositivo de haz externo, pero que no es sencillo de llevar a cabo, es la medición de la carga. Se han probado diferentes maneras de realizar esta medida [20, 23-25]. Una de ellas es añadir un elemento de referencia a la muestra. La intensidad de los rayos X del estándar proporciona una medida representativa de la corriente integrada del haz. Otra alternativa es usar a los rayos X inducidos en la ventana (cuando ésta es de metal o de Si₃N₄) o los del argón del aire como monitor de la carga incidente. En blancos delgados se puede colocar una caja de Faraday detrás de la muestra, sobretodo cuando se utiliza una atmósfera de He. Se pueden utilizar diferentes diseños de cajas de Faraday adaptados para medir la carga en muestras gruesas o delgadas en la

atmósfera. Es factible usar las partículas retrodispersadas de la ventana para medir la carga y además para monitorear el deterioro producido por el haz en la ventana. Asimismo, se puede normalizar con los rayos X inducidos en un alambre que gira cortando el haz a una frecuencia determinada (*beam chopper*) y tomar sus intensidades como representativas de la carga total.

En un dispositivo de haz externo, además de tomar en cuenta el tipo de ventana, la atmósfera utilizada y la manera de medir la carga, también se debe contemplar alguna manera de visualización del haz para localizar el punto de impacto sobre la muestra. En la mayoría de los dispositivos se utiliza un láser que coincide con el punto de incidencia del haz, aunque también se usan materiales luminiscentes, en ocasiones, para determinar la región de irradiación y calibrar el sistema.

3.3 Breve descripción de otros dispositivos de haz externo

Existen diferentes dispositivos de haz externo en el mundo. Cada uno de ellos ha sido diseñado de acuerdo a los requerimientos particulares de los diferentes laboratorios en que se encuentran. A continuación se describirán algunos de ellos.

3.3.1 Namur, Bélgica.

El primer análisis a la atmósfera de muestras líquidas utilizando un dispositivo de haz externo se realizó en el Laboratorio de Análisis por Reacciones Nucleares (LARN) de Namur, Bélgica, en 1977 [26]. Este laboratorio cuenta con un acelerador Van de Graaff que puede producir haces de protones, deuterio o partículas alfa con energías entre 0.1 y 3 MeV [27]. El análisis al aire utiliza un haz de protones con energía entre 2.8 y 3 MeV.

La ventana del dispositivo de haz externo es de Al de 12 μm de espesor. Esta ventana puede resistir irradiación con corrientes de 1 μA por varias horas. Para definir el diámetro del haz se utiliza un colimador de carbón de 500 μm de diámetro. Por la dispersión en el aire, el diámetro del haz sobre la muestra es de 700 μm [28]. La distancia entre la ventana y la muestra es de 1 cm. Esta distancia así como la orientación de la muestra con respecto al haz se mantienen constantes de manera que todas las muestras y los materiales de referencia se irradian bajo la misma geometría. Aunque en general las irradiaciones se realizan en aire, también se puede

introducir una atmósfera local de helio cuando es necesario [29]. En la figura 3.1 se muestra un esquema del dispositivo de haz externo del LARN.

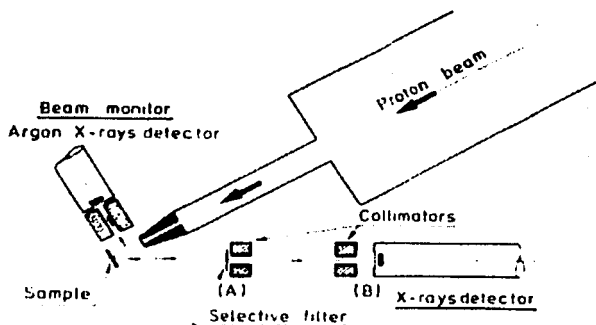


Figura 3.1 Representación esquemática del dispositivo de haz externo del LARN en Namur, Bélgica [28].

Para realizar el análisis mediante PIXE se coloca un detector Si(Li) a 135° con respecto al haz incidente. En cada caso se eligen los absorbedores adecuados para lograr una óptima detección de los elementos de interés. La distancia entre el detector y la muestra también se elige de manera que se tengan razones de conteo adecuadas.

Se pueden utilizar los rayos X K del argón del aire para monitorear la carga incidente colocando un segundo detector Si(Li). Los rayos gamma de Al inducidos en la ventana también se pueden usar como monitor de la carga mediante un detector Ge(Li). Otra manera de realizar un muestreo de la carga consiste en colocar un alambre o banda muy delgada de un metal cuyos rayos X no interfieran con los de los elementos de interés en la muestra. La muestra se hace girar a una frecuencia determinada frente al haz de manera que el alambre sea irradiado a una frecuencia constante. Los rayos X del alambre se utilizan para normalizar. Cuando se trata de líquidos se puede añadir un elemento o compuesto que sirva de monitor interno en la muestra [28].

En ocasiones los rayos X L de los elementos pesados interfieren con los rayos X K de elementos ligeros en la misma muestra. Se puede excitar la muestra usando rayos X de un elemento con número atómico ligeramente superior al elemento ligero que se desea detectar.

De esta manera, no se producirán rayos X del elemento pesado que interfieran con el análisis ya que el haz de rayos X no tendrá suficiente energía para excitar esos átomos. En el LARN se cuenta con un dispositivo que permite realizar fluorescencia secundaria inducida por protones que se muestra en la figura 3.2.

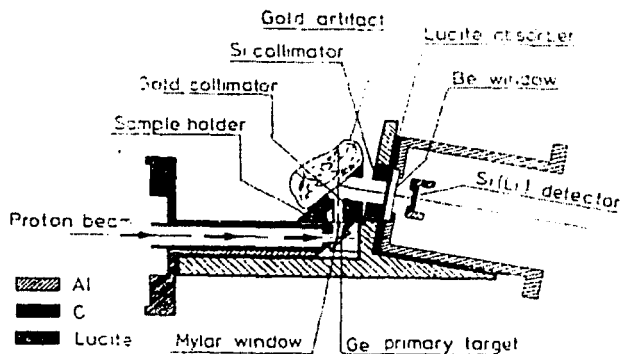


Figura 3.2 Representación esquemática del dispositivo de fluorescencia secundaria en el LARN [28].

Para inducir los rayos X que excitarán la muestra se irradia el elemento puro correspondiente con el haz de protones al vacío. Los rayos X emitidos se coliman y se hacen incidir en la muestra que está al aire. El colimador utilizado para definir el haz de rayos X es de Au, y la ventana que mantiene el vacío del dispositivo es de Mylar. Para este tipo de análisis siempre se usa un detector Si(Li) ya que los picos de escape del germanio ocasionan interferencias importantes en el análisis con detectores de este elemento.

3.3.2 Helsinki, Finlandia.

La Universidad de Helsinki en Finlandia cuenta con un acelerador Van de Graaff de 2.5 MV. Mediante el dispositivo de haz externo en esta universidad se han realizado numerosos análisis, sobretudo en muestras biológicas. El haz que se emplea rutinariamente en los análisis a la atmósfera es de protones de 2-2.4 MeV.

Dependiendo de la sensibilidad que se necesite en el análisis, se puede emplear una ventana de Kapton de 7.5 μm de espesor, o bien, una ventana de Mylar aluminizado de 2 μm . En el caso

de la ventana de Mylar, se utiliza un soporte de carbón con 150 hoyos de 0.3 mm de diámetro. Además, se hace incidir aire enfriado con nitrógeno líquido sobre la ventana para aumentar su durabilidad. Esta ventana se ha utilizado para obtener un haz difuso que incide sobre muestras orgánicas tratando de minimizar el daño sobre la muestra. Debido a que la ventana es muy delgada se minimiza su contribución al fondo de radiación continua [30]. La ventana de Kapton también se sostiene en un soporte de carbón con hoyos de 1 mm de diámetro. De esta manera el haz puede tener hasta 6.5 mm de diámetro [31]. Esta ventana resiste corrientes de hasta 0.5 μA por 30 horas de irradiación. Para proteger el vacío de la línea del acelerador se utiliza una válvula de seguridad mecánica colocada en el interior de la pieza de salida (nariz) del haz. En la figura 3.3 se muestra un esquema del dispositivo de haz externo de la Universidad de Helsinki.

Las atmósferas utilizadas en el análisis pueden ser nitrógeno, helio o aire. La separación entre la ventana y la muestra es de 3 mm. Se usan detectores de Si o Ge con resolución de ~ 170 eV para detectar los rayos X emitidos por la muestra.

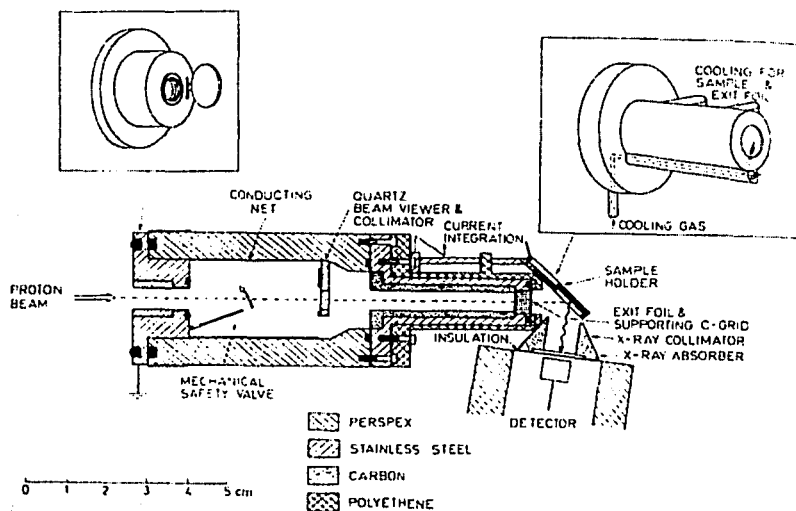


Figura 3.3 Esquema del dispositivo de haz externo de la Universidad de Helsinki.

A la izquierda se muestra en detalle la válvula de seguridad para el vacío y a la derecha se muestra en detalle el sistema de enfriamiento de la ventana [31].

Para monitorear la carga se pueden utilizar los rayos X K del argón del aire o mediante el uso de monitores internos agregados a las muestras. Además se ha diseñado el dispositivo de tal manera que la nariz del haz está aislada eléctricamente para poder medir la carga en ella así como en el portamuestras. Se encontró que para una misma medida de la carga en la nariz y el portamuestras, el número de cuentas de los rayos X de argón utilizados como monitor era igual dentro de los errores debidos a la estadística [31].

3.3.3 Dresden, Alemania.

En el Centro de Investigaciones Nucleares Rossendorf en Dresden, Alemania se ha implementado un dispositivo de haz externo para el análisis de pinturas a la atmósfera. Esto se realiza con un haz de protones de 3-4 MeV con una densidad de corriente sobre la pintura de 0.5 nA/mm^2 . El tamaño del haz es de $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$. Para minimizar la dosis de radiación que recibe la muestra, se detiene el haz automáticamente una vez que se termina la medida. Las pinturas se analizan mediante las técnicas PIXE, PIGE (Emisión de rayos Gamma Inducidos por Partículas - *Particle Induced Gamma-ray Emission*), y recientemente RBS. En la figura 3.4 se muestra una representación esquemática del dispositivo de haz externo de Rossendorf.

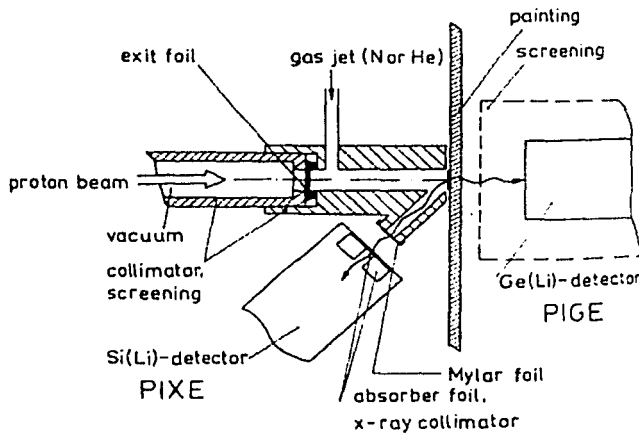


Figura 3.4 Representación esquemática del dispositivo de haz externo de Dresden, Alemania [33].

El haz atraviesa una ventana de HAVAR de $2 \mu\text{m}$ de espesor. Se cuenta con una válvula de seguridad que cierra rápidamente en el caso de que la ventana se rompa [33]. Para el análisis se

emplea una atmósfera de helio y, en ocasiones, de nitrógeno. El helio se introduce al capuchón del detector de PIXE mediante un flujo continuo de 4 litros/min. La distancia entre la ventana y la muestra es de 1-2 cm, pero se deja una separación de 0.1- 0.3 mm entre la nariz y la muestra ya que en ocasiones no se puede tener un contacto entre ellas, por ejemplo, en el caso de dibujos realizados con gis [32].

El análisis mediante PIXE se realiza con un detector Si(Li) cuya área activa es de 12.5 mm² y con una resolución de 170 eV colocado a 135° con respecto a la dirección del haz. Se utilizan diferentes colimadores o absorbedores de Mylar para optimizar las condiciones de detección. Para el análisis de RBS se usa un detector de barrera superficial colocado también a 135° en el plano vertical. El detector de PIGE es un HPGe colocado detrás de la muestra o a 52° con respecto al haz frente a la muestra. La geometría de detección depende de las necesidades de cada experimento.

La carga se monitorea mediante un detector de RBS colocado dentro de la línea al vacío. En el detector se recoge la señal de tantalio proveniente de tres alambres que giran cortando el haz justo antes de la ventana de salida. El punto de irradiación se puede localizar visualizando la fluorescencia del haz en una lámina de polyester.

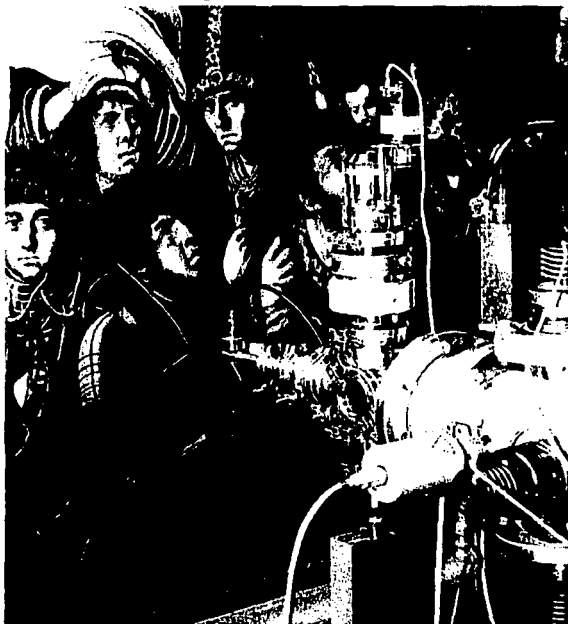


Figura 3.5 El dispositivo de haz externo de Rossendorf [32].

3.3.4 Florencia, Italia.

El Departamento de Física de la Universidad de Florencia en Italia cuenta con un acelerador Van de Graaff KN3000. El dispositivo de haz externo en ese laboratorio se ha utilizado principalmente para el análisis de manuscritos y documentos antiguos [34,35], pero también se han realizado estudios sobre medio ambiente y geología [36]. Generalmente se utiliza un haz de protones con energía de 2.8-3 MeV. La corriente empleada puede variar entre 10^{-1} - 10^2 nA dependiendo de las aplicaciones.

La ventana del dispositivo de haz externo es de Kapton de 8 μm de espesor. El diámetro del haz está definido por un colimador de carbón colocado dentro de la línea. Dependiendo del tipo de análisis que se lleve a cabo, el colimador puede ser de 50 μm , 150 μm ó 200 μm . Para minimizar la dispersión del haz en la atmósfera utilizan un colimador externo "antiscattering" en la punta de la nariz del haz [37].

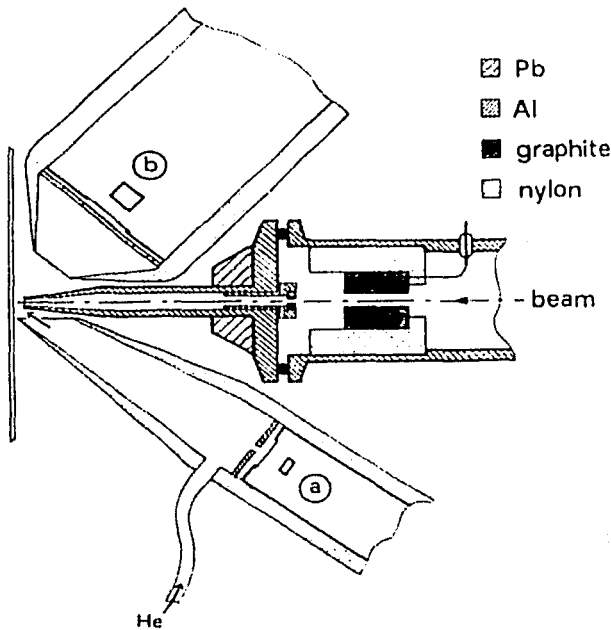


Figura 3.6 Representación esquemática del dispositivo de haz externo de la Universidad de Florencia [36].

Para detectar los rayos X de elementos ligeros y pesados al mismo tiempo se utilizan dos detectores Si(Li) [34], uno a 145° y otro a 135° con respecto a la dirección del haz. En la figura 3.6 se muestra un esquema del dispositivo de haz externo y los detectores. El detector (a) es de 13 mm^2 con una resolución de 170 eV. Además, se induce una atmósfera local de He mediante un flujo a través del capuchón cónico colocado frente a él. El detector (b) tiene un área de 30 mm^2 y su resolución es de 180 eV. La distancia detector-muestra y los absorbedores colocados frente a los detectores se eligen para optimizar la detección de los elementos de interés.

Para identificar la región de irradiación se utiliza un láser He-Ne de 5 mW colocado dentro de la línea a 10 m del punto final de colimación. Puesto que la distancia de este punto a la muestra es de sólo 5 cm el láser coincide, a una muy buena aproximación, con el haz. Las muestras se colocan sobre un soporte con movimiento de resolución micrométrica controlado a distancia. Asimismo, se cuenta con una microcámara conectada a una TV para monitorear la región de irradiación. Las irradiaciones se pueden videogravar para tener un registro gráfico de los experimentos. Esto se realiza sobretodo cuando se analizan documentos antiguos o pinturas para localizar precisamente los puntos estudiados [36].

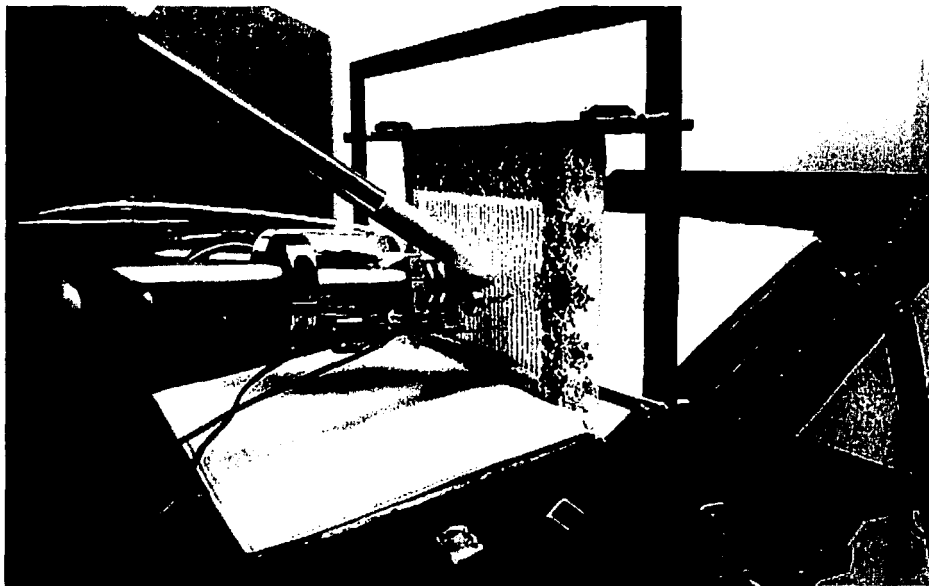


Figura 3.7 Dispositivo de haz externo de la Universidad de Florencia.

El procedimiento empleado para realizar análisis cuantitativos en muestras gruesas no requiere conocer la carga sobre la muestra [35] y la cuantificación para muestras delgadas se realiza mediante el uso de estándares normalizados por la carga medida mediante una caja de Faraday colocada detrás de la muestra. Para muestras intermedias se mide la carga mediante un alambre de grafito cubierto con Ni que gira a una frecuencia de 1-2 Hz cortando el haz (*beam chopper*). Los rayos X de Ni inducidos, registrados independientemente del espectro de la muestra, se usan para normalizar los espectros de PIXE [34].

3.3.5 Oxford, Inglaterra.

La Universidad de Oxford en Inglaterra cuenta con una microsonda externa de protones (*SEPM- Scanning External Proton Microprobe*) capaz de realizar análisis elemental de una superficie mediante barridos micrométricos. En su sistema, la muestra permanece fija y el haz realiza el barrido de la región de interés. Este laboratorio tiene mucha experiencia en el desarrollo y manejo de lentes electromagnéticas para enfocar y dirigir el haz de protones. Los requerimientos críticos para la línea de microhaz que se tomaron en cuenta en el diseño de Oxford fueron los siguientes [38]:

- (a) alta intensidad del haz de partículas
- (b) lentes capaces de focalizar el haz hasta dimensiones micrométricas y que produzcan la mínima aberración posible.
- (c) detectores con eficiencia y ángulo sólido máximos.
- (d) sistema de adquisición de datos eficiente que correlacione la posición con la información de los detectores para generar mapas de composición elemental.

El acelerador que produce el haz en este caso es un Tandem Peletrón modelo NEC 5SDH-2 de 1.7 MV. Este acelerador permite obtener una resolución espacial final de hasta 0.3 μm en vacío. El sistema de focalización final del haz comprende una apertura colimadora que contiene una caja de Faraday que se puede introducir para medir la corriente y un doblete de cuadrupolos electromagnéticos. diseñados en ese mismo laboratorio y colocados antes de la nariz del haz. Actualmente, la resolución de la microsonda externa en el laboratorio de Oxford es de 50 μm [39]; sin embargo, ya desde antes se había trabajado con un sistema de haz externo con resolución de 200 μm , sobretodo para aplicaciones en arqueología y arte [40].

El haz es enfocado al vacío hasta alcanzar un diámetro de 10 μm , mucho menor a 300 μm que es el diámetro de la apertura final de la nariz donde se encuentra pegada la ventana. La ventana es de Kapton de 8 μm , seleccionada por su resistencia al daño inducido por la radiación, aunque en el futuro se le reemplazará por una de Si_3N_4 . La nariz está hecha de Cu para reducir el fondo de radiación producido por los rayos gamma inducidos en ella. Además, ésta se puede alinear micrométricamente para que coincida con el eje del haz. La distancia entre la nariz y la muestra es de 4 mm. La figura 3.8 muestra una representación esquemática del dispositivo de haz externo de Oxford.

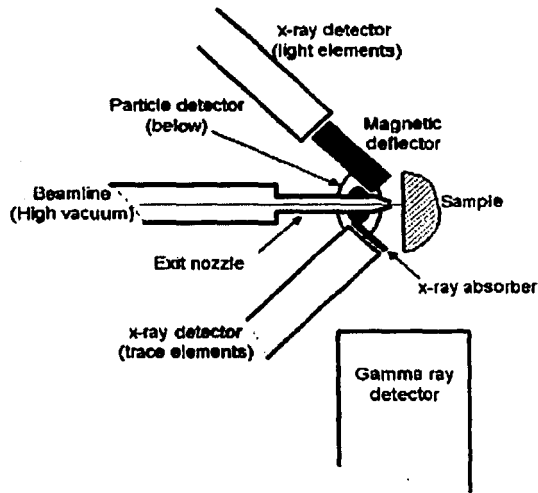


Figura 3.8 Representación esquemática del dispositivo de haz externo de la Universidad de Oxford [39].

Para la detección de los rayos X, cuentan con dos detectores $\text{Si}(\text{Li})$ colocados a 45° con respecto a la dirección del haz. El detector que está dedicado a los elementos ligeros cuenta con un área de 10 mm^2 y una ventana delgada que permite la detección de elementos con número atómico superior a 11 (Na). En este detector se introduce un flujo de He para mejorar la detección de los rayos X menos energéticos. Para proteger el detector se utiliza un sistema de deflexión magnética (como el del museo de Louvre que se describirá en la siguiente sección) colocado antes del detector que desvía las partículas retrodispersadas en esa dirección. Por otro lado, el detector de Si dedicado a los elementos traza tiene un área de 80 mm^2 y se utiliza con un absorbedor de $125 \mu\text{m}$ de Kapton que absorbe las señales correspondientes a los elementos

ligeros y evita que los protones retrodispersados alcancen el detector. Este detector está recubierto con un capuchón cónico por donde se introduce un flujo de He. Asimismo, se cuenta con un detector de barrera superficial colocado debajo de la línea para realizar RBS y un detector de Ge ultrapuro colocado a 90° con respecto a la dirección de incidencia del haz para llevar a cabo PIGE simultáneamente. La carga se mide por medio del espectro de RBS.

La muestra se coloca en un soporte con movimiento micrométrico en x-y-z. El soporte tiene un alcance de 200 mm en cada eje y su operación es manual. El monitoreo de la muestra se realiza mediante un videomicroscopio montado verticalmente y acoplado a un espejo que permite visualizar la parte frontal de la muestra. La alineación se lleva a cabo mediante un láser de diodo calibrado para coincidir con el haz mediante una pantalla fluorescente.

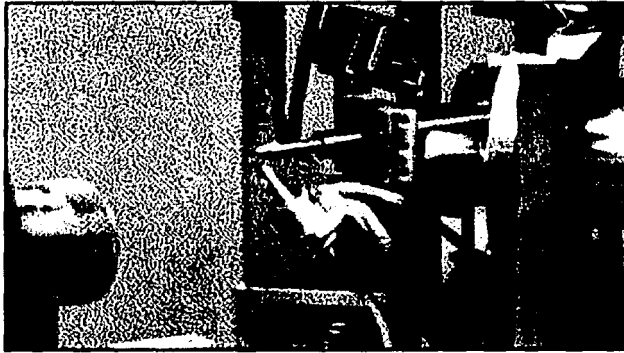


Figura 3.9 El dispositivo de haz externo de la Universidad de Oxford [39].

3.3.6 Louvre, Francia.

En el laboratorio AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) del Museo de Louvre en París cuentan con un acelerador Tandem Peletrón modelo NEC 6SDH-2 de 2 MV [41]. Este laboratorio está dedicado exclusivamente al estudio de objetos arqueológicos, históricos y obras de arte. Una de sus líneas cuenta con un dispositivo de microhaz externo diseñado y optimizado para realizar análisis mediante técnicas no destructivas basadas en aceleradores de partículas. Típicamente se utilizan haces de 3 MeV que pueden ser de protones, deuterio o partículas alfa. Las técnicas que se pueden realizar con este dispositivo de haz externo son: PIXE, RBS, PIGE, NRA (Análisis por Reacciones Nucleares - *Nuclear*

Reaction Analysis) y ERDA (Retrodispersión Elástica de Iones - *Elastic Recoil Detection Analysis*) [42].

Colocado a unos 16 cm antes de la nariz del haz se encuentra un triplete de cuadrupolos electromagnéticos para focalizar el haz y obtener un diámetro del orden de μm . La nariz del haz está montada sobre un soporte con movimiento micrométrico en dos dimensiones para alinear la ventana de salida con el eje de las lentes electromagnéticas [43]. Inicialmente se utilizó una ventana de Kapton de 8 μm de espesor, pero posteriormente se reemplazó por láminas delgadas de Al o Zr ya que tenían mayor resistencia. Actualmente, con el fin de obtener un haz micrométrico se utiliza una ventana de Si_3N_4 de 0.1 μm de espesor montada sobre un soporte de Si. Con esta ventana se pueden obtener haces de protones hasta de 10 μm de diámetro a una distancia de la muestra de 3 mm [44]. En la figura 3.8 se muestra una representación esquemática del dispositivo de haz externo del Museo de Louvre.

La atmósfera más utilizada en los análisis es helio, pero también se usa hidrógeno o aire. La detección de los rayos X se realiza mediante 2 detectores KEVEX [45]. El detector utilizado para obtener los elementos pesados y trazas es de 50 mm^2 con un espesor de 5 mm. Generalmente se le antepone un absorbedor de Al o Be para atenuar los elementos mayores y prevenir que los protones retrodispersados en la muestra lleguen al detector. El detector utilizado para los elementos ligeros tiene una superficie de 10 mm^2 y un espesor de 2 mm. Además, cuenta con una ventana SuperQuantum ultradelgada (0.25 μm) que permite la detección de elementos desde $Z > 5$, es decir, se puede detectar C, N y O. Sin embargo, como la ventana es tan delgada, el detector es muy sensible a la luz visible por lo que se utiliza un absorbedor de C de 0.5 μm para protegerlo y que no impide la detección de los elementos ya mencionados. Para evitar que las partículas retrodispersadas alcancen este detector se utiliza un sistema de deflexión magnética que consiste en un imán elaborado con elementos de tierras raras que produce un campo magnético intenso (0.9 T). Este imán se coloca delante del detector, por lo que la mínima distancia entre éste y el punto de irradiación sobre la muestra es de 60 mm. Los detectores se colocan a 45° con respecto a la dirección del haz.

El monitoreo de la carga se realiza mediante la detección de los rayos X de Si inducidos en la ventana. Para esto se utiliza un detector Si(Li) enfriado por nitrógeno líquido o uno más compacto enfriado por efecto Peltier. No se utilizan las partículas retrodispersadas porque al ser la ventana de elementos ligeros y muy delgada el conteo es muy bajo [44].

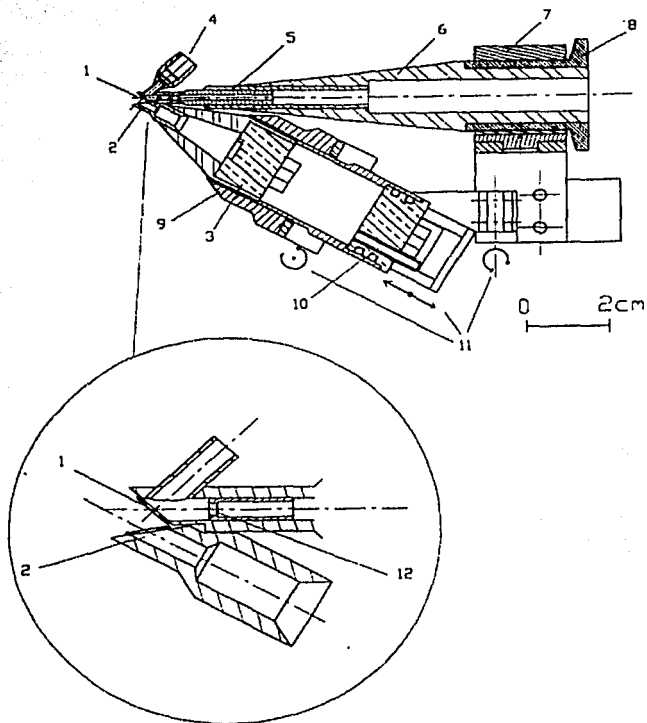


Figura 3.10 Dispositivo de haz externo del Museo de Louvre en París. Las partes numeradas son: (1) Ventana de salida colocada a 45° con respecto a la dirección del haz (2) Lámina de Si_3N_4 de $0.1 \mu\text{m}$ de espesor para cerrar el soporte del detector de partículas (3) Detector de barrera superficial al vacío con distancia ajustable hacia la muestra (4) Sistema de colimación cerrado por una lámina de Kapton de $8 \mu\text{m}$ de espesor colocado frente a la ventana para monitorear la carga mediante un detector $\text{Si}(\text{Li})$ (5) Canal de aluminio dividido en tres partes (6) Cono de teflón (7) Anillo de latón para sostener el soporte del detector de partículas (8) Adaptador para vacío de acero inoxidable (9) Soporte del detector de barrera superficial (10) Canal de latón para bombeo (11) Sistema para ajustar la posición del detector (12) Colimador de latón [44].

La visualización del punto de irradiación se realiza mediante un láser colocado en la parte superior y una microcámara. Como la apertura final donde se coloca la ventana es de 1mm^2 se debe mantener el haz fijo y la muestra se mueve mediante motores de paso con una precisión de 10 pasos/ μm delante del haz. De esta manera se pueden realizar mapeos de la composición elemental de algunos cm^2 [42].

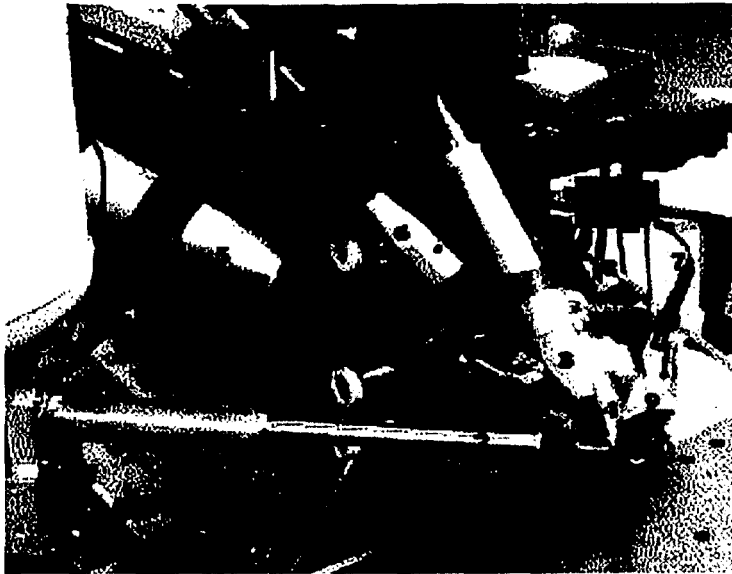


Figura 3.11 Dispositivo de haz externo del Museo de Louvre, París. (1) Nariz del haz (2) Detector Si(Li) para monitoreo de la carga (3) Detector Si(Li) para análisis mediante PIXE (4) Detector de barrera superficial para análisis por RBS (5) Una de las tres lentes electromagnéticas que enfocan el haz (6) Láser indicador de la posición del haz (7) micro-video-cámara (8) Entrada de helio (9) Tubo de plástico para conectar la bomba de vacío primario para desgasificar el detector de barrera superficial [42].

3.4 El dispositivo de haz externo del IFUNAM

El dispositivo de haz externo del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM) ha sido diseñado de manera que sea versátil y se le pueda utilizar para realizar estudios diversos de una gran variedad de materiales de diferentes formas y tamaños. A continuación se describirá el acelerador Tandem Peletrón que se emplea para producir el haz de protones que se utiliza en el análisis a la atmósfera con el dispositivo de haz externo. Después se describirá el dispositivo detalladamente.

3.4.1 Acelerador de partículas Tandem Peletrón

El más reciente acelerador del IFUNAM es un Tandem Peletrón modelo 9SDH-2 de la NEC (*National Electrostatics Corporation*). Este acelerador comenzó su operación en Abril de 1995 [46]. Los aceleradores electrostáticos tipo Tandem funcionan con un proceso de doble aceleración de los iones [47]. Un haz de iones negativos se produce en una fuente fuera del tubo donde se produce la aceleración. Posteriormente los iones son inyectados al tubo acelerador donde se encuentran una serie de platos equipotenciales cuyo voltaje positivo es cada vez mayor. La terminal de alto voltaje se encuentra a la mitad del tubo acelerador y es del orden de MV. En el caso del acelerador del Instituto de Física la máxima diferencia de potencial que se puede obtener en la terminal es 3 MV. La terminal de alto voltaje se carga mediante una o más cadenas formadas por barras alternadas de metal y de plástico [9]. Las barras de metal son conocidas como “*pellets*”, de ahí el nombre de Peletrón. Estas cadenas transportan la carga de manera más eficiente que las bandas aislantes utilizadas en los aceleradores Van de Graaff por lo que el voltaje en la terminal es más estable.

Cuando los iones negativos han sido acelerados hasta la terminal pasan por otro gas (o láminas delgadas de carbón) donde se les despoja de sus electrones convirtiéndolos nuevamente en iones positivos (proceso de “*stripping*”). Los iones positivos son ahora repelidos por la terminal de alto voltaje y son acelerados nuevamente. Después de la terminal se encuentra otra serie de platos equipotenciales cuyo voltaje va disminuyendo hasta llegar a cero a la salida del tubo acelerador. De esta manera, se puede utilizar el voltaje de la terminal para producir una doble aceleración. La energía final de los iones está dada en unidades de $eV = \text{electrón} - \text{volts}$ donde e es la carga del electrón y V es el voltaje de la terminal. Puesto que en el proceso de “*stripping*” se pueden producir iones positivos con diferentes estados de carga n (es decir, se pueden perder n electrones), la energía final de los iones es:

$$E = (n+1)eV \tag{3.1}$$

El modelo 9SDH-2 tiene dos configuraciones: una estándar y una con un sistema de inyección al tubo acelerador con alta resolución en masa [48]. El acelerador del IFUNAM tiene la configuración estándar (ver figura 3.12). Para producir el haz de iones cuenta con dos fuentes externas. La fuente NEC *Alphatross* funciona a partir de radiofrecuencia y con ella se pueden

ionizar gases. Los iones que produce esta fuente son positivos inicialmente y deben pasar por un gas de rubidio que cede fácilmente electrones transformándolos en negativos. La otra fuente conocida como SNICS (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) funciona a partir de erosión iónica de cátodos sólidos por medio de gases de cesio. Los iones producidos en la SNICS son negativos desde el inicio. Ambas fuentes se encuentran a 30° con respecto al eje del acelerador.

Después se cuenta con un electroimán inyector que conduce el haz de iones negativos hacia el tubo acelerador, un BPM (*Beam Profile Monitor*) que permite monitorear la forma y sección del haz, una lente Einzel electrostática para focalizar el haz en las coordenadas X, Y sobre el plano perpendicular a su dirección y una caja de Faraday que permite medir la intensidad de corriente antes de la inyección hacia el tubo acelerador. En la parte media del tubo acelerador el proceso de “*stripping*” se lleva a cabo con gas nitrógeno. El nitrógeno se hace recircular por medio de una bomba turbomolecular. El voltaje de la terminal es regulado por medio de puntas de corona. Todo el tanque que encierra la terminal de alto voltaje y el tubo acelerador se encuentra presurizado con gas dieléctrico SF_6 para evitar descargas. Además el tanque del acelerador se ha diseñado de manera que la producción de radiación a su alrededor sea mínima pues cuenta con un blindaje de plomo [48].

A la salida del tubo acelerador se encuentra otra caja de Faraday y otro electroimán que enfoca nuevamente el haz. Posteriormente el haz es desviado a la línea deseada mediante un electroimán analizador que selecciona las partículas de acuerdo a su masa, estado de carga y energía. El laboratorio cuenta en este momento con cuatro diferentes líneas. La línea colocada a $+30^\circ$ con respecto al eje del acelerador se utiliza para realizar análisis mediante rayos X. La línea que está a $+15^\circ$ cuenta con una cámara de implantación para la modificación de superficies. La línea que se encuentra a -15° tiene una cámara de análisis al vacío en la que se pueden llevar a cabo diferentes técnicas simultáneamente. Actualmente se está desarrollando otra línea a -45° para realizar investigaciones en astrofísica y separación isotópica.

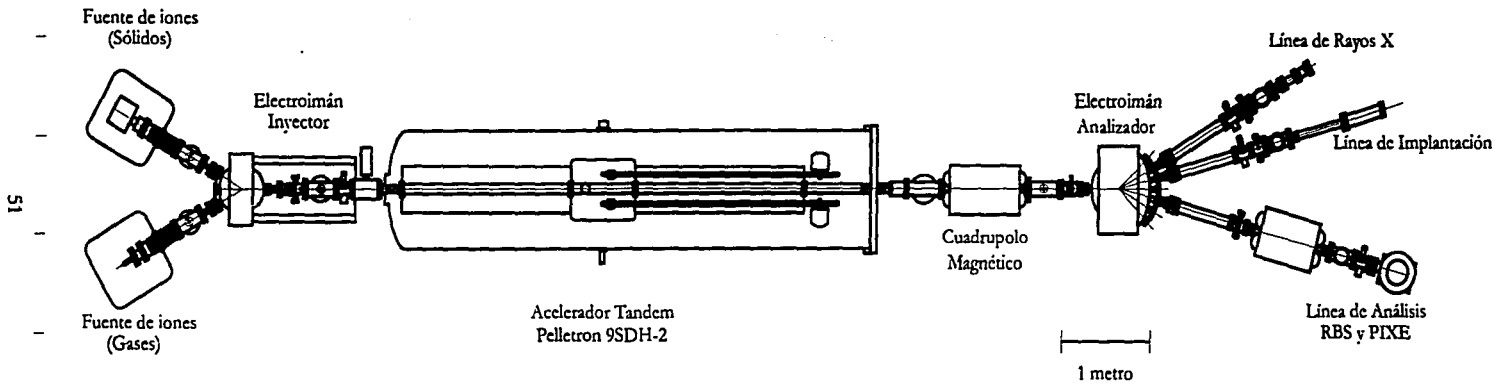


Figura 3.12 Esquema del acelerador Peletrón del IFUNAM.

3.4.2 Descripción del dispositivo

La línea de haz externo del Laboratorio Peletrón del IFUNAM se colocó después de la cámara de análisis al vacío de PIXE-RBS-Channeling de la línea que se encuentra a -15° . La cámara cuenta con una caja de Faraday colocada detrás del portamuestras. Quitando ambos se pueden llevar a cabo análisis a la atmósfera. La línea de haz externo mide 1.30 m de largo y está a una altura de 1.20 m (figura 3.13).

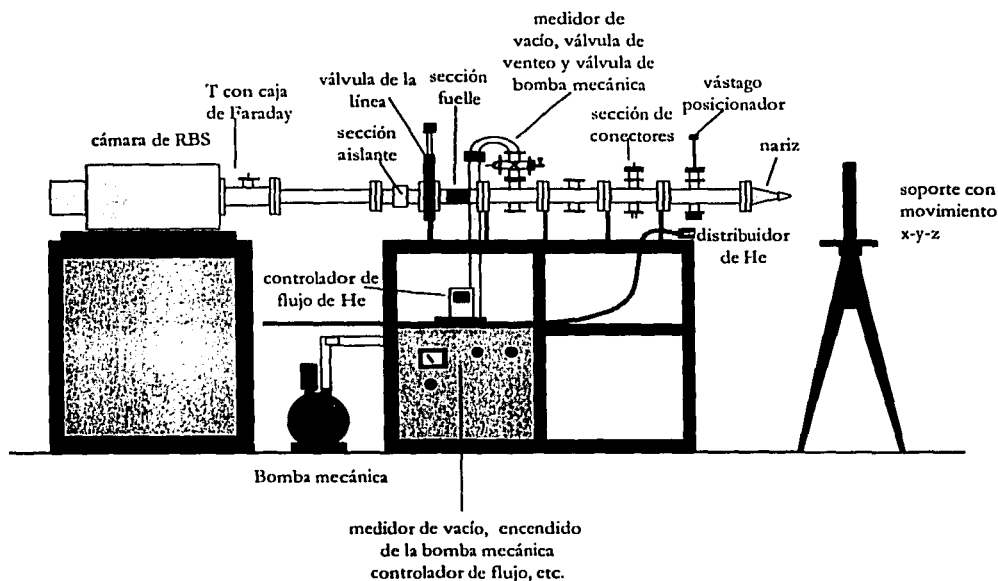


Figura 3.13 Línea de haz externo del Laboratorio Peletrón del IFUNAM.

Se colocó una pieza con una sección de cerámica aislante entre la cámara y la línea de haz externo para asegurar que la cámara de análisis no estuviera aterrizada pues de esta manera la cámara misma puede servir como una caja de Faraday. Tampoco la línea de haz externo se encuentra aterrizada. Después de la pieza de cerámica se encuentra una válvula manual que aísla la línea de haz externo del resto del acelerador. Una sección de fuelle sigue a la válvula y permite la movilidad del resto de la línea para realizar los ajustes necesarios para su alineación

con el haz. Los soportes de cada parte de la línea permiten moverla horizontal y verticalmente sobre el plano perpendicular al haz de manera que el eje central de la línea coincida con él.

El vacío primario de la línea de haz externo se realiza con una bomba mecánica conectada mediante una válvula de acceso. Con un medidor de vacío se puede conocer la presión dentro de la línea. La bomba mecánica permite alcanzar una presión en el interior de $60 \times 10^{-6} \text{ atm} = 4.56 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ en 8 min. Una vez que se llega a esta presión se puede abrir la sección de haz externo a la línea y al resto del acelerador. El vacío secundario se realiza con la bomba turbomolecular de la cámara de análisis. Se cuenta con una válvula de venteo para romper el vacío de la línea de haz externo cuando sea necesario. Por supuesto, la línea debe estar aislada del resto del acelerador cada vez que se tenga que romper el vacío.

Las piezas de la línea están hechas de acero inoxidable, pero la nariz es de Al para evitar la interferencia de picos de rayos X o fondo en el espectro producidos por partículas del haz. La nariz es una pieza cónica de 10 cm de longitud. En la punta de la nariz se coloca una pieza de teflón con una abertura final de 5 mm de diámetro donde se ha pegado una ventana. La ventana que se ha utilizado para análisis mediante PIXE es de Al de 8 μm de espesor, pero se han preparado piezas intercambiables con ventanas de Kapton de 8 μm , Ni de 7.5 μm y Zr de 6 μm para otras aplicaciones. También se cuenta con una punta cilíndrica apropiada para geometrías de retrodetección de rayos X. Actualmente se está preparando además otro diseño con la nariz cilíndrica que incluya un soporte para un detector de Si que permita monitorear la carga por medio de los rayos X de la ventana.

Para definir el tamaño del haz se colocan dos colimadores de tantalio de diferentes diámetros en el interior de la línea. El más pequeño de ellos se sitúa en la unión de la nariz y el otro en la unión anterior (figura 3.14). Los colimadores se pueden conectar a un integrador para medir la corriente incidente en cada uno de ellos. Además se puede colocar un colimador externo (“*antiscattering*”) en la nariz del haz para disminuir su dispersión en la atmósfera. Este colimador puede tener un diámetro de 1.5 mm, 1 mm ó 0.5 mm. En un diseño alternativo de estos colimadores externos se pueden interponer láminas delgadas de algún material entre el haz y la muestra para llevar a cabo análisis mediante PIXE diferencial [2,37]. Colocando láminas del espesor y material adecuados se puede disminuir la energía, y por lo tanto la penetración, del haz en la muestra y así se obtiene información de su composición en diferentes profundidades. Éste es el principio físico de la técnica PIXE diferencial [2,49].

También se diseñó una pieza con tres diferentes posiciones que se mueve verticalmente desde el exterior de la línea mediante un vástago. La primera posición permite dejar pasar el haz. En la segunda posición se puede medir la corriente con una caja de Faraday conectada a un integrador. Por último, en la tercera posición se puede visualizar la posición del haz en un vidrio esmerilado con una microcámara monocromática colocada debajo.

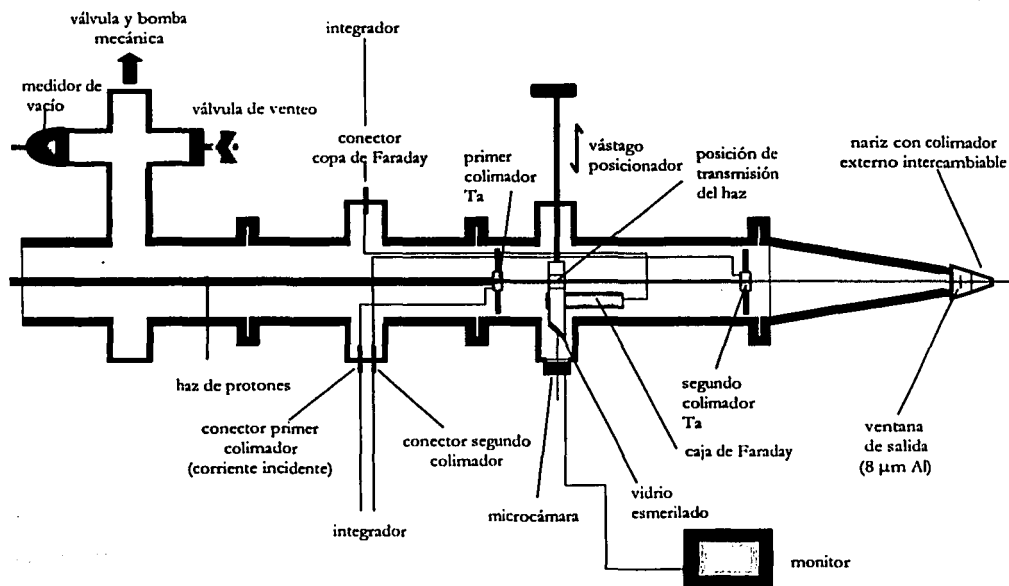


Figura 3.14 Vista del interior de la línea de haz externo.

La muestra se sitúa en un soporte con movimiento en X, Y, Z para facilitar su colocación frente al haz. La distancia entre la muestra y la ventana es de 1.4 cm. Esta distancia se mantiene fija para que todas las muestras y los materiales de referencia se irradian bajo las mismas condiciones. Para asegurar que la distancia es la misma y localizar el punto de irradiación sobre la muestra se cuenta con un sistema de alineación por láser. Se utilizan dos láseres de diodo uno con forma de cruz y el otro circular de 1 mm de diámetro. El centro de la cruz y el láser circular sólo coinciden en el punto de irradiación a la distancia adecuada entre la ventana y la muestra. Ambos láseres constan de una lente que permite enfocar y desenfocar los haces de luz en la superficie del objeto según se requiera. Frente a cada láser se colocó un atenuador para regular su intensidad.

El monitoreo de la muestra se lleva a cabo mediante una microcámara a color colocada en la parte superior de la nariz. Además se cuenta con un microscopio de 45 X con un campo de visión de 6.3 mm y una distancia de trabajo de 6.5 cm acoplado a otra microcámara a color para ver la región de irradiación con mayor detalle. Mediante un conmutador se puede ver la imagen de cada una de las cámaras en dos monitores. Asimismo, se cuenta con una videocámara que permite registrar la secuencia de las irradiaciones y/o el seguimiento de alguna irradiación particular.

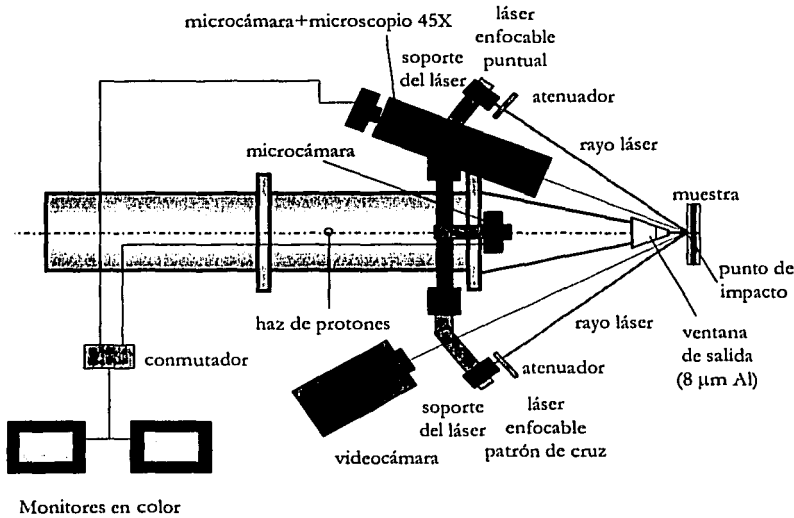


Figura 3.15 Sistema de alineación por láser y monitoreo de la muestra.

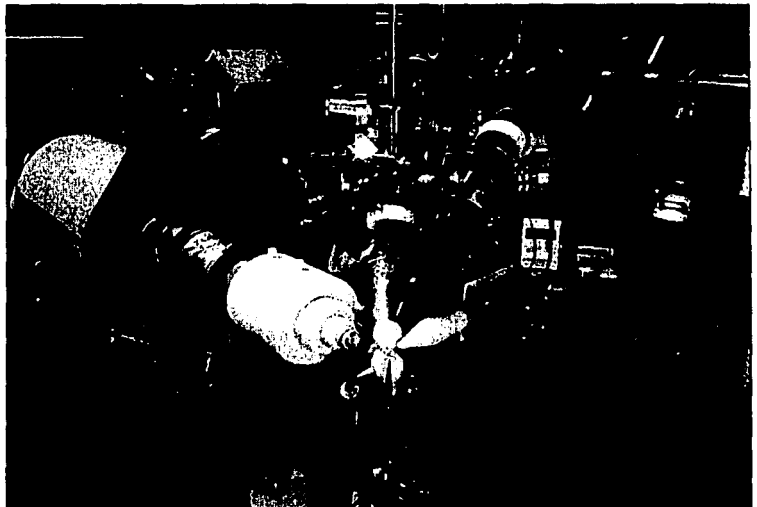


Figura 3.16 El dispositivo de haz externo del Laboratorio Peletrón del IFUNAM.

3.5 El sistema de detección y su optimización

Para realizar la detección de los rayos X emitidos por la muestra se utilizan dos detectores. El primero es un detector de silicio marca Amptek modelo XR-100CR con un área de 5 mm^2 y un espesor de $500 \mu\text{m}$. Con este detector se pueden detectar rayos X con energías entre 1 y 90 KeV y se utiliza para medir los rayos X de los elementos ligeros mayores de la matriz (máximo 15 KeV). Su resolución es de 158 eV para la línea de emisión del Fe^{55} a 5.9 KeV. Este detector se enfría termoeléctricamente y tiene una ventana de Be de $12.5 \mu\text{m}$ de espesor.

El segundo detector es de germanio, tipo LEGe marca Canberra modelo GL0055P con un área activa de 50 mm^2 y un espesor de 5 mm. Su resolución es de 155 eV para la línea de emisión a 5.9 KeV del Fe^{55} . El rango de energía de rayos X que se puede detectar abarca desde los 2 KeV hasta 1 MeV, pero su máxima eficiencia se encuentra entre los 4 y 150 KeV. Por esta razón se le utiliza para la detección de los rayos X de los elementos mayores, menores y traza según se requiera. Su intervalo de detección usual va desde 5 KeV hasta 40 KeV como máximo, pero podría utilizarse para la detección de rayos X K de elementos tan pesados como el Au. Este detector cuenta con un crióstato al vacío para enfriarlo mediante nitrógeno líquido y su ventana es de $50 \mu\text{m}$ de Be. Generalmente se elimina la contribución de los elementos ligeros en el espectro del detector LEGe mediante el uso adecuado de absorbedores como se describirá en la sección 3.5.2. Gracias a esto se puede aumentar la sensibilidad en la detección de los elementos traza.

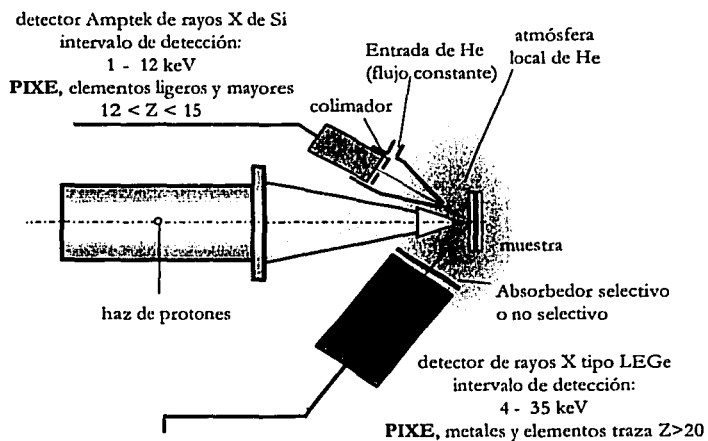
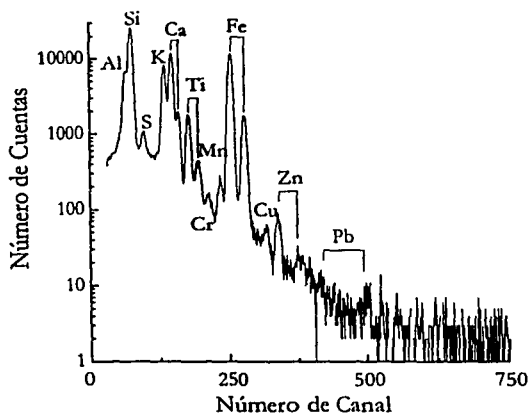
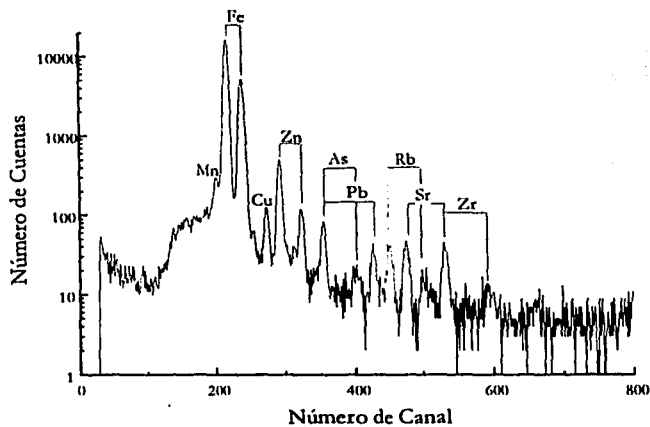


Figura 3.17 Esquema del sistema de detección del dispositivo de haz externo para análisis mediante PIXE.

En la figura 3.17 se muestra el sistema de detección del dispositivo de haz externo para análisis mediante PIXE. Con este sistema de detección se puede obtener información de un gran número de elementos en una sola irradiación con una gran sensibilidad. En la figura 3.18 se muestra un ejemplo de los espectros PIXE obtenidos con este sistema al irradiar un sedimento. En el detector de Si (Amptek) se captan los rayos X de los elementos más ligeros que Fe, mientras que en el detector de Ge (LEGE) se pueden observar las señales de los elementos más pesados que Fe.



(a)



(b)

Figura 3.18 Espectros PIXE del sedimento Río Búfalo NBS SRM 2704 (a) detector de Si con atmósfera de Helio (b) detector de Ge con absorbedor de 101 μm de Al.

3.5.1 Sistema de atmósfera local de He

Para optimizar la detección de los rayos X se ha implementado un sistema de flujo de He para crear una atmósfera local de este gas en el área entre la muestra y los detectores. La atmósfera local de helio se crea colocando un capuchón en el detector Amptek a través del cual incide el flujo de helio sobre la muestra en la región de irradiación (figura 3.17). El flujo de helio es regulado por un controlador de flujo Cole Parmer modelo 33115. La pantalla del controlador da una lectura en voltaje por lo cual se realizó una calibración conectando un medidor de flujo a la salida del controlador para obtener la lectura en ml/min. En la figura 3.18 se muestra la gráfica correspondiente. La intensidad del flujo se escoge de manera que se logre una óptima detección de los elementos ligeros de interés. Generalmente se trabaja con un flujo alrededor de 1.5 ml/min. Gracias al uso del controlador de flujo de He es factible reproducir las condiciones de irradiación.

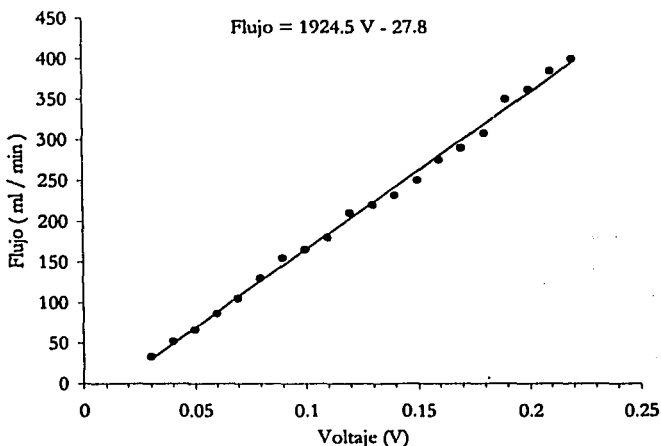


Figura 3.19 Gráfica de calibración del controlador de flujo.

Como se explicó anteriormente el uso de una atmósfera de helio favorece la detección de los rayos X de baja energía que corresponden a los elementos ligeros al disminuir la atenuación de éstos entre la muestra y el detector. Además se reduce el riesgo de daño sobre la muestra debido al incremento de la temperatura en la región de irradiación por la energía depositada por el haz, ya que el He tiene mejor conductividad térmica que el aire (1.5 W/cm K a 300 K

para He y 0.26 W/cm K a 300 K para aire [11]). La transmisión porcentual de rayos X característicos de algunos elementos en ambas atmósferas se muestra en la tabla 3.1.

Rayos X $K\alpha$	Helio			Aire		
	3 cm	5 cm	8 cm	3 cm	5 cm	8 cm
Na	97.18	95.35	92.67	4.56 e-4	1.21 e-7	5.40 e-13
Si	99.40	99.01	98.41	4.26	0.52	0.02
Ca	99.94	99.89	99.83	68.37	53.06	36.28
Fe	99.98	99.97	99.95	93.71	89.74	84.10
Sr	99.99	99.98	99.97	99.21	98.68	97.90
Ag	99.99	99.98	99.97	99.75	99.59	99.34

Tabla 3.1 Porcentaje de transmisión de diferentes rayos X característicos en helio y en aire.

Como se puede observar la atenuación de los rayos X emitidos por elementos ligeros en el aire es muy grande. Es por eso que el flujo de He se establece entre la muestra y el detector de elementos ligeros. Así se asegura que la atenuación de los rayos X de baja energía en la atmósfera será mínima. De manera ilustrativa se presentan dos espectros de PIXE en la figura 3.20, tomados con el detector Amptek, uno sin la atmósfera local de He (a) y el otro con ella (b). Se puede observar claramente cómo se incrementa significativamente la detección de los elementos ligeros. Se observa, por ejemplo, que la intensidad del Si y del K aumentan en un factor de 130.6 y 2.2, respectivamente.

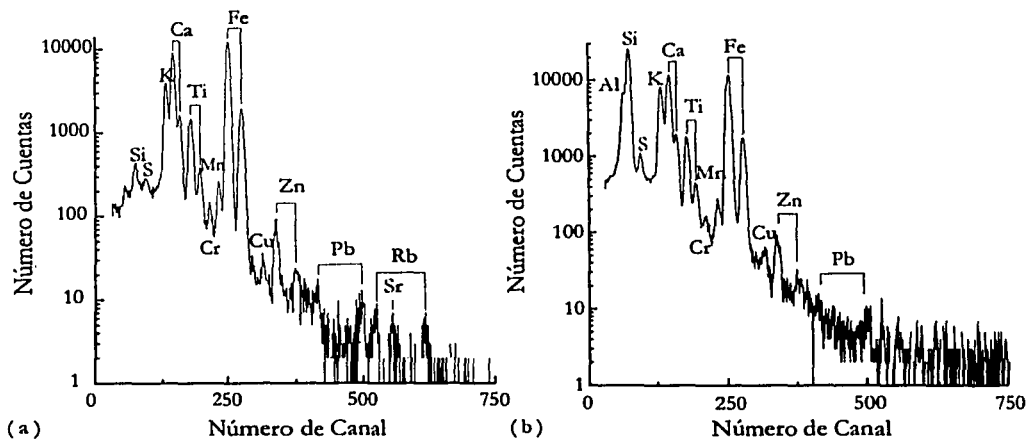


Figura 3.20 Espectro PIXE del sedimento Río Búfalo NBS SRM 2704 tomado con el dispositivo de haz externo del IFUNAM (detector Amptek) (a) sin atmósfera de Helio (b) con atmósfera de Helio

3.5.2 Uso de absorbedores selectivos y no selectivos

En el caso del detector LEGe, y en ocasiones con el detector de Si, se utilizan diferentes tipos de absorbedores para optimizar la detección de los elementos menores y traza. Al interponer láminas delgadas de algún material entre la muestra y el detector, se absorben en general los rayos X de los elementos ligeros y se disminuyen las intensidades de los rayos X de mayores energías de los elementos que conforman el objeto de estudio. Además se reduce el fondo de radiación continua a baja energía (~ 5 KeV) y esto permite aumentar la sensibilidad en la región de energías mayores (> 15 KeV). Podemos hablar de tres tipos de absorbedores: no selectivos, selectivos y “*funny filters*”.

La atenuación de los rayos X en el absorbedor depende del producto de su coeficiente de atenuación másica y su espesor (ver ecuación 2.8). Mientras mayor sea el coeficiente de atenuación másica a una determinada energía, mayor será la atenuación de los rayos X en esa región. Como se mencionó en la sección 2.3 el coeficiente de atenuación másica da un salto en la energía correspondiente al borde de absorción. Generalmente los absorbedores no selectivos están constituidos por elementos ligeros (C, Al) cuyos coeficientes de atenuación másica tienen bordes de absorción a muy bajas energías. Por lo tanto, la absorción es muy similar para los elementos muy cercanos entre sí y disminuye de manera monótona al aumentar la energía de los rayos X. Por esta razón se atenúan mucho más los elementos ligeros que los pesados. En la figura 3.21 se ilustra el coeficiente de atenuación de Mylar y de Aluminio (absorbedores no selectivos), así como la energía de los rayos X de Si y K (elementos ligeros) y de Cu y Sr (elementos pesados).

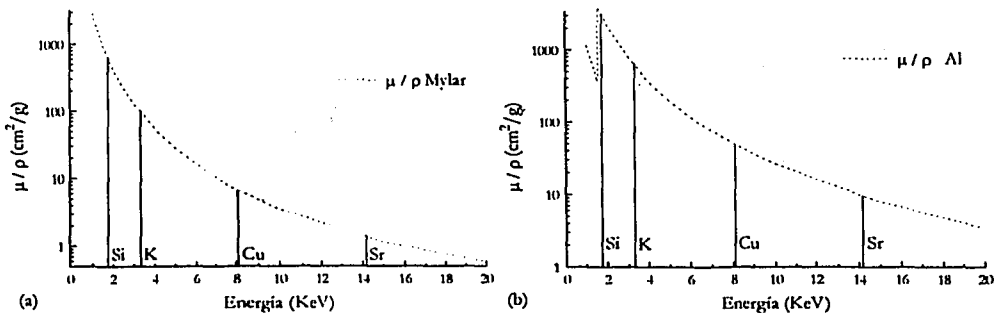


Figura 3.21 Coeficiente de Atenuación másica de (a) Mylar (b) Al [16].

A continuación se muestran dos ejemplos de espectro PIXE obtenidos con absorbentes no selectivos.

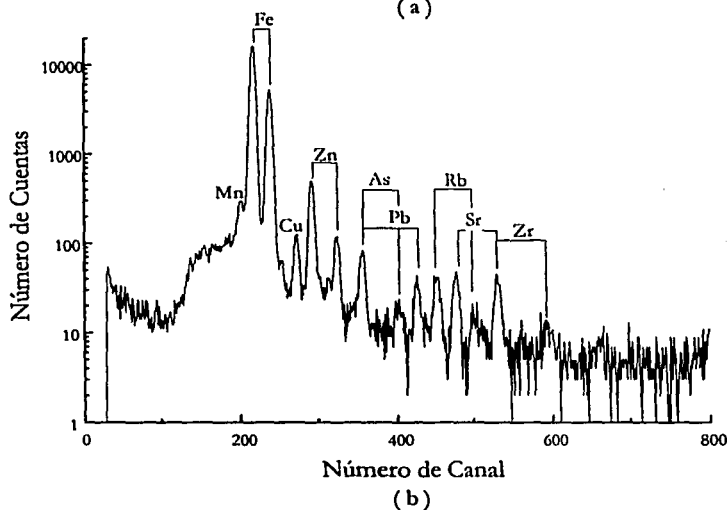
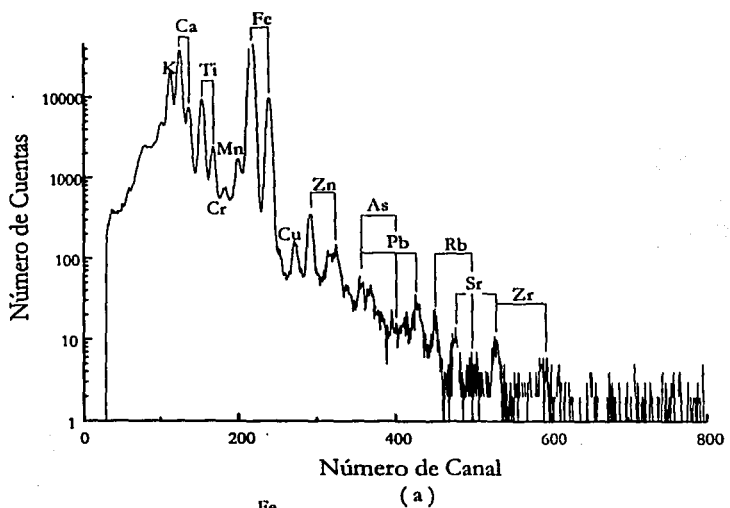


Figura 3.22 Espectro PIXE del sedimento Río Búfalo NBS SRM 2704 tomado con el dispositivo de haz externo del IFUNAM (detector LEGe) (a) sin absorbente (b) con absorbente de 101 μm de Al.

Se puede observar en la figura 3.22 que la detección de los elementos con número atómico superior a Fe ($Z \geq 26$) mejora notablemente al utilizar el absorbente que sin él.

En el caso de materiales biológicos como el de la figura 3.23, al minimizar la contribución al fondo de los elementos de la matriz (K, Ca), se logra una mejora notable en la detección de los elementos más pesados que Mn cuando se usa el absorbedor.

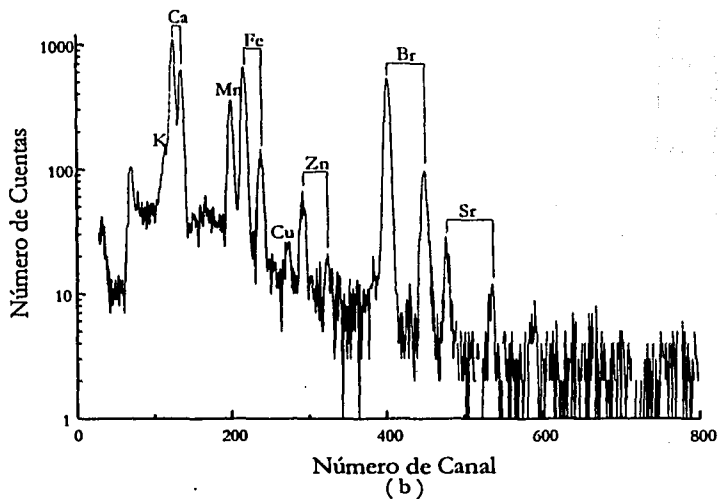
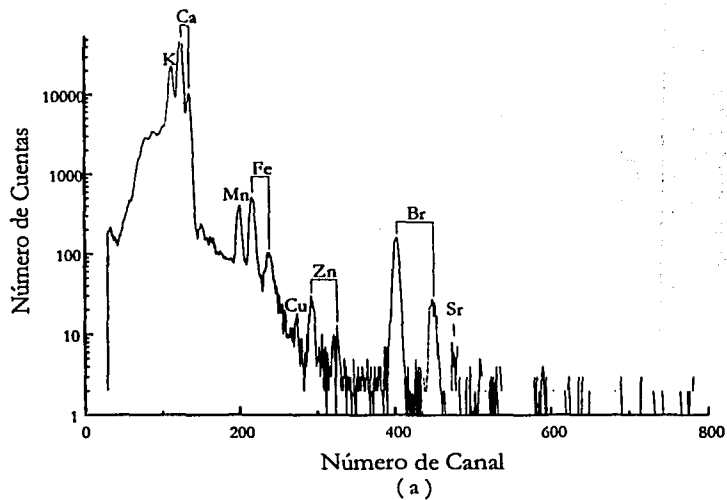


Figura 3.23 Espectro PIXE de hojas de tomate, material de referencia biológico NBS SRM 1573a, tomado con el dispositivo de haz externo del IFUNAM (detector LEGe) (a) sin absorbedor (b) con absorbedor de 38 μm de Al.

Los absorbedores selectivos se utilizan cuando se desea atenuar sobretudo los rayos X de un elemento en particular sin atenuar demasiado los rayos X de los otros elementos presentes en el material. Esto es particularmente útil cuando se desean analizar elementos menores y trazas en un material constituido mayoritariamente de uno o dos elementos con $Z > 20$. Para llevar a cabo esta atenuación selectiva se utiliza un material cuyo coeficiente de atenuación másica tenga un borde de absorción a una energía ligeramente inferior que la de los rayos X del elemento que se desea disminuir. Debido al salto que se presenta en el borde de absorción, para energías ligeramente mayores a éste el coeficiente de atenuación másica aumenta y se atenúan más los rayos X en ese intervalo. Generalmente si se desea atenuar un elemento con número atómico Z , se utiliza como absorbedor selectivo un material con número atómico $Z - 2$. Por ejemplo, un absorbedor selectivo del Cu cuyos rayos X K_{α} tienen una energía de 8.048 KeV podría ser el Co ya que su coeficiente de atenuación másica tiene un borde de absorción en 7.709 KeV. La figura 3.24 ilustra el efecto de la absorción de los rayos X de Cu en Co.

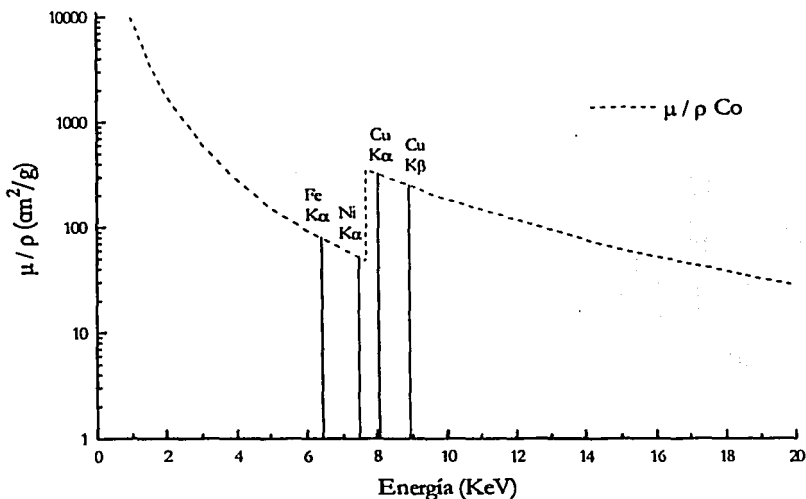
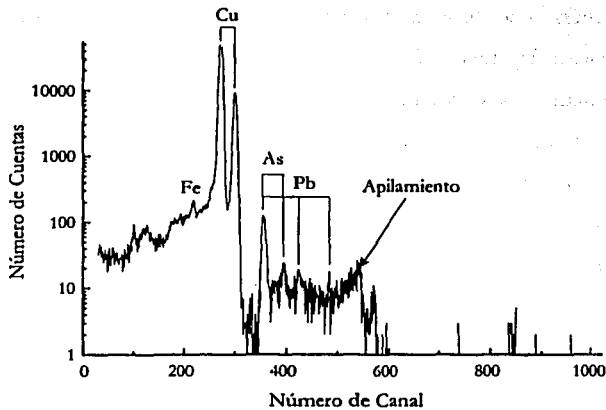
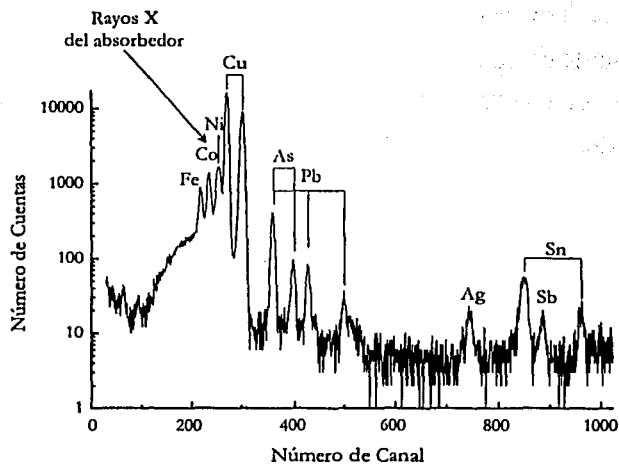


Figura 3.24 Coeficiente de atenuación másica de Co [16].

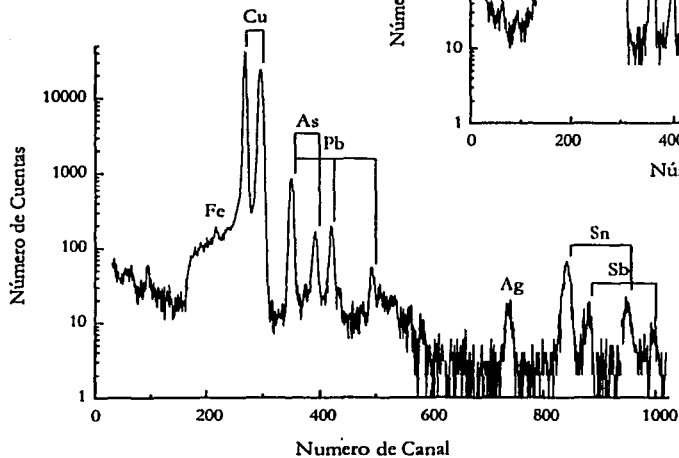
Como se puede observar en la figura anterior la atenuación del Cu en Co es mayor que la atenuación del Fe o Ni. Para ilustrar esto en un ejemplo concreto, se muestran a continuación los espectros PIXE de un bronce, aleación constituida principalmente de Cu, con concentraciones menores de Sn, bajo diferentes condiciones de detección.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.25 Espectro PIXE de un cascabel Maya de bronce tomado con el detector LEGe utilizando el dispositivo de haz externo (a) sin absorbedor (b) con absorbedor selectivo de $15 \mu\text{m}$ de Co (c) con absorbedor no selectivo de $231 \mu\text{m}$ de Al.

En el ejemplo ilustrado en la figura 3.25 se puede observar que cuando no se usa ningún absorbedor (a) se tiene una región de apilamiento a la derecha de los picos de Cu que interfiere con la detección del As y el Pb. Además no se logran detectar ni la plata (Ag), ni el estaño (Sn), ni el antimonio (Sb). En cambio, en el caso (b) se puede observar incluso, gracias al absorbedor selectivo, la presencia de Ni y se mejora la detección de Fe en la muestra, aunque también se observan los rayos X de Co inducidos por fluorescencia en el absorbedor. Esto debe considerarse cuando se usen absorbedores selectivos ya que la señal inducida en el espectro PIXE puede interferir con alguna de las señales de los elementos presentes en el material analizado. Para los elementos con número atómico mayor a As la detección es óptima utilizando un absorbedor selectivo o no selectivo (c). No obstante, no es factible la detección apropiada de Fe y Ni en el caso (c).

En el caso del tercer tipo de absorbedores, llamados "*funny filters*", se hace un orificio a la lámina del material que se utiliza como absorbedor. De manera se disminuye la detección de los elementos ligeros sin atenuarlos del todo y se aumenta la sensibilidad para los elementos traza, obteniéndose un efecto intermedio entre un absorbedor selectivo y no selectivo. En este caso el diámetro del agujero del absorbedor es muy importante para optimizar la detección. Este tipo de absorbedor es recomendado sobretodo cuando se cuenta con un solo detector y se desea obtener información del mayor número posible de elementos (ligeros y pesados) en una sola medición. En el caso de los análisis realizados con el haz externo del IFUNAM se ha encontrado que el uso de dos detectores permite obtener información de prácticamente todos los elementos presentes en la muestra con número atómico superior a 12 (Mg) y cuyas concentraciones sean del orden de 1 $\mu\text{g/g}$ o menores. Así, el uso de absorbedores depende del problema y material de estudio

3.5.3 Medidas de la dispersión del haz en la atmósfera

El haz que se emplea en los análisis a la atmósfera es de protones con 3.3 MeV de energía al vacío. El haz pierde energía al atravesar la ventana de Al (175 KeV) y al recorrer la distancia de 1.4 cm en aire (192 KeV) antes de llegar a la muestra. Por lo tanto, tomando en cuenta estas pérdidas, la energía del haz sobre la muestra es de 2.93 ± 0.22 MeV.

La resolución espacial que se puede alcanzar con el haz externo depende de la dispersión que éste sufre en la atmósfera. Para conocer esta dispersión se llevaron a cabo dos diferentes

medidas de ésta: una directa y una indirecta. En la medida directa se midió el diámetro del haz mediante un dosímetro plástico colocado a una distancia entre la ventana y la muestra de 1.4 cm. Se irradió el dosímetro durante un segundo con cada uno de los colimadores externos (“*antiscattering*”). Después de revelarlo se pudieron ver las áreas de irradiación claramente, así como el halo del haz. Se midieron los diámetros correspondientes a cada colimador con un microscopio graduado. Cabe señalar que esta medida resulta difícil y poco precisa debido a la saturación del dosímetro y la distribución de las trazas. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

Medidas con dosímetros			
Colimador	Diámetro (mm)		Incertidumbre (mm)
	Haz (mm)	Halo (mm)	
1.5 mm	1.98	3.44	0.10
1.0 mm	1.56	3.41	0.10
0.5 mm	0.89	2.29	0.10

Tabla 3.2 Diámetros del haz a 1.4 cm de la ventana medidos mediante dosímetros.

Para la segunda medida se colocó una lámina de Cu sobre una lámina de Ti como se muestra en la figura 3.26. Para comenzar se coloca el haz sobre el Ti y después se mueven las dos láminas mediante un soporte micrométrico hasta que el haz incide completamente sobre el Cu.

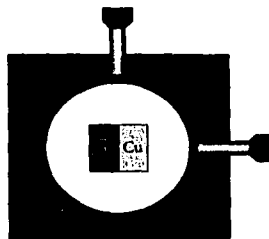


Figura 3.26 Dispositivo experimental utilizado para medir la dispersión del haz en la atmósfera.

Cuando el haz está totalmente sobre el Ti la intensidad de sus rayos X es máxima mientras que la intensidad de los rayos X de Cu es mínima. A medida que el haz se mueve hacia el Cu la intensidad de los rayos X de éste aumenta y la intensidad de los rayos X de Ti disminuye. Finalmente, cuando el haz se encuentra totalmente sobre el Cu, la intensidad de los rayos X de Ti es mínima y la intensidad de los rayos X de Cu es máxima. Se obtuvieron los rayos X K de Ti, Cu y del Ar en el aire para normalizar las intensidades de rayos X. Por este método se midió la dispersión del haz para los tres colimadores externos “*antiscattering*” con 1.5 mm, 1 mm y 0.5 mm de diámetro (ϕ). A continuación se muestran las gráficas de los resultados obtenidos.

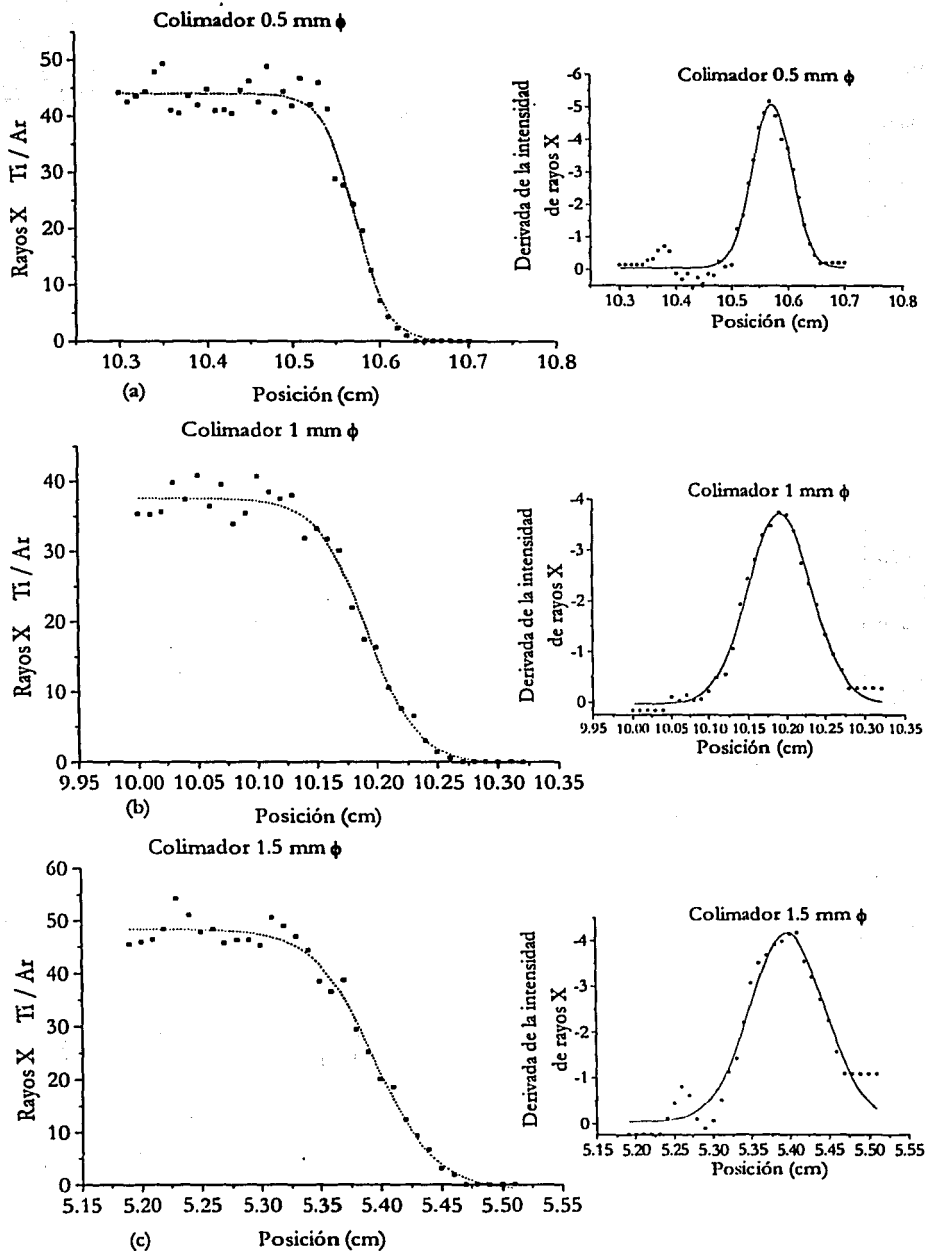


Figura 3.27 Variación de la intensidad de los rayos X de Ti con la posición (izquierda) y derivada de la intensidad de rayos X (derecha) para los colimadores externos de (a) 0.5 mm, (b) 1 mm y (c) 1.5 mm de diámetro.

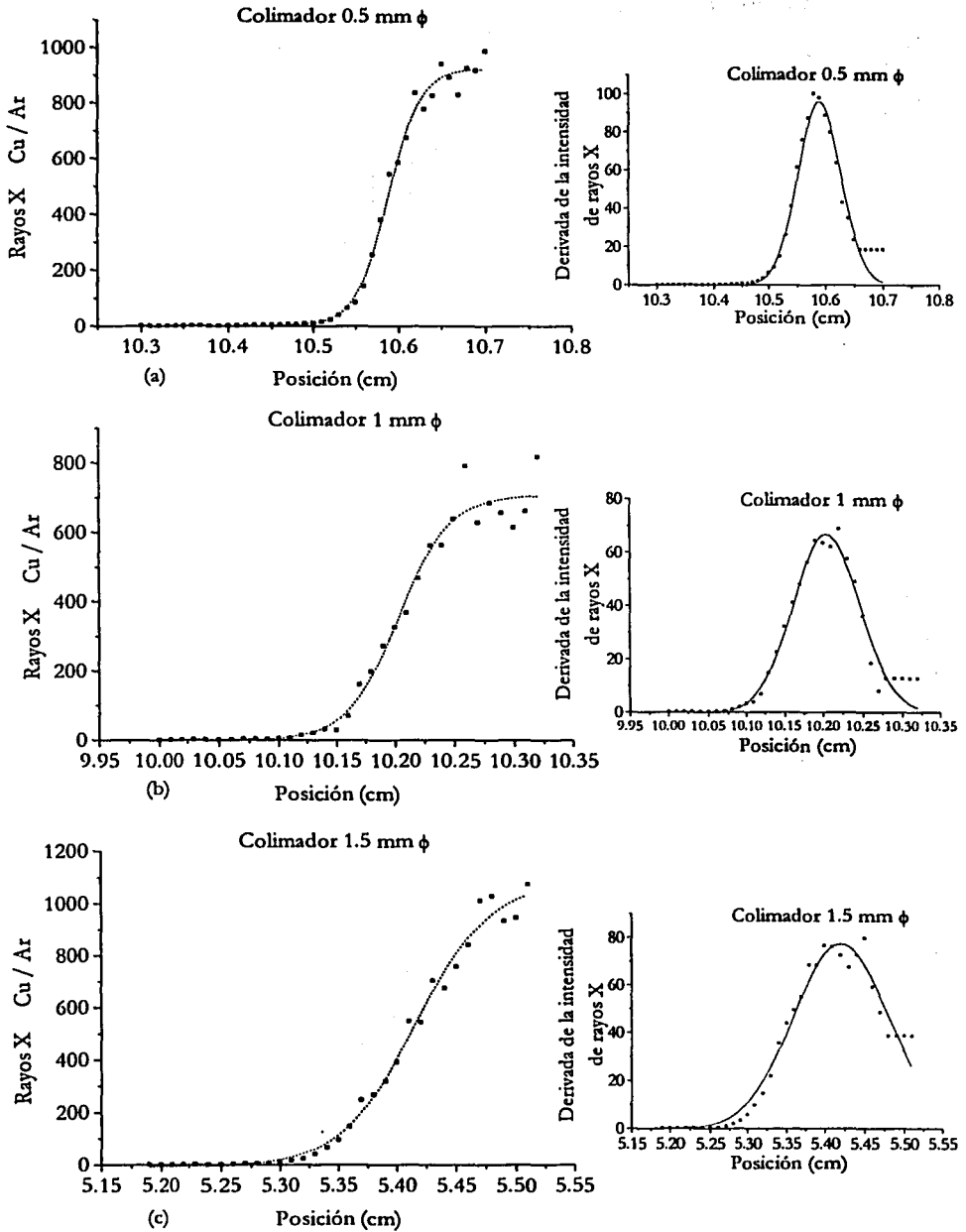


Figura 3.28 Variación de la intensidad de los rayos X de Cu con la posición (izquierda) y derivada de la intensidad de rayos X (derecha) para los colimadores externos de (a) 0.5 mm, (b) 1 mm y (c) 1.5 mm de diámetro.

En todos los casos anteriores se puede ajustar la gráfica de rayos X normalizados (a la izquierda) por una función sigmoïdal cuya derivada es una distribución gaussiana (a la derecha). Para medir el diámetro del haz se tomaron los puntos correspondientes al 12% y 88% de la máxima altura para cada una de las funciones sigmoïdales. Esto es equivalente al FWHM de una distribución gaussiana [3]. Para medir la base de la distribución gaussiana se tomaron los puntos correspondientes a la quinta parte de la altura máxima. A continuación se muestra la tabla con los resultados.

Medida indirecta a partir de las intensidades de rayos X de Ti y Cu						
Colimador	Ti		Incertidumbre (mm)	Cu		Incertidumbre (mm)
	FWHM (mm)	Base (mm)		FWHM (mm)	Base (mm)	
1.5 mm	0.97	1.74	0.03	1.17	2.22	0.03
1.0 mm	0.81	1.49	0.03	0.86	1.52	0.03
0.5 mm	0.73	1.27	0.04	0.75	1.35	0.04

Tabla 3.3 Diámetros del haz a 1.4 cm de la ventana medidos indirectamente a partir de las intensidades de rayos X de Ti y Cu.

A partir de estos resultados se puede observar que la máxima resolución espacial que se puede obtener con el haz externo es menor a 1 mm y que existe un halo de partículas en torno a la región de incidencia. Para disminuir la dispersión se ha planteado introducir un flujo de He en el colimador "antiscattering" de manera que se reduzca la dispersión espacial del haz en la atmósfera.

4 Aplicación del sistema de haz externo del IFUNAM: el análisis de libros y documentos antiguos.

4.1 Introducción

El dispositivo de haz externo del IFUNAM se ha aplicado para el análisis mediante PIXE de muestras en una gran variedad de áreas como: biología, química de alimentos, odontología, medicina, geología, medio ambiente, arte y arqueología. En este capítulo se presenta la aplicación del dispositivo de haz externo al análisis de manuscritos y libros antiguos por ser una de las más representativas de los alcances de este dispositivo.

Los libros y documentos antiguos, así como las pinturas, son un ejemplo de objetos que por su tamaño y forma es difícil introducir en una cámara de análisis. Por tratarse de muestras de gran valor histórico y dado su carácter irremplazable, todo análisis que se efectúe debe ser completamente no destructivo. Este tipo de material no puede someterse al vacío por lo que los análisis deben realizarse a la atmósfera obligatoriamente.

Existen diferentes estudios sobre el daño producido por la radiación en papel [50,51]. Al incidir el haz sobre la muestra se provoca un aumento local de la temperatura que puede producir cambios en la coloración del papel o incluso quemarlo si no se toman las precauciones apropiadas. Para evitar este tipo de daño se debe trabajar con corrientes muy bajas (~ 1 nA sobre la muestra) y además se debe contar con un flujo de gas (He, por ejemplo) que disipe la energía depositada por el haz. Asimismo, utilizando bajas intensidades de corriente durante los análisis de pinturas se puede evitar el cambio en la coloración del barniz producido por el rompimiento de los enlaces químicos de compuestos orgánicos [33]. Estos requerimientos se pueden cumplir con relativa facilidad mediante el uso de un dispositivo de haz externo.

La técnica PIXE proporciona información multielemental y cuantitativa, es sensible a elementos traza y los análisis se pueden realizar de manera rápida y no destructiva cuando se cuentan con las condiciones experimentales adecuadas. Se han realizado análisis mediante PIXE y, en ocasiones, otras técnicas complementarias (RBS, PIGE, XRF - *X-Ray Fluorescence*) de pinturas, manuscritos y documentos antiguos con una gran variedad de objetivos.

El primer estudio de documentos antiguos fue el análisis de la tinta y papel de la Biblia de Gutenberg y otros incunables en Davis, California [52]. En este análisis se pudo distinguir

entre diferentes lotes de tinta por lo que se pudo establecer una cronología relativa en cuanto al proceso de impresión de los libros. Asimismo, se pudieron identificar y distinguir tres diferentes talleres de producción de papel [53]. Posteriormente se han realizado estudios de documentos antiguos y pinturas en diferentes lugares del mundo.

PIXE aplicado al estudio de documentos antiguos puede identificar la composición elemental particular de las tintas empleadas cuando los elementos que las constituyen tienen número atómico superior a 11 (Na), así como las proporciones de cada elemento presente, es decir, puede caracterizarlas. Con esta información se pueden comparar las tintas de diferentes páginas en un mismo libro para identificar caracteres o puntuación agregada posteriormente, páginas sustituidas e incluso falsificaciones [54-56]. Otra aplicación de PIXE en esta área ha sido el estudio realizado en Florencia de las notas de Galileo que tratan sobre las leyes que rigen el movimiento de los cuerpos. Se han podido establecer cronologías relativas comparando las tintas en un mismo documento y cronologías absolutas comparando con tinta de documentos fechados como cartas o documentos personales [57,58].

En los laboratorios que cuentan con microsondas externas se pueden realizar barridos de algunas áreas de documentos antiguos para obtener un mapa de su composición elemental mediante PIXE. Con esta técnica de generación de imágenes se han podido rescatar caracteres borrados total o parcialmente al contrastar la composición del sustrato y de la tinta, en el laboratorio de Lund, Suecia [59,60]. Asimismo, se han llevado a cabo estudios sobre los efectos de corrosión de la tinta sobre el papel mediante mapas de composición elemental en el museo de Louvre [61].

Se puede observar que la aplicación de PIXE al estudio de documentos antiguos ha aportado información relevante para problemas muy diversos. Esto demuestra la versatilidad y potencialidad de la técnica en este ámbito. En el Instituto de Física de la UNAM se llevaron a cabo cuatro diferentes estudios con la finalidad de establecer la metodología con el haz externo para el estudio no destructivo de manuscritos y documentos antiguos, determinar la factibilidad del análisis para distinguir entre tintas y papeles y establecer correspondencias entre el objeto y su temporalidad probable.

Para llevar a cabo el análisis de manuscritos y sus comparaciones se asume que la tinta se encuentra en el papel de manera homogénea (aunque en realidad la tinta "moja" el papel y se difunde al interior de éste), que la pérdida de energía del haz al atravesar el folio es pequeña y que los espesores de los folios son semejantes para un mismo documento.

4.2 Análisis de “*El Devoto Peregrino*”

El estudio de las tintas y el papel del libro “*El Devoto Peregrino*” fue el primer análisis de documentos antiguos que se llevó a cabo con el dispositivo de haz externo del laboratorio Peletrón en el IFUNAM. “*El Devoto Peregrino*”, libro impreso en París en 1666, fue escrito por Antonio del Castillo, Arzobispo de Toledo, en español. En la contraportada del libro se encuentra una nota de censura manuscrita con una firma con fecha de 1716. El documento describe un viaje a Jerusalén con detalles de los recintos sagrados y la ciudad.

Se utilizó un haz de protones de 3.3 MeV de energía al vacío para irradiar el libro. La energía incidente sobre la superficie de la página es de 2.93 MeV. La intensidad de corriente medida en la caja de Faraday de la cámara de análisis se mantuvo alrededor de los 50 nA para evitar cualquier tipo de daño sobre la muestra. Bajo estas condiciones la intensidad del haz es de aproximadamente 1 nA sobre la página. El diámetro del haz se delimitó mediante el colimador “*antiscattering*” de 0.5 mm colocado en la nariz del dispositivo de haz externo.

Para la detección de los rayos X emitidos se utilizó el sistema de detección descrito en la sección 3.5. El detector de Si (Amptek) se colocó a 2.4 cm de distancia del punto de irradiación y se usó un absorbedor de Al frente al detector LEGe para optimizar la detección de los rayos X de los elementos más pesados. Se utilizó una atmósfera local de He, pero el detector de Si se ubicó a una distancia tal que se observó la señal de Ar atmosférico para utilizarla como monitor de la carga incidente.

El libro se colocó sobre un atril de acrílico y aluminio, diseñado especialmente para soportar los documentos, que permite sujetar la página de interés de manera perpendicular frente al haz incidente. Este atril está situado sobre un soporte que permite su movimiento en 3 direcciones frente al haz (adelante-atrás, izquierda-derecha y arriba-abajo). De esta manera se puede colocar el libro en la posición adecuada para realizar el análisis. En la figura 4.1 se muestra una fotografía de libro “*El Devoto Peregrino*” en el momento de ser irradiado (en la parte superior) y también se incluye una fotografía del atril diseñado para sostener los documentos (en la parte inferior).

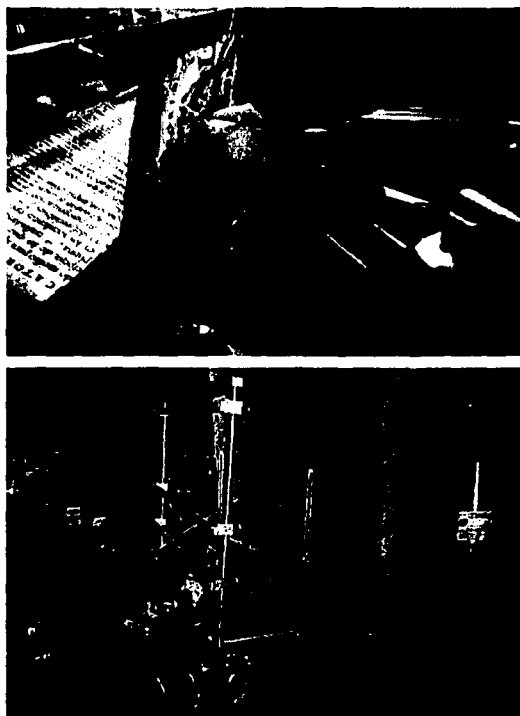


Figura 4.1 Libro "*El Devoto Peregrino*" al momento del análisis con el haz externo (arriba) y el atril diseñado para el soporte de los documentos (abajo).

En la portada del libro se analizaron tres puntos: el primero sobre la primera letra "R" de la palabra "PEREGRINO" en color rojo, el segundo sobre el papel junto a esta letra y el tercero sobre la primera letra "A" de la palabra "SANTA" de color rojo pero que está remarcada con negro. Para la tinta negra se tomaron dos puntos en diferentes páginas: el primero sobre la letra "N" de la palabra "PEREGRINO" en la página 1 y el segundo sobre la letra "U" de la palabra "PASQUAL" en la página 3. También se analizó el papel cercano de este último punto. Finalmente, se analizaron dos diferentes puntos del párrafo manuscrito en la contraportada en la parte de la tinta de la firma y en el papel cercano a ésta. Además se analizó una mancha de tinta en esta misma página. Se utilizó el microscopio mencionado en la sección 3.4.2 (figura 3.13) para localizar precisamente el punto de irradiación en la página. Además, todo el proceso de irradiación fue monitoreado mediante la cámara frontal en dos monitores. En la figura 4.2

se muestran los espectros de la tinta roja, la tinta negra, la tinta de la firma y del papel. Se pueden observar claramente las diferencias entre ellos.

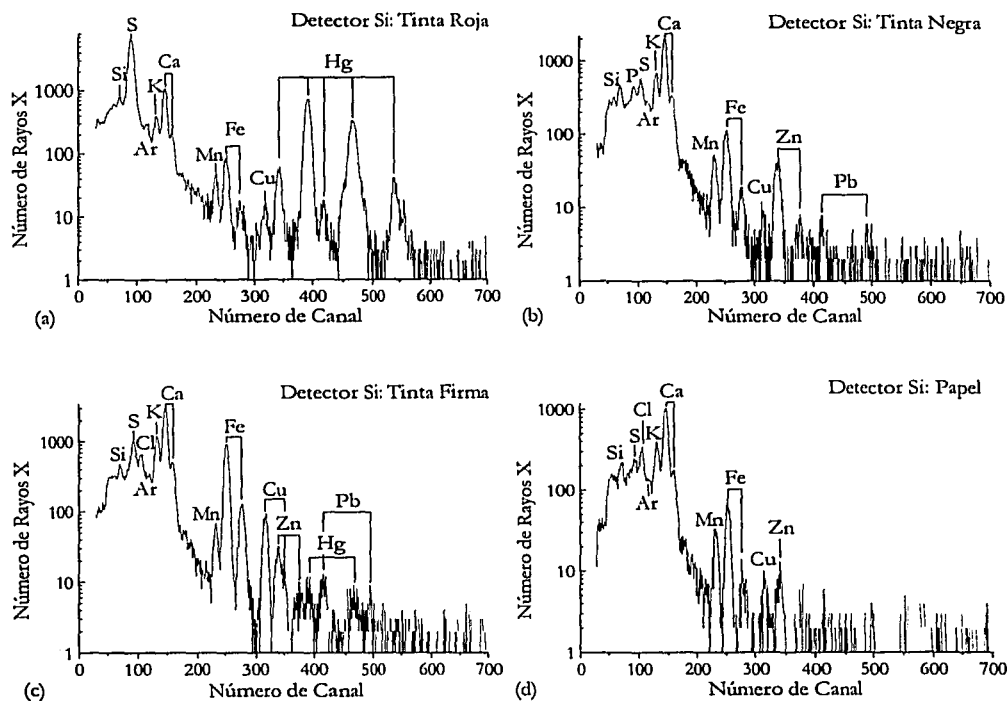


Figura 4.2 Espectros de PIXE de: (a) tinta roja, (b) tinta negra, (c) tinta de la firma y (d) papel.

Los espectros de PIXE se analizaron mediante el programa AXIL que permite calcular el área bajo los picos. Los rayos X de cada elemento se presentan en las siguientes gráficas como la fracción respecto al total de rayos X de cada espectro. En la figura 4.3 se muestran las gráficas de las tintas rojas en la portada. La figura 4.4 compara la tinta negra de las páginas 1 y 3. La figura 4.5 corresponde a la tinta de la firma del párrafo manuscrito, la mancha de tinta y el papel en esa página. Además se realizó una comparación entre los papeles de las diferentes páginas (figura 4.6) y entre la tinta negra y la de la firma del párrafo manuscrito (figura 4.7). Por último, la figura 4.8 contrasta los elementos representativos de todas las tintas analizadas. Las incertidumbres asociadas al S, K, Ca, Mn, Fe, Zn y Hg es de 6%, para Si, Cl y Pb es de 10 %, mientras que en el caso del Al es de 20%.

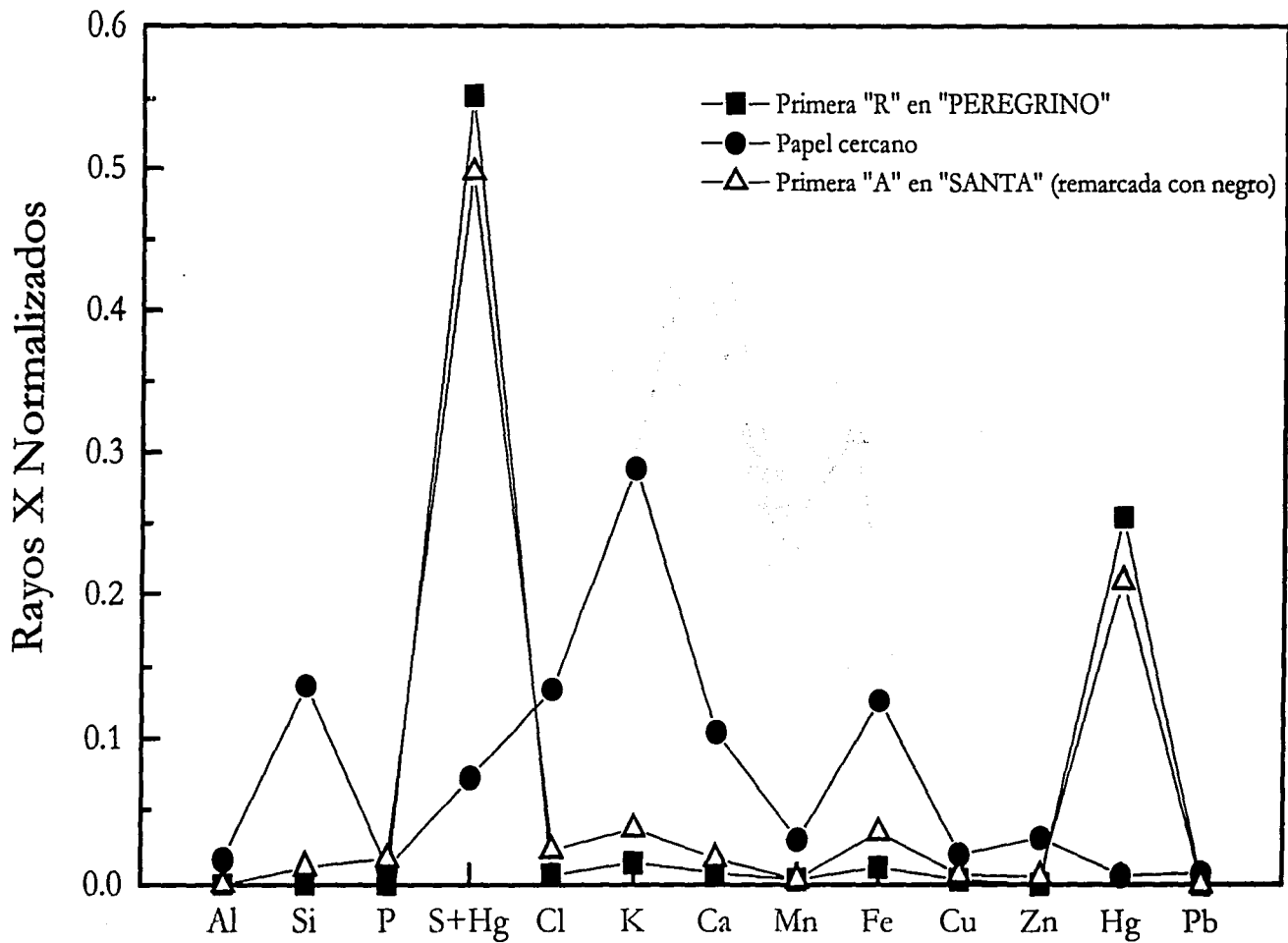


Figura 4.3 Letras rojas en la portada del libro "El Devoto Peregrino"

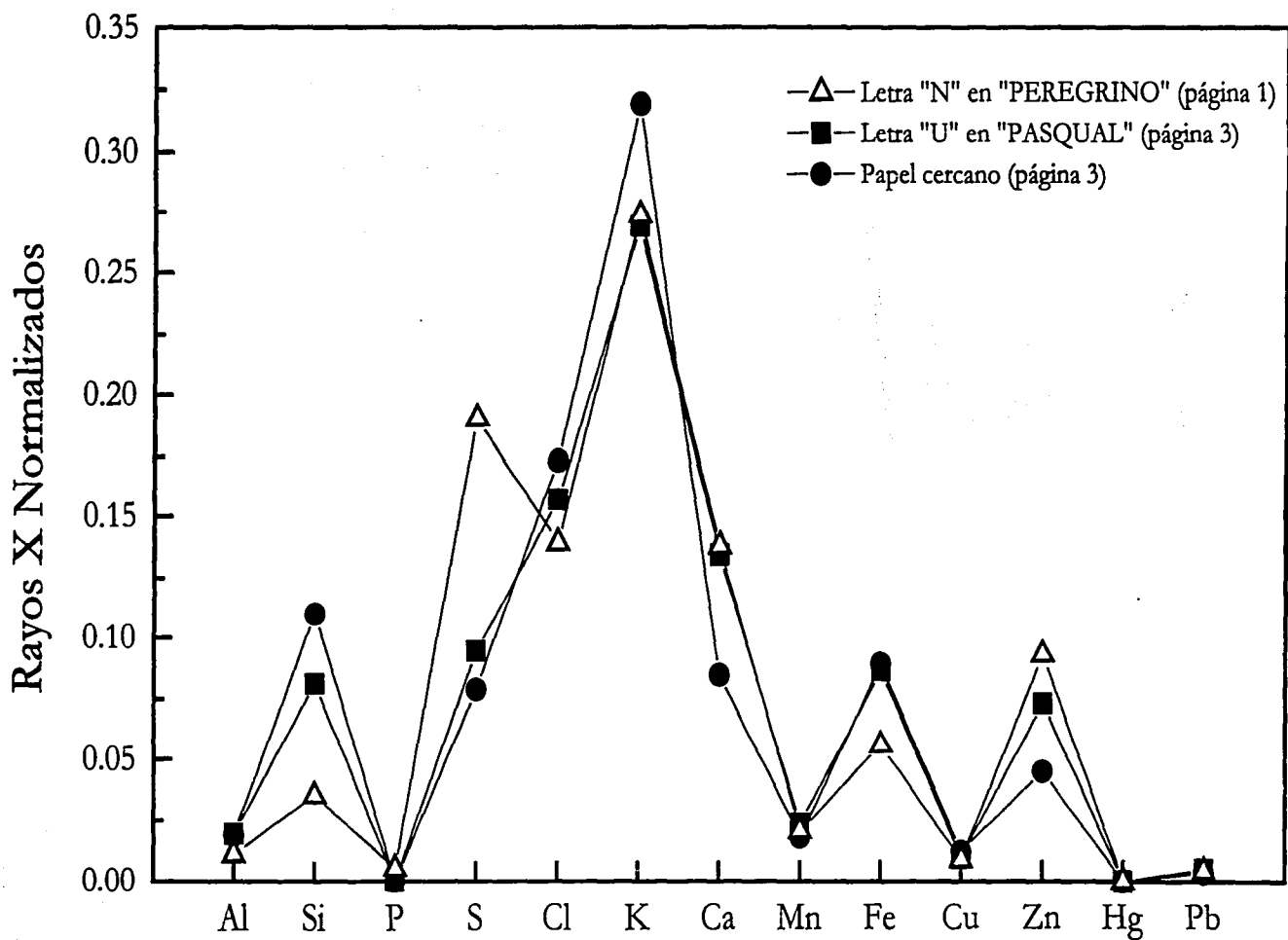


Figura 4.4 Letras negras en las páginas 1 y 3 del libro "El Devoto Peregrino"

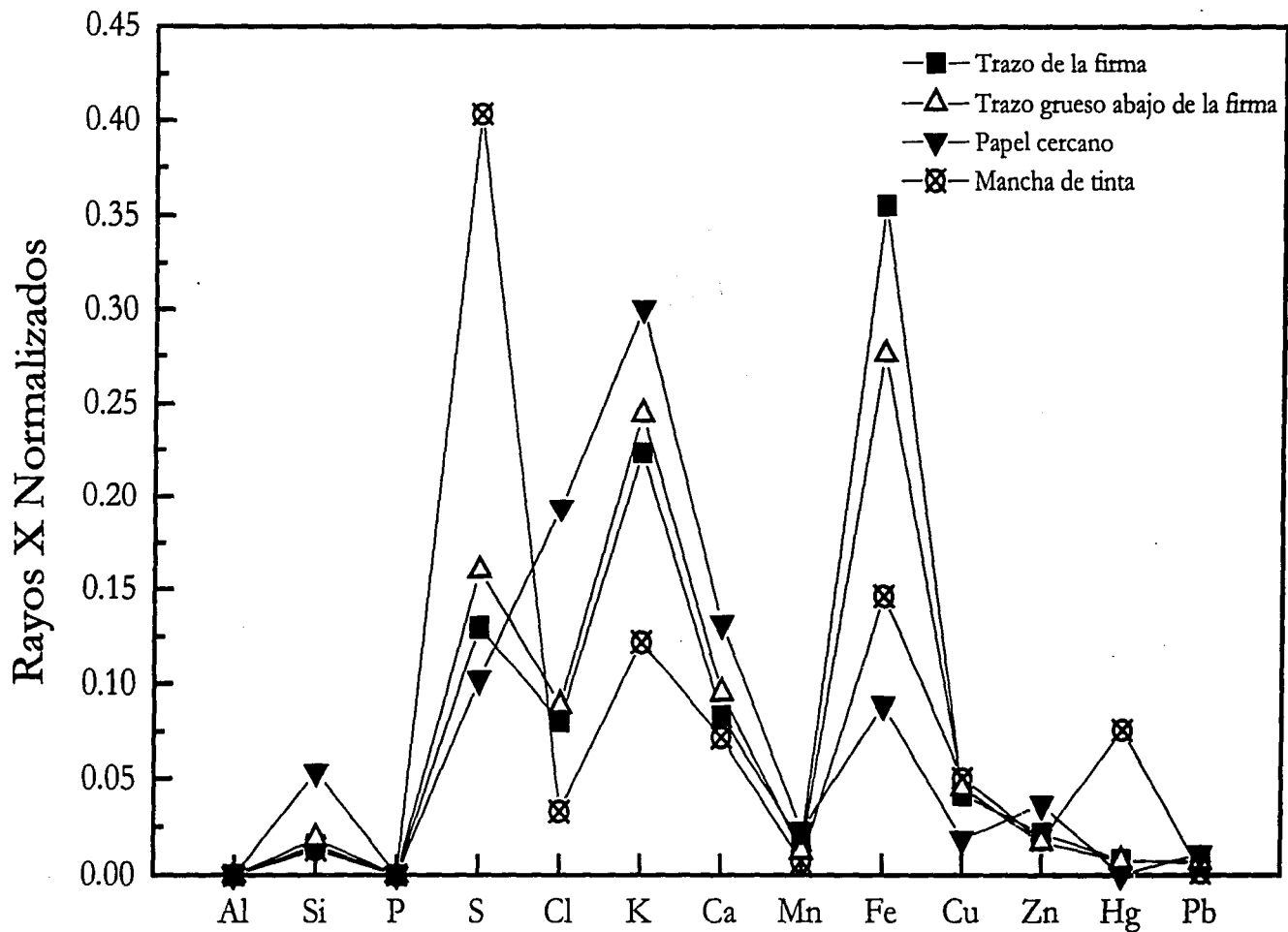


Figura 4.5 Firma del párrafo manuscrito en la contraportada del libro "El Devoto Peregrino"

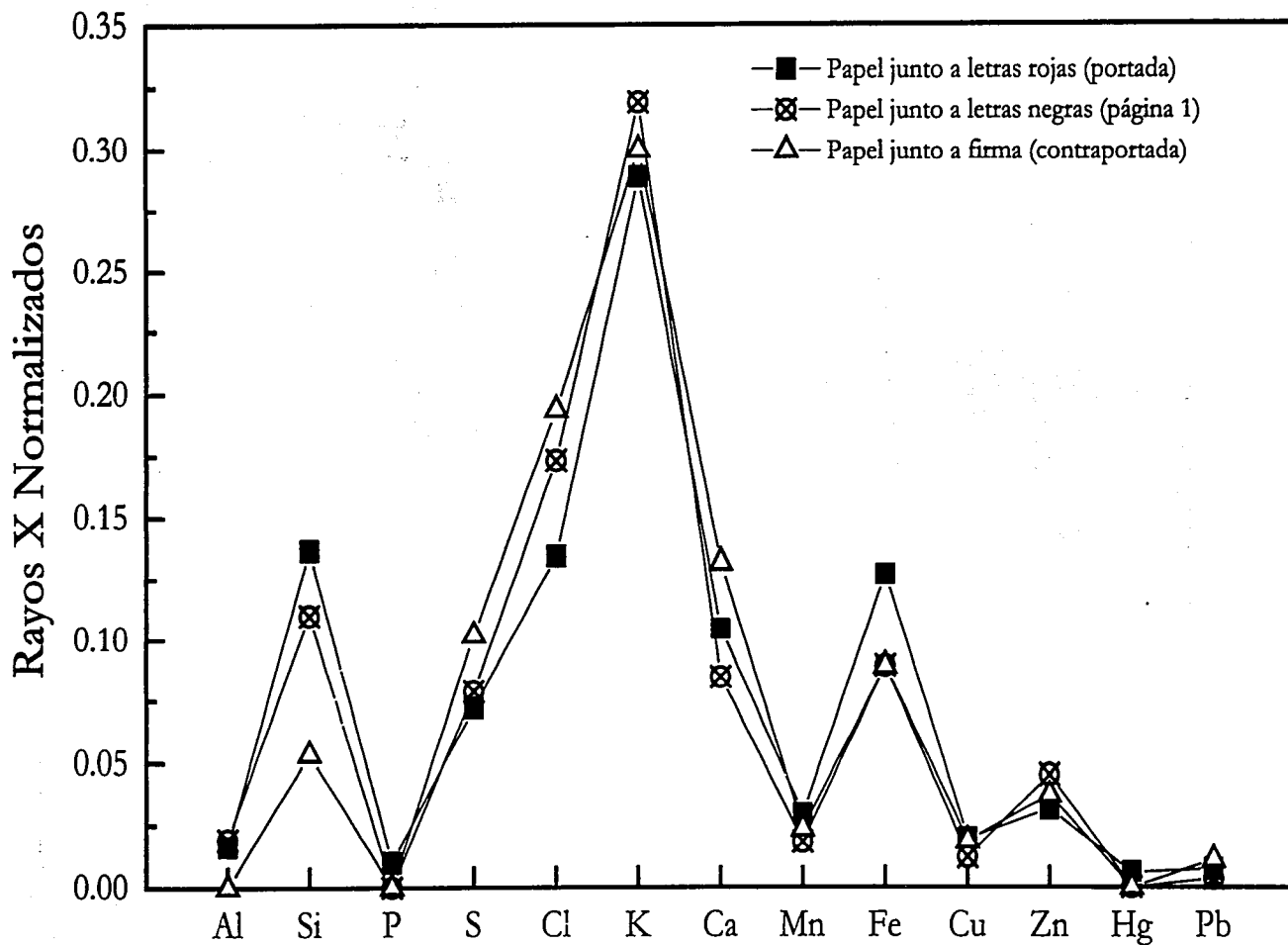


Figura 4.6 Papel en diferentes páginas del libro "El Devoto Peregrino"

Rayos X Normalizados

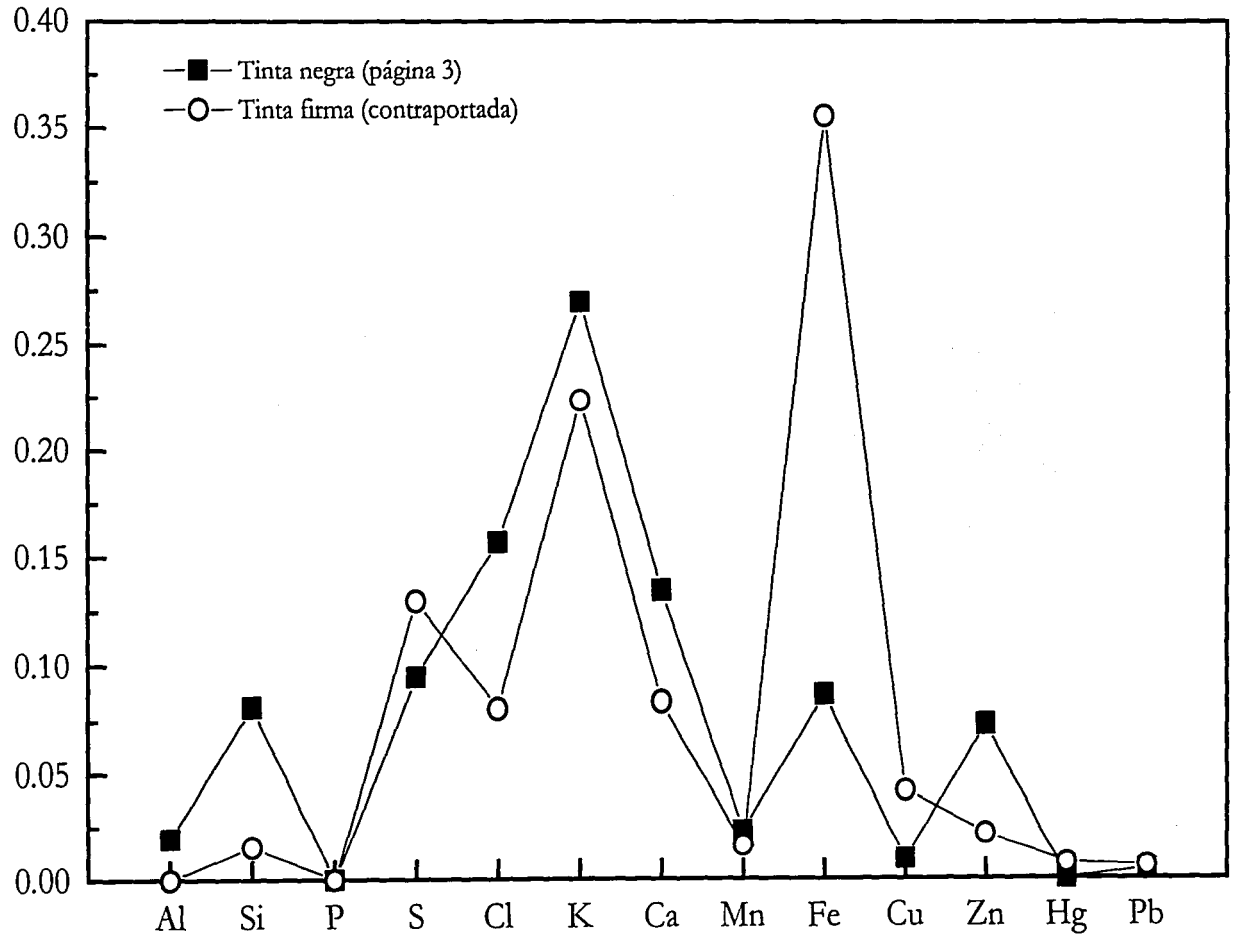


Figura 4.7 Comparación entre la tinta negra de impresión y la tinta de la firma en el libro "El Devoto Peregrino"

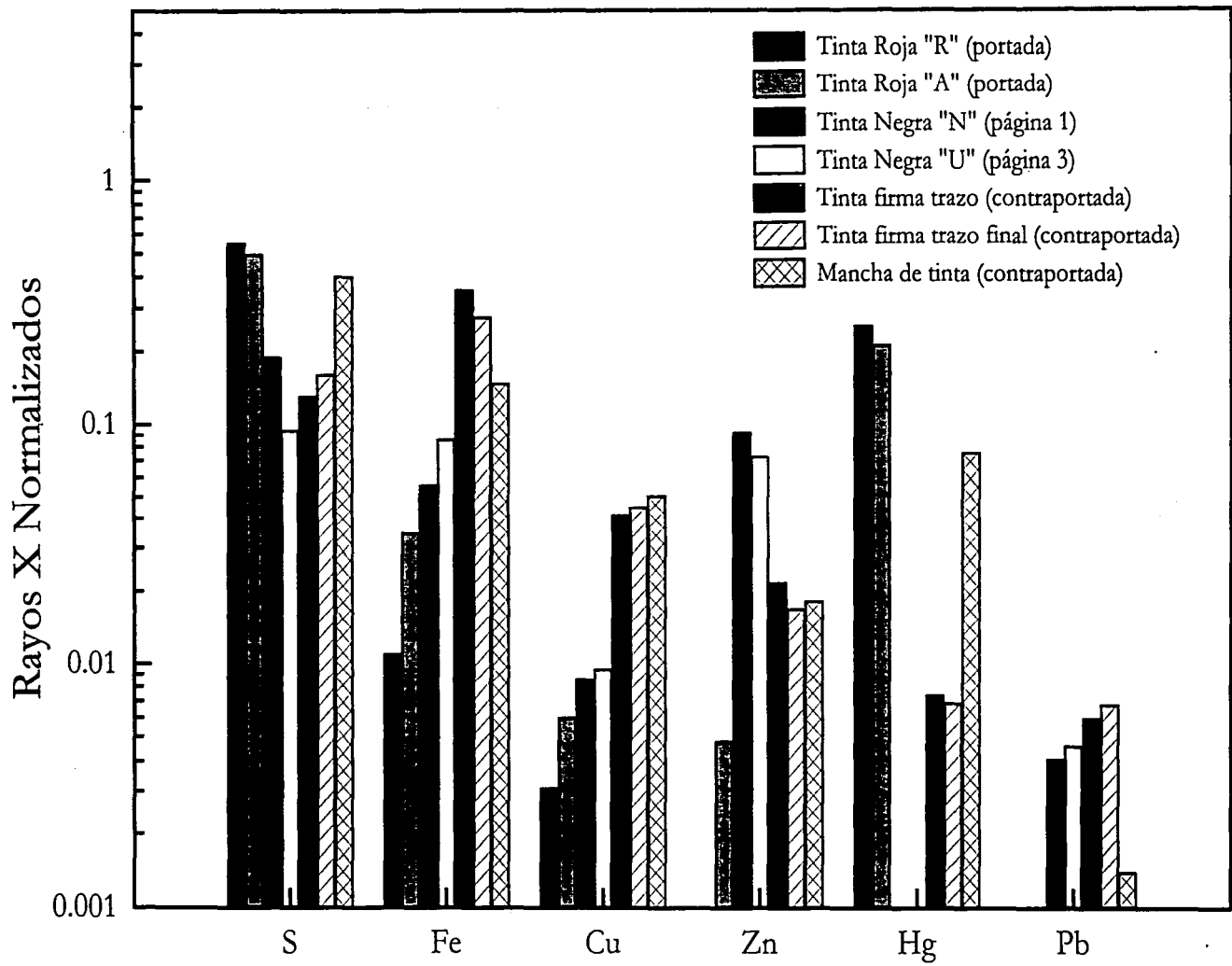


Figura 4.8 Comparación de los elementos representativos de las diferentes tintas presentes en "El Devoto Peregrino"

En la figura 4.3 se puede apreciar claramente la diferencia entre la tinta roja y el papel cercano. El papel muestra cantidades superiores de Si, Cl, K, Ca y Fe. Además, se puede ver que los dos puntos presentan una composición de tinta muy similar. La abundancia de S y Hg indica la presencia de cinabrio (α -HgS) en la tinta roja. Conviene aclarar que en este caso la intensidad del pico de rayos X de S se ve incrementada por el Hg ya que los rayos X-K de S se superponen con los rayos X-M de Hg. La letra roja remarcada con negro tiene mayores cantidades de S probablemente por la contribución de la tinta negra.

De la figura 4.4 se puede ver que las tintas negras empleadas en la página 1 y la página 3 son distintas en cuanto que la cantidad de S es mayor en la página 1. En la tinta de la letra "U" se observa una composición muy similar a la del papel cercano. Sin embargo, el contenido de Zn en ambas tintas es claramente superior. La similitud entre el papel y la tinta de la página 3 puede deberse a que residuos de tinta se hayan dispersado en el papel.

En el caso de la tinta de la firma (figura 4.5), se puede observar que los dos puntos irradiados presentan la misma composición de donde se resalta la abundancia de Fe, por lo que se le puede asociar al tipo metalo-gálico característico de la época (siglos XVII y XVIII). Las tintas metalo-gálicas se elaboraban en esa época a partir de una mezcla de esencias vegetales (de bellotas y frutos semejantes) ricas en taninos con sales inorgánicas de sulfatos de hierro y cobre los cuales contenían impurezas de Mn, Zn, Pb y otros elementos. También pueden estar presentes elementos como Na, Al, K y Ca en la tinta. Por lo anterior, estas tintas se caracterizan por su contenido de metales como Fe, Cu, Zn, Pb y S [56]. Los dos puntos de tinta se distinguen claramente del papel ya que éste presenta mayores contenidos de Si, Cl, K y Ca, además de un contenido menor de Fe. En la mancha de tinta de la contraportada se puede observar la presencia de S y Hg que se deben a la contribución de la tinta roja del otro lado de la página (en la portada).

Los papeles de las distintas páginas presentan una composición prácticamente igual como se puede ver en la figura 4.6. Los elementos más abundantes en el papel son Si, S, Cl, K, Ca y Fe. Se observan variaciones en la señal de Si probablemente debido a su estado de limpieza. Por otro lado, al comparar la tinta negra de impresión y la tinta de la firma (figura 4.7) es evidente una gran diferencia en el contenido de Fe, éste es mucho mayor en la firma. La tinta de la firma tiene también un mayor contenido de S, mientras que la tinta negra tiene más Zn. Esto se puede corroborar en la figura 4.8 que muestra los elementos representativos de todas las tintas, la tinta negra de impresión resalta por tener mayor cantidad de Zn. En esta figura se pueden

identificar las tintas rojas por medio del S y del Hg. El más elevado contenido de Fe corresponde a los puntos irradiados en los trazos de la firma.

Mediante este análisis se pueden distinguir las diferentes tintas empleadas en la impresión del libro "*El Devoto Peregrino*". Se pueden determinar los elementos presentes en el papel, así como los característicos de cada tinta. A partir de esto se identifica la presencia de cinabrio en la tinta roja y se puede distinguir entre la tinta negra empleada para la impresión y la tinta de la firma.

4.3 Análisis de las firmas y notas manuscritas del libro "*Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales*"

En el ejemplar del libro "*Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales*" perteneciente a la Biblioteca Eusebio F. Kino se encuentra la firma de Don Carlos de Sigüenza y Góngora con fecha de 1676. En la página 2 se encuentra una firma diferente. Además, a lo largo del libro se encuentran diferentes anotaciones en los márgenes atribuidas a Sigüenza y algunas otras con distinta caligrafía. En este estudio se comparó la tinta de las dos firmas, así como la tinta de las anotaciones localizadas en diferentes páginas.

La irradiación del libro se llevó a cabo mediante un haz de protones de 3.3 MeV en vacío. La energía sobre la muestra es aproximadamente de 2.9 MeV. La corriente se mantuvo menor a 50 nA en la caja de Faraday de la cámara de RBS de la línea para tener una intensidad de haz alrededor de 1 nA sobre la muestra. El tiempo que duró cada irradiación fue, en promedio, de 7 min. Se utilizó el colimador "*antiscattering*" de 0.5 mm para definir el diámetro del haz. La detección de los rayos X se realizó con el sistema de flujo de He. En este caso se desplazó completamente el aire entre el detector Amptek y la muestra mediante un flujo de 1.47 ml/min de He. Se colocó un absorbedor de 38 μm de Al en la ventana del detector LEGe para captar apropiadamente los rayos X de los elementos con número atómico superior a 25 (Mn).

El libro se colocó en el atril diseñado para soportar documentos. Dado que los trazos manuscritos son muy delgados y finos, se utilizó el microscopio mostrado en la figura 3.13 para localizar precisamente el punto de irradiación. Esto fue de gran utilidad para colocar el documento frente al haz e irradiar justo el trazo de interés y minimizar la contribución al espectro de las regiones vecinas al trazo (papel u otras tintas). Todas las irradiaciones se monitorearon por medio de la microcámara frontal.

Se irradiaron dos puntos de la firma de Sigüenza en la portada y el papel junto a la firma. Además se analizó un trazo de la firma en la página 2. Las anotaciones que se escogieron para comparar con los demás trazos se encuentran en las páginas 3, 9 y 20. También se analizaron las tres anotaciones que se encuentran en la página 34. Estas anotaciones se atribuyen a Don Carlos de Sigüenza y Góngora. Por otra parte, se irradiaron las anotaciones de las páginas 101 y 136 que tienen distinta caligrafía que las anteriores. Se muestra una fotografía de la portada del libro en la figura 4.9.



Figura 4.9 Portada del libro “Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales”, Gil González Dávila (1649) y foto al momento de irradiar.

Los espectros de PIXE se analizaron de la misma manera que en el caso del libro “El Devoto Peregrino”. A continuación se presentan los resultados obtenidos. En la figura 4.10 se puede observar la composición de la tinta de la firma de Sigüenza y la tinta de la firma en la página 2. También se incluye el papel junto a la firma. Los elementos representativos presentes en las tintas de las anotaciones en el libro se pueden ver en la figura 4.11. La figura 4.12 muestra una comparación entre las medidas de las anotaciones de la página 34. Además se incluye una comparación de la anotación de la página 20 y la de la 136 (figura 4.13). Las incertidumbres asociadas a los elementos K, Fe, Cu, Hg, S, Ca, Mn, Zn y Pb son iguales o menores de 10%, mientras que para Al, Si y Cl son del 20%.

Rayso X Normalizados

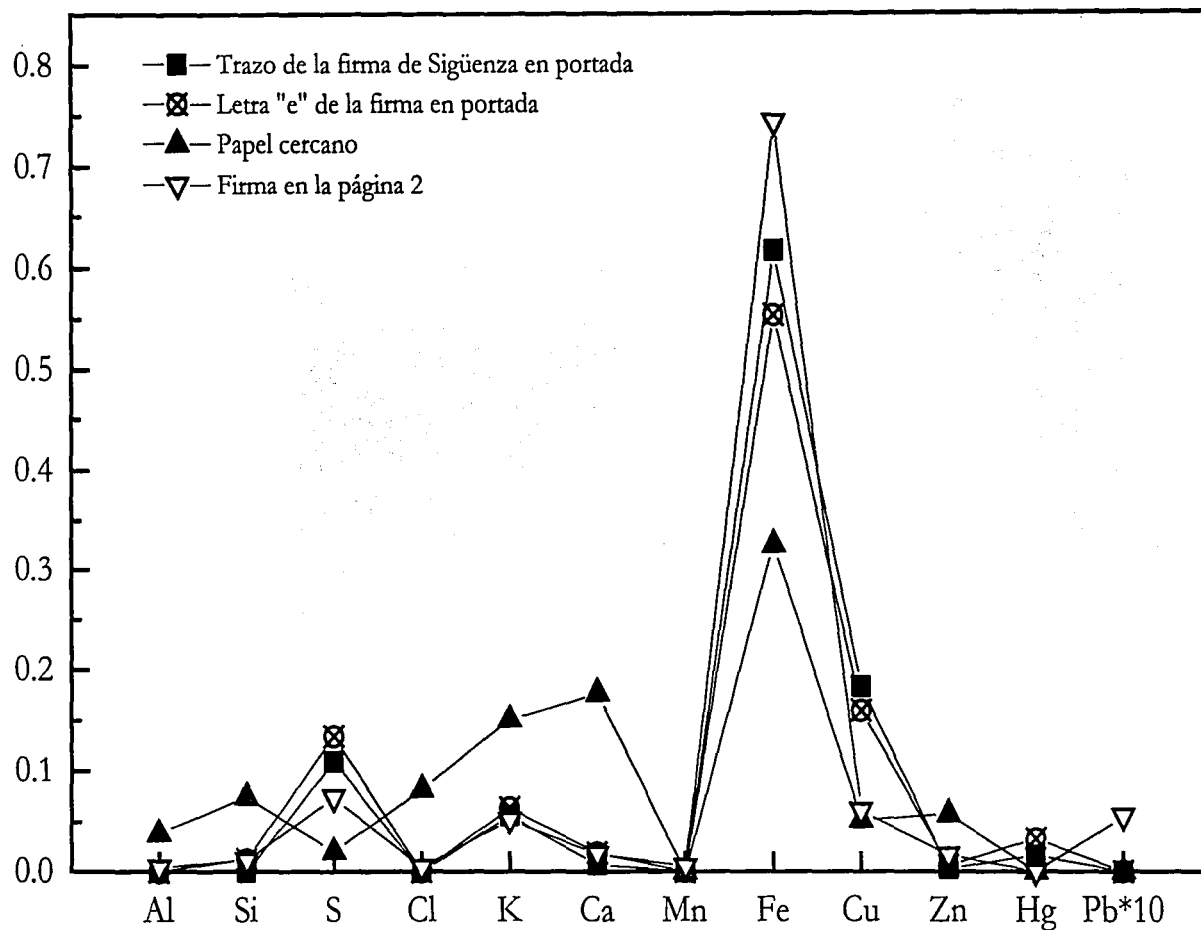


Figura 4.10 Firmas en el libro "Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales", Gil González Dávila (1649).

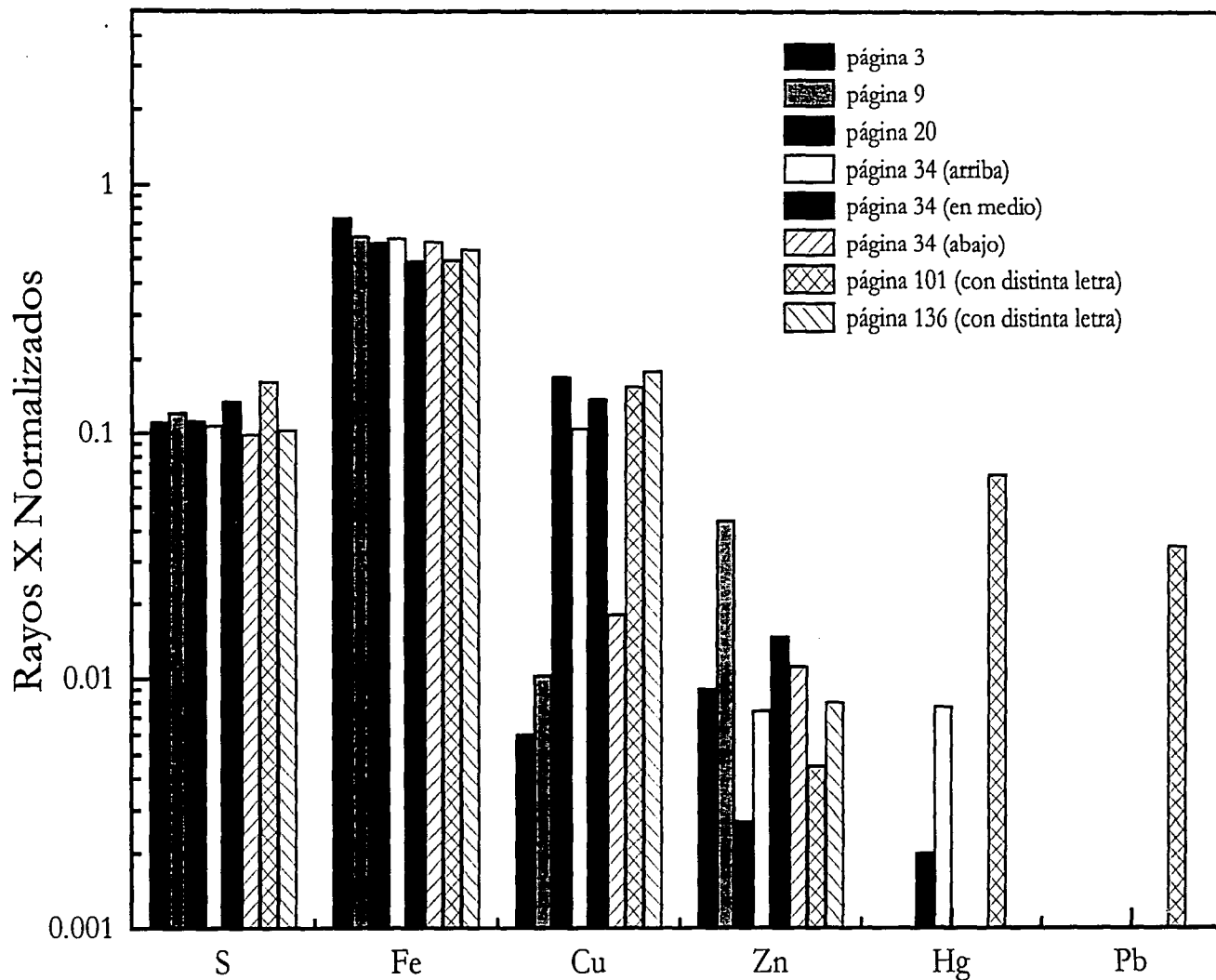


Figura 4.11 Elementos representativos de la tinta de las anotaciones en el libro "Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales".

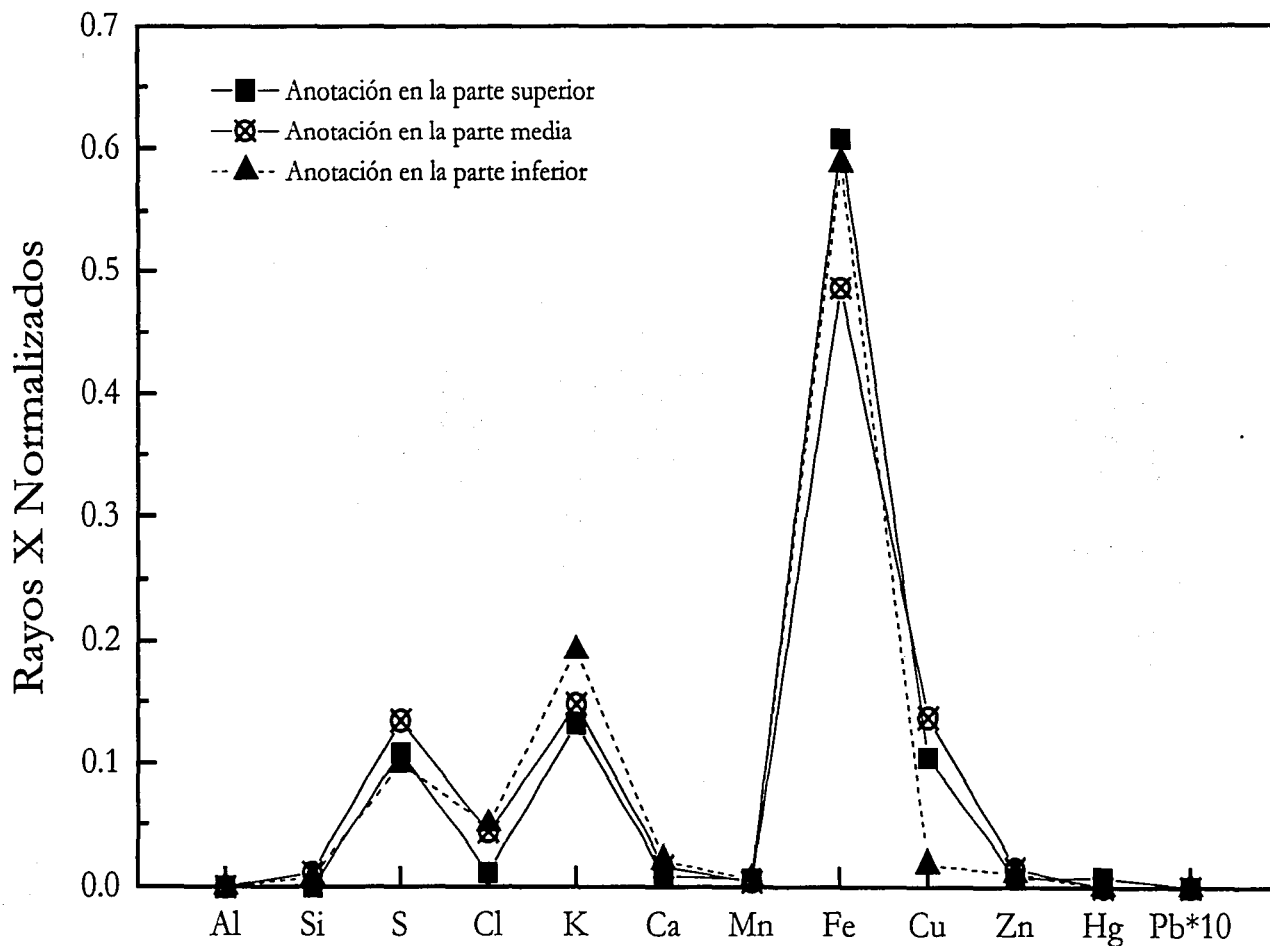


Figura 4.12 Anotaciones en la página 34 del libro "Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales", Gil González Dávila (1649).

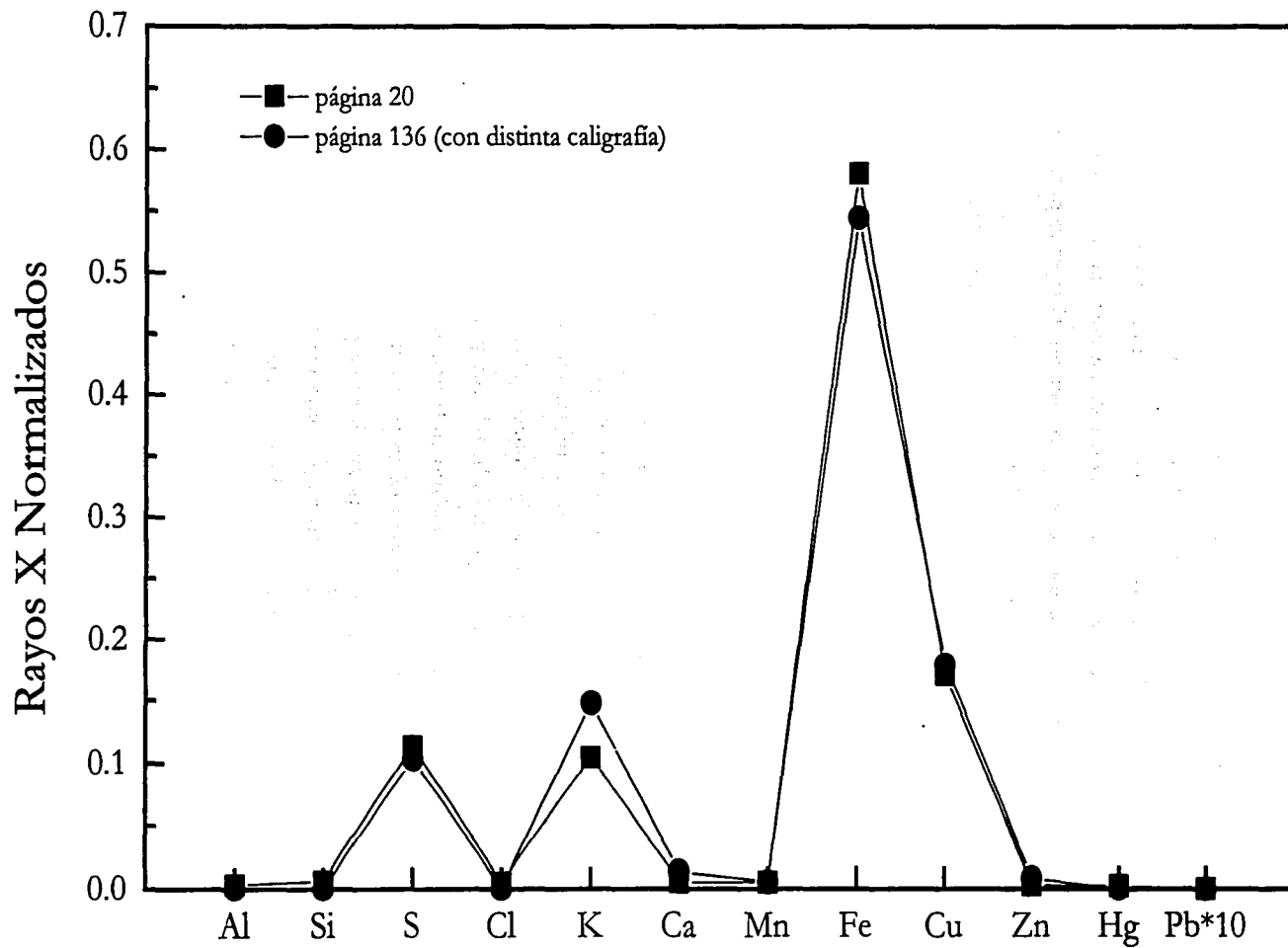


Figura 4.13 Comparación entre la página 20 y la 136 del libro "Teatro Eclesiástico de la Primitiva Iglesia de las Indias Occidentales", Gil González Dávila (1649).

Al comparar las firmas, se encontró que la composición de la que se encuentra en la página 2 es claramente distinta a de la firma de Sigüenza (figura 4.10), por lo que probablemente no son contemporáneas. La diferencia se puede apreciar en el contenido de S, Fe, Cu, Hg y Pb. Los elementos Al, Si, Cl, K y Ca son mayores en el papel, como era de esperarse. La tinta de la firma de Sigüenza resulta peculiar por tener, además de los elementos asociados a una tinta de época (siglo XVII), un poco de cinabrio en su composición. Esto es importante, ya que no se han reportado hasta el momento tintas con esta composición [62].

En la figura 4.11 se pueden apreciar las diferencias en la composición de la tinta de las anotaciones analizadas. Cabe resaltar que la tinta de la anotación en la página 101 es diferente a todas las demás sobretodo por su contenido de S, Hg y Pb lo que sugiere una mezcla de la tinta con cinabrio en su composición. Las diferentes tintas presentan diferencias sobretodo en su contenido de Zn y Cu. Sin embargo, todas éstas son del tipo metalo-gálico.

Al realizar la comparación de las tintas en la página 34 que se muestra en la figura 4.12 se encuentra que son todas distintas en lo que se refiere al contenido de Fe y Cu. A partir de esto se puede suponer que no se escribieron en el mismo momento.

Por el contrario, en la figura 4.13 se puede apreciar la similitud entre las anotaciones de la página 20 (atribuida a Sigüenza) y la página 136 (con distinta letra). Una posible explicación es que fueron escritas por distintas personas con la misma tinta en un mismo intervalo de tiempo. Finalmente, se puede concluir que todas las tintas analizadas corresponden al tipo metalo-gálico del siglo XVII. Se puede distinguir muy bien la composición de la firma de Sigüenza y la de la página 2. Es notable la adición de cinabrio en la tinta de la firma de Sigüenza y Góngora. Si la composición de esta tinta se repitiera de manera sistemática en otros documentos, esto implicaría un uso exclusivo para rúbrica y podría ser una prueba de autenticidad. Para poder establecer una relación más clara entre las anotaciones realizadas en los márgenes del libro se requiere analizar más páginas y más trazos. Asimismo, es necesario analizar varios puntos de una anotación para establecer la variación y la dispersión en la composición de una misma tinta. También se recomienda un análisis más detallado de la caligrafía de las anotaciones.

4.4 Análisis del “*Calendario Indiano Tulteco*”

El “*Calendario Indiano Tulteco*” presenta una equivalencia entre un calendario prehispánico y el calendario europeo. La portada está manuscrita y tiene un papel diferente al resto del libro. El libro consta de tres diferentes partes: las “*Tablas del Calendario*”, el “*Calendario General*” y las “*Advertencias Anticríticas*”. En la última página del libro se observa un dibujo similar a los prehispánicos que se encuentra ahí de manera extraña. El calendario se analizó bajo las mismas condiciones de irradiación que el libro de González Dávila descritas en la sección anterior. Igualmente, el análisis de los espectros se hizo mediante el programa AXIL y su normalización se hizo con respecto al número total de rayos X en cada caso como se describe en la sección 4.2. A continuación se muestra una foto de la portada del libro y del dibujo en la última página (figura 4.14).

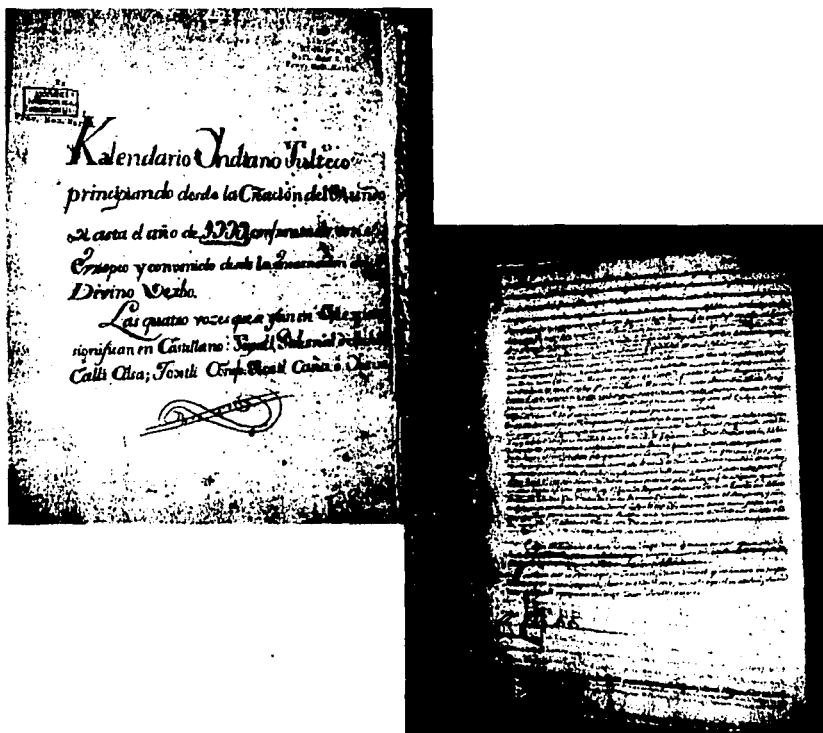


Figura 4.14 Fotografía de la portada del “*Calendario Indiano Tulteco*” (izquierda) y del dibujo en la última página (derecha).

En la portada se analizó un punto de la tinta y uno del papel. En la sección de las "Tablas del calendario" se irradiaron cuatro puntos diferentes que corresponden a los trazos de tinta en las regiones: (1) "1 Toxtli → 599", (2) "1 Toxtli → 1847", (3) "1 Toxtli → 4343" y (4) la línea divisoria de las tablas entre el 6422 y 1089. En la sección del "Calendario General" los puntos analizados fueron las tintas correspondientes a: (1) la letra " I " del texto "...LHUITL" en la página 2, (2) la segunda " T " de la palabra "ATEMOZTLI" en el "Decimoctavo mes" y (3) la línea junto al "13 Toxtli →1492". En el caso de las "Advertencias Anticríticas" se analizó la tinta correspondiente a algunos trazos manuscritos localizados en 3 diferentes páginas (al principio, en medio y al final de esta sección) y una mancha de tinta en otra. Finalmente, en la última página del calendario se analizó una mancha de tinta rayando el texto y el dibujo con características prehispánicas que se muestra en la figura 4.14.

Las figuras que se presentan a continuación ilustran los resultados del análisis del "*Calendario Indiano Tulteco*". En la figura 4.15 se muestra la tinta y el papel de la portada. Los diferentes puntos de las "Tablas del Calendario" se encuentran en la figura 4.16. Las tintas del "Calendario General" se observan en la figura 4.17. Los resultados correspondientes a los puntos analizados en la parte de las "Advertencias Anticríticas" se muestran en la figura 4.18. Finalmente, la figura 4.19 presenta una comparación de las tintas de cada una de las partes del calendario (incluyendo el dibujo de la última página) y en la figura 4.20 se muestra una comparación de los elementos representativos de las tintas de la figura 4.19 para observar mejor las diferencias entre ellas.

Las incertidumbres correspondientes a S, K, Fe y Cu son del 5%. Para los elementos Mg, Si, Ca, Mn, Zn, Hg y Pb, se encuentran entre 10% y 15% y en el caso de Al y Cl la incertidumbre es de 20%. Es importante hacer notar que la estadística de conteo es la principal determinante de estas incertidumbres, pero también se tomó en cuenta la propagación de las mismas debido al tratamiento aritmético de los datos (la normalización de los rayos X) para todos los análisis realizados.

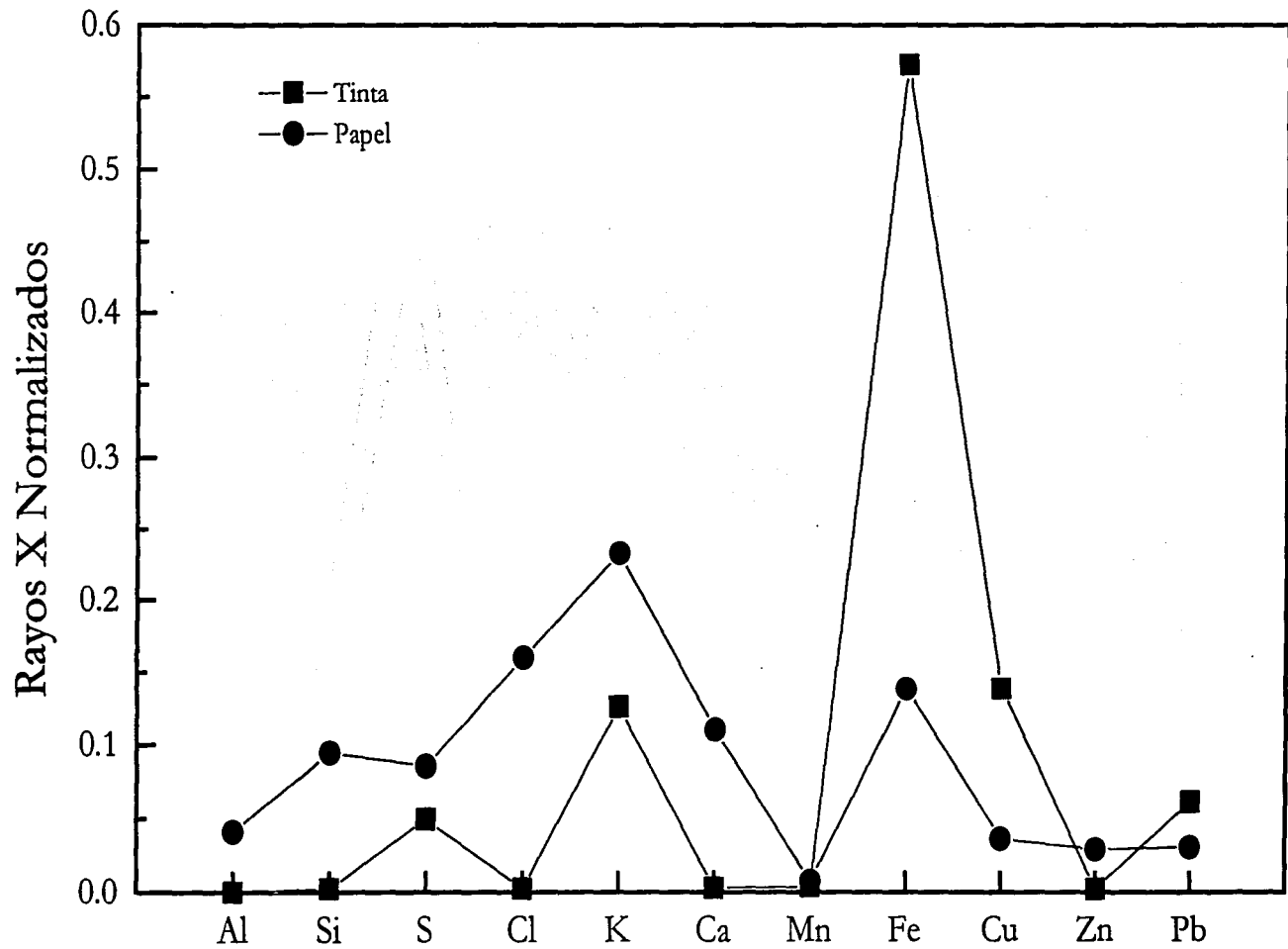


Figura 4.15 Portada del "Calendario Indiano Tulteco"

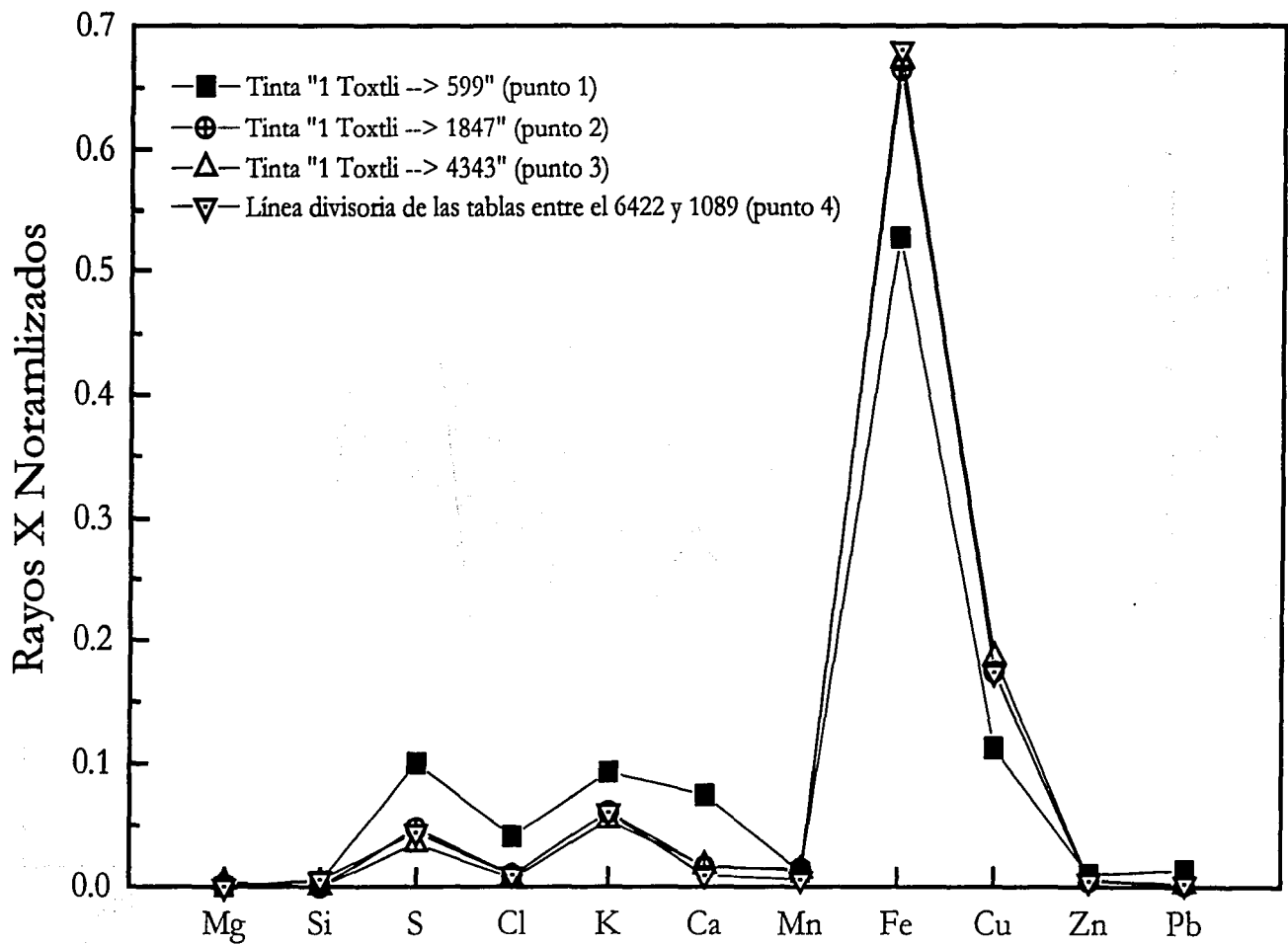


Figura 4.16 Tinta de las "Tablas del Calendario" del libro "Calendario Indiano Tulteco"

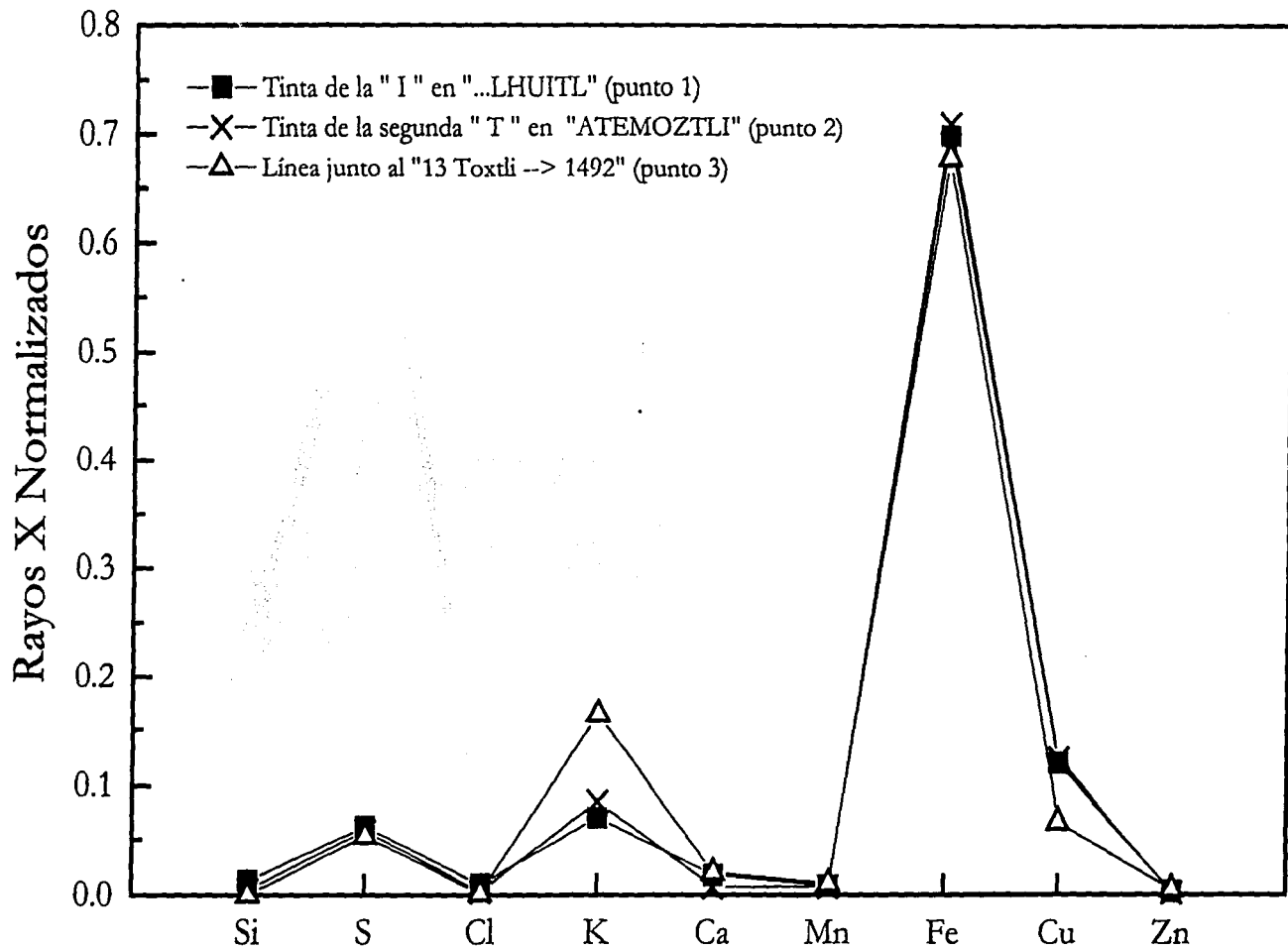


Figura 4.17 Tinta del "Calendario General" del libro "Calendario Indiano Tulteco"

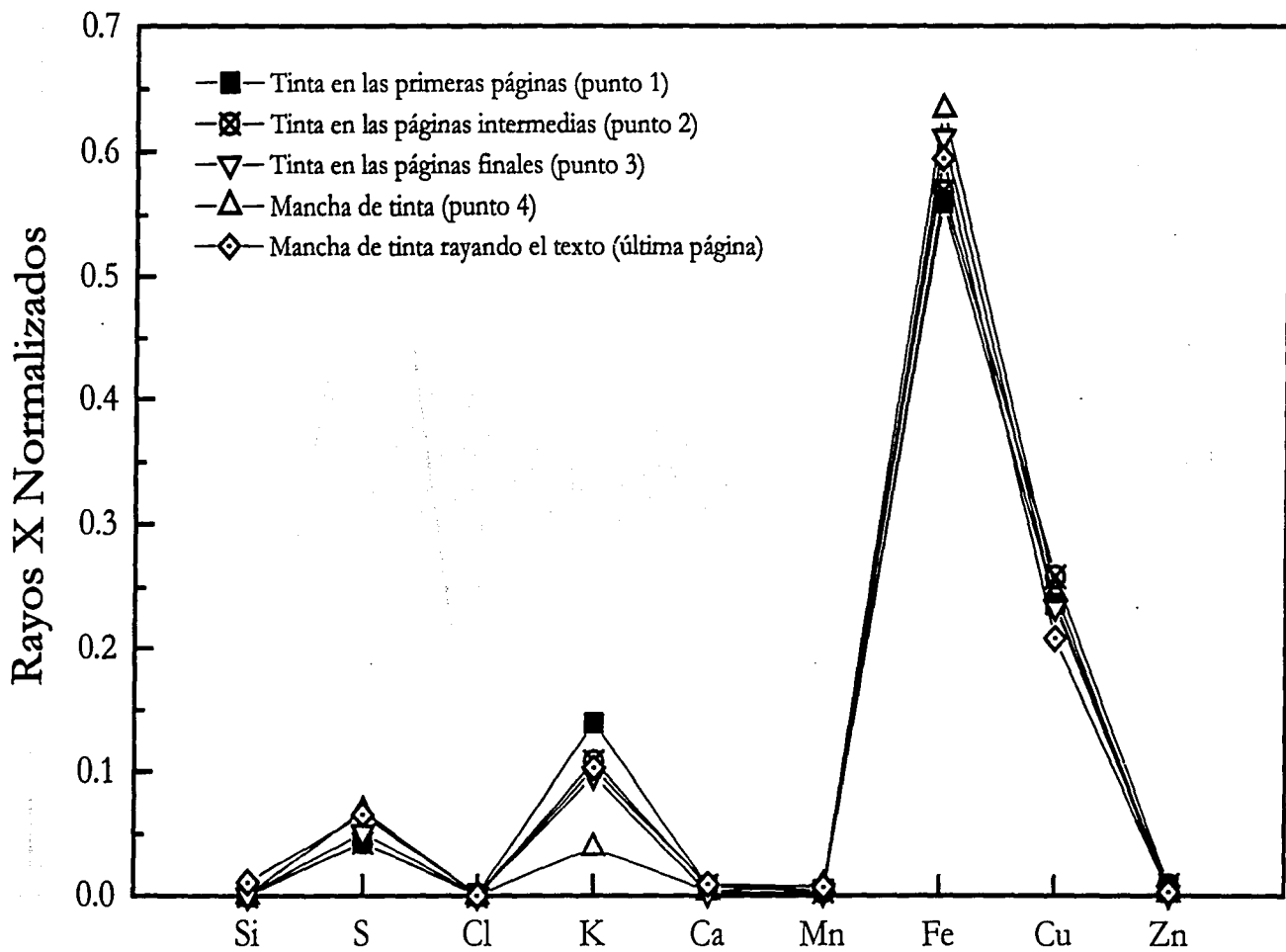


Figura 4.18 Tinta de las "Advertencias Anticríticas" del libro "Calendario Indiano Tulteco"

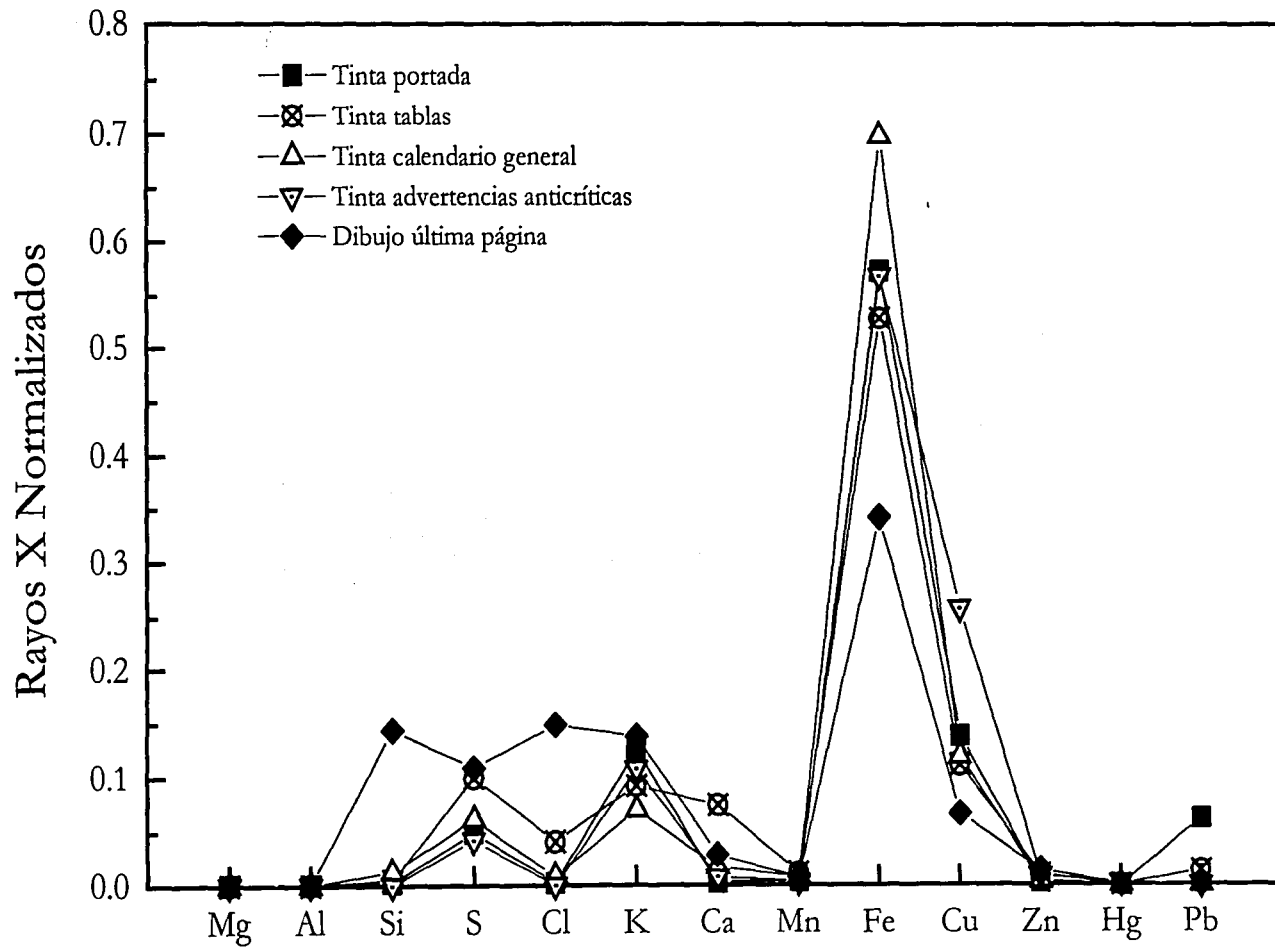


Figura 4.19 Tintas en diferentes partes del "Calendario Indiano Tulteco"

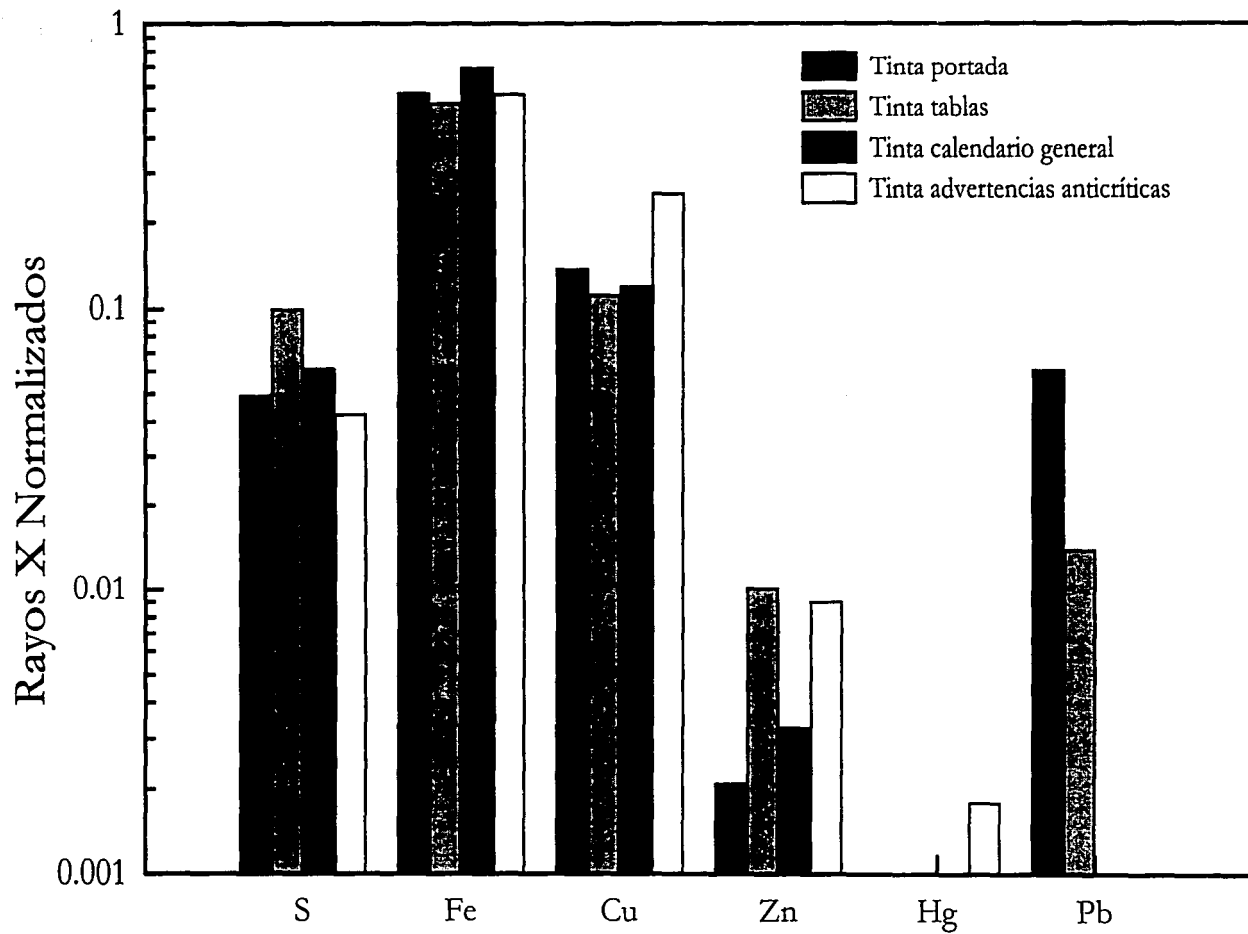


Figura 4.20 Elementos representativos de las tintas empleadas en diferentes partes del "Calendario Indiano Tulteco"

En la figura 4.15 se puede ver que la tinta de la portada es de tipo metalo-gálico y se puede remarcar, además del Fe, Cu y S, el alto contenido de Pb en ella con respecto a otras tintas ya analizadas. Por ello, esta tinta constituye una de las más agresivas en cuanto a la degradación del papel. Es recomendable aislar el folio de la portada del resto del libro. En contraste, los elementos asociados al papel son Al, Si, S, Cl, K y Ca.

Por otro lado, en el caso de las "Tablas del Calendario" (figura 4.16) se observan dos diferentes tintas, una en el punto 1 y la otra en los puntos 2, 3 y 4. A partir de esto se puede deducir que las últimas páginas se escribieron con un lote de tinta distinto al de la primera y en diferentes tiempos, probablemente la parte intermedia y final de manera continua.

Los resultados del análisis de la parte del "Calendario General" que se muestran en la figura 4.17 permiten observar que la tinta de la línea presenta un menor contenido de Cu que las tintas de los puntos (1) y (2). El mayor contenido de K que se observa en ella puede deberse a que el grosor de la línea fuera menor que el diámetro del haz y por lo tanto se observa una mayor contribución de la composición del papel contiguo.

Las tintas analizadas en la parte de las "Advertencias Anticríticas" (figura 4.18) son muy similares entre sí e incluso se asemejan a la tinta correspondiente a la mancha de tinta de la última página. Podrían corresponder a un mismo momento y a un mismo lote de tinta. Sin embargo, para poder afirmar con toda seguridad que todas las anotaciones corresponden a un mismo lote y que se escribió esta sección en un mismo tiempo se debe estudiar la dispersión en la composición de la tinta en puntos cercanos unos de otros. La disminución de los rayos X de potasio (K) en la mancha de tinta de esta sección puede deberse a un mayor espesor de la capa de tinta sobre el papel que aumenta la atenuación de los rayos X de potasio.

Debido a lo elevado del Si, Cl y K asociados al papel en la composición del dibujo de la última página (figura 4.19), se puede inferir que la tinta correspondiente está hecha a base de C. Las señales de Fe y Cu pudieran ser debidas a impurezas o tinta del otro lado del folio. Por último, la figura 4.20 muestra que las tintas correspondientes a cada parte del calendario se distinguen unas de otras por su contenido de S, Zn y Cu. Cabe notar que la tinta de la portada se diferencia claramente de las demás por su contenido de Pb.

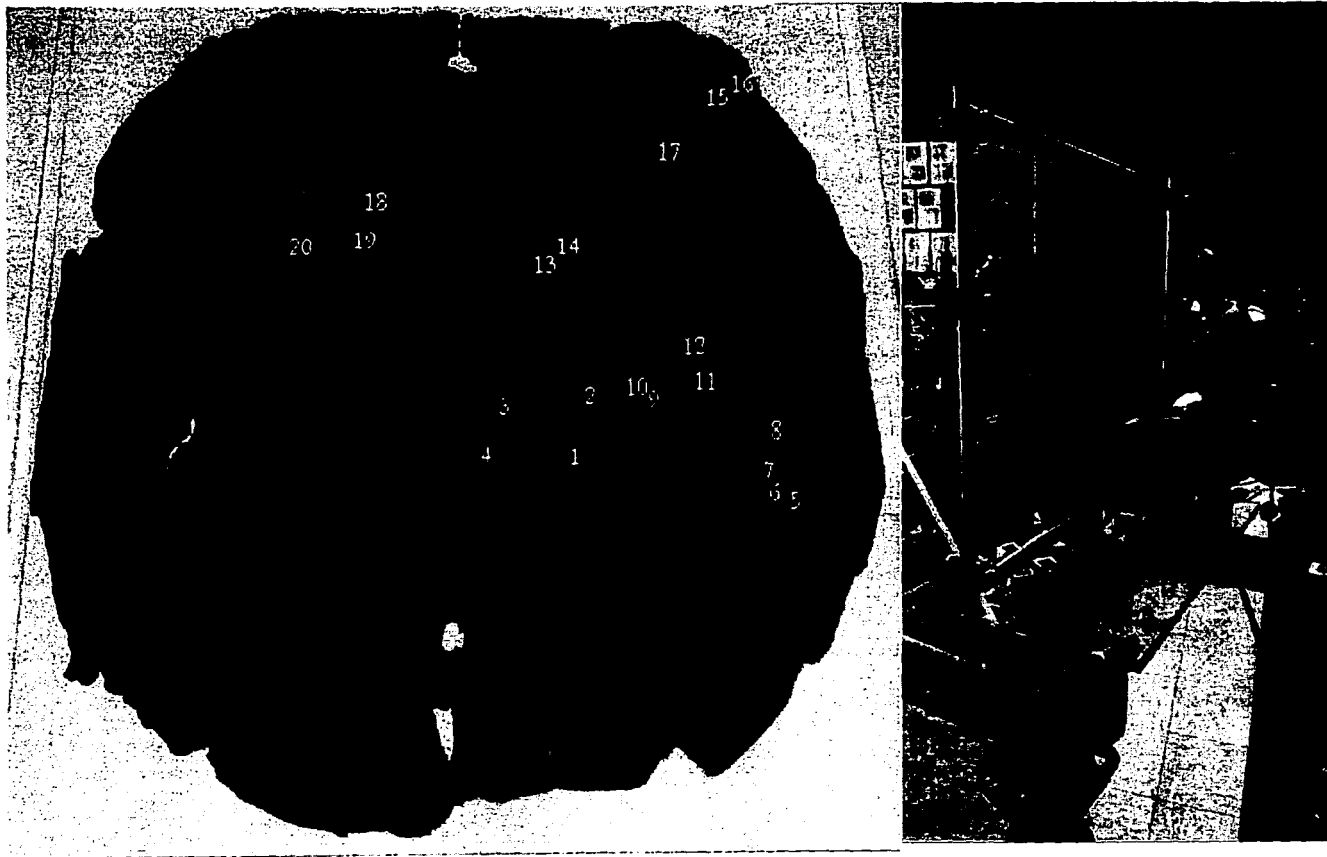
Un análisis más detallado de la tinta de este calendario permitiría distinguir los diferentes lotes empleados en su realización si la dispersión en la composición de un mismo lote es menor a la diferencia entre dos lotes distintos. Para esto sería necesario tomar un mayor número de mediciones en cada sección del calendario.

4.5 Análisis de la “Rueda de Broda”

La llamada “Rueda de Broda” es un documento circular, con un diámetro de 39 cm, con iconografías y escrituras similares a las de un códice que presenta ilustraciones y anotaciones calendáricas en náhuatl. Los colores que se pueden apreciar en las ilustraciones son: azul claro, azul oscuro, anaranjado claro, anaranjado oscuro, rojo quemado, negro y gris. La tinta es de color negro intenso. La rueda presenta importante deterioro en los dobleces y manchas en su superficie. Se encuentra pegada a cuatro páginas manuscritas a manera de reparación. Se observan signos de humedad en dichas páginas. El origen de dicha humedad pudo ser casual o intencional como parte del proceso de reparación. Fue encontrada en el interior del “*Calendario Indiano Tulteco*” junto con un cuadernillo titulado “*Varios apuntes y noticias curiosas*” que también presenta signos de humedad importantes.

Uno de los objetivos del estudio de este documento es determinar si su realización puede corresponder a la época “de contacto” en el centro de México (inmediatamente después de la Conquista), o bien, si fue posterior. Esto se podría determinar con base en la composición de la tinta, ya que en la época prehispánica estaba hecha a base de carbón como algunos pigmentos negros. Esto continuó durante buena parte del siglo XVI, hasta que paulatinamente los materiales y productos europeos sustituyeron en parte a los prehispánicos. Ya en el siglo XVII las tintas introducidas por los españoles eran del tipo metalo-gálico. También se puede verificar si los pigmentos de las ilustraciones corresponden al periodo inmediatamente posterior a la Conquista.

El análisis de este documento también se realizó bajo las mismas condiciones de irradiación que en el caso del libro de Gil González Dávila, salvo por la intensidad del haz, menor a 1 nA; por lo tanto, el tiempo de irradiación en este caso fue de 10 min en promedio. Los puntos irradiados del lado de la Rueda (excepto la región de papel sin mancha de humedad) se muestran en la fotografía de la figura 4.21 (a). La figura 4.22 corresponde a los puntos de color anaranjado. Los azules se muestran en la figura 4.23. Los colores negro y gris se presentan en la figura 4.24. La figura 4.25 muestra los puntos que se tomaron en la región central. En la figura 4.26 se hace una comparación del papel en diferentes regiones de la Rueda y en la parte posterior. Las tintas de la parte frontal se muestran en la figura 4.27 y las tintas de la parte posterior en la figura 4.28. En este caso, las incertidumbres asociadas a los elementos Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg y Pb son de 10%, para S y Cl son de 15% y para Al es de 20%.



(a)

(b)

Figura 4.21 (a) Fotografía de la "Rueda de Brodd". Se señalan las regiones analizadas. (b) la "Rueda de Brodd" al momento de ser irradiada.

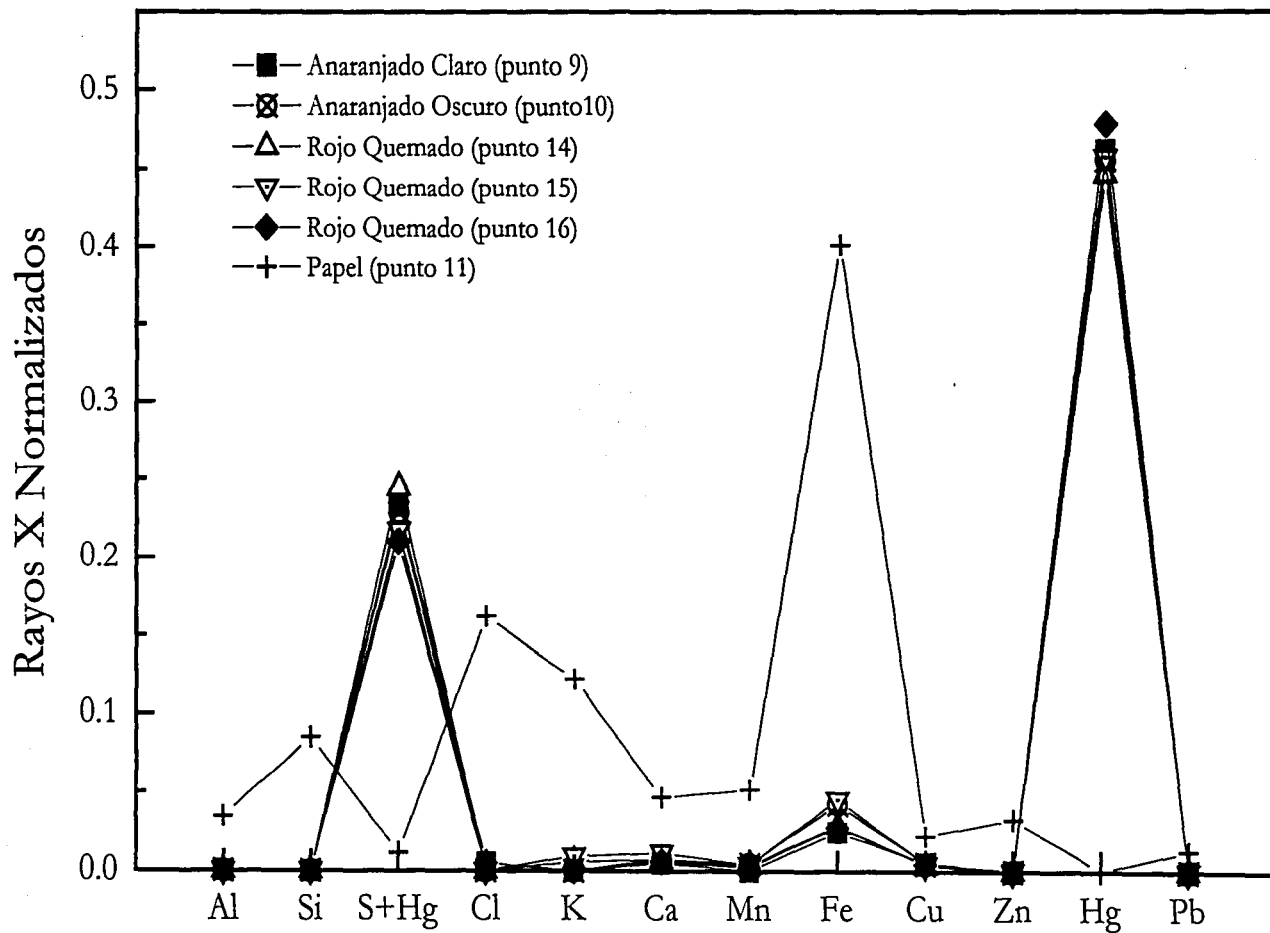


Figura 4.22 Pigmento Anaranjado, "Rueda de Broda"

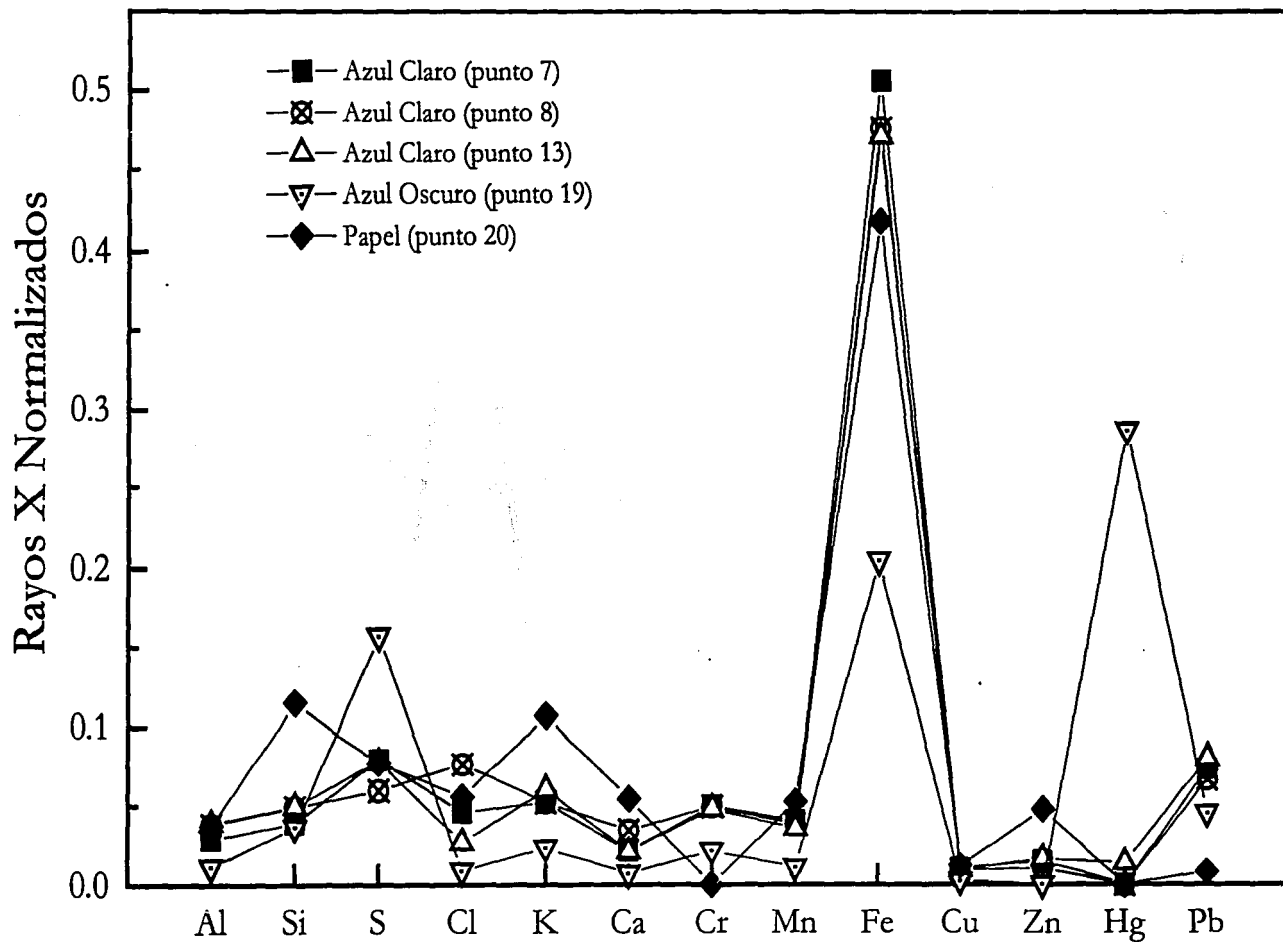


Figura 4.23 Pigmento Azul, "Rueda de Broda"

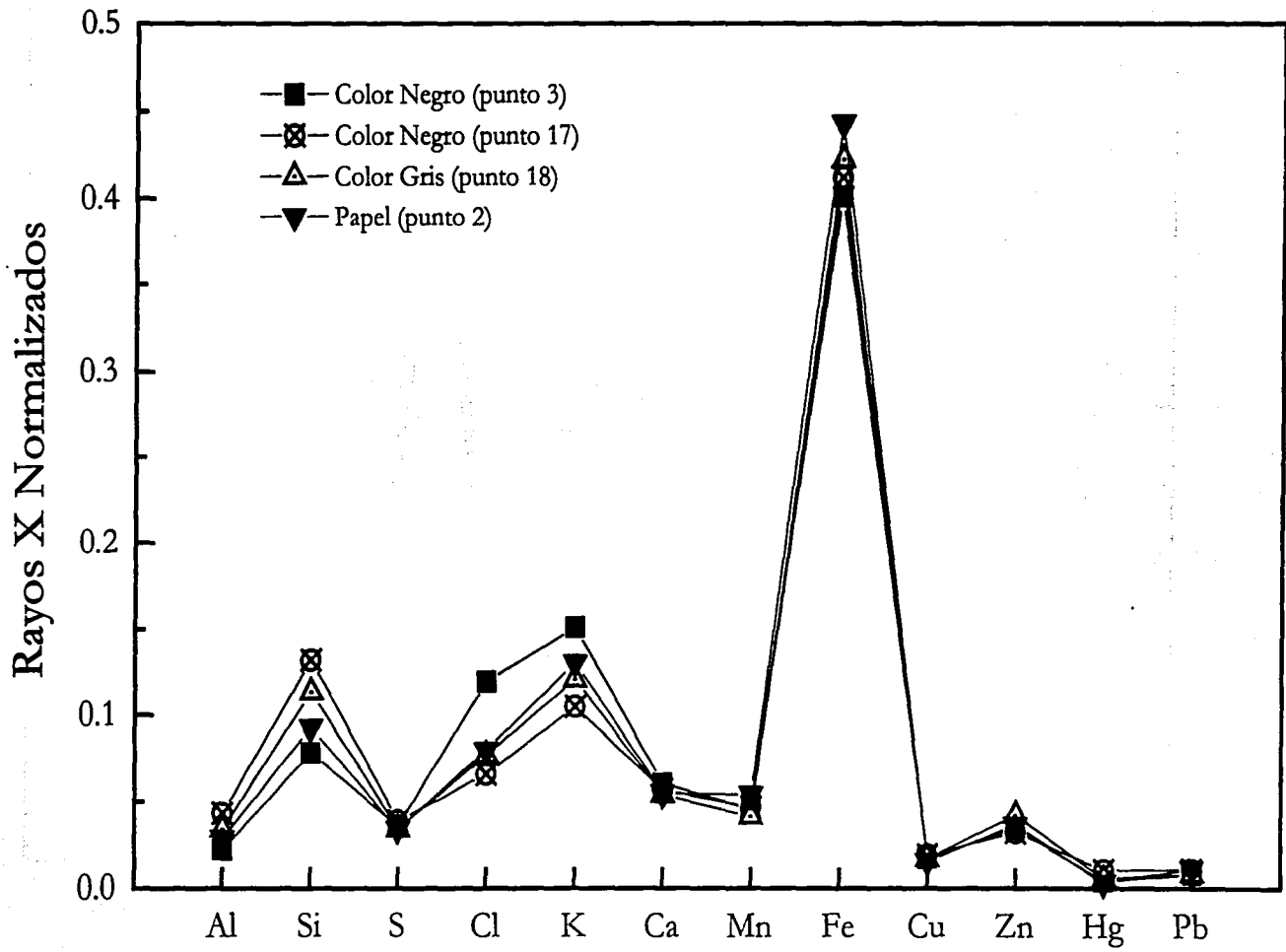


Figura 4.24 Colores negro y gris, "Rueda de Broda"

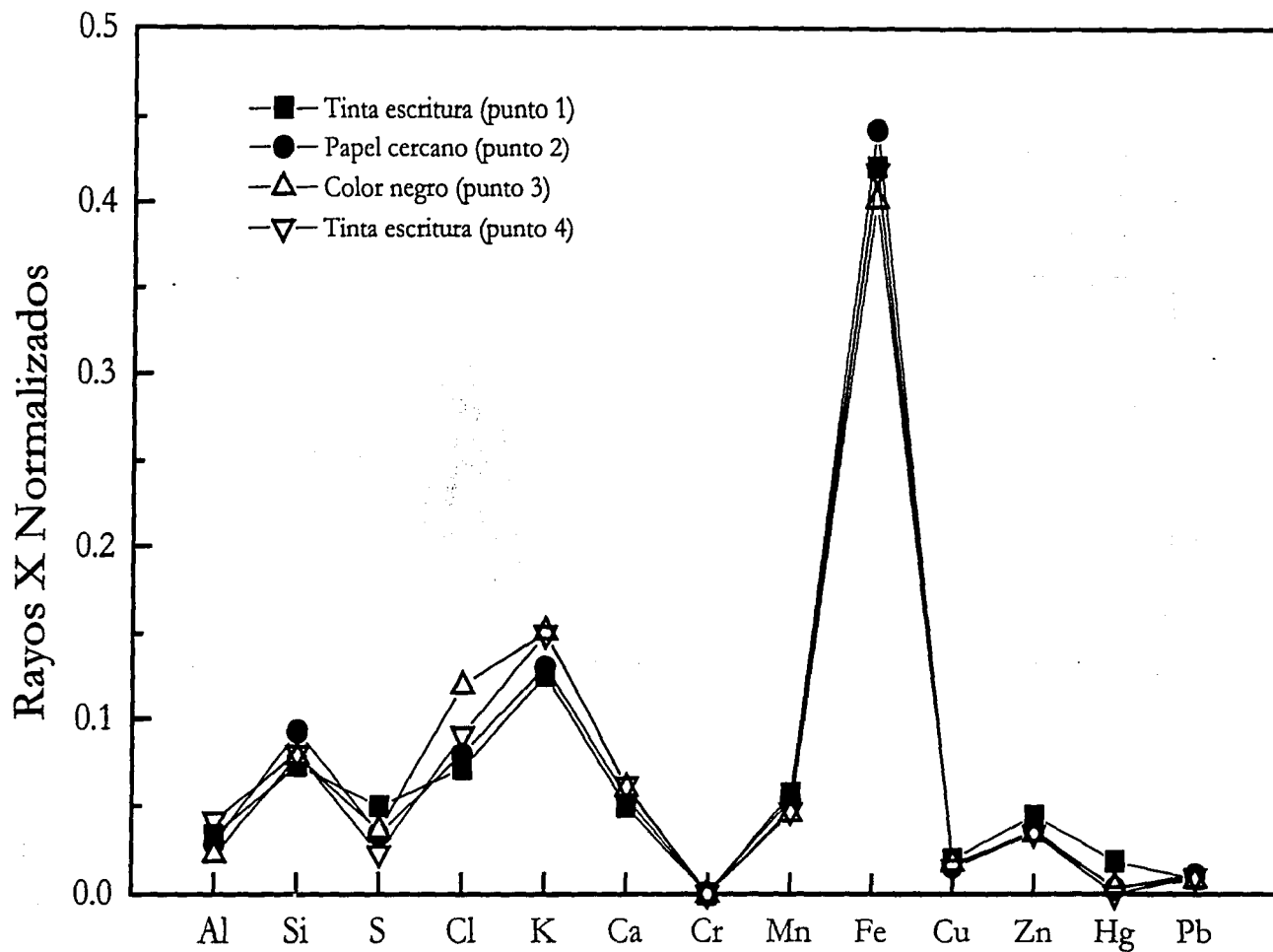


Figura 4.25 Región Central de la "Rueda de Broda"

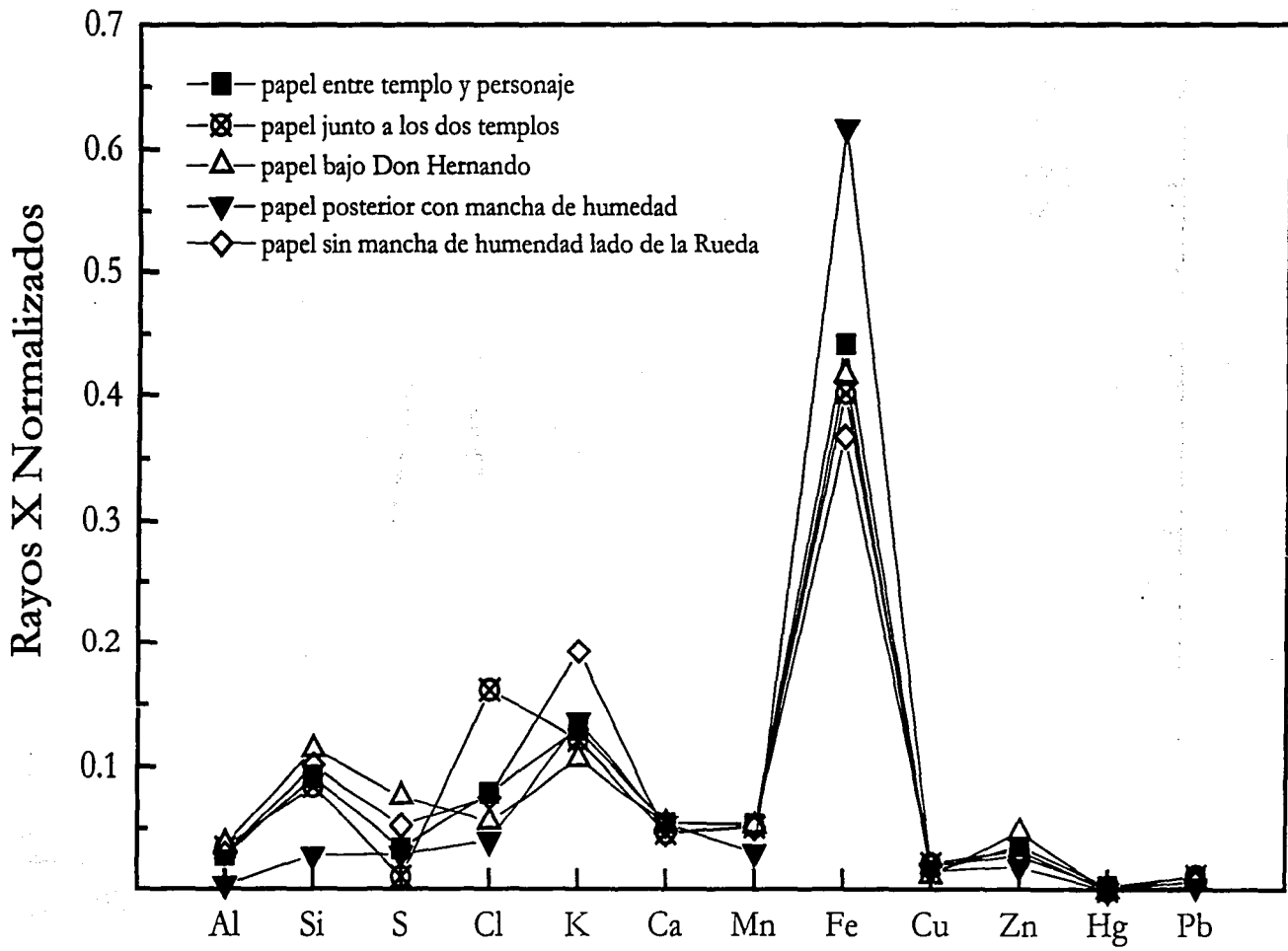


Figura 4.26 Papel en diferentes puntos de la "Rueda de Broda"

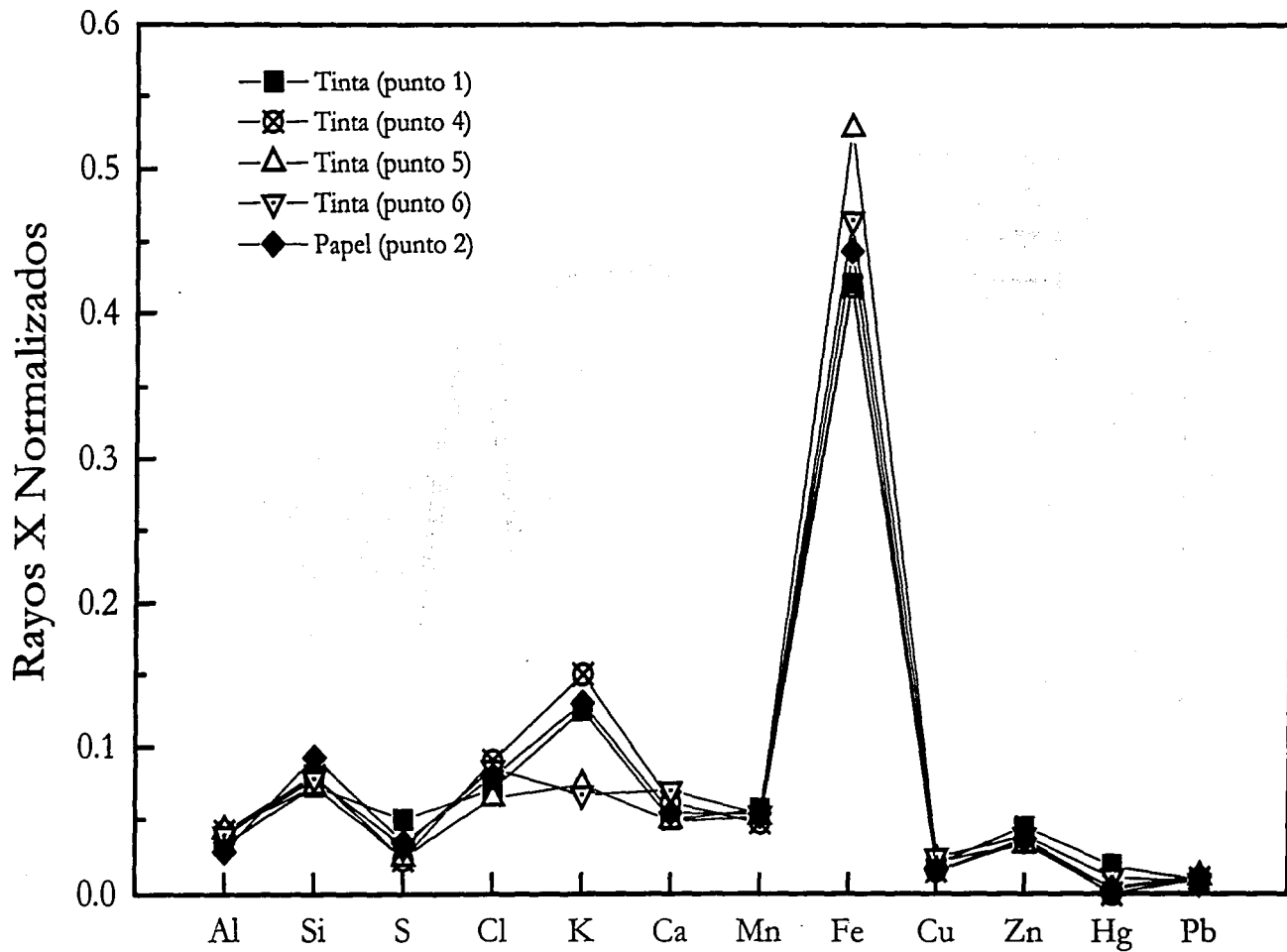


Figura 4.27 Tintas de la parte frontal de la "Rueda de Broda"

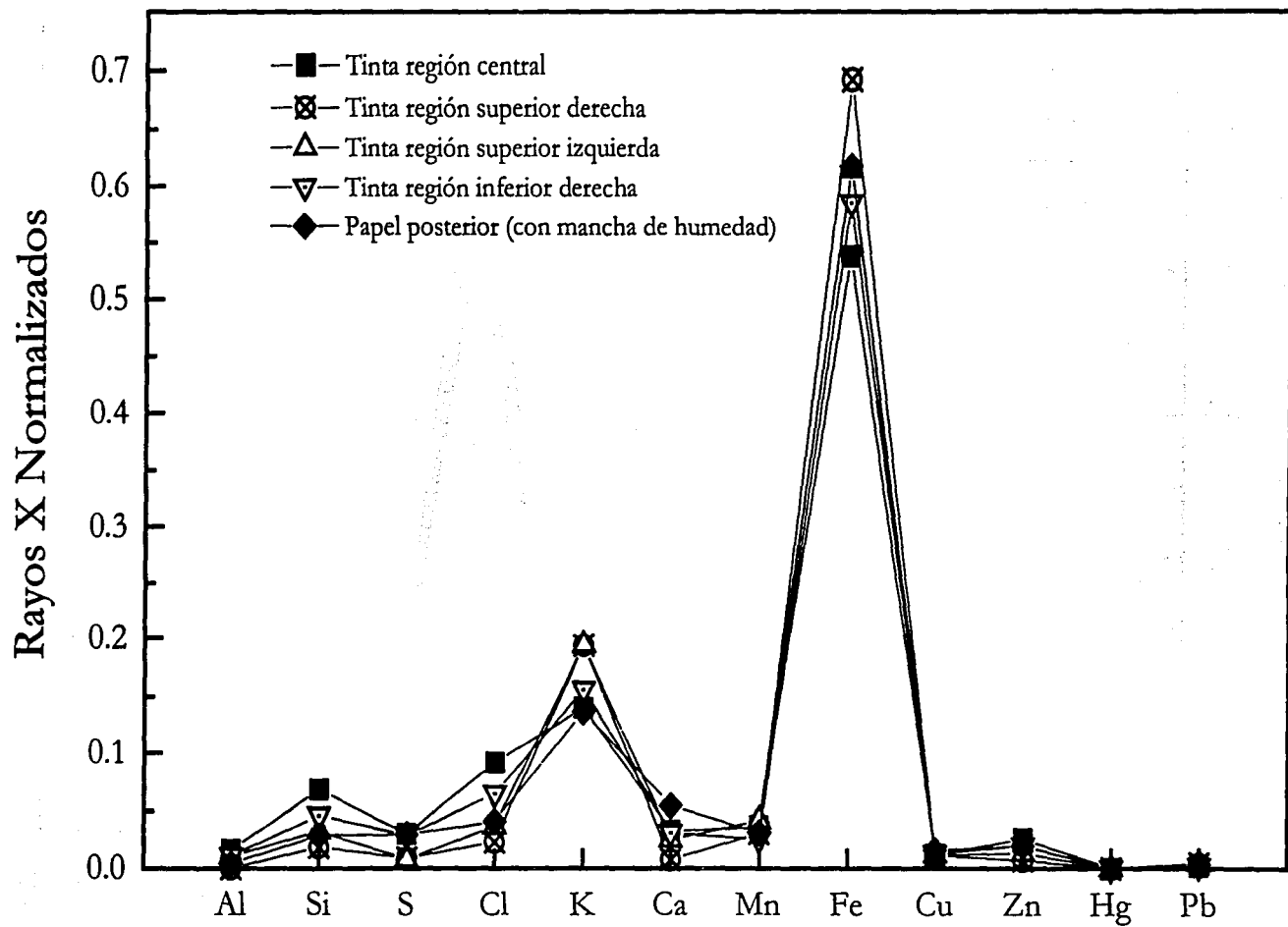


Figura 4.28 Tintas de la parte posterior de la "Rueda de Broda"

A partir de la figura 4.22 se puede concluir que los colores anaranjado y rojo quemado están hechos a base de cinabrio por los contenidos de S y Hg que se observan. El cinabrio es un pigmento rojo intenso muy apreciado que era utilizado en la época prehispánica. Los elementos presentes en el papel contrastan claramente con las regiones iluminadas de anaranjado o rojo. Cabe señalar que se observan intensidades de Fe, Cu y Zn importantes, que probablemente correspondan a la tinta de las páginas manuscritas sobre las cuales está pegada la Rueda.

El pigmento azul se distingue por contener Pb y Cr (figura 4.23). Sin embargo, ni el Pb ni el Cr se encuentran en una proporción suficiente como para asociar el color azul a un pigmento basado en estos elementos. Las señales de los otros elementos presentes (Fe, Cu y Zn) tienen intensidades semejantes a las del papel y pueden provenir del papel substrato de la Rueda. El pigmento azul podría más bien tratarse de un compuesto orgánico que no se pudo identificar mediante PIXE. Por ejemplo, el compuesto orgánico "indigotina" ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), que está identificado como uno de los componentes del color "azul maya" [63], en su forma pura no contiene elementos que se puedan detectar en un análisis PIXE a la atmósfera. El Cr y el Pb podrían ser impurezas presentes en el pigmento. Para poder establecer con toda certitud de qué pigmento se trata se requiere más información, sobretodo respecto de los compuestos orgánicos y elementos más ligeros que Mg ($Z = 12$), misma que pueden proporcionar técnicas como RBS a la atmósfera o la Espectroscopía Raman. Con base en lo anterior, se puede afirmar que el color azul no corresponde a ningún tinte o pigmento europeo de la misma época o posterior. La posibilidad de que el pigmento azul sea de tipo orgánico es coherente con análisis de muestras tomadas de la colección de códices prehispánicos y coloniales del siglo XVI [64].

En la figura 4.24 se puede observar que los colores negro y gris son muy parecidos en composición al papel. Esta característica se vuelve a presentar en la figura 4.25 en donde se presenta el color negro y la tinta de la escritura junto con el papel en la región central de la Rueda. También en la figura 4.27 se puede ver que las tintas de la parte frontal tienen una composición muy similar al papel. Puesto que no hay gran diferencia en el contenido de metales entre el papel y la tinta negra de la escritura, el color negro y el gris, se puede inferir que están elaborados a base de carbón. Esta característica sería también congruente con lo observado en los documentos prehispánicos y coloniales elaborados en el siglo XVI [64].

El "papel" no es homogéneo como se puede observar en la figura 4.26. Se puede ver que el papel sobre el cual está pegado el documento de la Rueda contiene más Fe y menos Si. Esto corresponde a la mancha de humedad por lo que se puede suponer en efecto que el Fe, Cu y Zn proceden de la tinta de la escritura posterior que se dispersó por el papel cuando ésta se disolvió parcialmente. Por lo tanto, la información de la escritura y el papel de parte posterior influye en las señales captadas para la parte frontal de la Rueda. Se puede observar incluso, que el papel sin mancha de humedad contiene mucho menos Fe que el papel con mancha de humedad.

Por último, en la figura 4.28 se puede ver que las tintas de la parte posterior (que se muestran en la figura 4.29) son muy similares entre sí. El papel con mancha de humedad tiene esa misma composición por lo que no es posible distinguirlo de ellas. No se descarta que en la parte interior se hallen trazos deslavados.

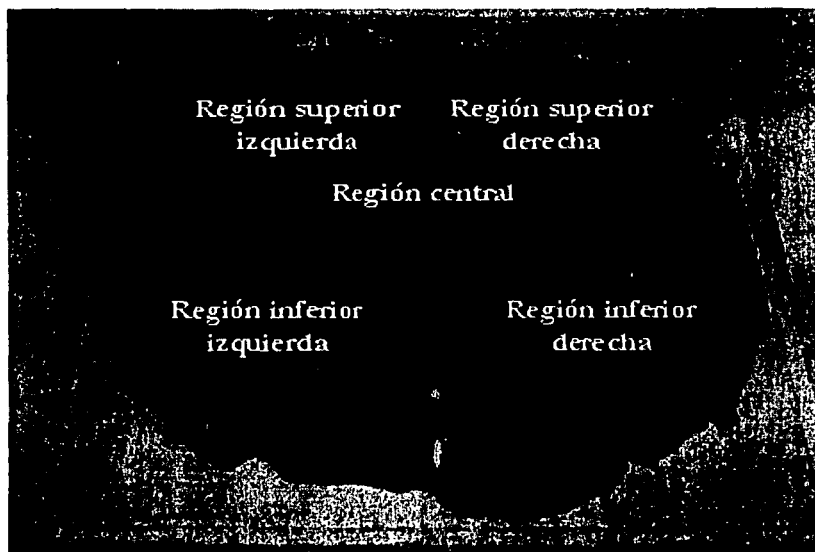


Figura 4.29 Parte posterior de la "Rueda de Broda".

El deterioro de la Rueda y la interferencia de las tintas de la parte posterior, así como la humedad en el papel posterior, dificultan el análisis de la parte frontal en cuanto a la composición del papel y la tinta originales. No obstante, pueden inferirse diferencias entre los pigmentos y tintas de la "Rueda de Broda" tomando en cuenta la influencia de la parte posterior

sobre la cual está pegado el documento. Ninguno de los resultados obtenidos contradice el que la "Rueda de Broda" sea un documento colonial del siglo XVI. El "Calendario Indiano Tulteco" dentro del cual se descubrió la Rueda es sin duda posterior.

4.6 Resultados Generales de los Análisis de Documentos Antiguos

En los análisis realizados a documentos antiguos mediante el dispositivo de haz externo del IFUNAM se pudo obtener información sobre la composición de las tintas, papel o pigmentos empleados en su elaboración. Además, se pudo diferenciar entre diferentes tintas en un mismo documento. También es posible identificar los pigmentos minerales de base en las tintas como en el caso del cinabrio (α -HgS). Se puede observar que las tintas de los distintos documentos son fácilmente diferenciables unas de otras, por lo que es posible establecer diferencias en la secuencia temporal de la escritura. Al determinar la naturaleza de los pigmentos y tintas se ha inferido la factibilidad de que los documentos analizados pertenezcan a una época bien definida.

Es importante recalcar que en ninguno de los documentos analizados se observó daño después de la irradiación. En el caso de los documentos de la Biblioteca Eusebio F. Kino se realizará un seguimiento de los mismos para verificar que no se presenten efectos y deterioros posteriores al análisis que se puedan vincular con éste.

Para realizar un análisis cuantitativo es necesario conocer la carga incidente. A este efecto se está diseñando una nariz que permita detectar los rayos X de Al inducidos en la ventana por el haz. Además se están realizando algunas adiciones de sistemas y modificaciones al dispositivo que permitan realizar RBS a la atmósfera, sobretodo en cuanto se refiere al flujo de He con un detector de partículas que es indispensable para este tipo de análisis. El uso combinado de PIXE y RBS es ideal para realizar un estudio mucho más completo de documentos y pinturas mediante haces de iones [32].

Debe señalarse que se trata del primer estudio sistemático de esta naturaleza sobre documentos y manuscritos mexicanos. Una de las principales dificultades es la inexistencia de bases de datos e informaciones a las cuales referirse. En este sentido, las aplicaciones del haz externo en este tema permiten abrir una línea virgen de investigación interdisciplinaria en nuestro país.

Conclusiones

El diseño de la línea y del dispositivo de haz externo del acelerador Peletrón del IFUNAM y de sus sistemas adjuntos en su estado actual puede considerarse como uno de los más prácticos, versátiles y eficaces de su tipo [65]. Fue concebido con la intención de ser utilizado para una gran variedad de aplicaciones empleando diversas técnicas analíticas de manera simultánea a la atmósfera, tomando a la técnica PIXE como la metodología-eje para el análisis a la atmósfera. Debido al número reducido de laboratorios dotados de aceleradores de iones en el país se consideró esencial el aprovechamiento óptimo de estas infraestructuras. Prueba de lo anterior son los trabajos de investigación que se han generado en diversas áreas: arqueología e historia [66], efectos de contaminación ambiental [67], química de alimentos [68], odontología y medicina [69,70], biología [71], restauración [72], etc.

Se han analizado, conforme se fue desarrollando el dispositivo de haz externo y sus sistemas adjuntos, los más diversos materiales: metales y aleaciones, huesos y dientes, tejidos con patologías, troncos de árboles, chocolate y puré de tomate, líquidos, ámbar y turquesas, pigmentos y, ahora, manuscritos y documentos antiguos. Con ello se demuestra su versatilidad y el enorme potencial del dispositivo. Como consecuencia se abrirán nuevas líneas de investigación en ciencia básica y aplicada.

Para el actual dispositivo de haz externo se han tomado en cuenta aspectos de seguridad radiológica del experimentador, de la óptica del haz, del sistema de alineación y seguimiento visual del objeto de análisis y de su disposición frente al haz para su irradiación. Los sistemas de detección se optimizaron y se incluyeron dos detectores de rayos X, el flujo de He y el uso apropiado de colimadores y absorbedores. En este sentido, los análisis de manuscritos y documentos antiguos requieren de un dispositivo de haz externo en etapas avanzadas de desarrollo para su realización. Como parte de esta tesis se llevaron a cabo los primeros análisis sistemáticos abriéndose esta línea de investigación. Las repercusiones en el patrimonio histórico y cultural de los fondos antiguos de bibliotecas mexicanas para el estudio y conservación de estos materiales será muy importante.

Este trabajo de tesis ha puesto en evidencia la factibilidad del análisis y los alcances del haz externo implementado. No obstante, se siguen realizando modificaciones y mejoras a los sistemas adjuntos del haz externo para disminuir los tiempos de irradiación y optimizar la detección.

En un futuro próximo se pondrán a punto los sistemas necesarios para llevar a cabo el análisis de la muestra mediante PIXE, RBS y PIGE simultáneamente. Ya se han realizado las primeras pruebas considerando además la medición de la carga incidente del haz. También se contempla la posibilidad de realizar Fluorescencia de Rayos X Inducida por Partículas (PIXRF) y se ha diseñado un dispositivo que permite llevar a cabo este tipo de análisis. Algunos sistemas, como los de movimiento del objeto de estudio frente al haz de protones, serán automatizados. Si bien las aplicaciones y análisis que requieren un milihaz se llevan a cabo de una manera satisfactoria, deben realizarse mejoras en cuanto al sistema de antidispersión del haz para los estudios que requieren regiones de irradiación menores a 0.5 mm de diámetro. Ya se están diseñando algunas modificaciones, como un flujo de He en la salida del haz de protones y nuevos y mejores colimadores, que se probarán en un futuro próximo.

El desarrollo de infraestructuras como el dispositivo de haz externo es importante porque permite establecer, con base en las interacciones de radiación con materia, nuevas metodologías de análisis, estudiar fenómenos y materiales que no pueden llevarse a cabo en otras circunstancias (por ejemplo, la dispersión de iones en gases y líquidos, procesos de corrosión y oxidación *in situ*, etc.) y repercutir con estudios interdisciplinarios en ciencia, sociedad, cultura, patrimonio y salud de la población mexicana.

Referencias

- [1] Rauhala E., "Energy Loss" en Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, J.R. Tesmer y M. Nastasi eds., MRS, Pittsburgh, (1995), pg. 3-19.
- [2] Ruvalcaba J.L., "Analyse non destructive par faisceaux d'ions de bijoux anciens d'Amerique", Tesis de doctorado, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, (1997)
- [3] Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A., "Backscattering Spectrometry", Academic Press, New York, (1978).
- [4] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U., "The stopping and range of ions in solids", Pergamon Press, New York, (1985).
- [5] Ontalba M.A., "Estudios arqueométricos mediante técnicas nucleares", Tesis de doctorado, Universidad de Sevilla, Sevilla, España, (2000).
- [6] Ziegler J.F., Biersack J.P., "SRIM 2000.39", programa de cómputo, © IBM (1999).
- [7] Ruvalcaba J.L. y Miranda J. "Influence of energy straggling on quantitative PIXE analysis", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 109/110, (1996), pg. 121-124.
- [8] Leavitt J.A., McIntyre L.C.Jr., Weller M.R., "Backscattering Spectrometry" en Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, J.R. Tesmer y M. Nastasi eds., MRS, Pittsburgh, (1995), pg. 37-81.
- [9] Miranda J., "Técnicas Analíticas de Origen Nuclear: Un Curso Introductorio", Instituto de Física UNAM, México, (2000).
- [10] Johansson S.A.E., "Introduction to PIXE", en Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Johansson S.A.E., Campbell J.L. y Malmqvist K.G. eds., Chemical Analysis A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Vol. 133, John Wiley and Sons, New York, (1995), pg. 1-17.
- [11] Johansson S.A.E., Campbell J.L., "PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis", John Wiley and Sons, New York, (1988).
- [12] Brandt W., Lapicki G., "L-shell Coulomb ionization by heavy charged particles", Physical Review A, Vol. 20, (1979), pg.465-480.
- [13] Brandt W., Lapicki G., "Energy loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles", Physical Review A, Vol. 23, (1981), pg.1717-1729.
- [14] Maenhaut W., Malmqvist K.G., "Particle Induced X-Ray Emission Analysis" en Handbook of X-Ray Spectrometry Methods and Techniques, Van Grieken R.E. y

Markowicz A.A. eds., Practical Spectroscopy Series, Vol. 14, Marcel Dekker, New York, (1993), pg. 517-581.

- [15] Markowicz A.A., "X-Ray Physics" en Handbook of X-Ray Spectrometry Methods and Techniques, Van Grieken R.E. y Markowicz A.A. eds., Practical Spectroscopy Series, Vol. 14, Marcel Dekker, New York, (1993), pg. 1-73.
- [16] Hubbell J.H., Seltzer S.M., "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 KeV to 20 MeV for Elements Z=1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest", National Institute of Standards and Technology, NISTIR 5632, (1995).
- [17] Knoll G.F., "Radiation Detection and Measurement", John Wiley and Sons, (1979).
- [18] Campbell J.L., "Instrumentation, Fundamentals and Quantification" en Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Johansson S.A.E., Campbell J.L. y Malmqvist K.G. eds., Chemical Analysis A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Vol. 133, John Wiley and Sons, New York, (1995), pg. 19-99.
- [19] Reuter W., Lurio A., Cardonne F., Ziegler J.F., "Quantitative analysis of complex targets by proton-induced x rays", Journal of Applied Physics, Vol. 46, (1975), pg. 3194
- [20] Williams E.T., "PIXE Analysis with external beams: systems and applications", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 3, (1984), pg. 211-219.
- [21] Doyle B.L., Walsh D.S., Lee S.R., "External micro-ion-beam analysis (X-MIBA)", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 54, (1991), pg. 244-257.
- [22] Menu M., "External beam applications to painting materials", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 75, (1993), pg. 469-475.
- [23] Mando P.A., "Advantages and limitations of external beams in applications to arts and archaeology, geology and environmental problems", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 85, (1994), pg. 815-823.
- [24] Wookey C.W., Rouse J.L., "The reliability of elemental analysis by external proton bombardment of a sample mounted in air at NTP", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 18, (1987), pg. 303-306.
- [25] Lill J. -O., "Charge integration in external beam PIXE", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 150, (1999), pg. 114-117.
- [26] Deconninck G., "Trace element analysis in liquids by proton induced X-ray emission", Nuclear Instruments and Methods, Vol. 142, (1977), pg. 275-284.
- [27] Baijot-Stroobants J., Bodart F., "Ancient pottery analysis by proton bombardment and Mössbauer spectroscopy", Nuclear Instruments and Methods, Vol. 142, (1977), pg. 293-300.

- [28] Demortier G., Morciaux Y., "PIXE gadgets", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 85, (1994), pg. 112-117.
- [29] Deconninck G., Bodart F., "New developments in non-vacuum analysis", Nuclear Instruments and Methods, Vol. 149, (1978), pg. 609-614.
- [30] Räsänen J., Anttila A., "On a selection of beam exit window materials for PIXE analysis", Nuclear Instruments and Methods, Vol. 196, (1982), pg. 489-492.
- [31] Anttila A., Räsänen J., Lappalainen R., "On the optimization of an external PIXE arrangement", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 12, (1985), pg. 245-274.
- [32] Neelmeijer C., Wagner W., Schramm H.P., "Depth resolved ion beam analysis of objects of art", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 118, (1996), pg. 338-345.
- [33] Neelmeijer C., Matthes H., Pfestorf W., Schramm H.P., Wendt C., "External proton beam analysis of organic and inorganic art objects", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 51, (1990), pg. 140-144.
- [34] Mac Arthur J.D., Del Carmine P., Lucarelli F., Mando P.A., "Identification of pigments in some colors on miniatures from the medieval age and early renaissance", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 45, (1990), pg. 315-321.
- [35] Del Carmine P., Lucarelli F., Mando P.A., Pecchioli A., "The external PIXE setup for the analysis of manuscripts at the Florence University", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 75, (1993), pg. 480-484.
- [36] Santo A.P., Peccerillo A., Del Carmine P., Lucarelli F., Mac Arthur J.D., Mando P.A., "External PIXE and micro-PIXE measurements of elemental concentrations in volcanic rocks", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 64, (1992), pg. 517-522.
- [37] Fedi M.E., Chiari M., Giuntini L., Lucarelli F., Mando P.A., "The differential PIXE set-up at the Van de Graaff Laboratory in Florence", IX International Conference on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Guelph, Canada, (2001).
- [38] Grime G.W., Dawson M., Marsh M., McArthur I.C., Watt F., "The Oxford submicron nuclear microscopy facility", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 54, (1991), pg. 52-63.
- [39] Grime G.W., Abraham M.H., Marsh M.A., "The new external beam facility of the Oxford scanning proton microprobe", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 181, (2001), pg. 66-70.

- [40] Jarjis R.A., "Backscattering spectroscopy developments for the University of Oxford Scanning External Proton Milliprobe (SEPM)", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 118, (1996), pg. 62-71.
- [41] Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G., Moulin J., "The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 45, (1990), pg. 610-614.
- [42] Calligaro T., Dran J. -C., Moignard B., Pichon L., Salomon J., Walter Ph., "Ion beam analysis with external beams: recent set-up improvements", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 188, (2002), pg. 135-140.
- [43] Calligaro T., Dran J. -C., Hamon H., Moignard B., Salomon J., "An external milli-beam for archaeometric applications on the AGLAE IBA facility of the Louvre museum", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 136/138, (1998), pg. 339-343.
- [44] Calligaro T., Dran J. -C., Ioannidou E., Moignard B., Pichon L., Salomon J., "Development of an external beam nuclear microprobe on the AGLAE facility of the Louvre museum", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 161/163, (2000), pg. 328-333.
- [45] Calligaro T., Mac Arthur J.D., Salomon J., "An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 MeV proton external beam", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 109/110, (1996), pg. 125-128.
- [46] Oliver A., "The new pelletron accelerator laboratory at the University of Mexico", *Application of Accelerators in Research and Industry, Proceedings of the 14th International Conference*, Duggan J.L., Morgan I.L., eds., American Institute of Physics Press, New York, (1997) pg. 1105-1107.
- [47] Scharf W., "Particle Accelerators and their uses", Harwood Academic Publishers, New York, (1986).
- [48] Schroeder J.B., Howell C.W., Norton G.A., "A new 3 MV tandem pelletron system", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 24/25, (1987), pg. 763-766.
- [49] Demortier G., Ruvalcaba J.L., "Differential PIXE analysis on mesoamerican jewelry items", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 118, (1996), pg. 352-355.
- [50] Zeng X., Wu X., Shao Q., Tang J., Yang F., "Radiation damage in PIXE analysis of museum paper-like objects", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 47, (1990), pg. 143-147.
- [51] Wu X., Zeng X., Yang F., "Archaeological applications of PIXE and IXX for paperlike objects at Fudan University", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 75, (1993), pg. 458-462.

- [52] Eldred R.A., Kusko B.H., Cahill T.A., "The external PIXE milliprobe at Davis: laser alignment, PIXE calibration and quality assurance", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 3, (1984), pg. 579-583.
- [53] Kusko, B.H., Cahill T.A., Eldred R.A., Schwab R.N., "Proton milliprobe analyses of the Gutenberg Bible", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 3, (1984), pg. 689-694.
- [54] Kusko B.H., Schwab R.N., "Historical analyses by PIXE", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 22, (1987), pg. 401-406.
- [55] Cambria R., Del Carmine P., Grange M., Lucarelli F., Mando P.A., "A methodological test of external beam PIXE analysis on inks of ancient manuscripts", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 75, (1993), pg. 488-492.
- [56] Lucarelli F., Mando P.A., "Recent applications to the study of ancient inks with the Florence external-PIXE facility", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 109/110, (1996), pg. 644-652.
- [57] Giuntini L., Lucarelli F., Mando P.A., Hooper W., Barker P.H., "Galileo's writings: chronology by PIXE", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 95, (1995), pg. 389-392.
- [58] Del Carmine P., Giuntini L., Hooper W., Lucarelli F., Mando P.A., "Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes of motion", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 113, (1995), pg. 389-392.
- [59] Lövestam N.E., Swietlicki E., "An external beam setup for the Lund proton microprobe", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 43, (1989), pg. 104-111.
- [60] Lövestam N.E., Swietlicki E., "PIXE analysis and imaging of papyrus documents", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 45, (1990), pg. 307-310.
- [61] Remazeilles C., Quillet V., Calligaro T., Dran J. -C., Pichon L., Salomon J., "PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts damaged by iron-gall ink corrosion", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 181, (2001), pg. 681-687.
- [62] Lucarelli F., Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Firenze, Comunicazione personal, (2002).
- [63] Smith D.C., "Pigments rouges et bleus sur cinq œuvres d'Amérique: Analyse non destructive par MRM (*Microscopie Raman Mobile*)", *TECHNE*, No. 11, (2000), pg. 69-83.
- [64] González R.C. "Análisis de pigmentos en 8 códices mexicanos", Tesis de Maestría en Ciencias de la Conservación, Montfort University, (1998).

- [65] Ruvalcaba J.L., Monroy M., Morales J.G., López K., "The new external beam set-up of the Pelletron Accelerator at UNAM, Mexico", IX International Conference on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Guelph, Canada, (2001).
- [66] Ruvalcaba J.L., "External Beam PIXE for nondestructive analysis of archaeological and historical material", VII International Conference on Advanced Materials ICAM, Cancún, Mexico, (2001)
- [67] Calva G., Miranda J., Huerta L., Solís C., "Trace element determination in tree rings and forest soil, related to atmospheric acid deposition", IX International Conference on Particle Induced X-Ray Emission and its Analytical Applications, Guelph, Canada, (2001).
- [68] Miranda J., Romero-Dávila E., Nava R., Ruvalcaba J.L., Salgado A., "Análisis Elemental de alimentos usando haces iónicos", Reunión Situación Actual de la Toxicología de Metales y Metaloides en Alimentos Frescos y Procesados, CYTED, Facultad de Química, UNAM, México, (2001).
- [69] Rodríguez U., Ruvalcaba J.L., Quezada D., Aldape B., "PIXE aplicado al estudio de patologías intraóseas", IV Reunión Internacional de la Academia Iberoamericana de Patología y Medicina Bucal, Bilbao, España, (2001).
- [70] Alvarez J.L., Barrera R., Miranda J., "Analysis of lung tissue using ion beams", VI Mexican Symposium on Medical Physics, Mexico City, Mexico (2002).
- [71] Morales J., Ruvalcaba J.L., Bucio L., De la Cruz D., "Aplicaciones de haces de iones al estudio de dientes y huesos", XLIII Congreso Nacional de Física, Puebla, México, (2000).
- [72] Ruvalcaba J.L., Gallardo L., Lucarelli F., "PIXE analysis on paper-like samples and varios items from offering 102, Templo Mayor, Mexico", Bional Report Book 2000-2001, Dipartamenti di Fisica, Laboratorio Van de Graaff K3000, Università degli Studi di Firenze, Italia. En prensa.