



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**EXPERIMENTO PARA EL LABORATORIO DE  
FÍSICA CONTEMPORÁNEA USANDO  
ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X: PROBABILIDAD  
DE TRANSFERENCIA RADIATIVA DE VACANTES.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**JUAN ANTONIO MENDOZA FLORES.**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JAVIER MIRANDA MARTIN DEL CAMPO.**

**Ciudad Universitaria, CD. MX. 2019**

## **Datos del jurado.**

### 1. Datos del alumno

Mendoza

Flores

Juan Antonio

5532834580

Universidad Nacional Autónoma de

México

Facultad de Ciencias

Física

307237806

### 2. Datos del tutor

Dr.

Javier

Miranda

Martín del Campo

### 3. Datos de sinodal 1

Dra.

Beatriz Elizabeth

Fuentes

Madariaga

### 4. Datos de sinodal 2

Dra.

Alejandra

López

Suárez

### 5. Datos de sinodal 3

M. en C.

José Guadalupe

Bañuelos

Muñetón

### 6. Datos sinodal 4

Dra.

María del Pilar Constanza

Ortega

Bernal



*flor mineral que se abre para adentro  
hacia su propia luz,  
espejo ególatra  
que se absorbe a sí mismo contemplándose.*  
**JOSÉ GOROSTIZA**

## **Agradecimientos Profesionales.**

Al Dr. Javier Miranda por brindarme todas las herramientas para la realización de este trabajo y tener la paciencia de guiarme durante su desarrollo.

A Juan Carlos Pineda por ayudarme con el uso de las fuentes radiactivas.

Al comité jurado que reviso este trabajo: Dra. Beatriz Fuentes, Dra. Alejandra Lopez, Dr. Javier Miranda, M. Guadalupe Bañuelos y Dra. María del Pilar Constanza. Muchas gracias por su tiempo y comentarios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de ayudante de investigador nacional nivel III.

## **Agradecimientos Personales.**

A mi Padre que siempre ha deseado lo mejor para sus hijos, un día seré tan trabajador como él.

A mi hermana Ana Luz por ser mi mayor apoyo, sin ti esto no sería posible.

A mi hermana Gladis por mostrarme que siempre una buena actitud genera cosas positivas.

A mis amigos Fernanda, Jorge, Víctor, Alejandro y Josh que hicieron de mi estancia en la facultad algo divertido, y que con su pasión me motivaron a continuar en este camino.

A Sandra por ser mi compañera y brindarme ánimo para terminar este trabajo.

A Jorge, Saúl, Hugo y Benjamín, trabajar como equipo siempre nos fortaleció.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XI</b>
Resumen . . . . .	XII
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Efecto Fotoeléctrico. . . . .	2
1.1.1. Frecuencia de la luz y frecuencia umbral $\nu_0$ . . . . .	3
1.2. Teoría cuántica de la luz. . . . .	4
1.3. Física de rayos X. . . . .	7
1.3.1. Historia. . . . .	7
1.3.2. Características Generales. . . . .	9
1.4. Emisión Continua de Rayos X. . . . .	10
1.4.1. Emisión de rayos X característicos. . . . .	11
1.4.2. Ionización de la capa interna del átomo. . . . .	11
1.4.3. Series espectrales en rayos X. . . . .	13
1.5. Núcleos Atómicos. . . . .	16
1.5.1. Fuentes Radiactivas. . . . .	16
1.5.2. Decaimiento Radiactivo. . . . .	17
1.5.3. Emisión de partículas beta. . . . .	19
1.6. Lantanoides. . . . .	20

## ÍNDICE GENERAL

V

1.6.1. Propiedades espectroscópicas de los lantanoides. . . .	20
1.7. Transferencia radiativa de vacantes. . . . .	21
<b>2. Desarrollo experimental.</b>	<b>24</b>
2.1. Antecedentes. . . . .	24
2.2. Diseño del experimento. . . . .	32
2.2.1. Fuente de excitación. . . . .	32
2.3. Muestras. . . . .	33
2.3.1. Preparación de muestras. . . . .	34
2.4. Aparato. . . . .	36
2.4.1. Detectores y Electrónica. . . . .	39
2.4.2. Detectores CdTe, CdZnTe y HgI <sub>2</sub> . . . . .	45
2.4.3. Radiación dañina para detectores semiconductores. . .	46
2.4.4. Detectores y espectrómetros gamma. . . . .	48
2.4.5. Fuente de Americio. . . . .	48
2.4.6. Equipo de Vacío. . . . .	51
2.5. Eficiencia de detección. . . . .	51
2.6. Análisis de datos (AXIL). . . . .	52
2.6.1. Antecedentes Matemáticos. . . . .	53
<b>3. Uso del equipo.</b>	<b>58</b>
3.1. Configuración del equipo. . . . .	58
3.2. Calibración. . . . .	59
3.3. Espectros Colectados. . . . .	62
3.4. Probabilidad de transferencia radiativa. . . . .	70
<b>4. Resultados.</b>	<b>71</b>
<b>5. Conclusiones.</b>	<b>73</b>
5.1. Apéndice. . . . .	75
5.1.1. Determinación de incertidumbres. . . . .	75





# Índice de figuras

1.1.	<i>Observación experimental del efecto fotoeléctrico. . . . .</i>	3
1.2.	<i>La frecuencia de la luz roja es menor que la frecuencia umbral de este metal (izquierda) <math>\nu_{rojo} &lt; \nu_0</math>, no hay electrones expulsados. La luz verde y azul tienen frecuencia <math>\nu &gt; \nu_0</math>, por tanto hay emisión de electrones. [1] . . . . .</i>	5
1.3.	<i>Energías máxima del fotoelectrón (a) y corriente medida (b) como función de la frecuencia de la luz incidente. [1] . . . . .</i>	5
1.4.	<i>Terminología de uso común de niveles de energía y líneas de rayos X. [2] . . . . .</i>	15
2.1.	<i>Cuando un fotón con longitud de onda inicial <math>\lambda_i</math> golpea un electrón, éste puede salir dispersado junto con el fotón inicial; pero habrá cambiado a una longitud de onda <math>\lambda_f</math>. [3] . . . . .</i>	26
2.2.	<i>Representación gráfica de la dispersión de un fotón <math>\gamma</math> (línea roja ondulada), por un electrón. El fotón dispersado tiene una longitud de onda mayor (o una frecuencia menor) que antes de interactuar con el electrón. [4] . . . . .</i>	27
2.3.	<i>Esquema del decaimiento del <math>^{241}\text{Am}</math>. [5] . . . . .</i>	31
2.4.	<i>Empastilladora manual marca Thermo Spectra-Tech. . . . .</i>	35
2.5.	<i>Posición en que deben colocarse los cilindros. a) Posición para rellenar. b) Posición para colocar en la prensa. . . . .</i>	36

2.6.	<i>Diseño del espectrómetro: 1)Portamuestras, 2)Soporte de Teflón, 3)Posicionador, 4)Válvula para vacío, 5)Tubo para conexión de bomba mecánica de vacío, 6)Tubo de acero inoxidable, 7)Entrada para detector, 8)Ventana para cámara de vídeo, 9)Entrada para fuente, 10)Entrada para portamuestras y posicionador, 11)Entrada para medidor de vacío.</i>	38
2.7.	<i>Vista frontal de espectrómetro, detalle de longitud, 82 cm de largo aprox.</i>	39
2.8.	<i>Detector XR-100CdTe con procesador de pulsos PX5. [6]</i>	41
2.9.	<i>Representacion de la banda de valencia, de conducción y prohibida.</i>	44
2.10.	<i>Rayos X de 59.5 keV de <math>^{241}\text{Am}</math> detectada con un detector de CdTe. Se aprecian los picos de escape en <math>\gamma</math>. [7]</i>	47
2.11.	<i>Espectros de rayos gamma de plutonio de alto quemado (64 % <math>^{239}\text{Pu}</math>) medidos con cuatro detectores de rayos gamma diferentes: NaI:Tl, CPG CdZnTe, CdTe y Ge (de arriba a abajo). [7]</i>	49
2.12.	<i>Espectro de los fotones obtenidos de <math>^{241}\text{Am}</math> usando un detector de Si(Li) de <math>30\text{ mm}^2 \times 3\text{ mm}</math>. [8]</i>	50
2.13.	<i>Bomba de vacío usada para un experimento con fluorescencia de rayos X.</i>	51
3.1.	<i>1-Armazón de acero inoxidable. 2-Fuente Radiactiva <math>^{241}\text{Am}</math>. 3-Detector Amptek XR-100T CdTe. 4-Válvula para admisión de aire. 5-Amplificador y fuente de poder del Detector, PX2T-CdTe. 6-Analizador multicanal Ortec 926. 7-Computadora con programa Ortec Maestro y WinQxas. 8-Bomba de vacío Varian SD-40. 9-Porta Muestras con posicionador MDC. 10-Medidor de vacío Varian Multi Gauge.</i>	59
3.2.	<i>Dosímetros utilizados para el experimento de enseñanza de fluorescencia de rayos X.</i>	60
3.3.	<i>Espectro de una fuente de <math>^{241}\text{Am}</math> usando detector Amptek XR-100T CdTe para la calibración de los programas ORTEC Maestro y WinQxas.</i>	61

3.4. Sección transversal del espectrometro: 1) Colimador con fuente radiactiva de $^{241}\text{Am}$ . 2) Portamuestras a $45^\circ$ respecto del haz. 3) Detector Amptek XR-100 CdTe. 4) Ventana del detector a $45^\circ$ respecto del portamuestras. . . . .	63
3.5. Espectro de una pastilla de $\text{DyF}_3$ obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas. . . . .	64
3.6. Espectro de una pastilla de $\text{ErF}_3$ obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas. . . . .	65
3.7. Espectro de una pastilla de $\text{GdF}_3$ obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas. . . . .	66
3.8. Espectro de una pastilla de $\text{HoF}_3$ obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas. . . . .	67
3.9. Espectro de una pastilla de $\text{NdF}_3$ obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas. . . . .	68
3.10. Espectro de una pastilla de $\text{SmF}_3$ obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas. . . . .	69



# Índice de cuadros

2.1. Lantanoides disponibles en el Laboratorio de Aerosoles del IFUNAM. . . . .	33
2.2. Detector de rayos X y rayos gamma XR-100CdTe. [6] . . . .	43
2.3. Propiedades de Si, Ge, CdTe, HgI <sub>2</sub> , y CdZnTe . [7] . . . . .	45
2.4. Intensidad de los fotones por desintegración de <sup>241</sup> Am. [9] . .	50
3.1. Energía de rayos X característicos (keV) de los elementos lantanoides . [10] . . . . .	70
4.1. Probabilidad de transferencia radiativa de vacantes mediante bombardeo de fotones provenientes de una fuente radiactiva de <sup>241</sup> Am.*Valor de referencia. [10] . . . . .	72
4.2. Tasas experimentales de emisión de rayos X. **Referencia tomada para las tasas de emisión rayos X [10] . . . . .	72

# Resumen

La asignatura de Laboratorio de Física Contemporánea impartida en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, se divide actualmente en dos cursos. Estos cursos son semestrales y se aborda en ellos algunos de los experimentos más importantes para la física moderna del siglo pasado.

Este curso incluye dentro de su temario contenidos que van desde la radiación de cuerpo negro, cristalografía, efectos electromagnéticos como el efecto Hall, espectroscopia, determinación de constantes como la de Planck o de Boltzmann; o bien la caracterización de materiales superconductores; por mencionar algunos.

Una de las características de estos cursos de laboratorio es que se dividen en dos partes, una que se hace dentro de los laboratorios de Física moderna ubicados en la Facultad de Ciencias y otra que se realiza en distintos laboratorios de los institutos afines a la Facultad. El Instituto de Física (IFUNAM), Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), Instituto de Astronomía (IA), Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) y el Museo de Ciencias Universum. Estos últimos son centros de investigación o de divulgación de alto impacto y realizar cualquier tipo de práctica dentro de sus instalaciones permite al estudiante obtener un panorama general de lo que se desarrolla dentro de los institutos, así como de la forma en la que se trabaja dentro de los mismos. Al final este tipo de experiencia es determinante en la formación del estudiante.

Esta tesis se enfoca en un experimento en particular, la fluorescencia de rayos X. Esta es una técnica que está vigente dentro del ámbito de la investigación y

es ampliamente usada para el análisis elemental de muestras sólidas<sup>1</sup>. En cursos anteriores se ha realizado la práctica dentro de las instalaciones del Laboratorio de Aerosoles del Instituto de Física, utilizando el espectrómetro de dicho laboratorio. Usarlo sin duda pone a prueba las habilidades del estudiante pues es necesario cierto entrenamiento y capacitación (sumado a los conocimientos de un estudiante de los últimos semestres) para entender lo que se está haciendo. Sin embargo, puesto que los tiempos son cortos y las actividades académicas de la Facultad demandantes, se propone un experimento nuevo que pueda realizarse en el Laboratorio de Aerosoles<sup>2</sup> independientemente de si el espectrómetro principal se encuentre en uso por alguna investigación en curso, de tal forma que no se afecten los trabajos de investigación en dicho laboratorio. Para esta propuesta se ha diseñado un experimento que enfoque toda la física asociada al uso de un espectrómetro.

Se diseñó y construyó un espectrómetro de dimensiones reducidas<sup>3</sup>, el cual funciona con una fuente radiactiva de  $^{241}\text{Am}$ . Durante el experimento se irradian muestras que contienen elementos lantanoides, cuyas energías características son conocidas, y sus espectros se analizan con software especializado (WinQxas, AXIL y Ortec Maestro).

A partir del análisis de estos espectros se determinan las probabilidades de transferencia radiativa de los elementos lantanoides utilizados y se comparan con los reportados en la literatura.

---

<sup>1</sup>Polvos, aerosoles, sedimentos, muestras organicas, pastillas, etc.

<sup>2</sup>Instituto de Física, UNAM.

<sup>3</sup>(1 m × 15 cm × 35 cm)



# Capítulo 1

## Introducción

En 1922 se le otorgó el premio Nobel de Física a Albert Einstein por su interpretación de lo que hoy se conoce como efecto fotoeléctrico. Para explicar el fenómeno, Einstein propuso que la luz se transporta como diminutos paquetes de energía llamados fotones, necesarios para el entendimiento del fenómeno del efecto fotoeléctrico. Este consiste en la emisión de electrones en algunos materiales cuando radiación electromagnética incide sobre ellos. El fenómeno es muy conocido y tiene numerosas aplicaciones.

Comprender el concepto de dicho fenómeno es primordial en la formación de los Físicos. Actualmente las prácticas de Laboratorio de Física Contemporánea de la Facultad de Ciencias de la UNAM utilizan un tubo de rayos catódicos al cual se le aplica una diferencia de potencial para determinar el potencial de frenado de algún material y relacionarlo con la constante de Planck<sup>1</sup>. Este experimento es sencillo pero de suma importancia, pues implica a una de las constantes más importantes para la Física moderna y la teoría cuántica de la materia. Aún así no abarca el panorama completo. Dado que el efecto fotoeléctrico proporciona certeza sobre el hecho de que los fotones pueden transportar energía a los electrones, y a su vez cuando electrones rápidos inciden sobre la materia, se produce un tipo de radiación altamente penetrante, llamados rayos X. En general la producción de rayos X es un fenómeno complementario del

---

<sup>1</sup> $h = 6.6260 \times 10^{-34} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

efecto fotoeléctrico.

Esta tesis describe el diseño, construcción y caracterización de un dispositivo para la enseñanza de la técnica analítica de Fluorescencia de rayos X, trabajando además con fuentes radiactivas de baja actividad que no representen un riesgo a los estudiantes, utilizando detectores de CdTe para la adquisición de espectros. Los resultados muestran el espectros de distintos elementos lantanoides, ya que son un blanco idóneo para la fuente de  $^{241}\text{Am}$  cuya emisión de rayos gamma principal se da alrededor de los 59.54 keV. El trabajo se realizó en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, en el laboratorio de Aersoles.

## 1.1. Efecto Fotoeléctrico.

A finales del siglo XIX una serie de experimentos pusieron de manifiesto que la superficie de un metal emite electrones cuando luz de frecuencia suficientemente alta incide sobre él (generalmente luz ultravioleta, excepto para metales alcalinos). Este fenómeno se conoce como *efecto fotoeléctrico*. La figura 1.1 muestra el esquema empleado en los experimentos más precisos. Un tubo en vacío contiene dos electrodos conectados a un circuito externo, se muestra esquemáticamente. La lámina metálica, cuya superficie es irradiada se llama ánodo. Algunos de los fotoelectrones que emergen de la superficie irradiada, tienen energía suficiente para alcanzar el cátodo, a pesar de la polaridad negativa que repele a estos fotoelectrones, y constituyen la corriente que se mide en el amperímetro del circuito. Cuando el potencial de frenado  $V$  aumenta, llegan cada vez menos electrones al cátodo y la corriente disminuye. Al final, cuando  $V$  iguala o sobrepasa cierto valor, del orden de unos pocos voltios, ningún electrón incide sobre el cátodo y la corriente cesa. La existencia del efecto fotoeléctrico no es sorprendente; después de todo, una onda luminosa transporta energía, y parte de la energía es absorbida por el metal, a su vez se concentra sobre algún electrón determinado y se transforma en energía cinética.

En el efecto fotoeléctrico la distribución de energía de los electrones emitidos (fotoelectrones) es independiente de la intensidad de la luz. Un haz de luz in-

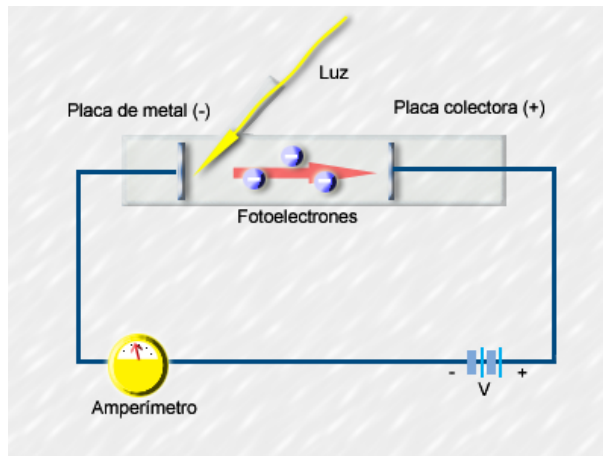


Figura 1.1: Observación experimental del efecto fotoeléctrico.

tensa da lugar a más electrones desprendidos que uno de baja intensidad de la misma frecuencia, pero su energía media es la misma. Dentro de los límites de la seguridad experimental (alrededor de  $3 \times 10^{-9}$  s) se observa que no hay retraso de tiempo entre la llegada de la luz a la superficie metálica y la emisión de fotoelectrones. Estas observaciones no pueden comprenderse partiendo de la teoría electromagnética de la luz.

### 1.1.1. Frecuencia de la luz y frecuencia umbral $\nu_0$ .

Para frecuencias por debajo de un cierto valor crítico, característico de cada metal, no se emite ningún electrón. Por encima de este umbral de frecuencias los fotoelectrones tienen un campo de energía que va desde cero hasta un valor máximo determinado. Este máximo de energía aumenta linealmente con la frecuencia. Para altas frecuencias tenemos fotoelectrones con máximos elevados de energía, para bajas frecuencias tendremos máximos bajos de energía. La luz azul tenue produce electrones con más energía que la producida por luz rojo

intensa, aunque esta última produce mayor número de ellos. [11]

La figura 1.2 es una representación de la energía máxima de los fotoelectrones  $T_{max}$ ; frente a la frecuencia  $\nu$  implican una proporcionalidad, que puede expresarse en la forma;

$$T_{max} = h(\nu - \nu_0) = h\nu - h\nu_0 \quad (1.1)$$

$$h = 6.6260 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

donde  $\nu_0$  es el umbral de frecuencia por debajo del cual no hay fotoemisión y  $h$  es la constante de Planck.  $\nu_0$  varía para cada metal.

Consideremos la luz incidente como un chorro de fotones que golpea la superficie del metal, la energía del fotón es absorbida por un electrón en el metal. Los experimentos demostraron que si la luz incidente tenía una frecuencia menor que un valor mínimo  $\nu_0$ , entonces no se expulsan electrones sin importar la intensidad de la luz. Esta frecuencia mínima también se conoce como frecuencia umbral. Para frecuencias mayores que  $\nu_0$  los electrones son expulsados del metal, fig.1.2. La energía cinética de los electrones es proporcional a la frecuencia de la luz. Cuando la amplitud de la luz se mantiene constante a medida que la frecuencia de la luz aumenta, la cantidad de electrones se mantiene constante. De esta forma, los electrones son expulsados del metal (corriente eléctrica) de manera constante. La relación entre la corriente de electrones y la frecuencia se ilustra en la gráfica b de la figura 1.3. [12]

## 1.2. Teoría cuántica de la luz.

La teoría electromagnética de la luz explica una gran cantidad de fenómenos que, sin embargo, están en oposición al efecto fotoeléctrico. En 1905 Albert Einstein encontró que la paradoja propuesta por el efecto fotoeléctrico podía resolverse si se tenía en cuenta la idea propuesta por Max Planck, cinco años antes. Planck intentó explicar las características de la radiación emitida por los cuerpos a temperaturas suficientemente elevadas para ser luminosos. Planck obtuvo una fórmula para el espectro de esta radiación en función de

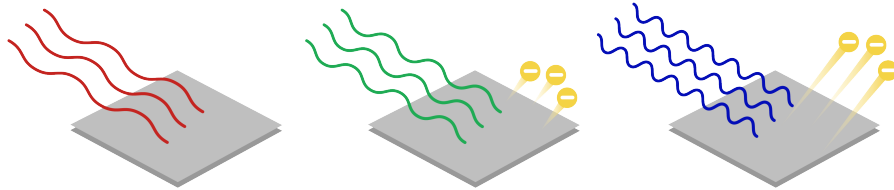


Figura 1.2: La frecuencia de la luz roja es menor que la frecuencia umbral de este metal (izquierda)  $\nu_{rojo} < \nu_0$ , no hay electrones expulsados. La luz verde y azul tienen frecuencia  $\nu > \nu_0$ , por tanto hay emisión de electrones. [1]

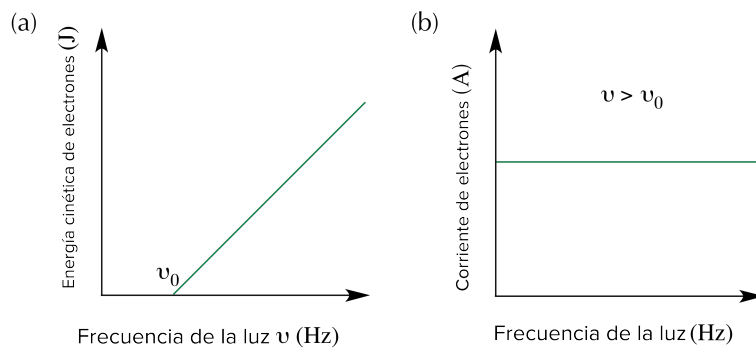


Figura 1.3: Energías máxima del fotoelectrón (a) y corriente medida (b) como función de la frecuencia de la luz incidente. [1]

la temperatura del cuerpo, la cual apoyó con los datos experimentales. El supuesto fue que la radiación es emitida de forma discontinua como pequeñas irrupciones a las que llamó cuantos. Planck descubrió que los cuantos asociados a una frecuencia determinada  $\nu$  de la luz, tienen la misma energía y esta energía es directamente proporcional a  $T_{max}$ .

Planck supuso que la energía electromagnética emitida por un cuerpo a alta temperatura, emerge intermitentemente, pero no dudó de que su propagación a través del espacio era continua en forma de ondas electromagnéticas. Einstein propuso que la luz no solamente se emite en forma de cuantos, sino que también se propaga como cuantos individuales. Teniendo en cuenta esta hipótesis el efecto fotoeléctrico puede explicarse con facilidad. Escribimos la ecuación 1.1 como:

$$h\nu = T_{max} + h\nu_0 \quad (1.2)$$

La proposición de Einstein supone que los tres miembros de la ecuación 1.2 deben interpretarse como sigue:

$h\nu$  = contenido energético de cada cuanto de luz incidente

$T_{max}$  = Energía máxima del fotoelectrón

$h\nu_0$  = energía mínima necesaria para desprender un electrón de la superficie metálica que recibe la radiación

Esto da cuenta de porque no todos los fotoelectrones tienen la misma energía, sino que se liberan con todas las energías hasta el valor de  $T_{max}$ :  $h\nu_0$  es el trabajo que debe efectuarse para arrancar a un electrón que se encuentra debajo de la superficie metálica; si el electrón se encuentra a mayor profundidad en el metal, es necesario realizar un trabajo mayor.

La validez de esta interpretación del efecto fotoeléctrico se ha confirmado por estudios de la *emisión termoiónica*. Esto es, en presencia de un cuerpo a alta temperatura aumenta la conductividad eléctrica del aire alrededor. En el siglo XIX se encontró que la causa de este hecho no era otra que la emisión de electrones por aquellos cuerpos. La emisión termoiónica posibilita el funcionamiento de los bulbos que fueron tan ampliamente utilizados en electrónica, donde filamentos metálicos a altas temperaturas o cátodos revestidos, dan lu-

gar a densas corrientes de electrones. Los electrones emitidos, evidentemente, obtienen su energía a partir de la agitación térmica de las partículas que constituyen el metal y habría que esperar que necesitaran una cierta energía mínima para poder escapar. Esta energía mínima puede determinarse para muchas superficies metálicas y es casi siempre idéntica a la función de trabajo fotoeléctrica. En la emisión fotoeléctrica, los fotones de luz proporcionan la energía necesaria para que el electrón pueda escapar, mientras que en la emisión termoiónica, es el incremento de su temperatura el que lo realiza. En los dos casos el proceso físico que tiene lugar en la liberación de un electrón de una superficie metálica es el mismo. [12]

## **1.3. Física de rayos X.**

### **1.3.1. Historia.**

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen en la Universidad de Würzburg, Baviera. Él notó que algunos cristales de platino-cianuro de bario, cerca de un tubo de descarga completamente encerrado en papel negro, se volvieron luminiscentes cuando se produjo la descarga. Al examinar las sombras proyectadas por los rayos, Röntgen intuyó el origen de los rayos a las paredes del tubo de descarga. En 1896, Campbell-Swinton introdujo un objetivo definido (platino) para que los rayos catódicos impactarían; este objetivo se llamaba anticátodo. Por su trabajo de rayos X, Röntgen recibió el primer Premio Nobel de física en 1901. Fue el primero de los seis en ser galardonado en el campo de los rayos X hasta 1927. Las similitudes obvias con la luz llevaron a las pruebas cruciales de la óptica de onda establecida: polarización, difracción, reflexión y refracción. Con instalaciones experimentales limitadas, Röntgen y sus contemporáneos no pudieron encontrar ninguna evidencia de ninguno de estos; por lo tanto, la designación "X" (desconocida) de los rayos, generada por el impacto en los objetivos del ánodo de los rayos catódicos, identificados por Thomson en 1897 como electrones. La naturaleza de los rayos X fue objeto de mucha controversia. En 1906, Barkla encontró evidencia en experimentos de dispersión de que los rayos X podían estar po-

larizados y, por lo tanto, debían ser ondas, pero los estudios de W.H.Bragg sobre la ionización producida indicaban que eran corpusculares. La naturaleza de onda esencial de los rayos X fue establecida en 1912 por Laue, Friedrich y Knipping, quienes demostraron que los rayos X podían ser difractados por un cristal (sulfato de cobre pentahidratado) que actuaba como una rejilla de difracción tridimensional. W.H.Bragg y W.L.Bragg (padre e hijo) encontraron la ley para la reflexión selectiva de los rayos X. En 1908, Barkla y Sadler dedujeron, mediante experimentos dispersos, que los rayos X contenían componentes característicos del material del objetivo; llamaron a estos componentes radiaciones K y L. Estas radiaciones tenían longitudes de onda claramente definidas, demostrado por los experimentos de difracción de W.H.Bragg en 1913. Estos experimentos probaron claramente la existencia de un espectro lineal superpuesto a un espectro continuo ("Blanco"). En 1913, Moseley demostró que las longitudes de onda de las líneas eran características del elemento del cual se fabrica el objetivo y, además, mostró que tenían la misma secuencia que los números atómicos, lo que permite determinar los números atómicos sin ambigüedades para del objetivo. La característica K de absorción fue observada por primera vez por De Broglie e interpretada por W.L.Bragg y Siegbahn. El efecto sobre los espectros de absorción de rayos X del estado químico del absorbente fue observado por Bergengren en 1920. Lindh y Lundquist observaron la influencia del estado químico de las muestras en los espectros de emisión de rayos X. La teoría del espectro de rayos X fue elaborada por Sommerfeld y otros. En 1919, Stenström encontró las desviaciones de la ley de Bragg y las interpretó como el efecto de la refracción. La dispersión anómala de rayos X fue descubierta por Larsson en 1929, y la estructura fina extendida de los espectros de absorción de rayos X fue interpretada cualitativamente por Kronig en 1932. Poco después de que se observaron los primeros espectros primarios, excitados por haces de electrones en un tubo de rayos X, se descubrió que los rayos X fluorescentes secundarios se excitaban en cualquier material irradiado con haces de rayos X primarios y que los espectros de estos rayos X fluorescentes fueron idénticos en las longitudes de onda y las intensidades relativas con los excitados cuando el espécimen fue bombardeado con electrones. A partir de 1932, Hevesy, Coster y otros investigaron en detalle las posibilidades de la



espectroscopía de rayos X fluorescentes como un medio de análisis elemental cualitativo y cuantitativo. [13]

### 1.3.2. Características Generales.

Los rayos X, o rayos Röntgen, es radiación electromagnética que tiene longitudes de onda aproximadamente dentro del intervalo de 0.005 nm a 10 nm. En el extremo de longitud de onda corta, se superponen con los rayos  $\gamma$ , y en el extremo de longitud de onda larga, se acercan a la radiación ultravioleta. Las propiedades de los rayos X, algunas de las cuales se analizan en detalle en este capítulo, se resumen de la siguiente manera:

- ◇ Invisible.
- ◇ Propagación en línea recta con una velocidad de  $3 \times 10^8$  m/s, al igual que la luz.
- ◇ No afectado por campos eléctricos y magnéticos.
- ◇ Absorbido diferencialmente al pasar por un material de composición variable, densidad o grosor.
- ◇ Reflejado, difractado, refractado y polarizado.
- ◇ Capaz de ionizar gases.
- ◇ Capaz de afectar las propiedades eléctricas de líquidos y sólidos.
- ◇ Capaz de modificar las propiedades una placa fotográfica.
- ◇ Capaz de liberar fotoelectrones y dispersar electrones.
- ◇ Capaz de producir reacciones biológicas (por ejemplo, dañar o matar células vivas y producir mutaciones genéticas).
- ◇ Emitir en un espectro continuo cuyo límite de longitud de onda corta está determinado sólo por la diferencia de potencial en el tubo.
- ◇ Emitir también con un espectro de banda característico de los elementos químicos.
- ◇ Se determino que tiene espectros de absorción característicos de los elementos químicos. [13]

## 1.4. Emisión Continua de Rayos X.

Los rayos X continuos se producen cuando los electrones u otras partículas cargadas de alta energía, como protones o partículas  $\alpha$ , pierden energía al pasar a través del campo de Coulomb de un núcleo. En esta interacción, la energía radiante (fotones) perdida por el electrón se llama *bremsstrahlung* (del alemán *bremsen*, frenar, y *Strahlung*, radiación; este término a veces designa la interacción misma). La emisión de rayos X continuos encuentra una explicación simple en términos de la teoría electromagnética clásica, ya que, según esta teoría, la aceleración de las partículas cargadas debería ir acompañada de la emisión de radiación. En el caso de que los electrones de alta energía impacten contra un objetivo, deben desacelerarse rápidamente a medida que penetran en el material del objetivo, y una aceleración negativa tan alta debería producir un pulso de radiación.

El espectro de rayos X continuo generado por electrones en un tubo de rayos X, se caracteriza por un límite de longitud de onda corta  $\lambda_{min}$ , que corresponde a la energía máxima de los electrones excitados:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (1.3)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de luz,  $e$  es la carga del electrón y  $V_0$  es la diferencia de potencial aplicada al tubo. Esta relación del límite de longitud de onda corta al potencial aplicado se denomina ley Duane-Hunt.

La probabilidad de pérdida de energía radiativa (*bremsstrahlung*) es aproximadamente proporcional a  $q^2 Z^2 T / M_0^2$ , donde  $q$  es la carga de partículas en unidades de la carga de electrones  $e$ ,  $Z$  es el número atómico del material objetivo,  $T$  es la energía cinética de la partícula y  $M_0$  es la masa en reposo de la partícula. Debido a que los protones y las partículas más pesadas tienen grandes masas en comparación con la masa de electrones, irradian relativamente poco; por ejemplo, la intensidad de los rayos X continuos generados por los protones es aproximadamente cuatro órdenes de magnitud menor que la generada por los electrones.

La relación de energía perdida por *bremsstrahlung* a la perdida por ionización se puede aproximar por

$$\frac{E_{brems}}{E_i} = \left( \frac{m_0}{M_0} \right)^2 \frac{ZT}{1600m_0c^2} \quad (1.4)$$

donde  $m_0$  es la masa en reposo del electrón. [13]

### 1.4.1. Emisión de rayos X característicos.

La producción de rayos X característicos implica transiciones de los electrones orbitales de los átomos en el material objetivo entre las órbitas permitidas, o estados de energía, asociados con la ionización de las capas atómicas internas. Cuando un electrón es expulsado de la capa K por bombardeo de electrones, iones o por la absorción de un fotón, el átomo se ioniza y el ion se sitúa en un estado de alta energía. El exceso de energía que tiene el ion sobre el estado normal del átomo es igual a la energía (la energía de enlace) requerida para enviar el electrón K a un estado de reposo fuera del átomo. Si esta vacante de electrones se llena con un electrón procedente de un nivel L, la transición se acompaña de la emisión de una línea de rayos X conocida como línea  $K_\alpha$ . Este proceso deja una vacante en la capa L. Por otro lado, si el átomo contiene suficientes electrones, la vacante de la capa K podría llenarse con un electrón procedente de un nivel M que está acompañado por la emisión de la línea  $K_\beta$ . Los iones del estado L o M que permanecen también pueden dar lugar a la emisión si las vacantes de electrones se llenan por electrones que caen de órbitas adicionales, fig 1.4.

### 1.4.2. Ionización de la capa interna del átomo.

La emisión de rayos X característicos está precedida por la ionización de las capas atómicas internas, lo que puede lograrse mediante partículas cargadas (por ejemplo, electrones, protones y partículas  $\alpha$ ) o mediante fotones de suficiente energía. La sección transversal para la ionización de una capa atómica interna del elemento  $i$  por electrones viene dada por (Bethe, 1930; Green y

Cosslett, 1961; Wernisch, 1985)

$$Q_i = \pi e^4 n_s b_s \frac{\ln U}{U E_{c,i}^2} \quad (1.5)$$

donde  $U = E/E_{c,i}$ ;  $i$  es el sobrevoltaje, definido como la relación entre la energía instantánea del electrón en cada punto de la trayectoria y la requerida para ionizar un átomo del elemento  $i$ ,  $E_{c,i}$  es la energía de excitación crítica, y  $n_s$  y  $b_s$  son constantes para una capa particular:

$$s = K : n_s = 2, b_s = 0.35$$

$$s = L : n_s = 8, b_s = 0.25$$

La sección transversal para la ionización  $Q_i$  es una función fuerte del sobrevoltaje  $i$ , que muestra un máximo en  $U \cong 3 - 4$  (Heinrich, 1981, Goldstein et al., 1981).

La probabilidad (o sección transversal) de ionización de una capa atómica interna por una partícula cargada viene dada por (Merzbacher y Lewis, 1958)

$$\sigma_s = \frac{8\pi r_0^2 q^2 f_s}{Z^4 \eta_s} \quad (1.6)$$

donde  $r_0$  es el radio clásico del electrón igual a  $2.818 \times 10^{-15}$  m,  $q$  es la carga de la partícula,  $Z$  es el número atómico del material objetivo,  $f_s$  es un factor que depende de las funciones de onda de los electrones para una capa particular, y  $\eta_s$  es una función de la energía de las partículas incidentes.

En el caso de la radiación electromagnética ( $X$  o  $\gamma$ ), la ionización de una capa atómica interna es el resultado del efecto fotoeléctrico. Este efecto implica la desaparición de un fotón de radiación y la eyección fotoeléctrica de un electrón del átomo absorbente, dejando al átomo en un nivel excitado. La energía cinética del fotoelectrón expulsado viene dada por la diferencia entre la energía del fotón  $h\nu$  y la energía de enlace atómica del electrón  $E_c$  (energía de excitación crítica). Las longitudes de onda de K, L, M, y los bordes de absorción de N también se pueden calcular usando ecuaciones empíricas simples (Norrish

y Tao, 1993). Para energías lejos del borde de absorción y en el intervalo no relativista, la sección  $\tau_k$  para la eyección de un electrón de la capa K está dada por (Heitler, 1954)

$$\tau_k = \frac{32\sqrt{2}}{3} \pi r_0^2 \frac{Z^5}{(137)^4} \left( \frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^{7/2} \quad (1.7)$$

La ecuación (1.7) no es completamente adecuada en la vecindad de un borde de absorción; en este caso, Eq. (1.7) debe multiplicarse por un factor de corrección  $f(X)$  (Stobbe, 1930):

$$f(X) = 2\pi \left( \frac{D}{h\nu} \right)^{1/2} \frac{e^{-4X \operatorname{arccot} X}}{1 - e^{-2\pi X}} \quad (1.8)$$

donde:

$$X = \left( \frac{D}{h\nu - D} \right)^{1/2}$$

con:

$$D \cong \frac{1}{2} (Z - 0.3)^2 \frac{m_0 c^2}{(137)^2}$$

Cuando la energía del fotón incidente es del orden  $m_0 c^2$  (relativista) o mayor se deben utilizar secciones eficaces para el efecto fotoeléctrico (Sauter, 1931). [13]

### 1.4.3. Series espectrales en rayos X.

La energía de una línea de emisión puede calcularse como la diferencia entre dos términos, correspondientes a un estado definido del átomo. Si  $E_1$  y  $E_2$  son las energías que representan a un nivel correspondiente, la frecuencia de una línea de rayos X está dada por la relación:

$$\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} \quad (1.9)$$

Usando la notación común, uno puede representar las energías de los niveles energéticos  $E$  por medio del número atómico y los números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $s$ , y  $j$

$$\frac{E}{Rh} = \frac{(Z - S_{n,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^2}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^4 j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{n^3 2l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (1.10)$$

donde  $S_{n,l}$  y  $d_{n,l,j}$  son constantes de detección que deben introducirse para corregir el efecto de los electrones del campo en el átomo,  $R$  es la constante universal de Rydberg ( $R_\infty = 1.0973 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ ) válida para todos los elementos con  $Z > 5$  o en casi toda la región de rayos X, y  $\alpha$  es la constante de estructura fina dada por:

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \quad (1.11)$$

La teoría de espectros de rayos X revela la existencia de un número limitado de transiciones permitidas, el resto son "prohibidas". Las líneas de radiación más intensas son creadas por los dipolos eléctricos. Las transiciones se rigen por las reglas de selección de los números cuánticos.

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 \text{ o } \pm 1 \quad (1.12)$$

La transición  $j, 0 \rightarrow 0$  es prohibida. De acuerdo con la teoría de la radiación de Dirac (Dirac, 1947), las transiciones que están prohibidas como la radiación del dipolo pueden aparecer como radiación multipolar (por ejemplo, como cuadrupolo eléctrico y transiciones de dipolo magnético). Las reglas de selección para los primeros son:

$$\Delta l = 0, \text{ o } \pm 2, \Delta j = 0, \pm 1, \pm 2 \quad (1.13)$$

Las transiciones  $j, 0 \rightarrow 0, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  o  $0 \leftrightarrow 1$  son prohibidas.

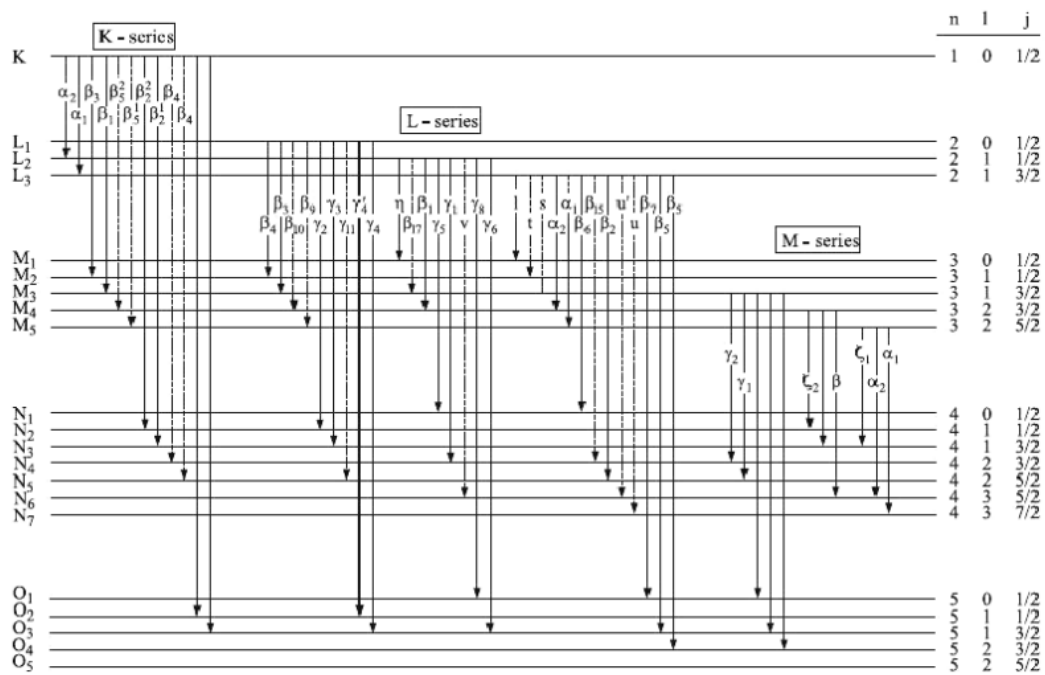


Figura 1.4: Terminología de uso común de niveles de energía y líneas de rayos X. [2]

## 1.5. Núcleos Atómicos.

La forma más simple de clasificar a los núcleos, es en estables e inestables. Siendo poco precisos decimos que los núcleos estables son aquellos que permanecen invariables en el tiempo. Los núcleos inestables son aquellos que decaen espontáneamente en núcleos más ligeros en una escala de tiempo característica de la especie nuclear particular. Esta escala de tiempo se expresa en términos de la vida media de especies, definida como el intervalo de tiempo en el cual la mitad de la muestra inicial decae. Cuando la vida media para el decaimiento es mayor que una fracción de segundo, el proceso de decaimiento se llama radiactividad. Las vidas medias de diferentes especies varían desde mucho menos que un segundo a muchos miles de millones de años. [14]

### 1.5.1. Fuentes Radiactivas.

Los núcleos estables son aquellos que permanecen invariables durante periodos largos de tiempo. En su forma más común, la inestabilidad se exhibe por el fenómeno de la radiactividad, en el cual el núcleo de forma espontánea, emite una partícula alfa ( $\alpha$ ) o una partícula beta ( $\beta$ ), frecuentemente acompañadas por la emisión de uno o varios rayos gamma ( $\gamma$ ). El fenómeno de la radiactividad fue descubierto en 1890 en el uranio, posteriormente en otros elementos naturales. A partir de 1930 un número de elementos radiactivos adicionales se han producido en aceleradores de partículas y reactores nucleares. Los tres tipos de radiaciones pueden ennegrecer una placa fotográfica o producir la descarga de un electroscopio. Este fenómeno está acompañado por la ionización del medio, por lo que a las partículas alfa, beta y gamma se las denomina genéricamente radiaciones ionizantes, distinguiéndolos de otro tipo de radiación, tales como las ondas de radio; estos tres tipos de radiación son muy diferentes. Las partículas alfa son núcleos de helio 4 ( ${}^4\text{He}$ ). Una partícula alfa tiene una masa de alrededor de 4 unidades de masa atómica y está cargada positivamente con una carga de magnitud  $q = Ze = 2e$ . Comparadas con las otras radiaciones, las partículas alfa pueden penetrar la materia en solo una pequeña distancia. Las partículas alfa más energéticas emitidas por núcleos radiactivos



son detenidas después de atravesar distancias de aire menores que 10 cm, es decir alrededor de  $10 \text{ mg/cm}^2$  de materia. Entre menor es la energía de las partículas alfa menor será la penetración.

Las partículas beta son electrones. Tienen una masa mucho menor que una partícula alfa. Las partículas beta emitidas en la radiactividad natural están cargadas negativamente ( $\beta^-$ ). Las partículas  $\beta^-$  son idénticas a los electrones ordinarios. En los años 1930 se descubrieron los electrones positivos, llamados positrones o partículas  $\beta^+$ . Estos son emitidos por radionúcleos artificiales producidos cuando partículas positivas tales como protones o partículas alfa, se combinan con un núcleo y forman un núcleo inestable con exceso de protones. Las distancias de penetración típicas para partículas beta están en la escala de  $0.1 \text{ g/cm}^2$  a  $1 \text{ g/cm}^2$  aumentando con la energía de las partículas beta.

Los rayos gamma son fotones o cuantos de radiación. Los fotones no tienen ni masa ni carga, y son los más penetrantes de los tres, con distancias de penetración típicas en la escala de  $5 \text{ g/cm}^2$  a  $20 \text{ g/cm}^2$ , dependiendo de la energía de los rayos gamma, y del número atómico  $Z$  del material absorbente. Para materiales con valores de  $Z$  elevados (plomo,  $Z = 82$ ), las distancias típicas de penetración son sólo de  $1 \text{ g/cm}^2$  a  $200 \text{ keV}$ , e incluso mas pequeña para energías menores, por lo que, por ejemplo, delgadas hojas de plomo resultan muy efectivas para detener rayos X. [14]

### 1.5.2. Decaimiento Radiactivo.

En el núcleo, la fuerza eléctrica repulsiva (coulombiana) entre los protones compete con la fuerza atractiva que mantiene unido al núcleo (nuclear fuerte). En los núcleos pesados, cuya carga nuclear es más alta y radio nuclear mayor, la fuerza coulombiana toma mayor importancia ya que su radio de acción es mayor que para las fuerzas nucleares. Cuando la diferencia es suficientemente grande puede producirse fisión nuclear, o lo que es más común y de interés para esta tesis, los núcleos decaen por emisión de partículas alfa. En toda desintegración alfa el estado final del sistema tendrá menor masa que en su estado inicial. En este caso la emisión ocurre porque existe energía que proporcionar a las partículas alfa en forma de energía cinética. Cuanta más energía dispo-

nible haya, más corto será el tiempo de desintegración del núcleo radiactivo. Los radionúclidos naturales que emiten partículas alfa son todos pesados, con números atómicos por encima de  $Z = 80$ . Para estos núcleos, las partículas alfa se emitirán a un ritmo suficiente para poder ser observados, es decir con un tiempo de vida suficientemente corto, solo si la energía no es mucho menor que 4 MeV. Típicamente las energías de las partículas alfa se encuentra entre 4 MeV y 8 MeV.

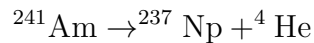
### Reglas de conservación en la emisión de partículas alfa.

Deben cumplirse ciertas reglas de conservación que se aplican en la radiactividad.

**Carga:** La suma de las cargas de los productos finales es igual a la carga de los núcleos originales.

**Número de nucleones:** El número total de los nucleones en los productos finales es igual al número total de nucleones en el núcleo original.

Para el caso del Americio 241 ( $^{241}\text{Am}$ ) tenemos que:



El número másico (A) inicial (241) es igual a la suma de los números másicos de los núcleos finales (237+4), y el número atómico (Z) inicial (95) es igual a la suma de los dos números atómicos finales (93+2).

### Relaciones energéticas en la emisión de partículas alfa.

La ecuación que rige un decaimiento alfa es la siguiente:



La energía liberada durante el proceso será entonces (suponiendo que el núcleo inicial X se encontraba en reposo):

$$Q_\alpha = M(^A_Z\text{X}) - M(^{A-4}_{Z-2}\text{Y}) - M_\alpha \quad (1.15)$$

Esta energía liberada deberá ser positiva para que el proceso sea energéticamente posible, se convertirá en energía cinética para los dos núcleos resultantes, el Y y la partícula alfa. Es decir:

$$Q_\alpha = T({}_{Z-2}^{A-4}\text{Y}) + T_\alpha \quad (1.16)$$

Finalmente, por la conservación del momento:

$$0 = p({}_{Z-2}^{A-4}\text{Y}) + p_\alpha \quad (1.17)$$

Despejamos la energía liberada:

$$Q_\alpha = T({}_{Z-2}^{A-4}\text{Y}) + T_\alpha = \frac{p_y^2}{2M_y} + \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_Y}\right) = T_\alpha \left(1 + \frac{M_\alpha}{M_Y}\right) \quad (1.18)$$

Este segundo sumando representa a la energía de retroceso del núcleo residual, que habitualmente es pequeño, pues la masa de la partícula alfa es 4 y la masa del núcleo residual suele rondar los 200. La energía de retroceso es del orden del 2 %.

### 1.5.3. Emisión de partículas beta.

#### Neutrinos y antineutrinos.

A diferencia de la desintegración alfa donde solo son posibles unos valores discretos para la energía de desintegración en cada especie nuclear, el espectro de las partículas beta es continuo. Las partículas beta emitidas pueden tener una energía cualquiera comprendida entre cero y una energía máxima fija. Esta energía máxima permitida en el decaimiento beta corresponde a la diferencia de masa atómica entre el átomo principal y el producto residual. Sin embargo, la energía promedio de las partículas beta es menor que la mitad de esta energía máxima. Esto se debe a que el electrón comparte su energía con un compañero "resbaladizo" que se denominó "neutrino" ( $\nu$ ). Actualmente, el "neutrino" emitido en la desintegración  $\beta^-$  se denomina de forma más precisa antineutrino ( $\bar{\nu}$ ). El verdadero neutrino se emite en un proceso análogo de desintegración  $\beta^+$ . Cuando la distinción entre neutrino y antineutrino no es importante, ambos se denominan genéricamente neutrinos. [14]

## 1.6. Lantanoides.

Los lantanoides poseen una química muy diferente a la de los metales de transición. La reactividad de los lantanoides es mayor que la de los metales del bloque d; poseen una reactividad mayor a la de los metales del grupo II. A continuación se mencionan las principales características de estos elementos: [15]

- ⊙ Estabilizan números de coordinación variados, generalmente 6-12, pero se tienen registros de números de coordinación menores, como 2, 3, ó 4.
- ⊙ La geometría de la esfera de coordinación se determina principalmente por factores esféricos de los ligantes, en vez de por efectos de campo cristalino.
- ⊙ Forman complejos iónicos lábiles (se transforma con facilidad en otro más estable).
- ⊙ Los orbitales 4f en los iones  $\text{Ln}^{3+}$  no participan directamente en el enlace, siendo escudados por los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$ .
- ⊙ Las propiedades magnéticas y espectroscópicas están influidas fuertemente por los ligantes.
- ⊙ Tienen desdoblamientos de campo pequeños, en comparación con los metales de transición por lo cual presentan efectos insignificantes de campo-cristalino.
- ⊙ Los lantanoides prefieren ligantes con átomos donadores duros (como O, F).
- ⊙ El estado de oxidación predominante de los lantanoides es +3. La estabilidad de los compuestos en un particular estado de oxidación depende de la configuración electrónica.

### 1.6.1. Propiedades espectroscópicas de los lantanoides.

La serie lantánida está compuesta de 14 elementos, cuyos números atómicos van del 58 al 71, empezando por el lantano en la tabla periódica. Esta serie se caracteriza por el sucesivo llenado de los orbitales  $5s^2 5p^6$ , por lo tanto los ligantes o contraiones no perturban de manera significativa las propiedades espectroscópicas del ion lantanoide, observando bandas de absorción y emisión bien definidas para las transiciones  $f \rightarrow f$ , las cuales están prohibidas. De esta forma las bandas son muy débiles (absorción y emisión), teniendo coeficientes

de extinción molar generalmente menores a  $0.1 \text{ M cm}^{-1}$  y tiempos de vida media radiativa entre el intervalo de 0.1 ms - 1.0 ms. En química, el coeficiente másico de extinción (también llamado coeficiente másico de atenuación o coeficiente másico de absorción) y el coeficiente molar de extinción son parámetros que definen cuán fuertemente una sustancia absorbe la luz a una longitud de onda dada por unidad de masa o por concentración molar, respectivamente.

Mientras las transiciones  $f \rightarrow f$  de los lantanoides son generalmente insensibles al campo generado por los ligantes, algunas transiciones muestran variaciones en las intensidades, las cuales dependen del ambiente químico al cual está sujeto el centro metálico. Estas transiciones se conocen como hipersensibles y generalmente cumplen las siguientes reglas de selección:

$$|\Delta J| \leq 2$$

$$|\Delta L| \leq 2$$

Las series anhídridas de los lantanoides muestran importantes propiedades luminiscentes, lo que permite utilizarlas como materiales sólidos en láseres o aprovechar sus propiedades fosforescentes en la optimización de color en televisores.

Los cristales hidratados de los lantanoides: Sm, Eu, Gd, Tb, y Dy exhiben una intensidad de luminiscencia mucho menor, mientras que son esencialmente no luminiscentes al principio y al fin de la serie. [15]

## 1.7. Transferencia radiativa de vacantes.

Una de las principales dificultades cuando se estudian elementos lantanoides, antiguamente llamados tierras raras, usando energía por Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (por sus siglas en inglés PIXE<sup>2</sup>) o en el caso de este trabajo, por radiación de  $^{241}\text{Am}$  con energía promedio de 59.54 keV, es la superposición de energías de la capa L con las energías de la capa K de elementos

---

<sup>2</sup>Particle-induced X-ray emission.

más ligeros, como Mn y Fe. Se explora la posibilidad de utilizar esta energía de decaimiento de 59.54 keV en el estudio de las relaciones entre intensidad relativa de rayos X, los rendimientos de fluorescencia y las secciones transversales de ionización que son cada vez más importantes, tanto para el análisis como en estudios fundamentales de procesos atómicos y nucleares. Cuando un electrón, un ion o un fotón de rayos X choca con un átomo, es posible que un electrón sea lanzado fuera del átomo creando una vacante en la capa K. La vacante creada en la capa K se llena a través de una transición radiativa o una no radiativa.

La probabilidad total de transferencia radiativa de vacantes para la capa K a alguna de las capas L,  $\eta_{KL_i}$ , es la suma de la probabilidad de transferencia radiativa de vacantes  $\eta_{KL_i}(R)$  y de la probabilidad de transferencia no radiativa de vacantes  $\eta_{KL_i}(A)$ . [16] [17]

$$\eta_{KL_i} = \eta_{KL_i}(R) + \eta_{KL_i}(A) \quad (1.19)$$

La probabilidad de transferencia radiativa de vacantes está dada por:

$$\eta_{KL_i} = \omega_k \left[ \frac{I(KL_i)}{I_k(R)} \right] \quad (1.20)$$

donde  $I(KL_i)$  es la intensidad del rayo X de K a  $L_i$ ,  $I_K(R)$  es la intensidad total de los rayos X, mientras que  $\omega_k$  es la producción fluorescencia de la capa K. Como la transición radiativa de la capa  $L_1$  a K es prohibida, solo es necesario determinar las probabilidades de transferencia radiativa de vacantes  $\eta_{KL_2}$  y  $\eta_{KL_3}$  para  $L_2$  a K y  $L_3$  a K, respectivamente. Como sigue:

$$\eta_{KL_2} = \omega_k \left[ \frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} \right] \left\{ \left[ 1 + \frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} \right] \left[ 1 + \frac{I(K_{\beta})}{I(K_{\alpha})} \right] \right\}^{-1} \quad (1.21)$$

$$\eta_{KL_3} = \omega_k \left\{ \left[ 1 + \frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} \right] \left[ 1 + \frac{I(K_{\beta})}{I(K_{\alpha})} \right] \right\}^{-1} \quad (1.22)$$

Se pueden esperar resultados diferentes para las probabilidades de transferencia de vacantes cuando se usan iones como radiación primaria, en lugar

de electrones o fotones. Esto no afectará los estudios realizados, debido a que en esta tesis utilizamos como fuente primaria un haz de fotones producto de decaimiento radiactivo.

Cuando se usan fotones de 59.54 keV para excitar los átomos, las secciones transversales de estos elementos lantanoides son más altas para los electrones de la capa K que para los electrones de la capa L. Por ejemplo, en el trabajo de Ertugrul [18], los cocientes de la sección eficaz fotoeléctrica  $\sigma_{I_p}$  para las subcapas involucradas ( $L_2$ ,  $L_3$  y K) en el elemento Gd son 0.0850 ( $\sigma_{I_p,L_3}/\sigma_{I_p,K}$ ) y 0.0056 ( $\sigma_{I_p,L_2}/\sigma_{I_p,K}$ ). En contraste, se producen más vacantes en las subcapas  $L_2$  y  $L_3$  que en la subcapa K cuando los protones o los fotones impactan el mismo elemento.

## Capítulo 2

### Desarrollo experimental.

Se piensa en los alumnos abordando la fluorescencia de rayos X de la manera más integral posible, de tal modo que la práctica se diseñe con el objetivo de que abarque las partes teórica y experimental, y no quede duda de lo que se hace durante la misma. Este capítulo comienza con la descripción de experimentos didácticos publicados en anteriormente, para continuar con la explicación del diseño del dispositivo, y de las partes que lo componen, seguido de la electrónica usada así como de equipo adicional y sus alcances. Después se sigue con el funcionamiento del dispositivo y la preparación de muestras; en seguida se continúa con la interpretación los espectros obtenidos para finalmente hacer el cálculo de las probabilidades de transferencia de vacantes radiativas.

#### 2.1. Antecedentes.

Se presentan algunos experimentos realizados en otras universidades para abordar el fenómeno de fluorescencia de rayos X.

En 1960 E. R Pike publica: *Introduction to Soft X-Ray Spectroscopy*. [19] Aquí se presentan algunas ideas relacionadas con el comportamiento de los electrones en sólidos, seguido de algunas teorías para el uso de los métodos para obtener información de los espectros de rayos X.



Se presenta el formalismo de la mecánica cuántica, haciendo hincapié en los valores observables de las variables dinámicas asociadas con el sistema (posición, momento, energía, etc.) las cuales pueden ser representadas por ecuaciones diferenciales parciales con variables en coordenadas de un espacio euclidiano. Estas ecuaciones se configuran formalmente mediante la asociación de operadores diferenciales para cada una de las variables dinámicas actuando sobre la función de onda  $\Psi$ . Recordemos que la función de onda  $\Psi$  representa el estado de un sistema en todo el espacio y la probabilidad de encontrar al sistema en una configuración particular.

$$H\Psi = E_n\Psi \quad (2.1)$$

Aquí  $H$  representa al operador asociado al observable de la energía de un sistema, es el operador Hamiltoniano y es una función explícita de la energía. Este es un ejemplo de una ecuación de onda independiente del tiempo de Schrödinger.  $E_n$  es una de las soluciones para la ecuación.

$$E_n = \left( \frac{Z^2}{n^2} \right) \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \quad (2.2)$$

$Z$  es la carga del núcleo,  $m$  es la masa del electrón,  $e$  es la carga electrónica,  $h$  es la constante de Planck y  $n$  es un número entero mayor a cero.

Se encuentra que los electrones de un sistema tienen la propiedad de que no pueden existir dos en el mismo sistema con el mismo conjunto de números cuánticos (Principio de exclusión de Pauli). Cuando el sistema se encuentra en su estado de mínima energía, es llamado estado base, y se presenta cuando  $n = 1$ . Cuando hay colisión entre este sistema y otro átomo se presentará un estado excitado. Puede mostrarse entonces que la ecuación 2.2 no es una función uno a uno, sino a  $2n^2$  estados electrónicos posibles. De tal forma que  $E_n$  puede fragmentarse a un conjunto de  $2n^2$  energías, cada una específica para cuatro números cuánticos,  $n$  es uno de ellos (principal).

En la nomenclatura de rayos X, la primera y segunda capas son generalmente llamadas: K y L, de manera similar M, N, O, etc., mientras  $n$  incrementa. Cuanto más bajo es el valor de  $n$ , mayor es la energía de enlace de los electrones al núcleo. Los electrones de valencia se encuentran en la capa externa y

son los más débilmente unidos.

La absorción y emisión de radiación involucra el concepto de transiciones entre los estados estacionarios en un sistema no perturbado. Este punto de vista se usa ampliamente en la espectroscopía de rayos X en sólidos.

También involucra el principio de incertidumbre de Heisenberg  $\Delta E \Delta t \sim h$ . Cuando hagamos experimentos a escalas pequeñas siempre veremos perturbados nuestros sistemas por las mediciones. Entre más precisa sea la vida útil de un estado, más precisa será la determinación de su energía. [19]

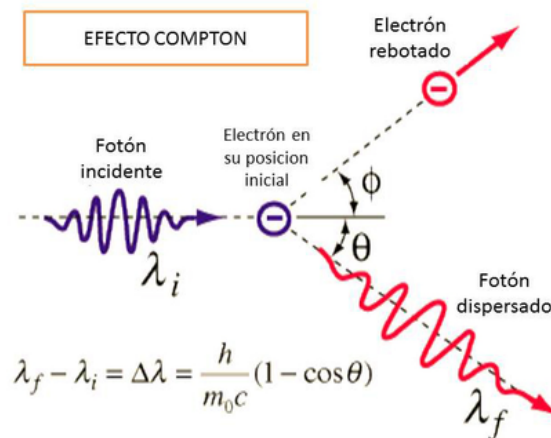


Figura 2.1: Cuando un fotón con longitud de onda inicial  $\lambda_i$  golpea un electrón, éste puede salir dispersado junto con el fotón inicial; pero habrá cambiado a una longitud de onda  $\lambda_f$ . [3]

En 1927 A. H. Compton estudió las evidencias experimentales de Bothe, Geiger, Simon y las propias en el artículo *The Scattering of X Rays as Particles* [20]. Para interpretar la longitud de onda de rayos X como efecto de una dispersión por electrones en la materia, es necesario hacer consideraciones de la mecánica clásica como son la conservación de momento, además de introducir la interpretación de onda de De Broglie para obtener su famosa ecuación

fig.2.1.

$$\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\theta)$$

$$E_{kin} = 2\alpha\cos^2\phi/(1 + \alpha)^2 = \alpha^2\cos\phi$$

$$\cot\phi = (1 - \alpha)\tan(\phi/2)$$

donde,

$$\alpha = h\nu/m_0c^2$$

Se concluye que cuando un fotón choca con uno de los electrones libres en alguna de las capas del átomo cede parte de su energía, por lo que el fotón dispersado tendrá menor longitud de onda fig.2.2. La frecuencia o la longitud de onda de la radiación dispersada depende únicamente del ángulo de dispersión. [20]

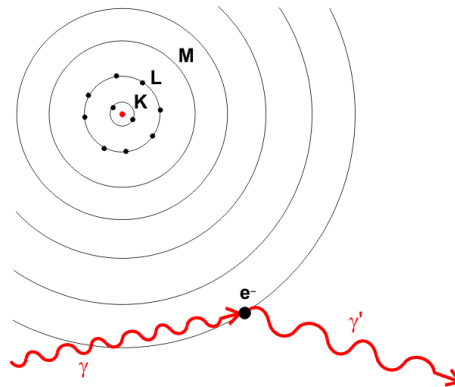


Figura 2.2: Representación gráfica de la dispersión de un fotón  $\gamma$  (línea roja ondulada), por un electrón. El fotón dispersado tiene una longitud de onda mayor (o una frecuencia menor) que antes de interactuar con el electrón. [4]

A finales de la década de los 70's W. K. Robinson, W. D. Adams y J. L. Duggan, en la Universidad de Oak Ridge Tennessee, realizan algunos experimentos con radioisótopos que emiten rayos X, para los laboratorios de la

Universidad. Usan fuentes de  $^{57}\text{Co}$  y  $^{65}\text{Zn}$  para irradiar muestras de Al, Ni y Co. Se realizan un par de experimentos:

### 1. Estudios de Fluorescencia de rayos X.

La elección de los isotopos se realizó considerando las energías características de los rayos X en los metales investigados.

Algunos radioisótopos emiten rayos  $\gamma$ 's o rayos X en el mismo intervalo de energía que los tubos de rayos X. Por lo tanto algunos experimentos que requieren de un tubo de rayos X, pueden realizarse con una fuente radiactiva, relativamente segura, barata y portátil. Se producen rayos X característicos de varios metales irradiando muestras con rayos  $\gamma$  de los radioisótopos. Las energías de estos rayos X característicos serán menores que 30 keV. Utilizan también un contador proporcional Reuter-Stokes lleno de gas para registrar el espectro emitido por el metal. Fue primordial el uso de un analizador multicanal para reducir los tiempos de acumulación de datos. Esto se realizó con una mínima inversión en equipo. [21]

### 2. Mediciones de absorción de rayos X.

Los experimentos de difracción de rayos X no son muy recomendables para este tipo de fuentes, pues el flujo de rayos X es menor en varios órdenes de magnitud respecto a los generados el tubos de rayos X. Sin embargo son adecuadas para determinar el valor medio de los espesores de varios materiales. Si el propósito del experimento es simplemente medir la profundidad media de las muestras, las fuentes recomendadas son aquellas que se descomponen por captura de electrones el 100 % del tiempo como son:  $^{49}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Co}$  y  $^{59}\text{Ni}$ . Estos se descomponen con poca o ninguna emisión, además de los rayos X que resultan de la captura de electrones.

La configuración fue muy sencilla y consistió de: fuente, filtros y un detector. Si quiere hacerse más interesante el experimento puede usarse una fuente que emita fotones en más de una energía. [21]

En 1975 Homer D. Fetzer, Donald L. Parker y Kenneth C. Stuart realizan algunos experimentos relacionados con la fluorescencia de rayos X, junto a es-

tudiantes de licenciatura y de posgrado en la universidad de St. Mary's en San Antonio, Texas. Para sus experimentos utilizan como fuente un disco radiactivo económico de  $^{238}\text{Pu}$  y una cámara construida por los estudiantes. Es posible conseguir esos discos en una amplia gama de intensidades. En la fluorescencia de rayos X, estas fuentes radioisotópicas tienen la ventaja de proporcionar una emisión intensa de rayos X y un fondo casi despreciable para la región de emisión por debajo de las energías de rayos X de la fuente. Se hace un análisis de los espectros emitidos por los elementos presentes en una muestra. El uso de la excitación de rayos X radioisotópica junto con un detector para dispersión en energía y un analizador multicanal da como resultado un método extremadamente práctico de análisis de muestras que es comparable con otros métodos. Se introduce el uso de detectores de rayos X de estado sólido. Se usa un detector de Si(Li) con una ventana de  $30\text{ mm}^2$  de área y una resolución de 185 eV (FWHM<sup>1</sup>) para los picos  $K_{\alpha}$  de manganeso.

También se hace hincapié en la seguridad radiológica. Ya que la fuente de  $^{238}\text{Pu}$  tiene una actividad de  $30\text{ mCi}^2$ , emitiendo aproximadamente  $3 \times 10^7$  fotones por segundo, provenientes del decaimiento a uranio mediante rayos X de la línea L (12 keV-17 keV). Esta actividad es lo suficientemente alta para tomar precauciones. Entre las que destacan el evitar trabajar sin la presencia de un técnico capacitado en el uso de fuentes y mantener colimadas las fuentes, de tal forma que siempre puedan controlarse los haces de radiación. [22]

En el año de 1986 en la Universidad de Rajasthan en la India, los estudiantes de licenciatura realizan algunos experimentos relativos a la fluorescencia de rayos X. Ellos utilizan una fuente de  $^{241}\text{Am}$  para irradiar con haces colimados de rayos gamma de 59.54 keV. El estudio realizado merece especial atención pues en el experimento desarrollado en esta tesis utilizaremos una fuente similar a la expuesta en el artículo. [5]

En estos experimentos de fluorescencia de rayos X se irradian muestras de Ag y AgBr con rayos  $\gamma$  producidos durante el decaimiento radiactivo de la fuente de  $^{241}\text{Am}$ . El análisis se hizo con un detector de Ge ( $100\text{ mm}^2 \times 10\text{ mm}$  ope-

---

<sup>1</sup>Full Width at Half Maximum.

<sup>2</sup> $3.7 \times 10^7$  desintegraciones nucleares por segundo.

rando a 1500 V). La salida del detector es procesada con un amplificador de espectro modelo 2010 marca Canberra Inc. La señal posteriormente pasa por un analizador multicanal (MCA ND 60). La resolución del detector (FWHM) esta alrededor de los 400 eV y sigue la ley de  $\sqrt{E}$ .

La cámara utilizada es cilíndrica y tiene 10 cm de diámetro por unos 30 cm de longitud. El portamuestras utilizado tiene un diámetro de 1.4 cm. Las distancias entre fuente - muestra y muestra - detector son 7.4 cm y 21.1 cm, respectivamente. El ángulo (agudo) entre la radiación incidente y la fluorescente fue de  $19^\circ$  con una FWHM  $< 3^\circ$ .

Uno de los problemas asociados al metodo XRF<sup>3</sup> es la seguridad radiológica. La fuente de  $^{241}\text{Am}$  emite una partícula de aproximadamente 5 MeV de energía y el núcleo hijo de  $^{237}\text{Np}$  emite rayos gamma de baja energía, siendo el más intenso de 59.54 keV. En este caso, el blindaje es bastante sencillo porque para los rayos gamma de 60 keV el coeficiente de absorción para el plomo es de  $55\text{ cm}^{-1}$  y el de la aleación pesada utilizada es aún mayor  $65\text{ cm}^{-1}$ . Uno debe tener cuidado con los neutrones producidos por las reacciones  $(\alpha, n)$ . Afortunadamente, el rendimiento de neutrones incluso con una fuente de 5 Ci es bastante bajo y, a distancias de trabajo normales, su intensidad se encuentra dentro de los límites seguros.

Se verifica la ley de *Moseley's*. Dicha ley provee una correlación directa entre la frecuencia de los rayos X característicos y el número atómico del elemento original. Dicha ley es una de las bases para el método de XRF. Se estudian además los espectros obtenidos. Se relacionan las intensidades de los picos espectrales con  $K_\alpha$  y  $K_\beta$ . Se hace un estudio cuantitativo sobre la intensidad de los rayos X fluorescentes ya que variarán según el grosor y alcanzará un valor máximo para una muestra determinada. Esto se realiza para una muestra pura y una muestra compuesta. [5]

---

<sup>3</sup>X-ray fluorescence.

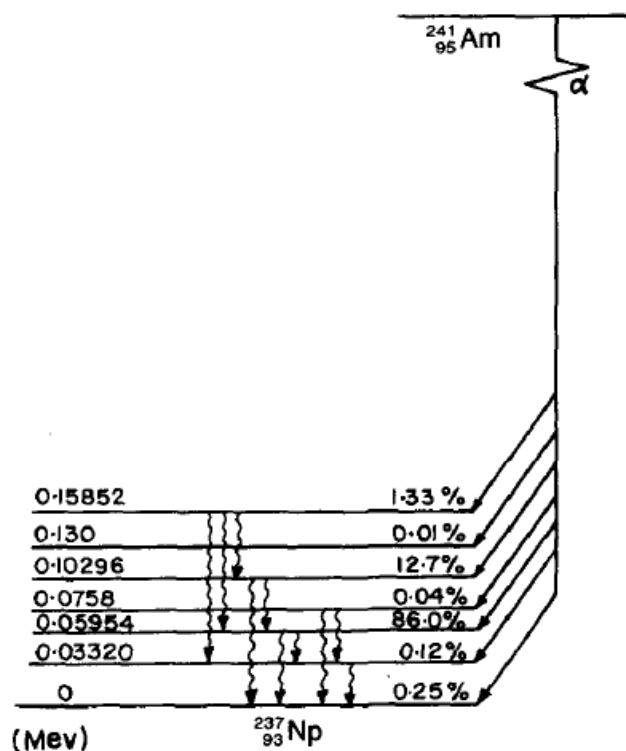


Figura 2.3: Esquema del decaimiento del  $^{241}\text{Am}$ . [5]

El siguiente año, en la universidad de Karnatak, en la India. B. R. Kerur, H. A. Jahagirdar, S. R. Thontadarya, y B. Hanumaiah realizan *Identification of elements by X-ray interaction, A laboratory experiment*. En este experimento se hace un análisis elemental de muestras. La premisa se basa en el coeficiente másico de atenuación y su relación de dependencia con el número atómico  $Z$ . Se determina el coeficiente másico  $\mu/\rho$  como función de  $Z$  para seis elementos con  $Z$  entre 13-82. Se utiliza una fuente radiactiva de  $^{170}\text{Tm}$  ( $T_{1/2} = 130$  d) con un intensidad de  $10^5$  Bq. Para realizar el experimento se hizo la calibración de los instrumentos (detector) usando rayos gamma de 662 keV provenientes del decaimiento radiactivo de una fuente de  $^{137}\text{Cs}$ .

En años mas recientes (2005). A. S. Bennal, P. D. Shidling, N. M. Badiger, S. R. Thontadarya, y B. Hanumaiah publican *Measurements of x-ray fluorescence parameters*. El artículo describe un experimento simple de laboratorio tanto para estudiantes graduados como para estudiantes que se encuentran en los últimos semestres de licenciatura.

Se utiliza un espectrómetro de NaI(Tl) con fuente de  $^{57}\text{Co}$  ( $\sim 10^5$  Bq)<sup>4</sup>. Se irradian muestras de plata, cadmio, indio y estaño. Tanto la producción de fluorescencia de rayos X,  $\omega_k$ , así como la sección eficaz de producción para las capas K,  $\sigma_k$  son medidos para las muestras indicadas. Se resalta que este experimento se puede realizar en 4 horas y es adecuado para estudiantes de laboratorios de los últimos semestres de la licenciatura en Física. [23]

## 2.2. Diseño del experimento.

El diseño de un espectrómetro está reportado por A. A. Espinosa [24]. En el artículo se explican los elementos necesarios para el diseño de este tipo de instrumentos, en particular para un sistema de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía, los cuales son:

- Una fuente de excitación.
- Una muestra.
- Un sistema de detección.

Se explica el criterio usado para el desarrollo del dispositivo.

### 2.2.1. Fuente de excitación.

El primer paso fue determinar la fuente primaria de radiación. En general se elige de acuerdo a las necesidades específicas, entre las cuales se incluye la determinación de contenido de elementos principales o de elementos traza

---

<sup>4</sup>Un becquerel equivale a una desintegración por segundo.



que sirven como comparación, o bien para el análisis de muestras de aerosoles atmosféricos diversos. En un caso así, el uso de tubos de rayos X con distintos materiales en el ánodo, como Rh y W es esencial. Para inducir la emisión de rayos X de la capa K en elementos lantanoides, sabemos cuál es la energía necesaria que deberán tener los fotones incidentes en las muestras. Por otra parte se piensa como un experimento rápido que pueda realizarse en un máximo de 8 horas (Dos clases de 4 horas para el caso de la Facultad de Ciencias). Así en principio solo deberá usarse una única fuente de excitación, en este caso una fuente radiactiva de  $^{241}\text{Am}$ , la cual es idónea para bombardear los elementos lantanoides. El uso de fuentes radiactivas es frecuente para el análisis de materiales geológicos.

### 2.3. Muestras.

En la subsección anterior se menciona el uso de fluoruros de elementos lantanoides; el cuadro 2.1 muestra los elementos disponibles en el Laboratorio de Aerosoles del IFUNAM.

Cuadro 2.1: Lantanoides disponibles en el Laboratorio de Aerosoles del IFUNAM.

Elemento.	Formula Química.	Fabricante.
Fluoruro de erbio anhidro. 99.99 %	$\text{ErF}_3$	Alfa Aesar.
Fluoruro de neodimio. 99.9 %	$\text{NdF}_3$	Alfa Aesar.
Fluoruro de samario anhidro. 99.9 %	$\text{SmF}_3$	Alfa Aesar.
Fluoruro de europio anhidro. 99 %	$\text{EuF}_3$	Aldrich Chem. Co.
Fluoruro de gadolinio anhidro. 99.9 %	$\text{GdF}_3$	Alfa Aesar.
Fluoruro de dysprosio anhidro. 99.9 %	$\text{DyF}_3$	Alfa Aesar.
Fluoruro de holmio. 99.99 %	$\text{HoF}_3$	Alfa Aesar.

La idea es fabricar pastillas de los elementos puros y de distintas mezclas entre

ellos, que no deberán rebasar los 3 mm de grosor y con un diámetro de 50 mm. Como es preferible no estar desmontado las muestras del aparato constantemente, se utiliza un posicionador con capacidad para tres muestras.

### 2.3.1. Preparación de muestras.

Se utilizó una serie de elementos lantanoideos presentados como fluoruros anhídridos. La descripción de los elementos usados, así como fabricantes y pureza, se muestra en la tabla 2.1. El proceso para preparar las muestras fue el siguiente:

- ★ Colocarse guantes, pues las muestras son un poco tóxicas. No deben manejarse directamente con la mano, únicamente con pinzas y espátula. Se recomienda el uso de bata y cubreboca.
- ★ Se colocan 10 mg (aproximadamente) de alguno de los fluoruros en un mortero de cerámica limpio.
- ★ Se muele lo mejor posible el fluoruro; esto será muy fácil pues son blandos. El molido sólo asegura no tener partículas grandes que dificulten el empastillado.
- ★ La figura 2.4 muestra la empastilladora mecánica, marca *Thermo Spectra-Tech* modelo Quick Handi-Press w/7 mm Die Set. Se aprecia que está constituida por tres pequeños cilindros, los cuales se acoplan uno sobre el otro y por una palanca giratoria. Esta palanca sirve para prensar los fluoruros.
- ★ Debe asegurarse que todos los cilindros están limpios. Se pueden limpiar con gasa y alcohol.
- ★ Se coloca el cilindro número uno en la parte inferior sobre alguna superficie plana, se coloca el cilindro dos sobre el cilindro uno, como se muestra en la figura 2.5.a .
- ★ Quedará un hueco en los cilindros. Que debe rellenarse con el material que desee empastillarse. Se toma con la espátula un poco del fluoruro molido.
- ★ Colocar el cilindro número tres sobre el material a empastillar, como se muestra en la figura 2.5.b .



Figura 2.4: *Empastilladora manual marca Thermo Spectra-Tech.*

- ★ Tomar los cilindros y situarlos en el hueco marcado con el número cuatro de la figura 2.4. debe orientarse la parte marcada con el número seis hacia arriba, mientras que la parte con número cuatro debe estar en la parte inferior, preferentemente sobre un superficie plana.
- ★ Se girará en sentido de las manecillas del reloj la parte marcada con número seis, hasta que estén bien presionados los cilindros.
- ★ La palanca marcada con número seis debe sacarse hasta donde marca el tope; entonces se girará nuevamente para presionar los cilindros.
- ★ El proceso se repite hasta que no pueda presionarse más.
- ★ Para sacar la pastilla se retira el cilindro uno y se colocará sobre una superficie firme y plana, preferentemente sobre una hoja de papel (la pastilla puede

no quedar bien comprimida y desprenderá pedazos de fluoruro).

★ Se hace presión sobre el cilindro tres y deberá salir la pastilla; puede ayudarse de la palanca (6) si llegara a haber mucha resistencia para extraerla.

★ Cuando ya tengamos pastillas sólidas de fluoruros de elementos lantanoides, las colocaremos sobre un anillo de Teflon cubierto de Mylar, diseñados para el portamuestras mostrado en la figura 2.6.

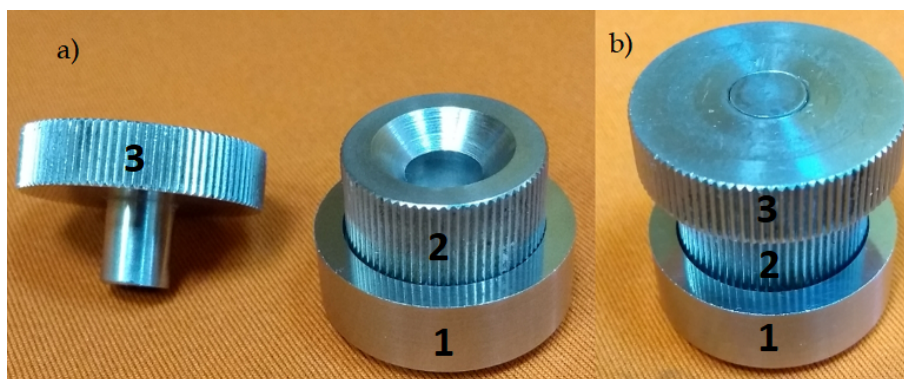


Figura 2.5: Posición en que deben colocarse los cilindros. a) Posición para rellenar. b) Posición para colocar en la prensa.

## 2.4. Aparato.

Se explica el diseño del espectrómetro ubicado en el Laboratorio de Aerosoles del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM) [25]. A *grosso modo* consta de un tubo de acero inoxidable, un posicionador con la capacidad de desplazarse fácilmente hacia arriba o hacia abajo y con capacidad para seis muestras, una cámara de acero inoxidable con distintas entradas en las cuales se pueden colocar detectores o distintas fuentes de rayos X, así como una bomba mecánica y una bomba turbomolecular para generar vacío dentro de la cámara. En adición cuenta con la electrónica asociada como lo son: la fuente de

alto voltaje y corriente para el tubo de rayos X y los detectores, medidores de vacío y amplificadores para los detectores. El dispositivo descrito no es usado en esta tesis, pero representa una idea de las partes que constituyen la mayoría de los espectrómetros. El instrumento que se elabora para esta tesis debe en cierto modo ser similar al descrito.

Así, de manera similar, utilizando la norma internacional para acoplamientos de vacío NW-40, usando componentes de acero inoxidable, adaptado para que en alguno de sus extremos pueda colocarse una bomba de vacío, además de un medidor de vacío y en otro de sus extremos los detectores, fuente primaria y porta muestras. El arreglo debe conseguirse de manera perpendicular entre la fuente primaria y el detector, de tal modo que pueda ajustarse el blanco (muestra) a  $45^\circ$  respecto de la fuente y del detector. Se ha pensado en las características de las fuentes disponibles en el IFUNAM, las cuales al ser portátiles son pequeñas y muy fáciles de manejar, se cuenta con una "moneda" de  $^{241}\text{Am}$  de baja actividad con diámetro de 25 mm, la cual será muy útil para calibrar el detector. Se tiene además otra fuente de  $^{241}\text{Am}$  pero con mayor actividad, 1.72 GBq. Esta fuente es idónea para irradiar las muestras y obtener espectros legibles. El Instituto de Física de la UNAM posee la licencia de operación de estas fuentes por parte de la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardas (CNSNS).

La figura 2.6 muestra las partes principales del espectrómetro para un experimento de la enseñanza de la fluorescencia de rayos X.

- 1- Portamuestras.
- 2- Soporte de Teflón.
- 3- Posicionador Continuo.
- 4- Válvula para admisión de aire.
- 5- Manguera para bomba mecánica.
- 6- Tubo de acero inoxidable, norma NW-40.
- 7- Salida para detectores.
- 8- Ventana para observar con cámara.
- 9- Soporte para colimadores y fuente radiactiva.
- 10- Entrada para el posicionador.
- 11- Entrada para medidor de vacío.

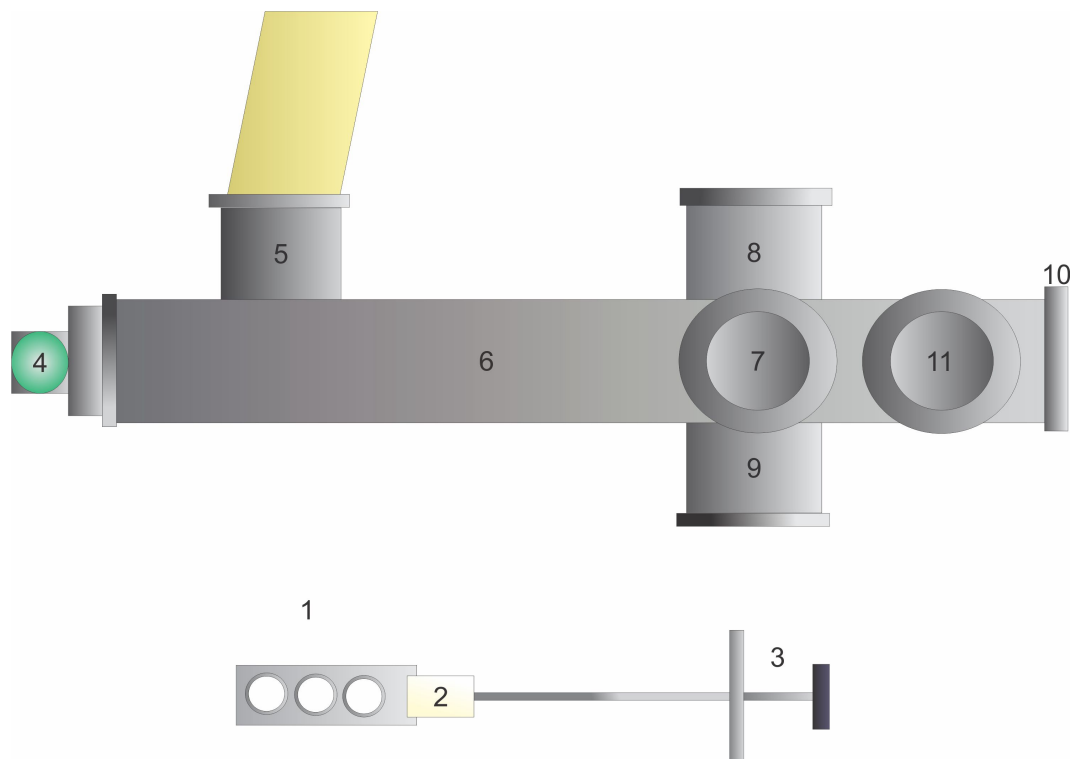


Figura 2.6: Diseño del espectrómetro: 1)Portamuestras, 2)Soporte de Teflón, 3)Posicionador, 4)Válvula para vacío, 5)Tubo para conexión de bomba mecánica de vacío, 6)Tubo de acero inoxidable, 7)Entrada para detector, 8)Ventana para cámara de vídeo, 9)Entrada para fuente, 10)Entrada para portamuestras y posicionador, 11)Entrada para medidor de vacío.

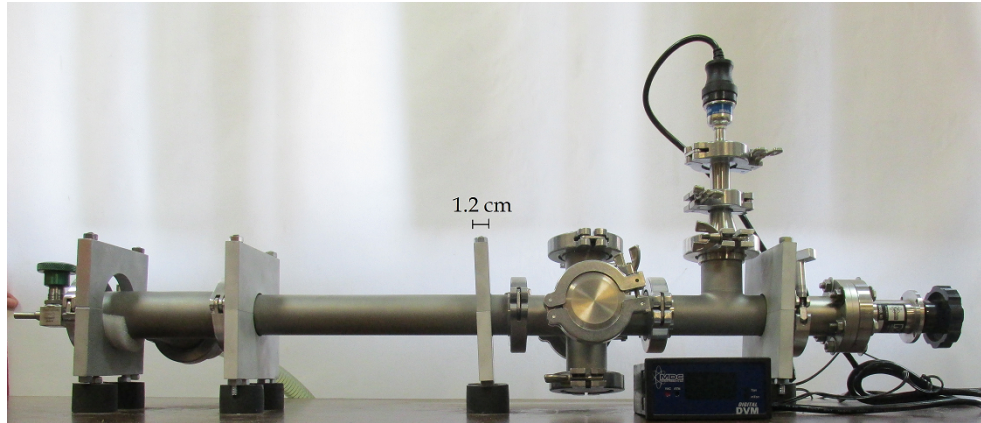


Figura 2.7: Vista frontal de espectrómetro, detalle de longitud, 82 cm de largo aprox.

Dadas las características de las fuentes (tamaño y actividad), la separación entre fuente y muestras no debería exceder los 15 cm. De esta forma puede manejarse de manera más cómoda el posicionador, pues seremos capaces de observar visualmente la inclinación de las muestras y posibles anomalías como que alguna pastilla se caiga del portamuestras. Además aseguramos que la atenuación sea mínima cuando se trabaje sin vacío. Las dimensiones del dispositivo se muestran en la figura 2.7.

### 2.4.1. Detectores y Electrónica.

Un espectrómetro por definición es un instrumento que registra un espectro en el cual la energía, la intensidad o la longitud de onda se pueden medir. Los espectrómetros están compuestos básicamente por una fuente de radiación, una muestra y un detector. La fuente irradia la muestra y el detector mide la radiación secundaria producida por la muestra.

Existen dos tipos de espectrómetros para medir la fluorescencia de rayos X.

[25]

† Fluorescencia de rayos X por dispersión en longitud de onda (WDXRF por sus siglas en inglés).

† Fluorescencia de rayos X por dispersión en energía (EDXRF<sup>5</sup> por sus siglas en inglés).

En este trabajo se utiliza un detector del tipo de dispersión en energía. Para esta variante de espectrometría (EDXRF) la energía de radiación incidente es discriminada por los detectores, separando la radiación de los elementos provenientes de la muestra. Algunas características de esta técnica son las siguientes:

- Intervalo de análisis para sodio ( $Z = 11$ ) hasta uranio ( $Z = 92$ ).
- Limite de detección adecuado para elementos pesados pero limitado para los ligeros.
- Baja resolución para elementos ligeros y alta resolución para elementos pesados.
- Costos económicos bajos.
- Consumo de energía de 5 W - 200 W.

La energía de la radiación se deposita parcial o totalmente en un medio para de esta manera producir algún fenómeno determinado. Los fenómenos que se presentan en la interacción entre los rayos X y la materia son uno de los principios básicos para la detección de la radiación. Principalmente un detector de radiación se usa para medir la distribución de energía de la radiación incidente. Se han desarrollado detectores de estado sólido basados en materiales semi-conductores. La composición de un detector de estado sólido es la siguiente:

- ★ Un cristal de un material semiconductor.
- ★ Una ventana por la cual pasarán los rayos X.
- ★ Una capa muerta en el frente.
- ★ Una capa colectora en la parte posterior.

---

<sup>5</sup>Energy Dispersive X-ray Fluorescence.



El funcionamiento de un detector de estado sólido en general es: una cantidad de carga eléctrica se libera, producto de la incidencia de fotones de rayos X. Esta carga eléctrica se colecta en la capa final del detector, generando un pulso de corriente eléctrica. La altura del pulso es proporcional a la energía del fotón incidente. El pulso se procesa de manera que se amplifique y después se cuentan por medio de un analizador multicanal. Finalmente todas las cuentas se envían a un software de análisis cuantitativo de espectros por fluorescencia de rayos X.

Las propiedades más importantes de un sistema de detección son la resolución y la sensibilidad. La resolución es la característica que posee el detector para distinguir diferentes niveles de energía. De esta forma, una alta resolución significa que el detector distingue entre un amplio intervalo de energías cercanas entre sí. Cuando se tiene una alta sensibilidad existirá una proporcionalidad recíproca entre los pulsos producidos y la cantidad de fotones incidentes.



Figura 2.8: *Detector XR-100CdTe con procesador de pulsos PX5.* [6]

Los detectores que posee el Laboratorio de Aerosoles del IFUNAM son semiconductores, de tres tipos: diodo Si-PIN [26], detector de arrastre de silicio (SDD, por sus siglas en inglés) y CdTe [6] fig 2.8, el cual es un compuesto semiconductor. Los primeros reciben su nombre debido a que el detector lo constituye un fotodiodo de Si tipo PIN, en cual se tienen dos contactos eléc-

tricos en los extremos; la carga liberada por los fotones de rayos X se colecta en el electrodo posterior. El segundo tipo es un diseño novedoso, en el cual los electrodos tienen una geometría cilíndrica (anillos concéntricos) y el campo eléctrico es radial, por lo que la colección de la carga liberada por los fotones es más eficiente, resultando en una mejor resolución en energía. Por último, los detectores de CdTe tienen un funcionamiento más convencional y sólo difieren de uno de Si en que se trata de un compuesto con mayores energías de ligadura de los electrones, por lo que tienen una mayor eficiencia para fotones de energías elevadas. De esta manera, mientras que los detectores de Si son más eficientes para fotones con energías en un intervalo aproximado de 1 keV a 20 keV, uno de CdTe puede funcionar mejor con fotones entre 20 keV y 60 keV. Por ello, dados los objetivos de este trabajo, se considera adecuado trabajar con el detector CdTe. Es importante enfatizar, sin embargo, que su resolución en energía no es muy buena comparada con uno de Si o de Ge. En otro aspecto, cabe señalar que estos tres detectores se enfrían mediante el “efecto Peltier” [27], por lo que sus tamaños son mucho más compactos que los antiguos detectores de Si(Li), que debían permanecer siempre a temperatura de nitrógeno líquido, siendo necesario en este último un criostato, que generalmente es muy voluminoso y dificulta mucho su manejo e instalación. En este sentido, es también una ventaja el uso del detector CdTe. La Tabla 2.2 resume las especificaciones del detector CdTe, marca Amptek, modelo XR-100CdTe.

### **Semiconductores.**

Un material semiconductor altamente puro exhibe conductividad intrínseca. En el intervalo de conductividad intrínseca las propiedades eléctricas de un semiconductor no se modifican esencialmente por impurezas en el cristal. La banda electrónica es la mejor forma de representar la conductividad intrínseca, la figura 2.9 muestra un esquema. La banda de conducción está vacía en el cero absoluto ( $-273.15^{\circ}\text{C}$ ) y está separada por una brecha de energía  $E_g = E_p - E_s$  de la llamada banda de valencia. [28]

Cuadro 2.2: Detector de rayos X y rayos gamma XR-100CdTe. [6]

General	
Tipo de detector. Áreas de detección Espesor del detector. Resolución de energía @ 122 keV, $^{57}\text{Co}$ Cuentas oscuras  Ventana del detector Tamaño de la caja Peso de la caja Poder total Condiciones de operación	Diodo de telururo de cadmio (CdTe) $5 \times 5 \text{ mm}(25\text{mm}^2)$ 1 mm <1.5 keV FWHM, típico < $5 \times 10^{-3}$ cuentas/s a 10 keV < E < 1 MeV Be: 4 mil de espesor (100 $\mu\text{m}$ ) 7.6 cm x 4.4 cm x 2.9 cm 4.4 onzas (125 g) Menos de 1 W 0° C a + 40° C
Entradas	
Potencia de preamplificador Potencia de preamplificador Potencia del detector Potencia de enfriamiento	$\pm 8 \text{ V a } 25 \text{ mA}$ $\pm 8 \text{ V a } 25 \text{ mA}$ +500 V a 1 $\mu\text{A}$ Tensión máxima = 4 V máximo Tensión máxima = 4 V máximo
Salidas	
Preamplificador  Monitor de temperatura: Sensibilidad.	Salida de señal negativa de 0.82 mV / keV (máximo 1 kohm) PX5: lectura directa en K a través del software.
Conectores XR-100CdTe	
Salida de preamplificador Potencia y señal Cable de interconexión	Conector coaxial BNC Conector LEMO de 6 pines LEMO de 6 pines a LEMO de 6 pines (longitud de 1.5 m)

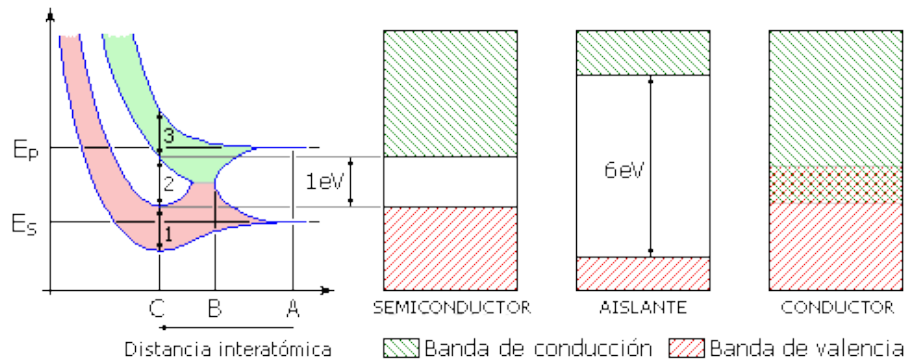


Figura 2.9: Representación de la banda de valencia, de conducción y prohibida.

La brecha es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción  $s$  y el punto más alto de la banda de valencia  $p$ .

El punto más bajo en la banda de conducción se llama borde de la banda de conducción, mientras que el punto más alto de la banda de valencia se llama borde de la banda de valencia. Cuando la temperatura aumenta, los electrones son excitados térmicamente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción.

En el caso de los aislantes y semiconductores, no existen estados vacíos contiguos al máximo de la banda de valencia. Para tener acceso, los electrones deben superar el intervalo de energía prohibida para acceder a los primeros estados de la banda de conducción. Esto es posible únicamente si se suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia entre estos dos estados, que es aproximadamente equivalente a la energía entre los dos estados  $E_g$ . Este proceso se muestra en la figura 2.9. En muchos materiales este ancho es de algunos electronvoltios. A menudo la excitación energética proviene de una fuente no eléctrica como luz o calor; la mayoría de las veces de esta última.

La distinción entre conductores y aislantes reside en el valor del intervalo prohibido; en el caso de semiconductores es pequeño, mientras que en los aislantes es grande.

Al aumentar la temperatura tanto de un aislante como de un semiconductor

se produce un aumento de la energía térmica disponible para la excitación de electrones. Así, más electrones son enviados a la banda de conducción; esto origina un aumento en la conductividad. Podemos analizar esto desde la perspectiva de los modelos de enlace químico. En los materiales aislantes, el enlace interatómico es iónico o fuertemente covalente. Así los electrones de valencia están fuertemente ligados a átomos individuales o son compartidos por ellos. Es decir, estos electrones están muy localizados y no son en absoluto libres para moverse dentro del cristal. El enlace en los semiconductores es covalente y es relativamente débil. Esto significa que los electrones de valencia no están fuertemente ligados a los átomos. En consecuencia, en los semiconductores, estos electrones son desligados más fácilmente por la excitación térmica que en los aislantes. [29]

#### 2.4.2. Detectores CdTe, CdZnTe y HgI<sub>2</sub>.

La principal desventaja de los detectores de germanio es el requisito de enfriamiento continuo. El enfriamiento requiere un criostato, lo que hace que el contador sea voluminoso y, por lo tanto, imposible de usar en los casos en que solo hay un pequeño espacio disponible; Otra desventaja es el costo de utilizar continuamente nitrógeno líquido. Por lo tanto, existe un gran incentivo para desarrollar detectores de semiconductores que puedan almacenarse y operarse a temperatura ambiente. Durante las últimas dos décadas, ha habido grandes avances en la fabricación de estos detectores. [7]

Cuadro 2.3: Propiedades de Si, Ge, CdTe, HgI<sub>2</sub>, y CdZnTe . [7]

Material	Número Atómico	Energía del Gap (eV)	Energía necesaria para formar el par (eV)
Si	14	1.106 (300 K)	3.65 (300 K)
Ge	32	0.67 (77 K)	2.96 (77 K)
CdTe	48, 52	1.47 (300 K)	4.43 (300 K)
HgI <sub>2</sub>	80, 53	2.13 (300 K)	4.22 (300 K)
CdZnTe	48, 30, 52	1.64 (300 K)	5.0 (300 K)

Anteriormente, dos materiales que se han estudiado y muestran una gran promesa para la construcción de tales detectores, son CdTe y HgI<sub>2</sub>. Los detectores que utilizan estos compuestos se han construido con un grosor de hasta 0.7 mm y un área de 100 mm<sup>2</sup> (a partir de 1978). Estos detectores son de tamaño pequeño, en comparación con los detectores de Si (Li) o Ge (Li), pero el detector depende de la aplicación. Para CdTe y HgI<sub>2</sub>, las aplicaciones preferidas son aquellas que requieren un pequeño volumen de detección: monitoreo en el espacio, medición de la actividad en centrales nucleares, escáneres portátiles médicos, o dispositivos de imágenes médicas. Aunque el volumen del detector es pequeño, la eficiencia es considerable debido al alto número atómico de los elementos involucrados (Tabla 2.3). La energía necesaria para la producción de un par de vacantes de electrones es mayor para CdTe y HgI<sub>2</sub> que para Si y Ge; como resultado, la resolución de energía del primero es inferior a la del segundo. Sin embargo, los detectores CdTe y HgI<sub>2</sub> pueden usarse en mediciones donde su resolución de energía es adecuada, mientras que, al mismo tiempo, su pequeño volumen y, en particular, su funcionamiento a temperatura ambiente ofrece una clara ventaja sobre los detectores Si (Li) y Ge. Los detectores CdTe se han utilizado para la espectroscopia Mössbauer [30] y en daño por radiación inducida. Posteriormente, los detectores CdZnTe (a menudo llamados CZT) han aparecido en el mercado, utilizados en una variedad de temas de investigación, tales como la recolección de carga inducida por haz de iones y la implementación en instalaciones de haz de iones. [7]

### 2.4.3. Radiación dañina para detectores semiconductores.

La fabricación y el funcionamiento de un detector de semiconductores se basan en la premisa de que uno comienza con un cristal perfecto que contiene una cantidad conocida de impurezas. Incluso si esto es cierto al principio, un detector de semiconductores sufrirá daños después de ser expuesto a la radiación. El principal tipo de daño por radiación es causado por la colisión de una partícula incidente con un átomo. Como resultado de la colisión, el átomo puede desplazarse a una posición intersticial, creando así un par intersticial-vacante conocido como el defecto de Frenkel. Un átomo de retroceso puede

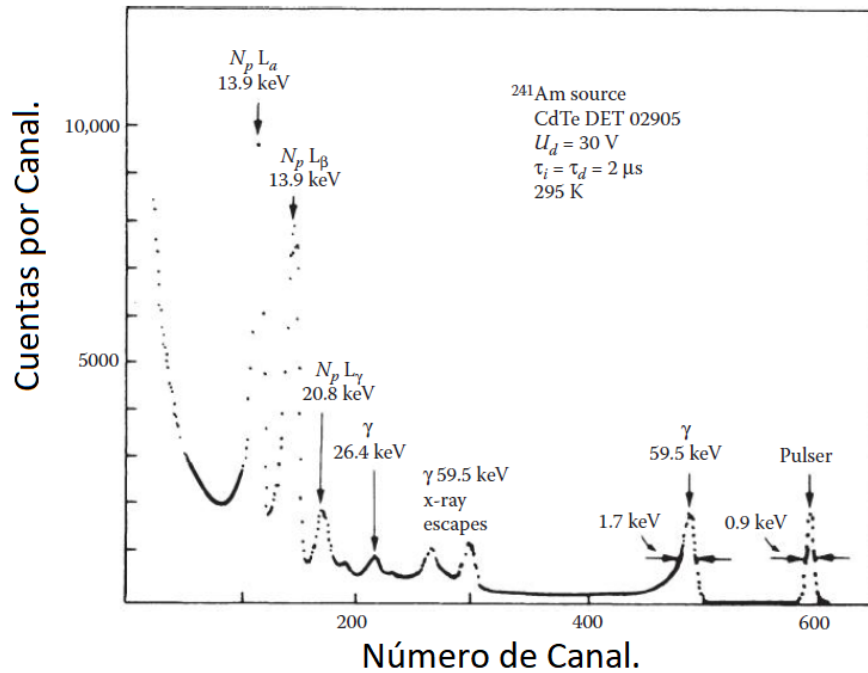


Figura 2.10: Rayos X de 59.5 keV de  $^{241}\text{Am}$  detectada con un detector de CdTe. Se aprecian los picos de escape en  $\gamma$ . [7]

tener suficiente energía para desplazar a otros átomos; por lo tanto, una partícula incidente puede producir muchos defectos de Frenkel. Los defectos de los cristales afectan el rendimiento del detector porque pueden actuar como centros de captura de electrones y huecos o pueden crear nuevos estados de donantes o quitarlos. Los nuevos centros de captura y los nuevos estados de energía cambian la eficiencia de recolección de carga, la corriente de fuga, el tiempo de aumento del pulso, la resolución de energía y otras propiedades del detector. Los cambios son graduales, pero el resultado final es el deterioro del rendimiento del detector y, por lo tanto, la reducción de la vida útil del detector. [7]

#### 2.4.4. Detectores y espectrómetros gamma.

La resolución de energía de los detectores CdTe es del 18 % a 6 keV y del 1.3 % a 662 keV. Los números correspondientes para HGI<sub>2</sub> son 8 % y 0.7 %. Los detectores HGI<sub>2</sub> son muy útiles para medir rayos X con una energía inferior a 10 keV. En ese rango de energía, se han reportado resoluciones de 19.6 % a 1.25 keV y 5 % a 5.9 keV. Al igual que con los pequeños detectores de Ge, los picos de escape (probabilidad de que un fotón característico escape del detector sin depositar su energía dentro del mismo) de rayos X están presentes en los espectros tomados con estos detectores CdTe y HGI<sub>2</sub>. La figura 2.10 muestra el espectro de los rayos X de 59.5 keV y los rayos  $\gamma$  de <sup>241</sup>Am tomados con un detector CdTe. Los picos de escape debidos a los rayos K <sub>$\alpha$</sub>  de cadmio (23 keV) y telurio (27 keV) se ven claramente. En la Figura 2.11 se muestra una comparación de los detectores de NaI, CZT, CdTe y Ge para el 64 % de Pu. Los detectores de semiconductores a temperatura ambiente se están utilizando en una amplia variedad de aplicaciones, incluidas mediciones médicas, de seguridad, astrofísicas e industriales.

#### 2.4.5. Fuente de Americio.

El americio es un elemento radioactivo sintetizado por el hombre. El americio no tiene isótopos estables. Dos isótopos importantes del americio son <sup>241</sup>Am (leído como americio doscientos cuarenta y uno) y <sup>243</sup>Am. Ambos isótopos tienen el mismo comportamiento químico en el medio ambiente y los mismos efectos químicos en el cuerpo. El <sup>241</sup>Am se utiliza en detectores de humo por ionización. No hay un uso comercial amplio para <sup>243</sup>Am. Los reactores nucleares, las explosiones nucleares o la transformación radiactiva del plutonio pueden producir <sup>241</sup>Am y <sup>243</sup>Am. Se transforman emitiendo radiación alfa y convirtiéndose en radionúclidos de otros elementos. La vida media de un material radiactivo es el tiempo que tarda la mitad del material en emitir su radiación. [31] La vida media de <sup>241</sup>Am es de 432 años y la de <sup>243</sup>Am es de 7,370 años; otras fuentes colocan la vida media de una muestra de <sup>241</sup>Am en  $457.7 \pm 1.8$  años. [32]



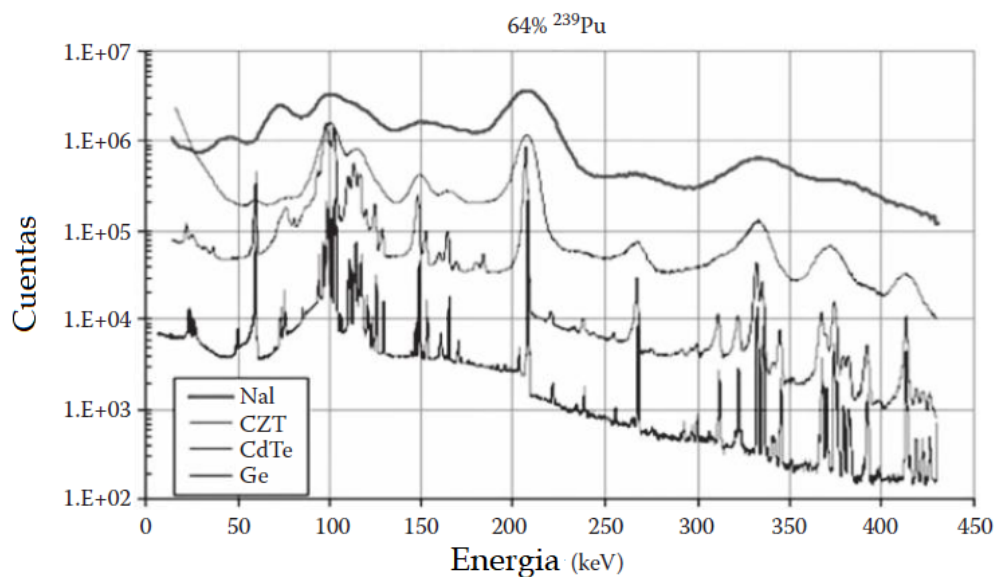


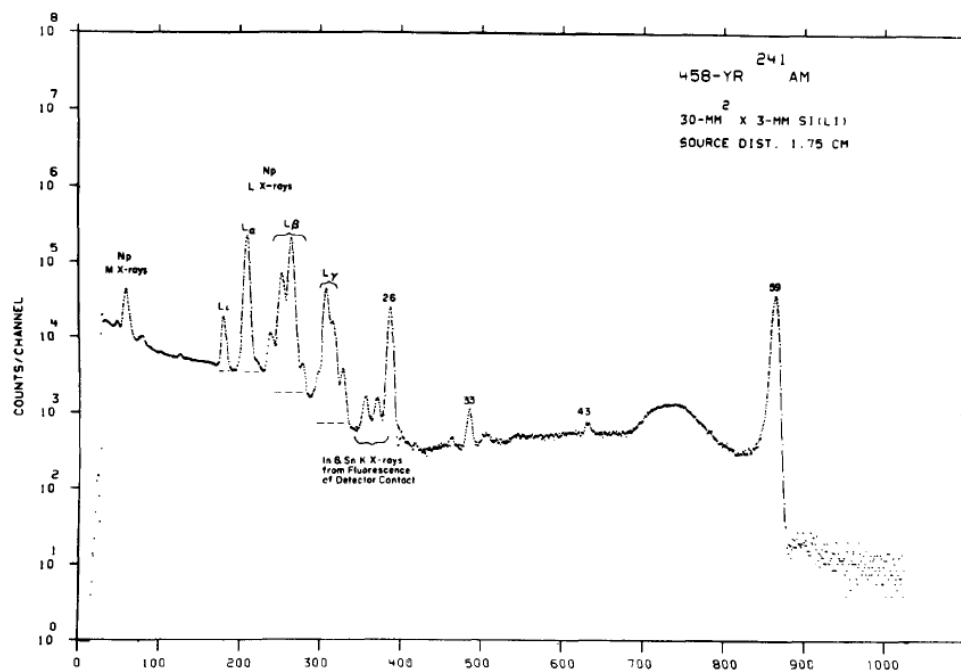
Figura 2.11: Espectros de rayos gamma de plutonio de alto quemado (64 %  $^{239}\text{Pu}$ ) medidos con cuatro detectores de rayos gamma diferentes: NaI:TI, CPG CdZnTe, CdTe y Ge (de arriba a abajo). [7]

El  $^{241}\text{Am}$  es una fuente de calibración adecuada, ya que emite dos rayos gamma relativamente intensos con energías de 26.35 keV y 59.54 keV, junto con una serie de rayos X característicos producto de desintegración en Np (Neptunio, elemento sintético cuyo número atómico es 93), además de otras emisiones gamma menos intensas.

Los datos sobre el rendimiento relativo de estos fotones se muestran en la tabla 2.4 y en la figura 2.12 se muestra un espectro colectado con un detector tipo Si(Li). Por lo tanto, una fuente de  $^{241}\text{Am}$  calibrada proporcionará puntos de determinación de eficiencia en un intervalo de energía muy importante de aproximadamente 10 keV - 60 keV. [9]

Cuadro 2.4: Intensidad de los fotones por desintegración de  $^{241}\text{Am}$ . [9]

Linea	Energía(keV)	Porcentaje por Desintegración.
$L - \alpha$	13.9	$13.3 \pm 0.4$
$L - \eta\beta$	17.8	$19.4 \pm 0.6$
$L - \gamma$	20.8	$4.9 \pm 0.2$
$\gamma$	26.35	$2.4 \pm 0.1$
$\gamma$	59.54	$35.82 \pm 0.12$

Figura 2.12: Espectro de los fotones obtenidos de  $^{241}\text{Am}$  usando un detector de  $\text{Si}(\text{Li})$  de  $30 \text{ mm}^2 \times 3 \text{ mm}$ . [8]

### 2.4.6. Equipo de Vacío.

El equipo de vacío usado es una bomba mecánica marca Varian modelo SD-40, capaz de alcanzar un vacío de 50 mTorr. Para medir la presión dentro de la cámara se utiliza un termopar del tipo tubular modelo TGT-6000 junto a un medidor digital DVM, ambos marca MDC Vacuum Products. [33]



Figura 2.13: Bomba de vacío usada para un experimento con fluorescencia de rayos X.

## 2.5. Eficiencia de detección.

En principio, la eficiencia energética de los picos de un espectro, para cualquier detector de rayos X se puede determinar a partir del conocimiento de su tamaño y forma, junto con las secciones eficaces de interacción de fotones apropiadas. Sin embargo, en la práctica, los fabricantes a menudo sólo presentan valores nominales para las dimensiones del detector, y éstos pueden ser algo inciertos debido a los efectos de la recolección de carga incompleta cerca de los bordes del volumen activo. Además, el propio detector generalmente se monta dentro de un crióstato de vacío para permitir su enfriamiento. El espacio exacto entre la fuente y el detector es a veces difícil de determinar. Por estos

motivos, casi siempre es necesario llevar a cabo una determinación experimental de la eficiencia del detector utilizando fuentes calibradas, si se requieren datos razonablemente exactos. La tarea se complica por el hecho de que hay relativamente pocas fuentes estándar disponibles en el intervalo de energía de 5 keV a 50 keV, que es de interés principal en los detectores de rayos X.

Una fuente de calibración adecuada es el núclido alfa activo  $^{241}\text{Am}$ , con una vida media de 458 años. Se emiten dos rayos gamma relativamente intensos con energías de 26.35 keV y 59.54 keV, junto con una serie de rayos X característicos del producto de desintegración de Np. Los datos sobre los rendimientos relativos de estos fotones se enumeran en el cuadro 2.4, y en la Fig.2.12 se muestra un espectro usando un detector de Si(Li). Por lo tanto, una fuente de  $^{241}\text{Am}$  calibrada proporcionará puntos de calibración de eficiencia en un intervalo de energía muy importante de aproximadamente 10 keV - 60 keV.

Si no se dispone de fuentes absolutamente calibradas, se puede utilizar un enfoque alternativo. El método x/gamma hace uso de radioisótopos que emiten un rayo gamma de alta energía dominante, junto con los rayos X de la capa K o L por conversión interna o captura de electrones. La presencia del rayo gamma de alta energía rara vez es un problema con los detectores de Si (Li) o de Cd-Te (aunque en este último el intervalo de energía es menor) de dimensiones típicas porque su probabilidad de interacción es insignificante.

Al igual que con otros detectores de estado sólido, existe la necesidad de repetir las calibraciones de eficiencia periódicamente, ya que existe evidencia de que la eficiencia puede cambiar sustancialmente en períodos de semanas o meses. Estas variaciones de eficiencia, aunque no se entienden completamente, probablemente surjan debido a variaciones en la eficiencia de recolección de carga y cambios en los espesores de capa muerta. [9]

## 2.6. Análisis de datos (AXIL).

AXIL (*Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares.*) es un programa computacional que, como su nombre indica, sirve para el análisis de

espectros de rayos X mediante una aproximación de mínimos cuadrados. La espectrometría de rayos X por dispersión en energía (EDXRS), que utiliza rayos X, electrones o protones para inducir la emisión de radiación característica de un material, es una técnica ampliamente establecida en el análisis elemental. Aunque el método de detección de dispersión de energía es logisticamente más simple y económica que la alternativa de dispersión de longitud de onda, la resolución relativamente baja de los detectores semiconductores (en el intervalo de 150 eV - 200 eV) complica considerablemente la evaluación de los espectros de EDXRS. Los enfoques simples para la determinación del pico neto, que producen resultados aceptables en el caso de datos dispersivos de longitud de onda, no producen resultados confiables o precisos en el caso de los espectros ED.

El programa se basa en el ajuste no lineal de una función matemática a los datos, que describen tanto los picos energéticos de los fotones como el fondo espectral. Esta aproximación puede hacerse con un polinomio, una función Gaussiana, o polinomios ortogonales. El programa ofrece la posibilidad de especificar el modelo de ajuste además de poder acceder o editar una biblioteca de energías de las líneas  $\epsilon_{jk}$  de rayos X, o de las relaciones de líneas relativas  $R_{jk}$ . Además, en su versión para Windows de 32 bits ofrece una serie de herramientas para convertir en archivos de espectro al formato de los analizadores multicanal (MCA) a un formato estándar para poder leerlos. [34]

### 2.6.1. Antecedentes Matemáticos.

#### Ajuste no lineal de mínimos cuadrados.

En AXIL, la evaluación del espectro se basa en la construcción de un modelo matemático con el que el analista intenta describir los datos experimentales. Esto se hace especificando la región del espectro que se ajustará (la región de interés, (ROI)), la selección de un método de compensación de fondo adecuado, la selección de un número de grupos de líneas de rayos X (por ejemplo, Fe K, Ba  $L_{III}$ , Pb  $L_I$ ) para ser incluido en el modelo, y estableciendo valores aproximadamente correctos para los parámetros de energía y resolución

del espectrómetro. Los parámetros del modelo se optimizan luego por medio de una estrategia no lineal de mínimos cuadrados, utilizando un algoritmo de Marquardt [35] modificado para minimizar la suma ponderada de las diferencias  $\chi^2$  entre los datos experimentales  $y_i$  y la función del modelo matemático  $y_{model}(i)$ :

$$\chi^2 = \frac{1}{n - m} \sum_i \frac{[y_i - y_{model}(i)]^2}{y_i} \quad (2.3)$$

donde  $n$  es el número total de canales en la región de interés (ROI) y  $m$  representa el número de parámetros a optimizar durante el proceso de ajuste.

Los parámetros del modelo se pueden dividir en cuatro grupos principales: (a) áreas de grupos de picos, (b) parámetros de calibración (energía y resolución), (c) parámetros de modelo de fondo (si los hay) y (d) parámetros de forma de picos. La función del modelo  $y_{model}(i)$  puede consistir en dos términos que describen el fondo espectral y los picos de energía:

$$y_{model}(i) = y_{back}(i) + \sum_j A_j \sum_{k=1}^{N_j} R_{jk} y_j(i, \epsilon_{jk}) \quad (2.4)$$

donde el índice  $j$  recorre todos los grupos de líneas características que aparecen en el espectro. Las líneas en el grupo  $j$  ( $N_j$  en total) se modelan por medio de las funciones gaussianas  $y_j(i, \epsilon_{jk})$ . Durante el proceso de ajuste, el algoritmo intenta encontrar el mínimo de la superficie  $\chi^2$  en el espacio del parámetro multidimensional. A los efectos de la evaluación del espectro, los valores finales de los parámetros de área del grupo  $A_j$  (o más bien las áreas del pico  $R_{jk}A_j$ ) son de mayor interés. [34]

### Métodos de compensación de fondo.

Existen dos métodos para evaluar la compensación de fondo. El primer método es la estimación de fondo. En este caso, la forma de fondo  $b(i)$  se estima (aplicando un algoritmo de extracción de picos o filtrado a los datos experimentales  $y_i$ ) y se resta del espectro original  $y_i$ ; el espectro neto resultante

$n_i = y_i - b(i)$  vuelve a evaluarse.

El segundo tipo son los métodos de modelado de fondo, que intentan ajustar los parámetros de un modelo matemático adecuado  $y_{back}(i)$  a la forma de fondo durante el proceso de ajuste simultáneamente con todos los demás parámetros de  $Y_{model}(i)$ . Los métodos usados se describen a continuación.

El método SNIP (Clayton). Denominado recorte estadístico no lineal iterativo de picos (SNIP), se basa en la comparación del contenido  $y_i$  del canal  $i$  con la media  $m_i$  de contenidos de los canales vecinos a una distancia  $w$  del canal  $i$ . Si  $m_i$  es más pequeño que  $y_i$ , el contenido de este canal se reemplaza por la media  $m_i$ :

$$m_i = \frac{y_{i-w} + y_{i+w}}{2} \quad (2.5)$$

Si  $y_i > m_i$  entonces  $y_i = m_i$ .

El ancho  $w$  se establece inicialmente en dos veces el ancho total de la mitad del máximo (*Full width at half maximum* (FWHM)). Este procedimiento de sustitución condicional se ejecuta para todos los canales en la ROI. La repetición de este procedimiento  $N$  veces (normalmente 10-20 veces) hace que los picos se "supriman" de los datos espectrales originales, de modo que sólo quede la estimación de la forma de fondo  $b(i)$ .

El método ORTPOL. Este método describe la estimación de fondo  $b(i)$  como una combinación lineal de polinomios ortogonales  $P_l(i)$ :

$$b(i) = \sum_{l=0}^L a_l P_l(i) \quad (2.6)$$

Donde  $l$  denota el grado del polinomio. Los polinomios ortogonales  $P_l(i)$  se construyen mediante la siguiente relación de recurrencia:

$$P_0(i) = 1$$

$$P_1(i) = i - \alpha_0$$

$$P_l(i) = (i - \alpha_{l-1})P_{l-1}(i) - \beta_{l-1}P_{l-2}(i)$$

$$(l = 2, \dots, L - 1)$$

Los valores de los coeficientes  $a_l$  se pueden calcular simplemente por la suma ponderada de los polinomios:

$$a_l = \sum_i \frac{w(i)y_i P_l(i)}{\gamma_l}$$

$$\gamma_l = \sum_i w(i)[P_l(i)]^2 \quad (2.7)$$

donde  $w(i)$  representa el peso del canal  $i$  y es igual a  $l/b(i)$  cuando el canal  $i$  pertenece a una región de fondo del espectro; cuando el canal  $i$  es parte de un pico, el peso se establece en 0. Dado que antes del cálculo no se conoce la estimación de fondo, todos los pesos del canal se establecen inicialmente en  $l/y_i$ . Después de calcular una primera estimación de los coeficientes  $a_l$ , se ajustan los pesos de los canales y se repite todo el procedimiento. El canal  $i$  se identifica como parte de un pico cuando se encuentra que  $y_i$  es significativamente más alto que la estimación actual  $b(i)$ . Este procedimiento se repite varias veces hasta que se obtiene un conjunto estable de pesos  $w(i)$ . [34]

### Métodos de modelado de fondo.

El método EXPON. Como parte de la función de ajuste en la ecuación 2.4 se puede usar una función exponencial para modelar el fondo:

$$y_{back}(i) = \exp \left[ \sum_{l=0}^L b_l (i - i_0)^l \right] \quad (2.8)$$

Debido a que los  $b_l$  son parámetros de ajuste no lineales, es necesario proporcionar valores iniciales casi correctos para estos parámetros. Para lograr un ajuste de fondo convergente, esto se realiza estimando el fondo  $b(i)$  mediante el algoritmo SNIP, y realizando un ajuste lineal del logaritmo del fondo obtenido a un polinomio  $\sum b_l (i - i_0)^l$ . El método de modelado de fondo exponencial se ha incorporado desde las primeras versiones del programa AXIL y se aplica a menudo para ajustar el fondo de un espectro completo o de regiones espectrales con una curvatura alta o negativa alta. El orden  $L$  del polinomio puede



variar entre 1 y 8.

El método lineal hace posible emplear un polinomio lineal ordinario para modelar el fondo.

$$y_{back}(i) = \sum_{l=0}^L a_l (i - i_0)^l \quad (2.9)$$

Debido a que los parámetros de ajuste son lineales, no es necesario inicializarlos, por lo que el uso de este método es más sencillo. Sin embargo, la principal desventaja de este método es que debido a las singularidades de ajuste, el orden máximo  $L$  no debe exceder de 4 y, como resultado, el modelo lineal de la ecuación 2.9 solo puede emplearse para describir el fondo de regiones espectrales relativamente pequeñas ( $< 3$  keV) o para modelar formas de fondo relativamente simples. En la versión actual del programa, este modelo simple se reemplazó por una combinación lineal de polinomios mutuamente ortogonales:

$$y_{back}(i) = \sum_{l=0}^L a_l P_l(i) \quad (2.10)$$

Como primer paso, los polinomios ortogonales  $P_l(i)$  se determinan utilizando el método ORTPOL. Durante el proceso de ajuste, los coeficientes de fondo  $a_l$  se ajustan junto con los otros parámetros en el modelo de ajuste. Debido a la ortogonalidad de los polinomios  $P_l(i)$ , el orden  $L$  puede ser tan alto como 30 sin causar problemas de singularidad durante el proceso de adaptación. Por lo tanto, la función se puede utilizar para modelar formas de fondo más complejas y/o el fondo de un espectro completo. [34]

# Capítulo 3

## Uso del equipo.

En este capítulo se aborda cómo se lleva a efecto el experimento. Las situaciones técnicas se describen a continuación.

### 3.1. Configuración del equipo.

Para utilizar el equipo debemos conectar todos los componentes según la configuración mostrada en la figura 3.1, puede observarse que a partir de la posición tres, se coloca el detector y toda la electrónica asociada. De esta forma el detector se conecta a un amplificador y a una fuente de poder para el propio detector; éstos a su vez se conectan a un analizador multicanal, el cual finalmente se comunica a una computadora. Para que la computadora interprete las señales enviadas desde el analizador multicanal, es necesario que tenga instalado el programa Ortec Maestro, y para hacer el análisis elemental el programa AXIL o WinQxas.

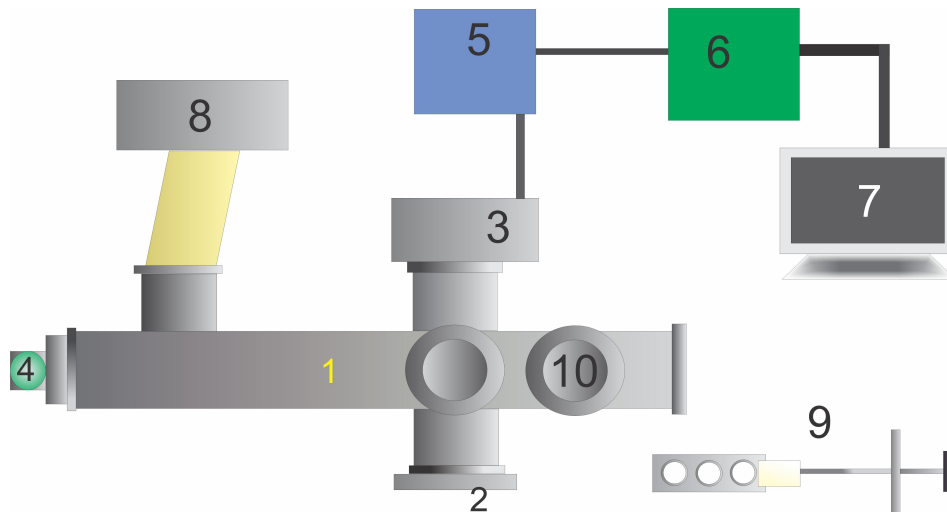


Figura 3.1: 1-Armazón de acero inoxidable. 2-Fuente Radiactiva  $^{241}\text{Am}$ . 3-Detector Amptek XR-100T CdTe. 4-Válvula para admisión de aire. 5-Amplificador y fuente de poder del Detector, PX2T-CdTe. 6-Analizador multicanal Ortec 926. 7-Computadora con programa Ortec Maestro y WinQxas. 8-Bomba de vacío Varian SD-40. 9-Porta Muestras con posicionador MDC. 10-Medidor de vacío Varian Multi Gauge.

### 3.2. Calibración.

En la sección detección de eficiencia del capítulo anterior se hace referencia al uso de un núclido activo de  $^{241}\text{Am}$ ; la calibración se hace basándose enteramente en el decaimiento de  $^{241}\text{Am}$  en  $^{237}\text{Np}$ .

El primer paso cuando se va a trabajar con fuentes radiactivas es colocarse un dosímetro personal, que por lo general se lleva a la altura del pecho. El dosímetro personal se activa ajustándose a cero durante cada sesión en la que se utilice la fuente radiactiva. Debe añadirse un dosímetro de laboratorio, el cual se coloca a una distancia cercana al área de trabajo, fig 3.2, preferentemente detrás del área de protección (Acrílico emplomado). Es importante recordar

que este material ( $^{241}\text{Am}$ ) deberá manipularse con pinzas y nunca con las manos. La fuente se guarda junto con otras, en una caja con refuerzo de plomo. Así desde el momento en que se utilizan deben tenerse precauciones, ya que la caja tiene un peso considerable.



Figura 3.2: Dosímetros utilizados para el experimento de enseñanza de fluorescencia de rayos X.

Hechas estas recomendaciones; Con base en la figura 2.6 se describe el proceso de calibración: Se coloca la fuente de  $^{241}\text{Am}$  con forma de disco y de baja actividad en un colimador de plomo dentro la posición marcada con el número 9. Se coloca una tapa en la posición marcada con el número 10. El detector deberá situarse en la posición 8, de tal forma que el haz de la fuente quede frente a la ventana del detector. Un vez que todo esté en la posición indicada prendemos la bomba de vacío hasta que el medidor marque aproximadamente 50 mTorr. Cuando llegue a este valor prendemos el detector y dejamos que la muestra irradie durante 300 s.

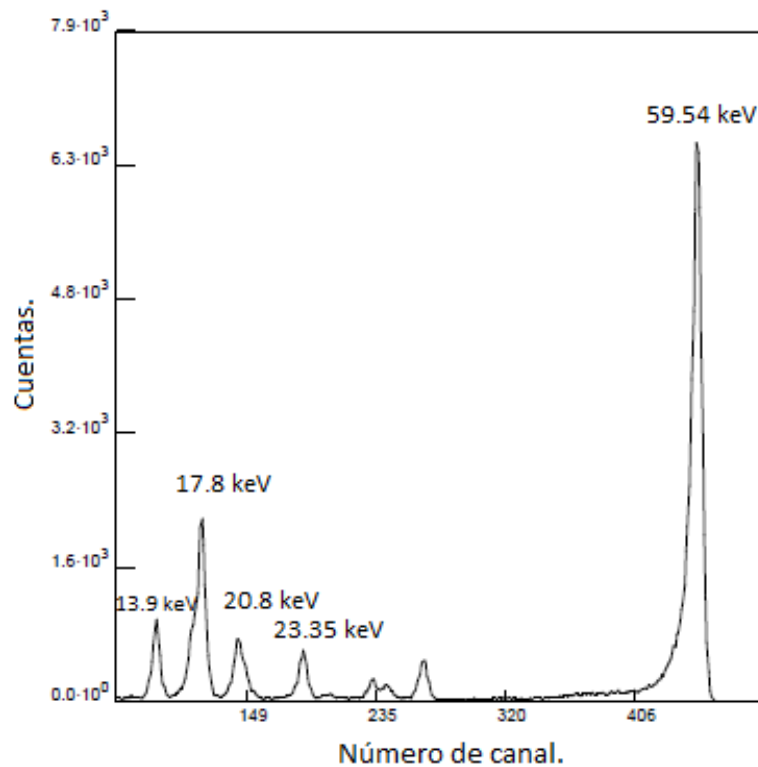


Figura 3.3: Espectro de una fuente de  $^{241}\text{Am}$  usando detector Amptek XR-100T CdTe para la calibración de los programas ORTEC Maestro y WinQxas.

La calibración se realiza tanto en vacío como sin vacío; es conveniente realizarlo de ambas maneras a fin de tener una idea del ruido que puede provocar el aire dentro de la cámara de acero inoxidable; sin embargo por lo general debe ser despreciable. Debe obtenerse un espectro en el cual sobresalen dos picos característicos, los cuales corresponden a dos rayos gamma emitidos durante el decaimiento del  $^{241}\text{Am}$  en  $^{237}\text{Np}$ . Las energías de estos rayos son de 26.35 keV y 59.54 keV.

### 3.3. Espectros Colectados.

Una vez calibrado el dispositivo, estamos en condiciones de realizar el experimento de fluorescencia de rayos X. Los pasos para realizarlo son los siguientes:

- ▶ Se toma un anillo de Teflon y se pega en uno de sus extremos una circunferencia de Mylar de igual diámetro que el anillo, la cual servirá para tapar uno de sus lados.
- ▶ Se toma un pedazo de cinta adhesiva de carbón y se coloca sobre el Mylar. Preferentemente cerca del centro.
- ▶ Se coloca una pastilla de fluoreno de lantanoide sobre el adhesivo de carbón, se presiona ligeramente para que pegue bien.
- ▶ Como en nuestro porta muestras caben tres anillos porta pastillas, prepararemos tres anillos con pastillas.
- ▶ Colocamos todos los anillos en el porta muestras.
- ▶ Se introduce el porta muestras en el espectrómetro. Se gira para que las muestras queden a  $45^\circ$  respecto al haz y respecto al detector fig.3.4.
- ▶ Se enciende la bomba mecánica y se espera aproximadamente 5 minutos hasta que el medidor de vacío indique 50 mTorr.
- ▶ Se registraran mediciones durante corridas de 300 segundos. El programa Ortec Maestro desplegara un primer espectro en el que ya serán visibles las áreas del espectro a analizar.
- ▶ Se guardan los espectros, en principio tendremos archivos con la terminación .chn los cuales pueden ser fácilmente convertidos a .spe para realizar su análisis en el programa AXIL.

► Para el análisis espectral se consideró un intervalo de interés (ROI) dentro del software AXIL que va desde 30 keV a 60 keV. Después se colocaron marcadores con los valores conocidos para las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  mostradas en la tabla 3.1. Se ajustó con alguna curva como las señaladas en el capítulo 2.6.

A continuación se muestran los espectros con los que se trabajó. Se seleccionaron por ser los más legibles y presentar la mejor correlación entre literatura y experimento.

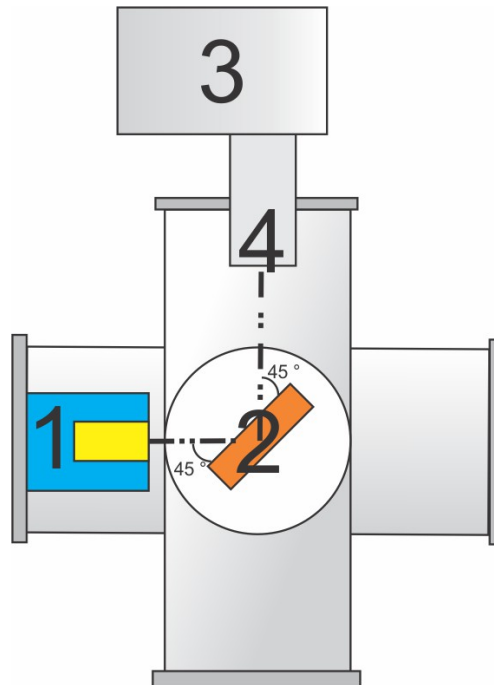


Figura 3.4: Sección transversal del espectrometro: 1) Colimador con fuente radiactiva de  $^{241}\text{Am}$ . 2) Portamuestras a  $45^\circ$  respecto del haz. 3) Detector Amptek XR-100 CdTe. 4) Ventana del detector a  $45^\circ$  respecto del portamuestras.

La figura 3.5 muestra el espectro de  $\text{DyF}_3$  obtenido, el cual tiene una aproximación analítica a los valores experimentales mediante una función exponencial de cuarto orden. Los marcadores indican las energías características de los rayos X para el  $\text{DyF}_3$ . Los valores empleados para el ajuste se tomaron de la literatura. [10]

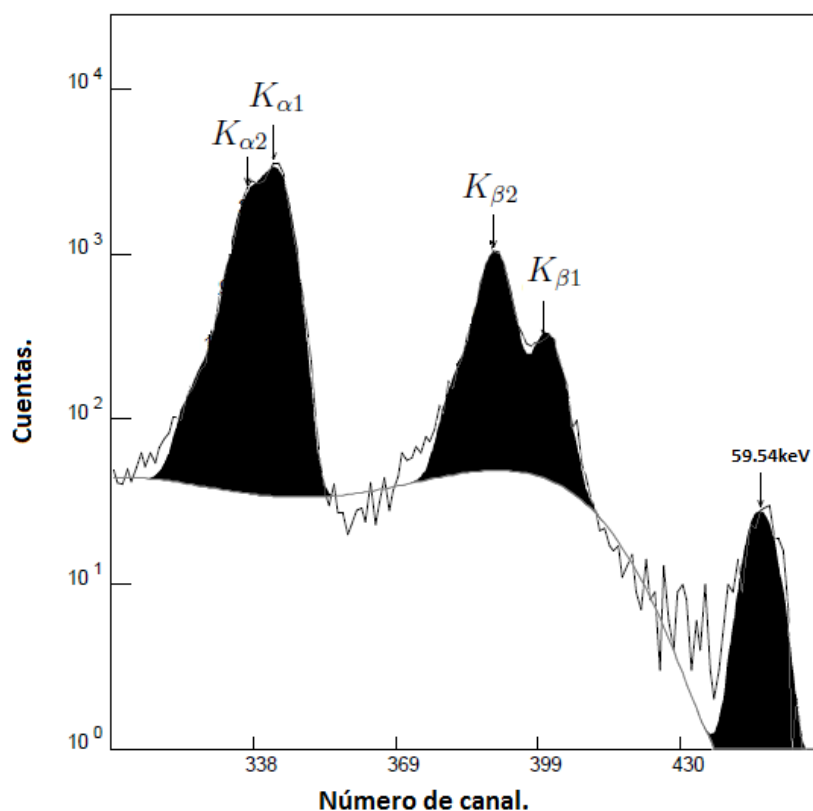


Figura 3.5: Espectro de una pastilla de  $\text{DyF}_3$  obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas.



La figura 3.6 muestra el espectro de  $\text{ErF}_3$  obtenido, en este caso tiene una aproximación analítica a los valores experimentales mediante una función exponencial de cuarto orden. Los marcadores indican las energías características de los rayos X correspondientes para ese elemento. Los valores empleados para el ajuste se consultaron en la literatura. [10]

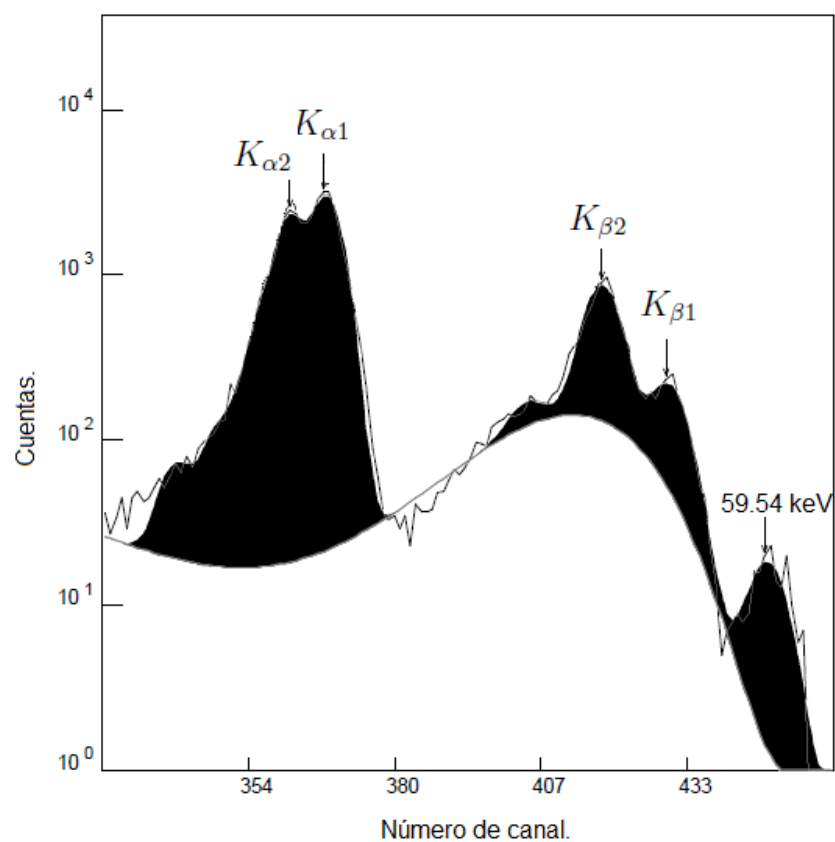


Figura 3.6: Espectro de una pastilla de  $\text{ErF}_3$  obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas.

La figura 3.7 muestra el espectro de  $GdF_3$  obtenido, este tiene una aproximación analítica a los valores experimentales mediante un polinomio lineal de séptimo orden. Las señales indican la energía común de los rayos X característicos de  $GdF_3$ . Los valores empleados para el ajuste se obtuvieron en publicaciones previas. [10]

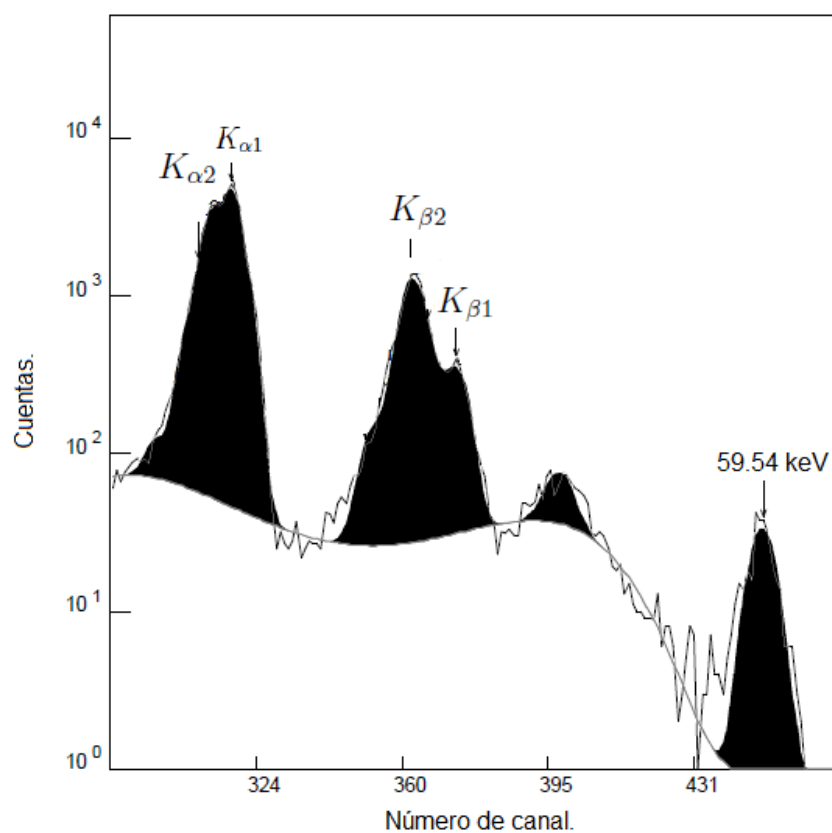


Figura 3.7: Espectro de una pastilla de  $GdF_3$  obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas.

La figura 3.8 muestra el espectro de  $\text{HoF}_3$  obtenido, con una aproximación analítica a los valores experimentales mediante una función exponencial de séptimo orden. El marcador indica la energía de los rayos X característicos para cada pico en el espectro. Los valores empleados para el ajuste se extrajeron de la literatura. [10]

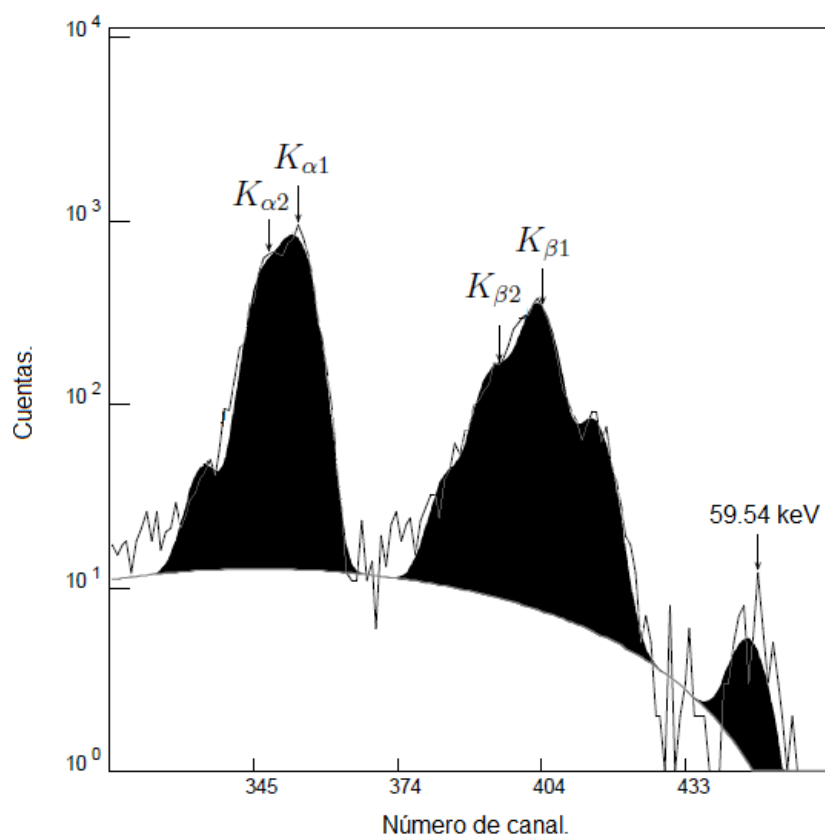


Figura 3.8: Espectro de una pastilla de  $\text{HoF}_3$  obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas.

La figura 3.9 muestra el espectro de  $\text{NdF}_3$  obtenido, se usa una aproximación analítica a los valores experimentales mediante una función exponencial de quinto orden. Los marcadores indican las energías características de rayos X para ese elemento. Los valores empleados para el ajuste se consultaron en la referencia citada. [10]

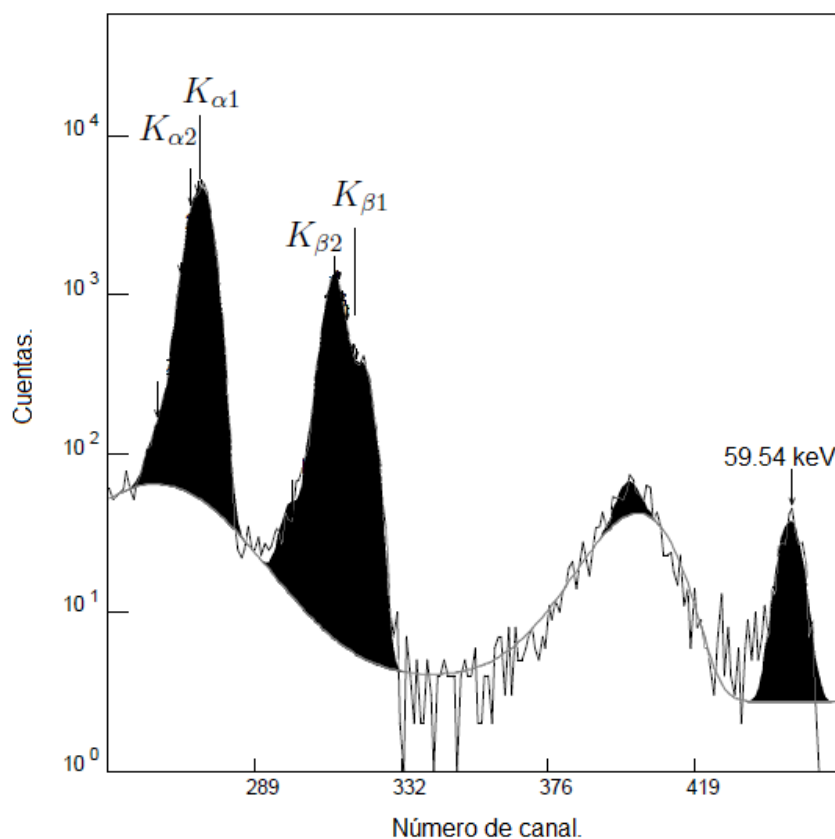


Figura 3.9: Espectro de una pastilla de  $\text{NdF}_3$  obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas.

La figura 3.10 muestra el espectro de  $\text{SmF}_3$  obtenido, este tiene una aproximación analítica a los valores experimentales mediante una función exponencial de tercer orden. Los marcadores indican las energías características de los rayos X para el  $\text{SmF}_3$ . Los valores empleados para el ajuste se consultaron en la literatura. [10]

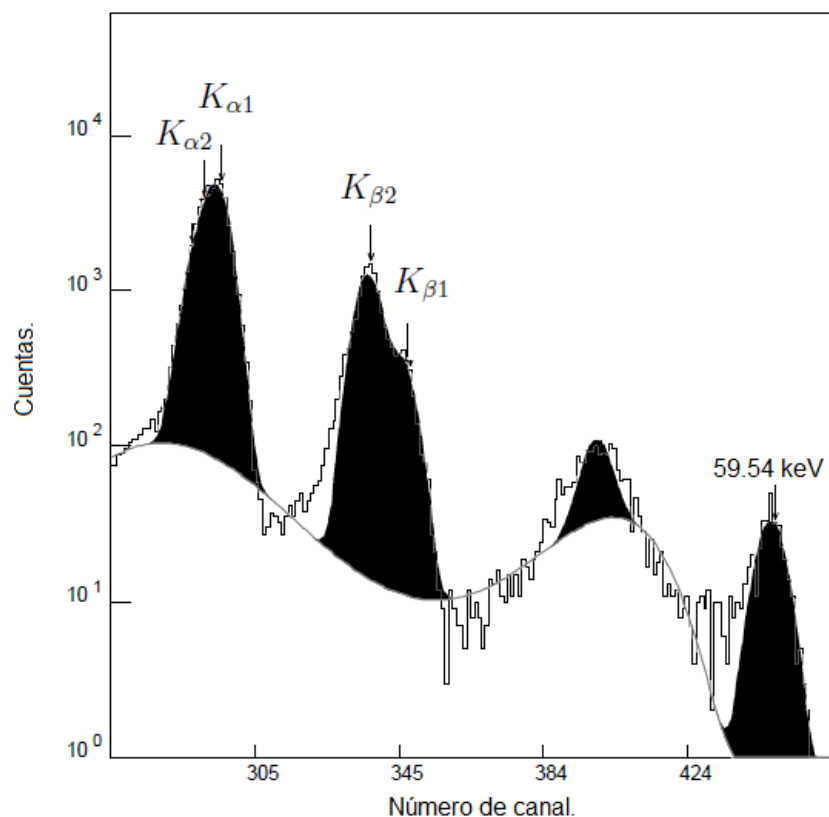


Figura 3.10: Espectro de una pastilla de  $\text{SmF}_3$  obtenido y analizado con los programas ORTEC Maestro y WinQxas.

El cuadro 3.1 muestra los valores considerados para realizar el ajuste de las curvas de fondo en los registrados experimentalmente de cada espectro. Además de los valores anteriores se agregaron los picos de 59.54 keV y de 26.35 keV producto del decaimiento. Sin embargo estos picos no siempre aparecen porque la región de interés (ROI) normalmente no sobrepasa los 57 keV.

Cuadro 3.1: Energía de rayos X característicos (keV) de los elementos lantanoideos . [10]

Elemento	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 3}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 2}$	$K_{\beta 3}$	$K_{\beta 4}$
Dy	45.998	45.208	44.743	52.113	53.476	51.947	53.634
Er	49.128	48.221	47.734	55.674	57.142	55.480	57.313
Gd	42.996	42.309	41.864	48.695	49.959	48.551	50.099
Ho	47.547	46.700	46.224	53.877	55.293	53.695	55.457
Nd	37.361	36.847	36.443	42.272	43.335	42.166	43.451
Sm	40.118	39.522	39.097	45.414	46.578	45.293	46.705

### 3.4. Probabilidad de transferencia radiativa.

Para el cálculo de las probabilidades de transferencia radiativa, es necesario analizar el ajuste realizado en AXIL. Este programa proporciona un reporte que contiene el número de cuentas por cada pico registrado en la curva experimental, el cual debe interpretarse como la integral del área bajo la curva de interés. Sabremos que el ajuste es adecuado si el residuo proporcionado por el ajuste es pequeño. Mientras que un valor de la variable estadística  $\chi^2$  menor que 10 debería ser adecuado para este tipo de experimento.

Se usaron las ecuaciones 1.21 y 1.22 de manera directa para realizar el cálculo, la producción de fluorescencia  $\omega_k$  se adquirió del artículo de J. H. Hubbell [36]; se consideró una incertidumbre combinada.

# Capítulo 4

## Resultados.

En el cuadro 4.1 se muestran los valores obtenidos para la probabilidad de transferencia radiativa de vacantes, utilizando las ecuaciones 4.1 y 4.2.

$$\eta_{KL_2} = \omega_k \left[ \frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} \right] \left\{ \left[ 1 + \frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} \right] \left[ 1 + \frac{I(K_{\alpha})}{I(K_{\beta})} \right] \right\}^{-1} \quad (4.1)$$

$$\eta_{KL_3} = \omega_k \left\{ \left[ 1 + \frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} \right] \left[ 1 + \frac{I(K_{\alpha})}{I(K_{\beta})} \right] \right\}^{-1} \quad (4.2)$$

Experimentalmente se miden las tasas de emisión de los rayos X, es decir las cantidades  $I(K_{\alpha_2})/I(K_{\alpha_1})$  e  $I(K_{\beta})/I(K_{\alpha})$ . En este experimento no fue necesario considerar absorción de energía pues las muestras no están adheridas a ningún sustrato.

Cuadro 4.1: Probabilidad de transferencia radiativa de vacantes mediante bombardeo de fotones provenientes de una fuente radiactiva de  $^{241}\text{Am}$ . \*Valor de referencia. [10]

Elemento	Z	* $\eta_{\text{KL}_2}$	$\eta_{\text{KL}_2}$	* $\eta_{\text{KL}_3}$	$\eta_{\text{KL}_3}$
Nd	60	0.261	0.226(0.060)	0.475	0.485(0.278)
Sm	62	0.263	0.222(0.057)	0.476	0.461(0.247)
Gd	64	0.266	0.241(0.072)	0.478	0.469(0.275)
Dy	66	0.268	0.293(0.096)	0.479	0.447(0.227)
Ho	67	0.270	0.264(0.078)	0.480	0.458(0.236)
Er	68	0.270	0.313(0.110)	0.479	0.474(0.251)

Cuadro 4.2: Tasas experimentales de emisión de rayos X. \*\*Referencia tomada para las tasas de emisión rayos X [10]

Elemento	Z	$K_{\beta}/K_{\alpha}$	$K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1}$	** $K_{\beta}/K_{\alpha}$	** $K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1}$
Nd	60	0.293	0.465	0.250	0.549
Sm	62	0.355	0.481	0.253	0.552
Gd	64	0.312	0.514	0.257	0.555
Dy	66	0.269	0.655	0.258	0.559
Ho	67	0.303	0.577	—	—
Er	68	0.199	0.660	0.261	0.563



# Capítulo 5

## Conclusiones.

♠ El análisis de fluorescencia de rayos X es una técnica no destructiva, idónea para realizar análisis cuando se quiere no dañar el material. Muchas veces estas muestras requieren preparación y ese proceso podría modificar un poco su estructura, pero no dañaría el material al nivel elemental. En el caso de este trabajo fue necesario preparar los fluoruros en pastillas duras; al ser un experimento de docencia todo debe estar controlado.

♠ Se comprobó que el dispositivo funcionó para todos los elementos lantanoídeos de los que se dispuso, se puede esperar que opere correctamente para todos los elementos dentro de cierto intervalo de energía.

♠ El dispositivo resulta efectivo para la docencia o como capacitación para el conocimiento y uso de dispositivos más complejos, evitando detener investigaciones porque algún dispositivo se descalibre o averíe al emplearlo en una clase de laboratorio.

♠ El valor del trabajar estos experimentos radica en el hecho de que el estudiante se encuentra con problemas imprevistos durante el curso de su trabajo, de los cuales debe determinar el origen y eliminarlos. O aprender a trabajar con ellos. Para esto es necesario entender los procesos en los aparatos y equipo.

♠ Siempre habrá una combinación de efectos en el laboratorio que complicarán el experimento.

♠ Todas las fases del experimento fueron desarrolladas dentro de las instala-

ciones del Instituto de Física de la UNAM.

♠ Los experimentos se realizan sin riesgo de exposición a la radiación una vez que la fuente radiactiva se encuentra dentro del dispositivo.

♠ Durante la aplicación de la práctica se desarrollarán habilidades para la preparación de muestras, para la lectura y análisis de espectros de rayos X, manejo de equipo de vacío y de fuentes radiactivas.

♠ Los resultados para las probabilidades de transferencia radiativa son buenos. Se encuentran dentro del orden de magnitud con valores muy cercanos a los publicados tanto en libros como en artículos. El área de mayor oportunidad se encuentra en la propagación de la incertidumbre. Pues si bien es aceptable para la transición  $\eta_{KL_2}$  es, por el contrario muy alta para la transición  $\eta_{KL_3}$ .

Una de las posibles causas para que la incertidumbre de la transición  $\eta_{KL_3}$  sea tan alta puede estar relacionada con el método mismo de análisis de los espectros. Como se menciona en el capítulo 2.6, el espectro real (el obtenido por el programa ORTEC MAESTRO) que proviene de la señal colectada por el analizador multicanal debe ajustarse mediante algún tipo de curva. Estas pueden ser de tres tipos: Polinomios, exponenciales o polinomios ortogonales. El ajuste de alguna de estas curvas suele tener mayor "peso" para los puntos más altos dentro del espectro. De esta forma cuando se establece una curva que se ajuste a uno de los espectros la incertidumbre asociada  $\chi^2$  puede ser mucho mayor para el punto asociado a cierta energía característica. Por ejemplo, en el caso del Dy se obtiene una  $\chi^2$  de 16.4 en el marcador correspondiente a  $\alpha_1$  y una  $\chi^2$  de 11.1 en el marcador correspondiente a  $\alpha_2$ . Análogamente la  $\chi^2$  para  $\beta_1$  es de 1.4, mientras que la  $\chi^2$  para  $\beta_2$  es de 2.1. Como estos valores se usan para calcular la tasa de emisión de rayos X ( $K_\beta/K_\alpha$  ó  $K_{\alpha_2}/K_{\alpha_1}$ ) y estos a su vez se toman para realizar el cálculo de las incertidumbres, puede propagarse y afectar el resultado final asociado al valor de la incertidumbre para  $\eta_{KL_3}$  y  $\eta_{KL_2}$ .

## 5.1. Apéndice.

### 5.1.1. Determinación de incertidumbres.

Para determinar la incertidumbre asociada a las ecuaciones 4.1 y 4.2 se considera una evaluación de incertidumbre estándar no correlacionada. De esta forma partimos del supuesto de que las cantidades que aparecen en las mediciones no están correlacionadas. Se utiliza la incertidumbre estándar de las cantidades originales y alguna relación funcional entre ellas y de esta forma se obtiene la nueva cantidad. Para calcular la incertidumbre estándar de  $y$ , donde  $y$  es la estimación del mensurando  $Y$ , es decir la medición, la cual será una combinación de las mediciones de entrada  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ . Designaremos a la incertidumbre estándar combinada como:  $u_c(y)$ .

Para calcular  $u_c(y)$  utilizamos la siguiente ecuación.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)} \quad (5.1)$$

Donde  $f$  es la función que relaciona a las variables con el valor medido.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$$

Cada una de las  $u(x_i)$  puede ser una incertidumbre estándar. A la ecuación 5.1 se le conoce como ley de propagación de la incertidumbre. Las derivadas parciales que aparecen en la ley de propagación de la incertidumbre se les conoce como coeficientes de sensibilidad [37]. Estos describen como cambia la estimación de salida  $y$  con cambios en las estimaciones de entrada  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ . Puede escribirse de la siguiente manera:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2 \equiv \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (5.2)$$

En donde:

$$c_i \equiv \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

$$u_i(y) \equiv |c_i|u(x_i)$$

Cuando aplicamos la ley de propagación de incertidumbre a las ecuaciones 4.1 y 4.2 obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} u^2(\eta_{k_{l2}}) = & \left( \frac{\partial \eta_{k_{l2}}}{\partial k_{\alpha 2}} \right)^2 u^2(k_{\alpha 2}) + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l2}}}{\partial k_{\alpha 1}} \right)^2 u^2(k_{\alpha 1}) + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l2}}}{\partial k_{\beta}} \right)^2 u^2(k_{\beta}) \\ & + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l2}}}{\partial k_{\alpha}} \right)^2 u^2(k_{\alpha}) + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l2}}}{\partial \omega} \right)^2 u^2(\omega) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} u^2(\eta_{k_{l3}}) = & \left( \frac{\partial \eta_{k_{l3}}}{\partial k_{\alpha 2}} \right)^2 u^2(k_{\alpha 2}) + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l3}}}{\partial k_{\alpha 1}} \right)^2 u^2(k_{\alpha 1}) + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l3}}}{\partial k_{\beta}} \right)^2 u^2(k_{\beta}) \\ & + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l3}}}{\partial k_{\alpha}} \right)^2 u^2(k_{\alpha}) + \left( \frac{\partial \eta_{k_{l3}}}{\partial \omega} \right)^2 u^2(\omega) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Al evaluar las ecuaciones con los valores experimentales mostrados en el cuadro 4.2 y los valores  $\omega$  correspondientes a la producción de fluorescencia de la capa K se obtienen las incertidumbres asociadas a los valores para la probabilidad de transferencia radiativa de vacantes.

# Bibliografía

- [1] Efecto Fotoeléctrico. *Liga:* <https://es.khanacademy.org/science/physics/quantum-physics/photons/a/photoelectric-effect>. consulta: 18/07/19.
- [2] Rohit Thakkar. Effect of processes initiated after creation of primary vacancies on L and M shell X-ray emission. Ph. D Theses. Punjabi University. 2009.
- [3] fisiquim2. *Liga:* <https://sites.google.com/site/fisiquim2/efecto-compton>. consulta: 26/07/19.
- [4] es.wikipedia.org. *Liga:* [https://es.wikipedia.org/wiki/Efecto\\_Compton](https://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_Compton). consulta: 22/05/19.
- [5] Mahananda Dasgupta, B. K. Sharma, B. L. Ahuja, and Farid M. Mohammad. Some experiments on X-ray fluorescence for the student laboratory. *American Journal of Physics* 56, 245, 1988.
- [6] <http://amptek.com>. *Liga:* <http://amptek.com/products/xr-100cdte-x-ray-and-gamma-ray-detector/#5>. consulta: 18/06/19.
- [7] S.L. Nicholas Tsoulfanidis. *MEASUREMENTS & DETECTION of RADIATION*. CRC Press, Estados Unidos. 2015.
- [8] R. J. Gehrke, R. A. Lokken, Gehrke, R. J., & Lokken, R. A. (1971). *Calibration of the efficiency of a Si (Li) photon spectrometer in the energy region 5 to 125 keV*. *R. A. Nuclear Instruments and Methods* 97. 219-228, 1971.

- [9] Glenn F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. Wiley, Michigan, 1999.
- [10] Fujia Yang and Joseph H. Hamilton. Atomic and nuclear physics. Word Scientific, Revised Edition, 2010.
- [11] M. T. Ceballos, X. Barcons, and F.J. Carrera. The colour of the deep RO-SAT X-ray sky fluctuations. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 286(1):158–162, 1997.
- [12] A. Beiser, S. Mahajan, and S.R. Choudhury. *Conceptos de física moderna*. McGraw-Hill, Estados Unidos, 1988.
- [13] R. Van Grieken and A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*,. Marcel Dekker, Inc, New York, 2001.
- [14] W.E. Meyerhof. *Elements of Nuclear Physics*. McGraw-Hill, Michigan, 1989.
- [15] Daniela Olea Román. *Estudio de propiedades luminiscentes de compuestos de coordinación con lantánidos y ligantes bencimidazólicos*. Tesis de Maestría. UNAM, 2011.
- [16] Juan Reyes Herrera. *Estudio de Procesos de Capas Internas de Tierras Raras por Impacto de Iones*. Tesis de Maestría. UNAM, 2008.
- [17] J. Reyes-Herrera, J. Miranda. Measurement of K–L radiative vacancy transfer probabilities in selected rare earth elements bombarded with 3–4 MeV protons. *Nuclear Instruments and Methods Section B* 266 (24), 5075-5079, 2008.
- [18] M. Ertugrul. Measurement of K, L and higher shell photoionisation cross-sections at 59.5 keV. *Anal. Chim. Acta* 491(2), 239-244, 2003.
- [19] E. R. Pike. Introduction to Soft X-Ray Spectroscopy. *American Journal of Physics* 28, 235, 1960.

- [20] A. H. Compton. The Scattering of X Rays as Particles. *American Journal of Physics* 29, 817, 1961.
- [21] W. K. Robinson, W. D. Adams, and J. L. Duggan. *Some Experiments with a Radioisotope X-Ray Source for the Undergraduate Laboratory*. *American Journal of Physics* 36, 638, 1968.
- [22] Homer D. Fetzner, Donald L. Parker, and Kenneth C. Stuart. Student X-ray fluorescence experiments. *American Journal of Physics* 43, 323, 1975.
- [23] A. S. Bennal, P. D. Shidling, N. M. Badiger, S. R. Thontadarya, and B. Hanumaiah. Measurements of X-ray fluorescence parameters. *American Journal of Physics* 73, 883, 2005.
- [24] A. A. Espinosa, J. Reyes-Herrera, J. Miranda. Development of an X-Ray Fluorescence Spectrometer for Environmental Science Applications. *Instrumentation Science and Technology*, 40:603–617, 2012.
- [25] Lourdes Verónica Mejía Ponce. *Mejoras en el espectrometro de rayos X del laboratorio de aerosoles*. Tesis de licenciatura. UNAM, 2017.
- [26] <http://amptek.com>. Liga: <http://amptek.com/products/xr-100cr-si-pin-x-ray-detector>. consulta: 18/06/19.
- [27] Mark W. Zemasky and Richard H. Dittman. *Calor y Termodinámica, Sexta Edición*. Mc Graw Hill, Mexico, D.F, 1986.
- [28] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, California. 2004.
- [29] Jr. Willian D Callister. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, Utah, 2000.
- [30] <https://es.wikipedia.org>. Liga: [https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia Mössbauer](https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_Mössbauer). consulta: 19/06/19.

- [31] ATSDR. *Agency for toxic substances disease registry*. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=158>, Consulta: 02/02/19.
- [32] J. C. Wallmann, P. GRAF, L. Goda. *The specific activities and half-lives of americium-241 and americium-243*. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 7(3), 199-200, 1958.
- [33] MDC Vacuum Products. *Liga: https://www.mdcvacuum.com/home.aspx*. consulta: 26/07/19.
- [34] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, et al. Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares (AXIL): New Developments. *X-Ray Spectrometry* 23(2), 278-285, 1971.
- [35] <https://es.wikipedia.org>. *Liga: https://es.wikipedia.org/wiki/Algoritmo\_de\_Levenberg-Marquardt*. consulta: 19/06/19.
- [36] J. H. Hubbell, P. N. Trehan, Nirmal Singh, et a. Review, Bibliography, and Tabulation of K, L, and Higher Atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields. *Journal of Physica and Chemical Reference Data* 23(2), 339-364, 1994.
- [37] MIRANDA Martín del Campo Javier. *Evaluación de la incertidumbre en datos experimentales*. Universidad Nacional Autónoma de México, 2001.