

**SOBRE LA RELACION DE INTENSIDADES CARACTERISTICAS
DEL ESPECTRO K DE RAYOS X**

Dr. Alberto G. Alvarez *
Electrotéc. Héctor Negri
Tco. Quím. Jorge F. Meda

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

INTRODUCCION

La variación de la energía de transición de un elemento, dependiente de su número de coordinación, ha sido estudiada y medida para varios elementos (3, 4, 5). Estas mediciones proveen información sobre la estructura electrónica de un elemento en diferentes compuestos.

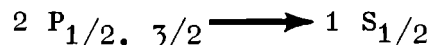
Desde un punto de vista histórico, la medición del cambio de longitud de onda de un elemento es el método experimental más exacto debido al hecho de que las diferentes técnicas en este campo son bien conocidas desde el comienzo de la óptica y la espectrografía de rayos X.

Así como la longitud de onda es un parámetro sensible a la variación de la estructura atómica, la relación de intensidades entre las líneas características de un elemento en diferentes tipos de enlace debe ser un parámetro sensible con respecto a los cambios de la estructura electrónica. En este trabajo se prueba tal posibilidad.

TEORIA

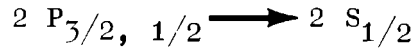
El parámetro principal en la intensidad de una transición espectral es el momento dipolar de la matriz del elemento.

La energía de una línea espectral se debe a la transición electrónica entre dos estados cuánticos. Así la línea $K_{\alpha 1,2}$ proviene de la transición:



de las capas L y K.

La línea $K_{\beta 3, 4}$, se debe a la transición:



Los niveles de energía están influenciados, tanto por los electrones externos como por los internos. La energía necesaria para extraer un electrón de la capa i está dada por:

$$E = \frac{Rhc}{n^2} (Z - \sum_0)^2 - \sum_i Z_i \frac{e^2}{\rho_i} \quad (1)$$

donde R es la constante de Rydberg;

h es la constante de Plank;

c es la velocidad de la luz;

n el número cuántico principal de capa en consideración;

\sum_0 constante de apantallamiento debida a los electrones internos;

\sum_i constante de apantallamiento de los electrones externos;

Z número atómico del elemento;

Z_i número de electrones externos a la capa en cuestión;

e carga del electrón; y

ρ_i radio de la capa i .

La energía de los orbitales K, L, M, etc. variará de un compuesto a otro, dependiendo del número atómico que consideramos. Los niveles de energía internos de los átomos livianos están influenciados por la presencia de los átomos vecinos. Esta influencia disminuye a medida que crece el número atómico Z . Así, la variación en la longitud de onda característica en los elementos livianos puede ser detectada (por ejemplo en Al, Si, S) (3, 4, 5).

La intensidad de transición de un nivel A a un nivel B en el modelo de Mulliken (1, 2) está dado por:

$$I_A = 64 M_a \cdot \frac{E_{ab}^3}{3 \hbar^4} |\langle a | P | b \rangle|^2 \quad (2)$$

donde M_a es el número de electrones del nivel a ;

$M_{ab} \langle a | P | b \rangle$ es el momento dipolar (2); y

E_{ab} diferencia de energías entre los niveles a y b .

La intensidad de la transición $K_{\alpha 1}$, del nivel LIII KI

en un elemento puro es:

$$(I_{K\alpha I})_0 = \frac{64}{3h^4} (Ma)_0 (E_{LIII \rightarrow K}^3)_0 (M_{K\alpha I}^2)_0 \quad (3)$$

Para un compuesto del mismo elemento, la intensidad será:

$$(I_{K\alpha I})_1 = \frac{64}{3h^4} (Ma)_1 (E_{LIII \rightarrow K}^3)_1 (M_{K\alpha I}^2)_1 \quad (4)$$

El momento dipolar para un elemento difiere de su estado puro al que tiene en un compuesto del elemento, debido a los cambios en la configuración electrónica.

Expresando el momento dipolar del elemento en el compuesto con referencia al momento dipolar en estado puro, se obtendrá:

$$(M_{LIII \rightarrow K}^2)_1 = (M_{LIII \rightarrow K}^2)_0 + A^2 \quad (5)$$

A^2 es por lo tanto la variación de elemento dipolar, correspondiente a las dos configuraciones electrónicas.

CALCULO DE A^2

De las expresiones 3, 4 y 5 se obtiene la relación de intensidades:

$$R_{01} = \frac{(I_{K\alpha I})_0}{(I_{K\alpha I})_1}$$

$$R_{01} = \frac{(Ma)_0 (E_{LIII, KI}^3)_0 (M_{K\alpha I}^2)_0}{(Ma)_1 (E_{LIII, KI}^3)_1 \left[(M_{K\alpha I}^2)_0 + A^2 \right]} \quad (6)$$

$$A^2 = \left[\frac{(Mb)_0 (E_{LIII, KI}^3)_0}{R_{01} (Ma)_1 (E_{LIII, KI}^3)_1} - 1 \right] (M_{K\alpha I}^2)_0 \quad (7)$$

Por el mismo razonamiento, en el caso de las transiciones, la variación del momento dipolar tiene la expresión:

$$A^{2*} = \frac{(Mb)_0 (E_{MK}^3)_0}{R_{01}^* (Mb)_1 (E_{MK}^3)_1} - 1 \quad (M_{K\beta}^2)_0 \quad (8)$$

El valor de Mb corresponde al número de electrones de la capa M.

Relación entre $(M_{K\alpha I})_0$ y $(M_{K\beta})_0$

La relación de intensidades:

$$R_{00} = (I_{K\alpha})_0 / (I_{K\beta})_0$$

está dada por la expresión:

$$R_{00} = \frac{(Ma)_0 (E_{LIII, K}^3)_0 (M_{K\alpha I})_0}{(Mb)_0 (E_M^3, K)_0 \left[(M_{K\alpha I})_0 + B^2 \right]} \quad (9)$$

donde:

$$B^2 = (M_{K\beta}^2)_0 - (M_{K\alpha I}^2)_0$$

$$B^2 = \left[\frac{(Ma)_0 (E_{LIII, K}^3)_0}{R_{00} (Mb)_0 (E_{MK}^3)_0} - 1 \right] (M_{K\alpha I}^2)_0 \quad (10)$$

reemplazando en (8) se obtiene la expresión final de A^{2*}

$$A^{2*} = \left[\frac{(Mb)_0 (E_{MK}^3)_0}{R_{01} (Mb)_1 (E_{MK}^3)_1} - 1 \right] \frac{(Ma)_0 (E_{LIII, K}^3)_0}{R_{00} (Mb)_0 (E_{MK}^3)_0} \cdot (M_{K\alpha I}^2)_0 \quad (11)$$

donde $M_{K\alpha I}^2$ es el momento dipolar en la transición:



VARIACION DEL MOMENTO DIPOLAR

Muestra	B^2
Si	$\left[\frac{(Ma)_o}{(Mb)_o} \quad 0,01887 - 1 \right] (M_K^2 \alpha)_o$
SiC	$\left[\frac{(Ma)_o}{(Mb)_o} \quad 0,0161365 - 1 \right] (M_K^2 \alpha)_o$
SiO ₂	$\left[\frac{(Ma)_o}{(Mb)_o} \quad 0,0165211 - 1 \right] (M_K^2 \alpha)_o$
Al	$\left[\frac{(Ma)_o}{(Mb)_o} \quad 0,0070008 - 1 \right] (M_K^2 \alpha)_o$
Al ₂ O ₃	$\left[\frac{(Ma)_o}{(Mb)_o} \quad 0,00708316 - 1 \right] (M_K^2 \alpha)_o$

Nota.- Los valores consignados en esta tabla han sido obtenidos por medio de la fórmula 10 (3, 4, 5).

PARTE EXPERIMENTAL

Las variaciones del momento dipolar B^2 (tabla I) han sido calculadas a partir de los valores de corrimiento de longitudes de onda de las transiciones características (3, 4, 5).

En la tabla II se encuentran los valores de variación del momento dipolar en aluminio y silicio en estado puro y coordinados.

T A B L A II
RELACION DE INTENSIDADES

Muestra	Relación calculada	Relación observada
Si	45,10	50,01
SiC	48,60	53,94
SiO ₂	49,11	55,22
Al	97,32	83,37
Al ₂ O ₃	93,47	75,51

Las relaciones de intensidades observadas han sido corregidas por autoabsorción de la radiación característica, empleando la expresión:

$$I_m = \int_0^{\infty} I_0 e^{-\mu(\lambda) \cdot \rho \cdot x} dx$$

para la intensidad medida.

De la ecuación anterior se obtiene el valor verdadero de la intensidad total generada:

$$I_0 = I_m \cdot \rho \cdot \mu(\lambda)$$

donde ρ es la densidad de la muestra y $\mu(\lambda)$ el coeficiente másico de absorción.

CONCLUSION

Se da una descripción cuantitativa de las relaciones de intensidades características del espectro de rayos X de los elementos.

La comparación entre los valores observados y calculados puede indicar en primera instancia, imprecisión en los valores (obtenidos de las referencias) de los corrimientos de las longitudes de onda características en función de la coordinación de los elementos.

A medida que se obtengan valores más recientes y precisos de corrimientos de longitudes de onda, será posible corroborar la descripción presentada.

BIBLIOGRAFIA

1. Mulliken, R. S. y Riebe, C. A. - Rept. Progr. Phys. 8, 231, 1941.
2. Condon, E. N. y Shortley, G. H. - The Theory of Atomic Spectra. Cambridge University Press. New York, 1962.
3. Day, D. E. y Rindone, G. E. - Properties of Soda Aluminosilicate Glasses. II Coordination of Aluminium ions. Journal of American Ceramic Society. 45 (12), 1962.
4. Baun, W. L. y Fischer, D. W. - Influence of Chemical Combination on Aluminium K Diagram and non Diagram Lines. Nature, 204 (14), 642, 1964.
5. de Vries, J. L. - Recent Advances in Techniques and Instrumentation for X Ray Spectroscopy. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Technical Data.