

**PROBABILIDAD DE TRANSICION  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  PARA ELEMENTOS  
COMPRENDIDOS ENTRE  $Z = 13$  Y  $Z = 56$  EN FILMS GRUESOS**

Dr. Alberto G. Alvarez\*

Tco. Quím. Jorge F. Meda

Electrotéc. Héctor Negri

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

## INTRODUCCION

La relación de intensidades entre las líneas del espectro de rayos X  $K_{\beta}$  y  $K_{\alpha}$ , es de interés en el ensayo de modelos teóricos de constitución atómica, donde este valor se relaciona con las probabilidades de transición  $K_{\beta}$  y  $K_{\alpha}$ .

Una aplicación de esta relación se encuentra en el análisis químico por fluorescencia de rayos X, en los casos donde se presenta superposición de líneas características, por ejemplo, en la determinación de plomo en presencia de arsénico.

Si bien esta relación ha sido medida por varios autores, ya que Smith, Reed y Ware (1) la han realizado en films finos y con métodos no dispersivos, y Salem, Falcomer y Winchell (2) utilizando films gruesos y métodos dispersivos, las discrepancias halladas y la necesidad actual de disponer de parámetros fundamentales de mayor precisión, como ha sido claramente expresado por Jenkins (3), alentó la realización de este trabajo.

Las mediciones realizadas fueron efectuadas por el método dispersivo, utilizando films gruesos para elementos entre  $Z = 13$  y  $Z = 56$ , y la relación ha sido medida a potenciales crecientes desde la tensión mínima requerida para la excitación de fluorescencia, en los elementos cuyo canto de absorción se encuentra sobre 10 Kv, hasta el máximo disponible (100 Kv) observándose una dependencia de la relación  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  con la tensión aplicada al tubo de rayos X (figura 1), que es interpretada como el efecto debido al cambio de la longitud de onda efectiva de excitación (4).

---

## TEORIA

---

Para un film grueso excitado por un espectro de rayos X

cuyo origen se encuentre distante, hacia las cortas longitudes de onda, de la discontinuidad K del elemento en estudio, la intensidad medida de fluorescencia está dada por:

$$I_{mK\alpha} = S \cdot I_{K\alpha} \cdot \exp(-\mu_{K\alpha} \cdot d_c) \quad (1)$$

donde  $\mu_{K\alpha}$  es el coeficiente de absorción lineal y  $d_c$  el espesor crítico de generación, y su valor ha sido calculado por Chung, Lentz y Scott (5) que llegan a la siguiente expresión:

$$d_c = \frac{4,65}{\mu \rho} \quad (2)$$

siendo

$$\mu = \frac{\mu_1}{\text{Sen } \theta_1} + \frac{\mu_2}{\text{Sen } \theta_2}$$

donde  $\mu_1$  es el coeficiente de absorción para la longitud de onda efectiva de excitación;  $\mu_2$  el coeficiente de absorción para la longitud de onda característica del elemento;  $\theta_1$  y  $\theta_2$  los ángulos de incidencia y emergencia de la radiación respectivamente;  $\rho$  la densidad de la muestra.

El hecho de que  $\mu_1$  deba ser computado para la longitud efectiva de excitación (4), determina profundidades mayores de generación a medida que la longitud de onda efectiva sea más corta. Esta profundidad de generación, obviamente, es dependiente de la tensión utilizada y producirá una alteración, de la relación de intensidades  $K_\beta/K_\alpha$ , debido a la mayor absorción que sufrirá la radiación  $K_\alpha$  al emerger de la muestra.

Por esta razón se ha encontrado conveniente definir  $K_\beta/K_\alpha$  a "profundidad mínima de generación", como el valor obtenido a la tensión de excitación que produzca un espectro continuo de rayos X cuyo valor mínimo  $\lambda_0$ , corresponda al valor de longitud de onda de la discontinuidad K del elemento en cuestión; esta situación puede verse en la figura 2.

En estas condiciones, la profundidad de generación corresponderá al valor mínimo, pues como se deduce de la ecuación (2), las muestras tendrán el valor máximo de  $\mu$ .

Es de hacer notar que, en muestras iluminadas solamente con el espectro continuo, tras el canto de absorción, la dependencia de la relación  $K_\beta/K_\alpha$  con la tensión, será mayor

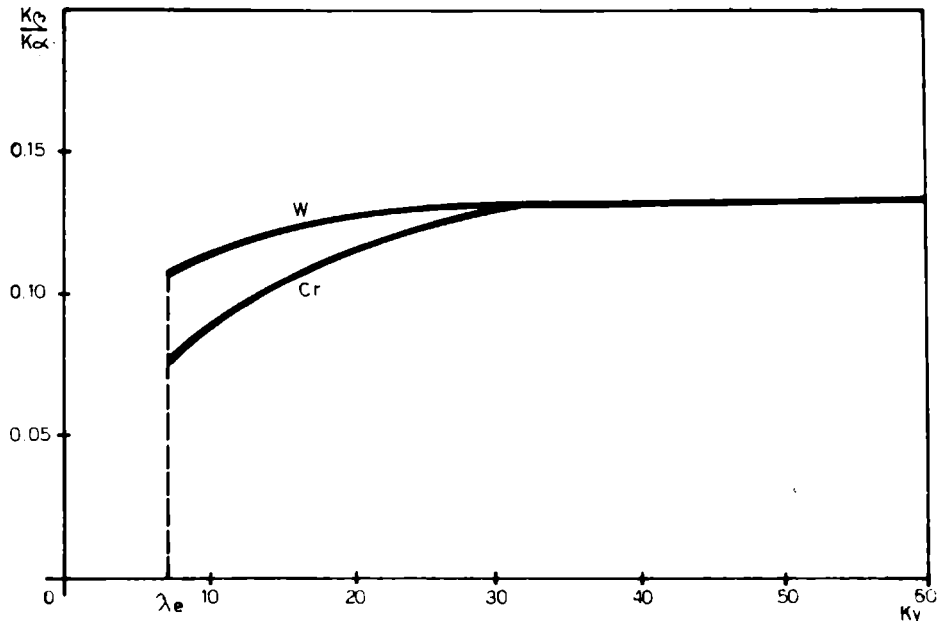


Fig. 1.- Dependencia de la relación  $K_{\alpha}/K_{\beta}$  con el valor de tensión aplicado al ánodo generador del espectro de excitación

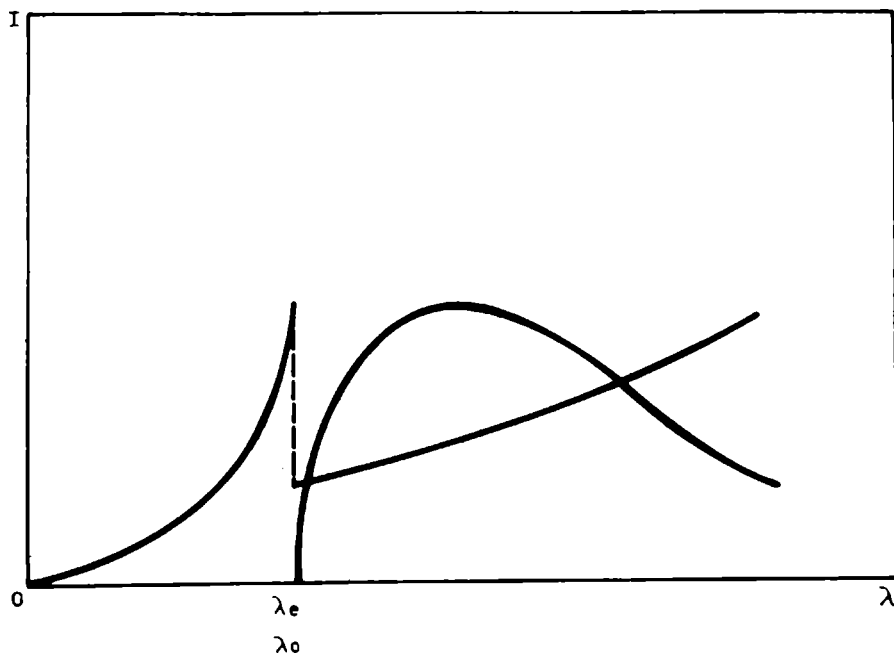


Fig. 2.- Posición relativa del espectro de absorción y del espectro de excitación que definen el valor  $K_{\alpha}/K_{\beta}$  mínimo

que en el caso en que también influyan las líneas características del tubo de rayos X, ya que de esta manera, la longitud de onda efectiva de excitación es menos dependiente de la tensión aplicada, por el hecho de que tiene una componente fija, dada por las líneas características. Esto puede observarse en el figura 1, donde la relación  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  está representada en función de la tensión aplicada, utilizando un tubo con ánodo de cromo y otro con ánodo de tungsteno.

La intensidad medida de  $K\alpha$  se encuentra representada por la expresión (1), luego la intensidad  $K$  medida puede ser representada por una expresión similar:

$$I_{mK\beta} = S I_{K\beta} \cdot \exp(-\mu_{K\beta} \cdot dc) \quad (3)$$

La relación  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  medida  $R_{\frac{\beta}{\alpha}}^m$  será:

$$R_{\frac{\beta}{\alpha}}^m = I_{K\beta m}/I_{K\alpha} \cdot \exp\left(\frac{-\mu_{K\beta}}{\mu_1 + \mu_{2K\beta}} + \frac{\mu_{K\alpha}}{\mu_1 + \mu_{2K\alpha}}\right) \cdot \frac{4,62}{\rho} \quad (4)$$

De esta expresión es posible calcular a partir de la relación medida, la verdadera relación de intensidades  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  correspondiente a una tensión conocida de excitación.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

Ha sido medida la relación  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  para los elementos mencionados en la tabla I; en ella se encuentran definidos los valores del mínimo de esta relación correspondiente a una distribución del espectro continuo tangente a la discontinuidad de absorción K.

La probabilidad de transición  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  fue supuesta proporcional a la relación de las intensidades integradas de las dos líneas características; las áreas fueron medidas haciendo un barrido entre límites apropiados a ambos lados del pico, donde también fueran leídos los fondos. En la discriminación se incluyó todo el espectro K, incluso los picos de

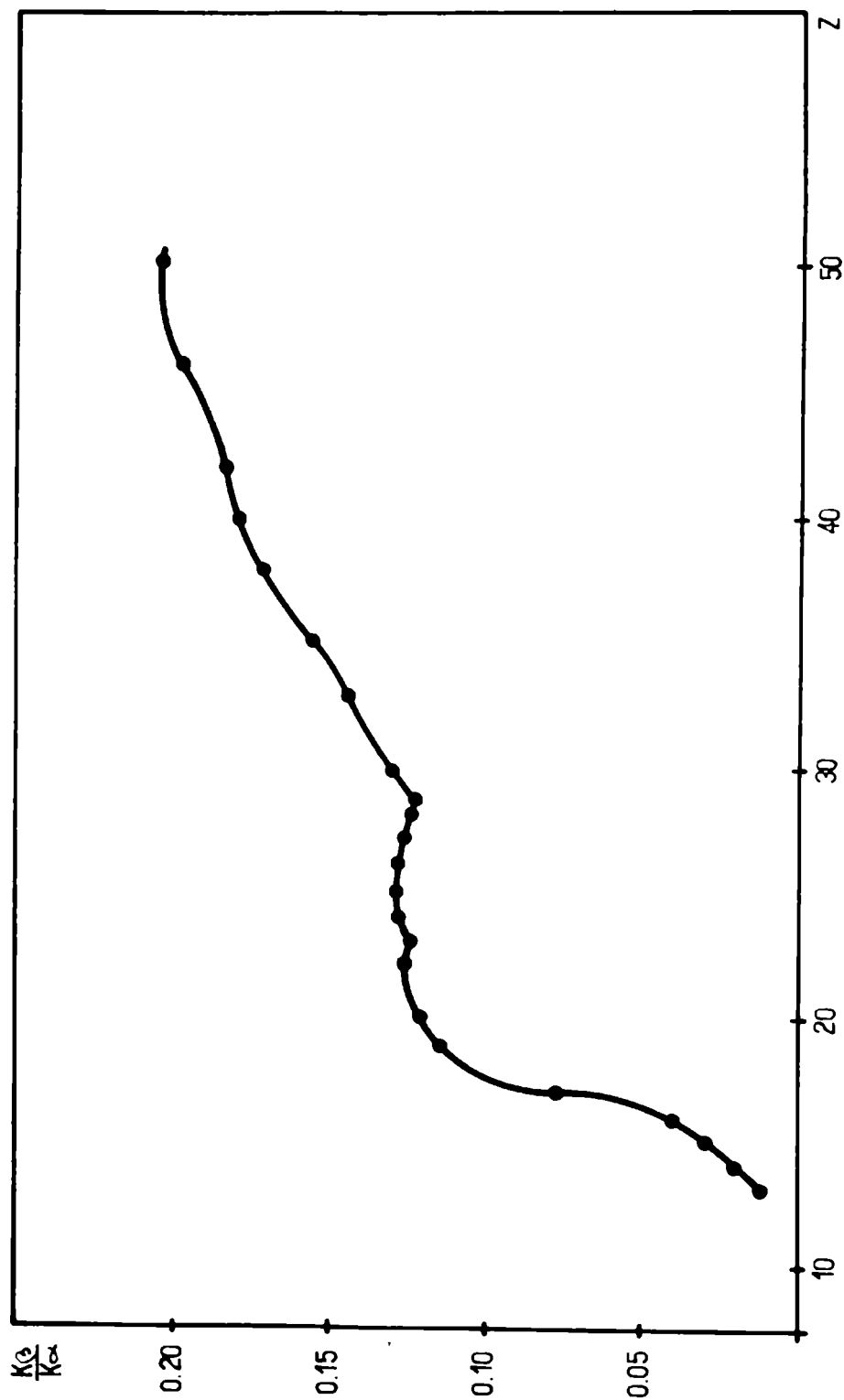


Fig. 3.- Dependencia de la relación  $K\beta/K\alpha$  con el número atómico  $Z$

## T A B L A I

RELACION DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICION  $\lambda_{\beta} / K_{\alpha}$ 

Z	Elemento	Compuesto	Cristal analyzer	Anodo	$K_{\beta} / K_{\alpha}$
13	Al	AL	KAP	Cr	0,012
14	Si	Si	PE	Cr	0,020
15	P	PO <sub>4</sub> HK <sub>2</sub>	PE	Cr	0,030
16	S	S	PE	Cr	0,041
17	Cl	CLK	PE	Cr	0,078
19	K	CLK	PE	Cr	0,114
20	Ca	CaO	PE	Cr	0,120
22	Ti	TiO <sub>2</sub>	FLi	Cr	0,125
23	V	VO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	FLi	W	0,124
24	Cr	CrO <sub>3</sub>	FLi	W	0,126
25	Mn	SO <sub>4</sub> Mn	FLi	Cr	0,126
26	Fe	Fe	FLi	Cr	0,126
27	Co	Co	FLi	Cr	0,126
28	Ni	Ni	FLi	Cr	0,125
29	Cu	Cu	FLi	Cr	0,124
30	Zn	Zn	FLi	Cr	0,130
33	As	AsO <sub>3</sub>	FLi	Cr	0,144
35	Br	BrO <sub>3</sub> K	FLi	Cr	0,155
38	Sr	NO <sub>3</sub> Sr	FLi	Cr	0,171
40	Zr	Zr	FLi	Cr	0,182
42	Mo	Mo <sub>7</sub> O <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	FLi	Cr	0,185
47	Ag	Ag	FLi	Cr	0,198
50	Sn	Sn	FLi	Cr	0,204
56	Ba	Cl <sub>2</sub> Ba H <sub>2</sub> O	FLi	Cr	0,200

Nota.- Cristales analizadores: PE, Pentacritritol; KAP, Adipato de potasio; FLi, Fluoruro de litio (200).



escape, en los cálculos fueron utilizados los coeficientes de absorción tal como fueron calculados por Leroux (6).

No se realizaron correcciones por reflectividad del cristal ni por eficacia del detector pues la diferencia de eficiencia para las líneas no altera significativamente la relación.

---

## CONCLUSIONES

---

En la figura 3 se dispusieron los valores de la relación  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  obtenidos, en función del número atómico.

Estos valores se encuentran más próximos a los obtenidos teóricamente por Scofield (7) que los obtenidos en la referencia (2) lo que se interpreta como un tratamiento más apropiado del problema de autoabsorción de la muestra.

La previsión teórica de la dependencia de la relación con la tensión aplicada es demostrada en la parte experimental y lleva a realizar la definición de la relación  $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$  a la "profundidad mínima de generación", que evita especificaciones de la tensión, con la consiguiente multiplicidad de valores.

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Smith D. G. W., Reed S. J. B. y Ware N. G. - X ray spectrometry, 3 (4), 1974.
- (2) Salem S. I., Falconer T. H. y Winchell R. W. - Phys. Rev. A 1, 2147, 1972.
- (3) Jenkins R. - X ray spectrometry, 3 (4), 1974.
- (4) Alvarez A. G. y de Vries L. - Swansea Symposium, sept. 1966.
- (5) Chung F. H., Lentz A. J. y Scott R. W. - X ray spectrometry, 3 (4), 1974.

- (6) Leroux J. - *Advances in X Ray Analysis*, 5, 153, 1961.
- (7) Scofield R. A. - *Phys. Rev.*, 2, 179, 1969.