

Espectros de líneas de Rayos X

1

- ✓ En un tubo de Rayos X como el de la Fig. 2-9 (pag. 41, Eisberg-Resnick, ed. 2, inglés) los electrones emitidos desde un cátodo caliente son acelerados por un voltaje aplicado entre el cátodo y el ánodo adquiriendo energías cinéticas del orden de 10^4 eV.
- ✓ En la Fig. 9-16 (pag. 338) se muestra un espectro típico de Rayos X. Los picos que se observan son característicos (o provienen) de los átomos que constituyen el ánodo (del tubo de Rayos X) que en el caso de la figura son átomos de Tungsteno. A estos picos se les denomina líneas y es por esto que el espectro se llama "Espectro de líneas de Rayos X".
- ✓ Como se observa también en la Figura, las líneas de Rayos X están "montadas" sobre un espectro continuo que tiene una longitud de onda mínima y que se debe a la Radiación de frenado que se estudió en el Cap. 2 del Eisberg-Resnick. (Radiación de frenado = Bremsstrahlung).
- ✓ El Bremsstrahlung se debe a que un electrón que tiene una energía cinética K antes de interactuar con los átomos del ánodo, es desacelerado al interactuar coulombianamente con un núcleo pesado (como el de tungsteno), perdiendo energía en forma de radiación o Rayos X (fotón de Rayos X).

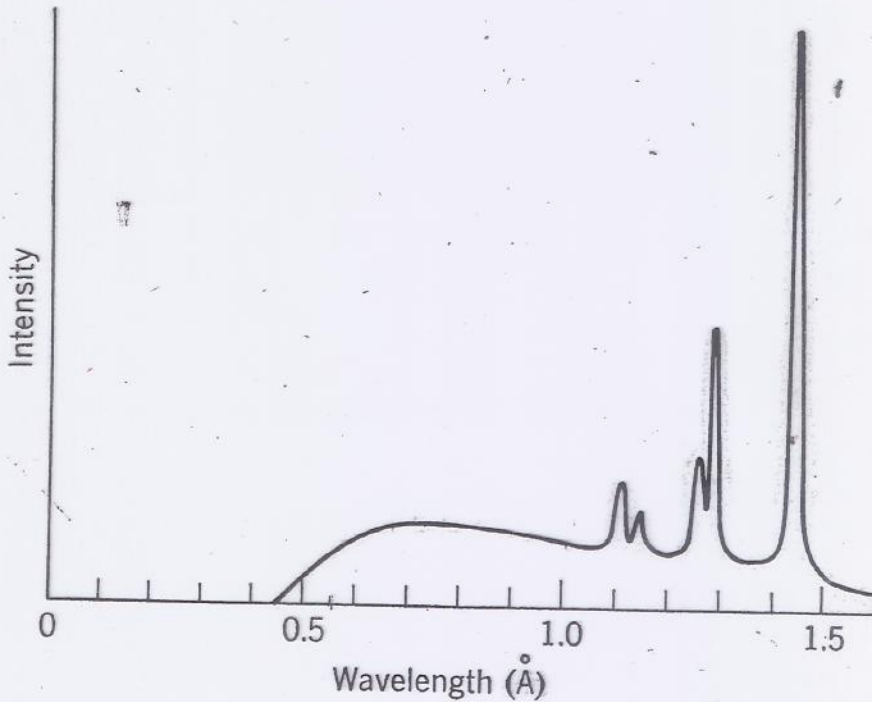


FIGURE 9-16

A typical x-ray spectrum. The lines are characteristic of the x-ray tube anode (tungsten for the case illustrated). The continuous curve is from bremsstrahlung by electrons accelerated in scattering off the nuclei of these atoms.

Durante la interacción del electrón (que incide ² sobre el ánodo) con el núcleo pesado, el electrón transfiere momento lineal al núcleo pero como el núcleo es relativamente muy pesado, la energía cinética que éste adquiere después del choque es despreciable. La energía que pierde el electrón se convierte en un fotón ($K - K' = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$).

✓ ¿Cómo se explican las líneas (o picos) de Rayos X?

- A medida que atraviesa el ánodo del tubo, un electrón del rayo incidente pasa cerca de un electrón localizado en una capa interna ($n=1, n=2$ por ejemplo) de uno de los átomos que forman al ánodo.
- Mediante la interacción coulombiana entre el electrón incidente y el electrón del átomo, a éste último se le puede dar una energía suficiente para "removerlo" del nivel de energía negativa en el que se encontraba antes del choque y sacarlo del átomo.
- Esto deja al átomo en un estado de excitación de alta energía porque uno de sus electrones que tenía una energía "muy" negativa ahora (después del choque) está ausente.

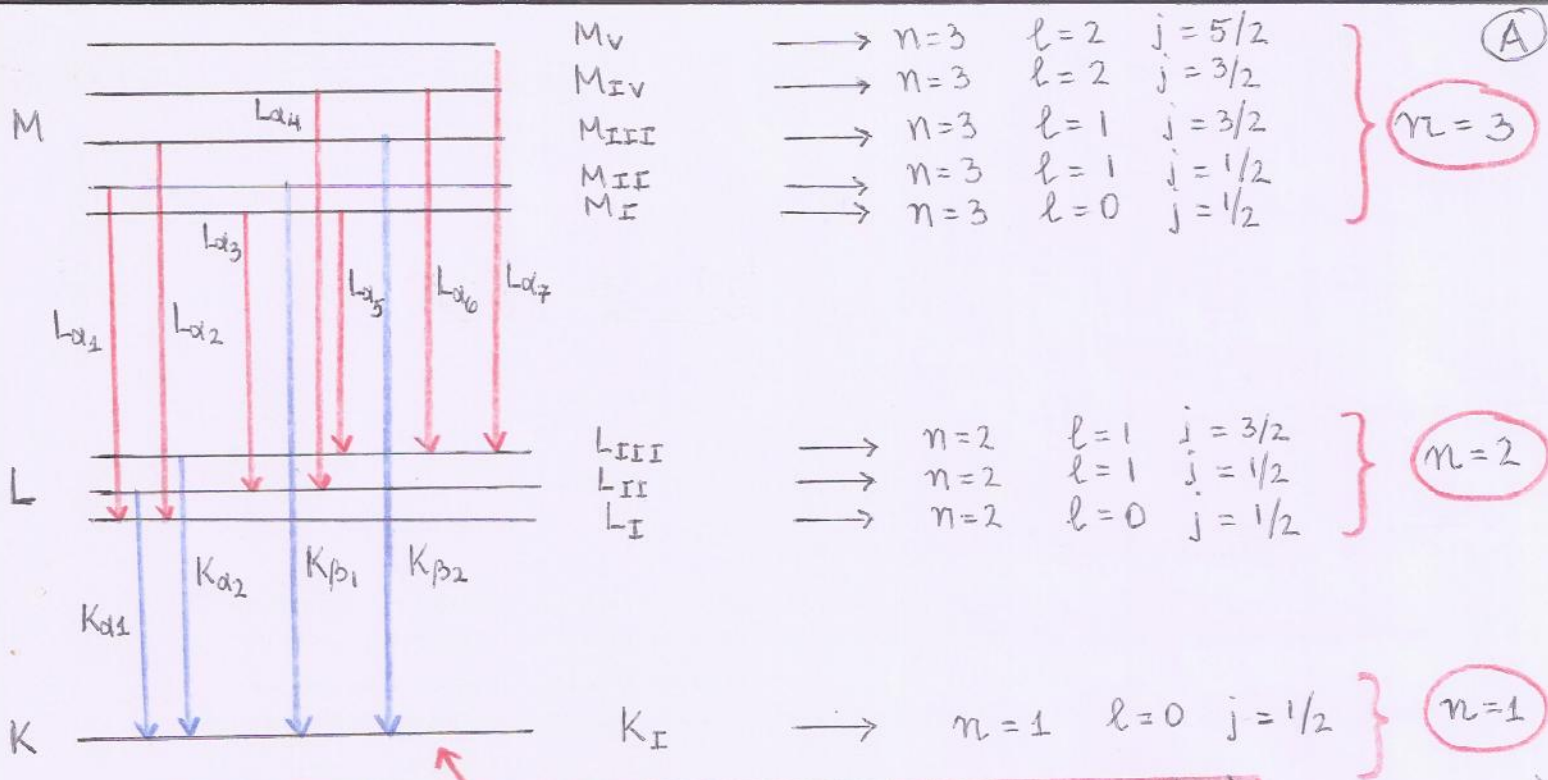
- Se puede decir que una ausencia de una carga "muy negativa" es una presencia de una energía "muy positiva" y por eso es que se dice que el átomo queda en un estado de excitación de alta energía. Como se recordará la energía de excitación de un átomo E_x se define como la energía por arriba de la energía del estado fundamental o estado base, esto es,

$$E_x = E - E_{\text{base}} \quad (1)$$

donde E es la energía del átomo después de perder su electrón y E_{base} es la energía del átomo antes del choque con todos sus electrones llenando las capas (y subcapas) de acuerdo al Principio de Exclusión de Pauli en orden creciente de energía.

- El átomo "tarde o temprano" volverá a su estado base o fundamental, emitiendo un conjunto de fotones de alta energía (alta frecuencia) que "son" los picos que se observan en el espectro de líneas de Rayos X de la Fig. 9-16
- Las líneas de los espectros de Rayos X son útiles en aplicaciones científicas y tecnológicas. Además, desde el punto de vista de la física teórica, los espectros de Rayos X proveen infor-

mación a partir de la que se puede deter-
minar las energías de los electrones que
se encuentran en las sub-capas más internas
de los átomos que constituyen el ánodo
del tubo.



Niveles de Energía de un átomo pesado (como el ^{92}U) (Ver comentario pie de página)

Reglas de Selección para transiciones:

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

(Sección 8-7)
Eisberg - Resnick

E_K = Energía de enlace de un e^- en K
 $E_{L_{II}}$ = Energía de enlace de un e^- en L_{II}
 E_{base} = Energía del estado base del átomo
 La ausencia de un e^- en K representa la energía de excitación máxima posible (debida a la ausencia de un e^-) del átomo.
 En este caso la energía del átomo está dada por

$$E_{\text{átomo}} = E_{\text{base}} + |E_K| \quad (*) \quad \rightarrow \text{línea } K\alpha_1$$

Si un e^- de L_{II} hace una transición a K, la ausencia de e^- "se traslada" a L_{II} y la nueva energía del átomo es

$$E'_{\text{átomo}} = E_{\text{base}} + |E_{L_{II}}| \quad (**)$$

(Comentario: Esta figura es distinta que la Fig 9-17 (pag. 339). La Fig. 9-17 muestra niveles que corresponden a las energías de

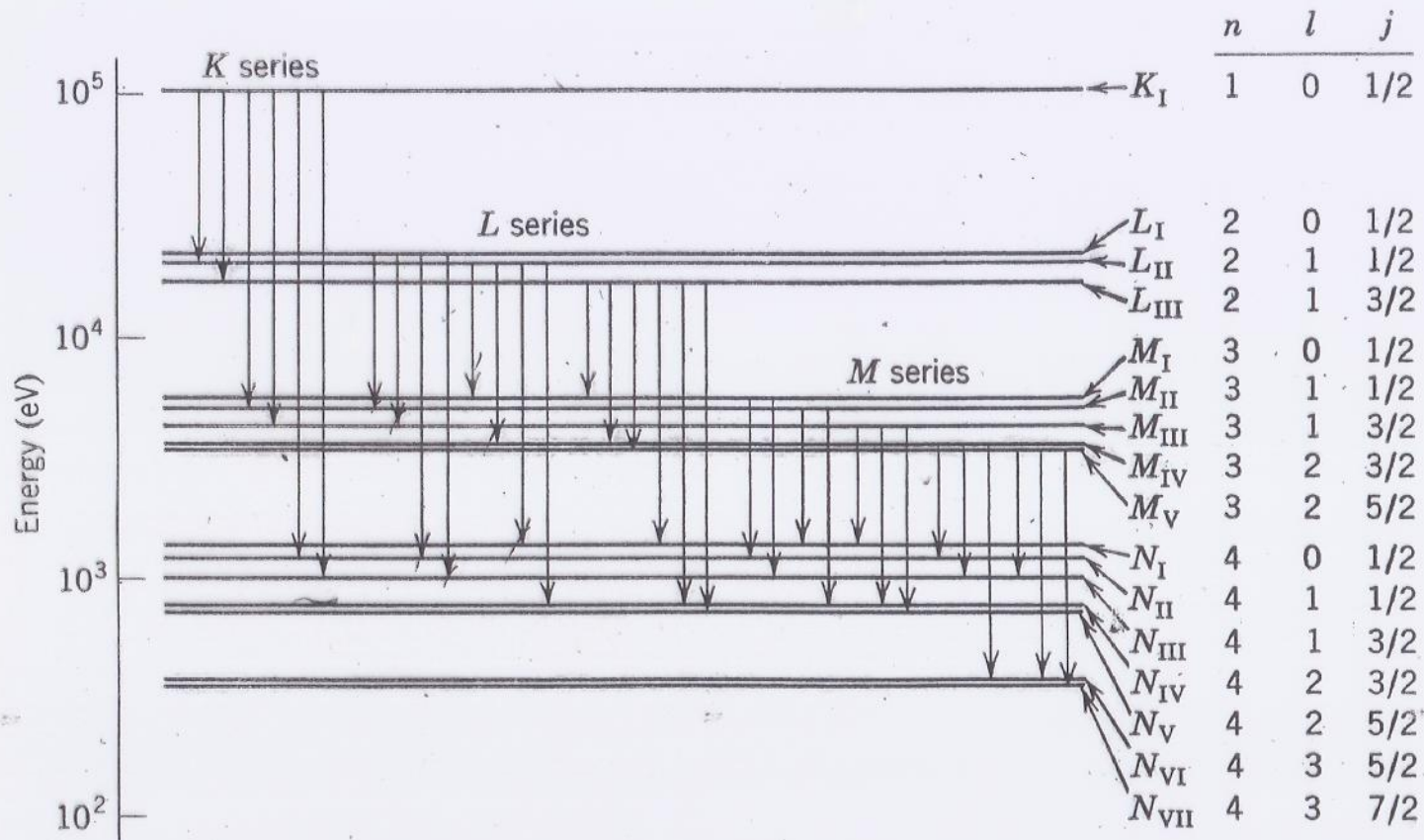


FIGURE 9-17

The higher energy x-ray levels for the uranium atom and the transitions between these levels allowed by the selection rules.

de un átomo pesado (^{92}U). Luego habrán más comentarios sobre esto.)

(B)

✓ Como E_K es más negativa que $E_{L_{II}}$, $|E_K| > |E_{L_{II}}|$
 $\Rightarrow E_{\text{átomo}} < E_{\text{átomo}} \quad (***)$

✓ Esto quiere decir que cuando el e^- que está en L_{II} realiza la transición a K , el átomo baja su energía.

✓ Sabemos que esta disminución de energía del átomo se "convierte" esencialmente en un fotón si se desprecia la energía cinética de "retroceso" del átomo.

Bajo esta circunstancia, $\left. \begin{array}{l} \text{la energía del} \\ \text{fotón emitido} \end{array} \right\}$ (que forma parte de una de las líneas del espectro de rayos X) está dada por

$$h\nu = |E_K| - |E_{L_{II}}| \quad (***) \quad \text{línea } L_{\alpha_3}$$

✓ La ausencia de e^- "presente" en L_{II} se denomina hueco. Un e^- que se encuentre por ejemplo en M_I puede hacer una transición a L_{II} para "llenar" el hueco. Al realizarla, el átomo vuelve a disminuir su energía emitiendo otro fotón con una energía igual a

$$h\nu' = |E_{L_{II}}| - |E_{M_I}| \quad (+),$$

donde E_{M_I} es la energía de enlace de un e^- en M_I .

✓ La tendencia natural del átomo es a disminuir su energía, razón por la cual el proceso de transición de un electrón de un nivel de energía superior a uno inferior se seguirá dando con la correspondiente emisión de fotón, hasta que el átomo haya "regresado" a su estado base. (C)

✓ Todo este proceso de transiciones de electrones hacia estados más negativos para bajar la energía del átomo puede pensarse como una transición de huecos o de "ausencias de carga negativa" hacia estados menos negativos.

✓ Si la energía de un átomo (teniendo un e^- con números cuánticos n, l, j) es apreciablemente negativa, la energía de un átomo con un hueco con los mismos números cuánticos n, l, j es apreciablemente ^{más} positiva porque más energía debe darse al átomo para remover al electrón que originalmente tenía los números cuánticos n, l, j .

- La ausencia de una alta energía negativa (como la E_k que vimos) es equivalente a la presencia de una alta energía positiva

- Tomando en consideración la afirmación anterior se puede entender la Fig. 9-17 del Eisberg-Resnick, pag. 339. Se sugiere leer esta parte del texto. Los niveles que se observan en esta Figura corresponden a las energías de E_n de un

átomo pesado (^{92}U) cuando "se produce un hueco" (d)
en alguno de los niveles de energía que se
muestran en la Figura de la página (A) del
presente documento.

- Como se dijo anteriormente, "se produce un hueco"
cuando se remueve un electrón de alguno
de los niveles de la Figura de la página (A).
(Hueco = ausencia de un electrón en un nivel).

Ejemplo 9-8 (Eisberg - Resnick)

- Se desea estimar el voltaje de aceleración mínimo necesario para que un tubo de Rayos X con ánodo de ^{26}Fe emita una línea $K\alpha$ del espectro.
- ✓ Como vemos en la Figura de la pag. (A) del presente documento, las líneas $K\alpha$ se producen por transiciones de electrones entre la capa L (L_{II} o L_{III}) y la capa K.
- ✓ Las líneas K en general son aquellas en las que la capa "destino" es la K ($n=1$).
Las líneas $K\alpha$ son aquellas en las que la capa "de partida" (para la transición) es la M ($n=2$).
- ✓ La ecuación (****) de la página (B) nos da la energía de fotón en una transición de L_{II} a K

$$h\nu = |E_K| - |E_{L_{II}}| \quad (\alpha)$$
- ✓ ¿Cómo podemos incluir el voltaje de aceleración del tubo de Rayos X en este problema?
- Para responder esta pregunta hay que recordar que el origen de una línea $K\alpha$ es la ausencia de un electrón en la capa K (la más interna y por lo tanto la más negativa energéticamente) del átomo del ánodo que en este problema es ^{26}Fe .

- ¿Qué provoca esta ausencia de electrón en la capa K?
- Los electrones que salen del cátodo caliente del tubo de Rayos X son acelerados por el voltaje que está aplicado entre el cátodo y el ánodo.
- Estos electrones antes de penetrar en el ánodo de ²⁶Fe tiene una energía cinética E_c dada por

$$E_c = |e|V \quad (\beta),$$

donde V es el voltaje aplicado y $|e|$ es la magnitud de la carga del electrón.

- Cada electrón del rayo incidente puede interactuar (en principio) con cada electrón perteneciente a cada átomo de ²⁶Fe del ánodo.
- Si el electrón incidente transfiere toda su energía cinética E_c al electrón de la capa K y logra removerlo (solo sacarlo sin excedente de energía cinética) entonces el voltaje aplicado es el mínimo necesario para producir un hueco en la capa K y por lo tanto el mínimo necesario para producir una línea K.

Para al menos sacar al electrón de la capa K

$$E_c = |E_K| \quad (\gamma),$$

(9)

donde E_K , como se dijo en la pag. (A), es la energía de enlace de un electrón en la capa K.

Las ecuaciones (β) y (δ) \Rightarrow

$$|e| V_{\min} = |E_K|$$

$$\Rightarrow V_{\min} = \frac{|E_K|}{|e|} \quad (\delta)$$

¿De dónde "sacamos" el valor de $|E_K|$?

La aproximación de Z efectivo que vimos al estudiar la Teoría de Hartree dice que

$$E_n \approx -13.6 \frac{Z_n^2}{n^2} \text{ eV}$$

Para $n=1$ $Z_1 = Z - 2$

$$\Rightarrow E_K \approx -13.6 \frac{(Z-2)^2}{1^2} = -13.6 (26-2)^2 = -7.8 \times 10^3 \text{ eV} \quad (\eta)$$

Las ecuaciones (δ) y (η) implican que

$$V_{\min} = 7.8 \times 10^3 \text{ V}$$

es el voltaje mínimo requerido para sacar a un electrón de la capa K del átomo de ^{26}Fe y por lo tanto el necesario para producir una línea K de Rayos X.

Si después que es removido el electrón de la capa K, un electrón realiza una transición desde la capa L a la K, entonces por toda la física que está detrás de la ecuación (a), el fotón emitido (línea K α) tendrá una energía dada por

$$h\nu = |E_K| - |E_L| \quad (a),$$

donde E_L es la energía de enlace de un e^- en la capa L.

De nuevo, la aproximación de Z efectivo de la Teoría de Hartree dice que para la capa L ($n=2$)

$$E_L \sim -13.6 \frac{Z_2^2}{2^2} \text{ eV} \quad \text{con } Z_2 = Z - 10 \quad (b)$$

$$\Rightarrow E_L \sim -13.6 \frac{(26-10)^2}{4} = -8.7 \times 10^2 \text{ eV} \quad (c)$$

De las ecuaciones (b) y (c) se concluye que E_L es aproximadamente el 10% de E_K . Ya que además se sabe que la aproximación de Z efectivo de la Teoría de Hartree da valores de energía con una incertidumbre mayor que 10%, entonces la diferencia entre energías en la ecuación (a) es irrelevante.

y podemos escribir la ecuación (a)

(i)

$$h\nu \approx |E_k| \quad (d)$$

En este momento es valioso recordar que la energía de Bohr está dada por

$$E_n = \frac{m Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (e) \quad \left(\begin{array}{l} \text{Ecuación 4.18, pag. 101} \\ \text{Eisberg - Resnick} \\ \text{inglés} \end{array} \right)$$

También es importante recordar que la constante de Rydberg cuando el núcleo del átomo tiene masa infinita es

$$R_{\infty} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m e^4}{2\hbar^2} / hc$$

$$\Rightarrow R_{\infty} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m e^4}{4\pi\hbar^3 c} \quad (f) \quad \left(\begin{array}{l} \text{Ecuación 4.19} \end{array} \right)$$

y además que el inverso de la longitud de onda del fotón emitido en una transición se escribe

$$\frac{1}{\lambda} = R_M Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (g),$$

donde R_M es la constante de Rydberg cuando se considera la corrección finita de masa del núcleo del átomo. Esto es

$$R_M = \frac{\mu}{m} R_{\infty} \quad (h),$$

con m siendo la masa de un electrón y μ la masa reducida del sistema electrón-núcleo.

(j)

En el problema que estamos considerando,

$$|E_K| \approx \frac{\mu Z_{nf}^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n_f^2} \quad \text{con } n_f = 1 \quad Z_{nf} = Z - 2 \quad (i)$$

Combinando las ecuaciones (i) y (d)

$$\frac{hc}{\lambda} \approx \frac{\mu Z_1^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} \approx \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 4\pi\hbar^3 c} Z_1^2 \quad (j)$$

Tomando en cuenta que a partir de las ecuaciones (f) y (h)

$$R_M = \frac{\mu}{m} R_{\infty} = \frac{\mu}{m} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} = \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 4\pi\hbar^3 c} \quad (k)$$

Combinando (j) y (k) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &\sim R_M Z_1^2 = R_M (Z-2)^2 & (l) \\ &= 1.1 \times 10^7 (26-2)^2 = 6.3 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \lambda \approx 1.6 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.6 \text{ \AA} \quad (m)$$

Esta longitud de onda es del orden de las distancias entre los átomos ^o moléculas de un cristal.

⇒ La línea K_α de Rayos X del ²⁶Fe puede usarse en experimentos de difracción para estudiar cristales o moléculas.

✓ Una característica llamativa de los espectros de líneas de Rayos X es que las longitudes de onda (o las frecuencias) de las líneas varían suavemente de elemento a elemento (λ ó $\frac{1}{\lambda}$ vs Z).

(k)

✓ Esto contrasta totalmente con los cambios abruptos que se observan en las longitudes de onda de un elemento a otro en espectros atómicos en el rango de frecuencias ópticas, a ser estudiadas en el próximo capítulo.

✓ Un electrón que incide sobre un átomo puede interactuar con electrones del átomo que están localizados en capas internas (como la capa K) ó en capas externas.

• En el caso de espectros de líneas de Rayos X, los electrones incidentes dan o transfieren altas energías a electrones del átomo que están localizados en capas y subcapas internas. Estos electrones atómicos tienen energías muy negativas, es decir, están muy enlazados al núcleo del átomo. Es por esto que necesitan que se les transfiera una alta energía para poder, al menos, salir del átomo.

- En el caso de espectros de líneas ópticos, los electrones incidentes transfieren energías pequeñas a electrones del átomo que se encuentran en capas o subcapas externas.

Estos electrones atómicos, a pesar de estar enlazados al núcleo del átomo, sus energías de enlace no son tan negativas como las de los electrones de capas internas. En realidad sus energías son mucho menos negativas.

✓ La razón de que $\frac{1}{\lambda}$ vs Z es una función que cambia suavemente en los espectros de Rayos X es que a medida que aumenta Z , aumentan en forma uniforme, suave (no abrupta) las energías de enlace de los electrones que están en las capas y sub-capas más internas (como la energía E_K de la capa K , Ver ec. (d), pag. (i) del presente documento). Estas energías de enlace aumentan porque la carga positiva del núcleo aumenta al aumentar Z . Y aumentan "suavemente" con Z porque ellas no son afectadas por los cambios (periódicos) en el número de electrones que ocurren en las capas y sub-capas externas. Al contrario, los cambios en el número de electrones que se producen en las capas externas afectan apreciablemente las energías (en forma abrupta)

de enlace de los electrones de las capas externas. (m)

- ✓ La regularidad de los espectros de Rayos X fue observada primero por Moseley en 1913 quien analizó los datos de un conjunto de elementos que emiten longitudes de onda correspondientes a la línea $K\alpha$. En realidad esta línea son dos líneas muy cercanas ($K\alpha_1$ y $K\alpha_2$) como se muestra en la Figura de la pag. (A) del presente documento.

- En la Figura 9-18 (Eisberg-Resnick) se puede observar la impresionante tendencia experimental de los datos analizados por Moseley.

- Las longitudes de onda medidas pudieran ser ajustadas dentro de la precisión experimental usando la fórmula (Ver Fig. 9-18)

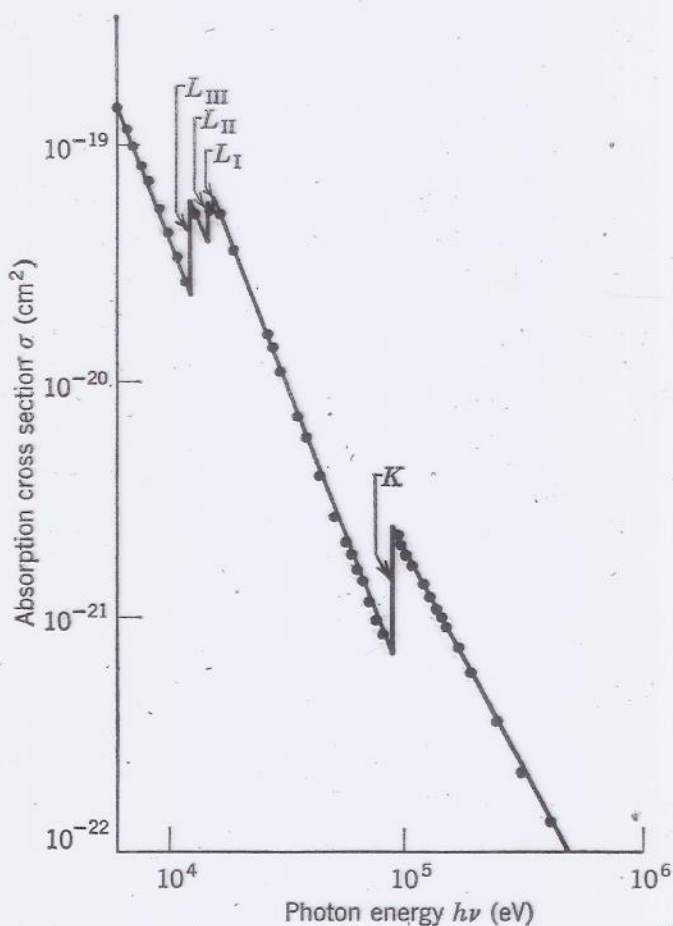
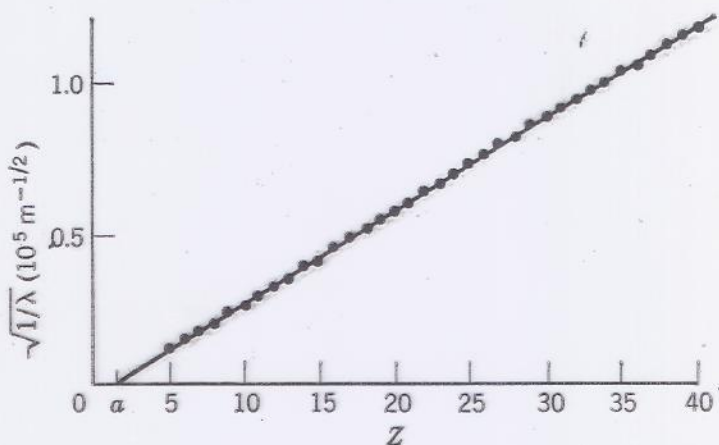
$$\frac{1}{\lambda} \approx C (Z-a)^2 \quad (n),$$

donde C es una constante aproximadamente igual a R_M y a es una constante igual a 1 ó 2.

- Moseley siguió un procedimiento similar al que hemos seguido en el presente documento para obtener la ecuación (l) que obviamente se parece a la ecuación (n).
- La diferencia principal es que Moseley asumió que $a=1$ mientras que en nuestro procedimiento a es igual a 2.

FIGURE 9-18

Points representing Moseley's data, and a curve representing his empirical formula. The curve is a straight line since the square root of the reciprocal of the wave lengths of the x-ray lines is plotted versus the atomic number of the atoms producing the lines.

**FIGURE 9-19**

The probability that a lead atom will absorb an x-ray photon by the photoelectric effect, as a function of the energy of the photon. The probability is expressed in terms of the absorption cross section.

- Tanto para Moseley como en el procedimiento seguido en este documento para llegar a la ecuación (b), la constante a se origina por el apantallamiento electrónico.
- En nuestro caso $a=2$ porque así "lo dice" el método de Hartree.
- En el caso de Moseley $a=1$ porque él estaba siguiendo la recién propuesta Teoría de Bohr (en ese momento) que indicaba que los electrones atómicos se movían en órbitas bien definidas.

Finalmente se aconseja al estudiante entender la Figura 9-19 (Absorción de fotones de Rayos X por el efecto fotoeléctrico en átomos de plomo), tratada en el Ejemplo 9-9.