AVANCES EN ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X
VOLUMEN XIII

Anales del IX Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X
SARX 2004

ESTUDIO DE RAZONES DE INTENSIDAD EN COMPUESTOS DE ALUMINIO MEDIANTE EPMA

Rita Bonetto (1),(3), Jorge Trincavelli(2),(3) y Marcos Vasconcellos(4)

(1) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge Ronco, Calle 47 Nº 257, CC 59, 1900 La Plata, Argentina.
(2) Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina. jorge@quechua.fis.uncor.edu
(3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina
(4) Instituto de Física, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Campus do Vale, Av. Bento Gonçalves 9500, CEP: 91501-970, Porto Alegre, Brazil.

RESUMEN

Se estudian cinco minerales del aluminio que presentan distintas formas cristalinas. Los distintos tipos de ligadura del aluminio con el oxígeno dan lugar a orbitales moleculares con niveles de energía y probabilidades de transición que varían de un compuesto a otro. Este efecto se manifiesta en corrimientos y cambios de intensidad relativos en las líneas de emisión Kα y modificaciones del espectro característico Kβ del aluminio. En este trabajo se comparan los espectros de líneas características K del aluminio en topacio, albita, espodumeno, biotita y corindón obtenidos mediante una microsonda de electrones con un espectrómetro dispersivo en longitud de onda.

ABSTRACT

Five minerals containing aluminium in different crystal configurations are studied. The different kinds of bonding between aluminium and oxygen originate molecular orbitals with energy levels and transition probabilities varying from one compound to other. This effect appears as shifts and changes in relative intensities in Kα emission lines and as modifications of the aluminium characteristic Kβ spectrum. In the present work, the aluminium characteristic K spectra obtained by means of an electron microprobe with wavelength dispersive spectrometer are compared for topaz, albite, espodumene, biotite and corundum.

INTRODUCCIÓN

El microanálisis con sonda de electrones (EPMA) es una técnica microanalítica no destructiva usada convencionalmente para cuantificación elemental. Sin embargo, esta técnica ha sido usada también para la determinación de enlaces químicos en compuestos durante las últimas décadas. Esta aplicación se basa principalmente en el corrimiento en energía de líneas de emisión, variaciones en las razones de intensidad de líneas características y en la aparición de líneas satélites. Estos cambios se deben a las variaciones que

ocurren en los niveles de energía atómicos cuando el átomo de interés (ligante) está químicamente ligado a otros.

En los átomos los electrones ocupan orbitales atómicos, es decir, regiones espaciales donde la probabilidad de encontrarlos es mayor; en las moléculas, en cambio, los electrones ocupan orbitales moleculares. Cuando dos átomos se unen para formar una molécula las regiones de máxima probabilidad electrónica, así como los niveles energéticos perimtidos cambian en relación a la situación existente en presencia de los dos átomos separados. Por ejemplo, en el caso de la molécula de hidrógeno, que es el más simple, existen dos orbitales moleculares. El de menor energía presenta la máxima densidad electrónica entre los dos núcleos: se trata de un orbital "ligante", cuya energía es menor que la suma correspondiente a la de los dos orbitales atómicos 1s de los átomos separados, lo cual se refleja en que orbital molecular es más estable que los dos orbitales atómicos y por eso el hidrógeno tiende a formar moléculas diatómicas en lugar de monoatómicas. Por otro lado, existe otro orbital molecular cuya energía es mayor que la suma de las energías de dos orbitales 1s del átomo de hidrógeno; este es un orbital "anti-ligante", cuya función de onda presenta un nodo entre los dos núcleos y consiguientemente allí la densidad electrónica es mínima. Si una molécula de hidrógeno es irradiada, de manera que sus electrones pasan del nivel ligante al anti-ligante, esta situación es menos estable que la de dos átomos separados y por lo tanto la molécula se dividirá.

En moléculas más complejas pueden surgir más orbitales ligantes y tanto los niveles energéticos correspondientes como la vida media de cada estado pueden variar incluso según la estructura cristalina, lo que da lugar a variaciones en las energías e intensidades características de ciertas líneas del espectro de emisión de rayos x. En los elementos del tercer período, el espectro $K\alpha$ se origina en decaimientos de la capa L a la capa K, es decir, transiciones $2p \rightarrow 1s$, mientras que el espectro $K\beta$ está causado por decaimientos de la capa M a la capa K, o sea, transiciones $3p \rightarrow 1s$, generadas por electrones de valencia.

En relación con las transiciones $2p \rightarrow 1s$, se ha establecido[1] que puede describirse adecuadamente el grupo de líneas $K\alpha_{3,4}$ en términos de transiciones desde un estado doblemente ionizado, con una vacancia en la capa K y otra vacancia en la capa L a otro estado con dos vacancias en la capa L: $K^{-1}L^{-1} \rightarrow L^{-2}$. También se ha mostrado que estas líneas satélites son mucho más sensibles al enlace químico del átomo ligante que las líneas principales $K\alpha_{1,2}$.

Por otro lado, la diferencia principal entre el espectro $K\beta$ de un elemento puro del tercer período, y el de sus compuestos es la presencia de una línea satélite $K\beta'$ cuya energía, algo menor que la correspondiente a la línea principal $K\beta_{1,3}$ está directamente relacionada con el átomo ligado[2,3] (oxígeno o flúor en las muestras estudiadas en este trabajo). De acuerdo con la teoría de los orbitales moleculares, en grupos con simetría octaédrica (O_h) la línea $K\beta'$ se origina en la transición $3t_{1u} \rightarrow 1s$, donde el orbital molecular $3t_{1u}$ está poblado con electrones del orbital atómico 3p del ligante y 2s del ligando. La línea principal $K\beta_{1,3}$ del aluminio para compuestos como los estudiados se origina en la transición $4t_{1u} \rightarrow 1s$. El orbital molecular $4t_{1u}$ está poblado con electrones del orbital atómico 3p del aluminio y 2p del oxígeno (o flúor). Si los grupos tienen simetría tetraédrica (T_d), los orbitales t_{1u} se denominan t_2, pero no se modifica el origen de los electrones que lo pueblan[4,5].

EXPERIMENTAL

Espectros de cinco compuestos que contienen aluminio: topacio, albita, corindón, espodumeno y biotita (ver tabla 1) fueron medidos con una microsonda CAMECA a 15 keV y 50 nA. A fin de obtener una buena resolución se utilizó un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS), barriendo la region espectral considerada en 50 pasos a 30 seg./paso. El cristal utilizado fue TAP [100] (2d=25,745 Å).

DESARROLLO

El fondo en los espectros adquiridos fue sustraído visualmente y luego los espectros se procesaron matemáticamente para deconvolucionar los distintos picos. En los espectros $K\alpha$ se utilizaron funciones Voigt para realizar el ajuste, mientras que para los $K\beta$ se emplearon gaussianas. En cada uno de los dos casos, se consideró un único FWHM para todos los picos involucrados. A modo de ejemplo, en las figuras 1 y 2 se muestran los espectros Al $K\alpha$ y Al $K\beta$ para el topacio, respectivamente. En la primera de estas figuras puede observarse la presencia del grupo $K\alpha_{3,4}$ a la derecha del grupo principal $K\alpha_{1,2}$. En la figura 2 pueden apreciarse dos grupos de líneas: $K\beta_{1,3}$, $K\beta_{2,5}$ y dos líneas $K\beta'$ debidas a la presencia de oxígeno, $K\beta'(O)$ y de flúor, $K\beta'(F)$. La estructura del topacio incluye octaedros alrededor de los átomos de aluminio y tetraedros alrededor de los de silicio. Dos de las seis esquinas de los octaedros presentan átomos de flúor y las cuatro restantes, átomos de oxígeno; esta particularidad explica la presencia de las dos líneas $K\beta'$. La diferencia en

energía ΔE entre la línea $K\beta_{1,3}$ y cada línea Kβ' debería ser próxima a la diferencia entre las energías de ionización de los orbitales 2p y 2s del átomo ligado: ΔE=15 eV para el oxígeno y ΔE=20 eV para el flúor[6]. Esto se debe a que el orbital 2p del átomo ligado está involucrado en la generación de la línea $K\beta_{1,3}$ y el 2s del mismo átomo, en la de la línea Kβ', como fue explicado en la introducción. Para realizar el ajuste, debido a la baja intensidad de la línea Kβ'(F) se fijó su energía en un valor 20 eV menor que la energía de la línea principal, tal como sugiere la teoría. La energía de la línea Kβ'(O), en cambio, se dejó como un parámetro libre. Con esta elección se obtiene

Compuesto	Composición	$K\beta_{1,3}$-Kβ'(O) (eV)
Topacio	$Al_2SiO_4(F,OH)_2$	14,7 ± 0,2
Albita	$NaAlSi_3O_8$	14,7 ± 0,2
Espodumeno	Si_2O_6AlLi	15,1 ± 0,2
Biotita	$K(Mg,Fe^{2+})(Al,Fe^{3+})Si_3O_{10}(OH,F)_2$	14,8 ± 0,2
Corindón	Al_2O_3	15,5 ± 0,2
Promedio		15,0 ± 0,3

Tabla 1. Apartamiento en energía de la línea Kβ'(O) correspondiente al oxígeno con respecto a la línea $K\beta_{1,3}$.

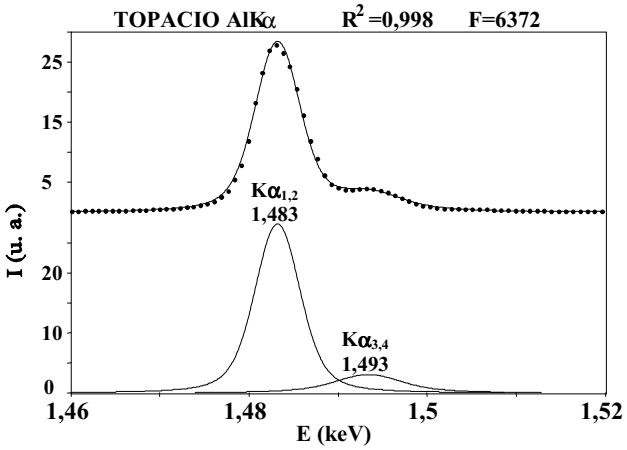

Figura 1. Espectro Al Kα para una muestra de topacio. En la parte superior se muestran los datos experimentales (•) y el ajuste obtenido (—), mientras que en la parte inferior se observa la contribución de cada pico por separado.

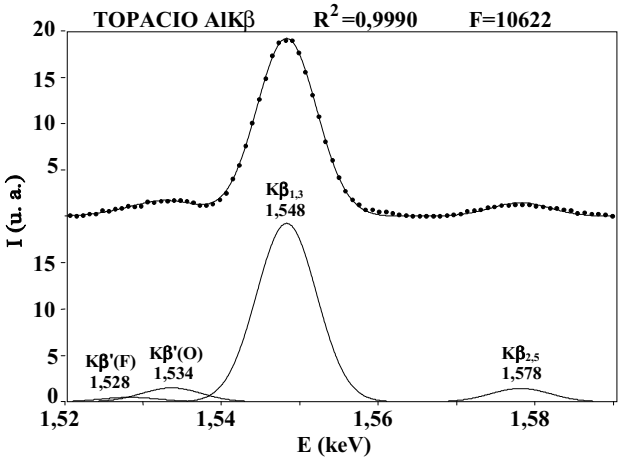

Figura 2. Espectro Al Kβ para una muestra de topacio. En la parte superior se muestran los datos experimentales (•) y el ajuste obtenido (—), mientras que en la parte inferior se observa la contribución de cada pico por separado.

un ajuste de mejor calidad que si no se incluyera el pico Kβ'(F). Por otra parte, es interesante notar que el área ajustada para la línea Kβ'(O) =14,4 ± 0,9 es 3 veces mayor que el área correspondiente a la línea Kβ'(F)= 4,6 ± 1,2. Si bien los errores experimentales son muy grandes para la línea Kβ'(F), el resultado obtenido es coherente con el hecho de que en el topacio alguno de los átomos de flúor son sustituidos por grupos OH. Esto nos dice que si por ejemplo la sustitución es del 25%, en cada octaedro el átomo de aluminio debería unirse, en promedio, con 4,5 átomos de oxígeno y 1,5 átomos de flúor; es decir, hay una relación 3 a 1 entre los átomos responsables de las líneas Kβ'(O) y Kβ'(F).

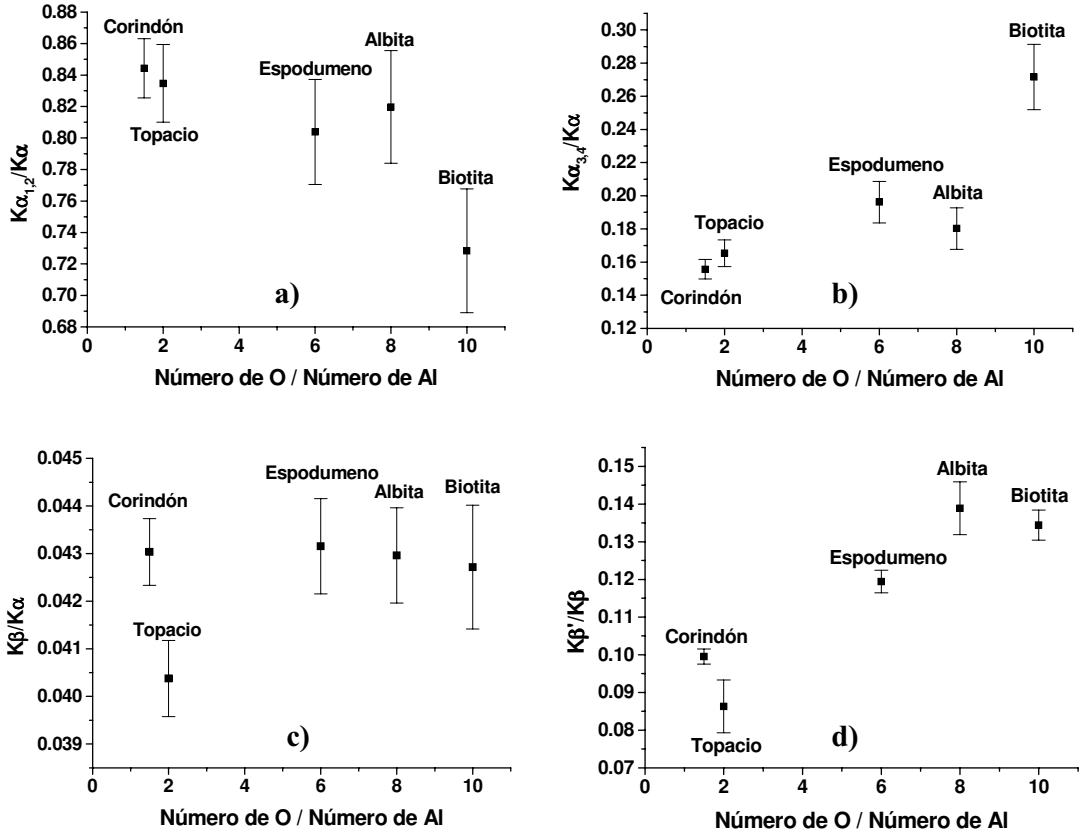

Figura 3. Razones de intensidad medidas para distintas líneas del espectro de emisión del aluminio en corindón, topacio, espodumeno, albita y biotita: a) $K\alpha_{1,2}/K\alpha$, b) $K\alpha_{3,4}/K\alpha$, c) $K\beta/K\alpha$, d) $K\beta'/K\beta$.

En la última columna de la tabla 1 se presentan los valores obtenidos para la diferencia de energías ΔE entre la línea $K\beta_{1,3}$ y la línea Kβ'(O). Se observa un valor prácticamente constante para todos los compuestos; el promedio <ΔE>=(15,0 ± 0,3)eV, además de presentar una dispersión de sólo el 2%, coincide exactamente con la diferencia entre los orbitales 2p y 2s del oxígeno, de acuerdo con la teoría.

En la figura 3 se grafican diferentes razones de intensidad en función del número de átomos de oxígeno sobre el número de átomos de aluminio de acuerdo con la fórmula estequiométrica. Esta elección particular de la abcisa es algo arbitraria, ya que la importancia de las variaciones del espectro debidas al tipo de enlace químico no debería obedecer directamente a un cambio de aquella variable. En realidad debería tenerse en cuenta sólo los átomos de oxígeno directamente ligados al aluminio y también, cómo estos átomos de oxígeno se comparten con otros elementos, cuál es la distancia entre el átomo ligante y cada uno de los ligados, cuál es el grado de covalencia de las uniones, etc. No obstante, la variable escogida como abcisa permite considerar, en primera aproximación, la magnitud de los efectos de enlace químico, ya que a mayor número de átomos ligados por cada átomo ligante, en principio hay una mayor probabilidad de que aquéllos afecten el espectro de éste.

Las figuras 3a) y 3b) muestran que en el espectro $K\alpha$ los efectos de ligadura son mucho más intensos en las líneas $K\alpha_{3,4}$ debidas a doble ionización (con una variación relativa superior al 50%) que en las líneas principales $K\alpha_{1,2}$ (con una variación relativa del 15%), confirmando los resultados obtenidos por otros autores[1]. En la figura 3c) puede observarse que las razones $K\beta/K\alpha$ prácticamente no varían de compuesto en compuesto ($K\beta=K\beta_{1,3}+K\beta'$ y $K\alpha=K\alpha_{1,2}+K\alpha_{3,4}$). En cambio, de la observación de la figura 3d) se desprende que el cociente $K\beta'/K\beta$ es un indicador claro del tipo de compuesto, con una variación relativa del orden del 50%.

CONCLUSIÓN

A raiz de los resultados alcanzados en este trabajo puede confirmarse que la espectroscopía de emisión $K\beta$ y $K\alpha$ resulta una herramienta útil para identificar difentes minerales que presentan compuestos de aluminio; particularmente, se observa que los cocientes de intensidad $K\alpha_{3,4}/K\alpha$ y $K\beta'/K\beta$ son parámetros sensibles al tipo de enlace. Aunque el número de átomos ligados por cada átomo ligante en la fórmula estequiométrica no es una variable que tenga en cuenta todos los efectos de ligadura presentes, alcanza para mostrar una tendencia creciente en las razones más sensibles en concordancia con la previsión de que cuanto más importante es la ligadura mayores son las variaciones producidas en la estructura de orbitales y por ende, del espectro de emisión. En este sentido, se verifica que cuanto "más ligado" está el átomo de aluminio, mayor es la intensidad relativa de la línea $K\beta'$, que está ausente en el aluminio puro. La sensibilidad de las razones de intensidad mencionadas con el tipo de compuesto podría permitir el desarrollo de estrategias de cuantificación de rocas con fases que involucren distintos minerales del aluminio.

Por último es importante destacar el muy buen acuerdo obtenido entre los valores ΔE para las líneas $K\beta'$ y $K\beta_{1,3}$ experimentales y los predichos por la teoría. Este hecho, unido a la detección de distintas líneas $K\beta'$ según sea la naturaleza del átomo ligado, podría utilizarse para investigar la presencia de elementos no observables por detectores convencionales tales como flúor, carbono, etc.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la ayuda del Dr. J. A. Riveros en la revisión del manuscrito y de la Lic. María del Rosario Torres Deluigi por haber colaborado en la medición de los espectros.

REFERENCIAS

[1] F A Gianturco, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **1** 614-619 (1968).
[2] D. Urch, J. Phys. C, Solid State Physics **3**, 1275 (1970).
[3] E. Esmail, C. Nicholls y D. Urch, *The analyst* **98**, 725 (1973).
[4] D. Urch, in *Electron spectroscopy. Theory, techniques and applications*, vol. 3, págs. 1-39, eds. C. R. Brundle y A. D. Baker,. Academic Press, Nueva York (1979).
[5] D. S. Urch, in *Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry*, págs. 31-61, eds. F. J. Berry, D. J. Vaughan, Chapman and Hall, Londres (1985).
[6] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. H. Hubbell, J. Rathkopf, J. Scofield, *Tables and graphs of atomic subshells and relaxation data derived from LLNL evaluated atomic data library (EADL), Z=1-100*, Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-50400, **30** (1991).