

Los rayos X característicos: una revisión.

León Garzón Ruipérez.

Resumen

El concepto de elemento y sus aplicaciones a la mejora de la condición humana y a la comprensión de la estructura de la materia (una manifestación de la cual es la radiación) se hunden en el origen de las civilizaciones. Los esfuerzos realizados a lo largo de décadas han cristalizado en las leyes de Mendeleev y Moseley. El análisis de éstas, con los medios actuales, demuestra su inadecuación, lo que justifica una rigurosa revisión.

Aquí se demuestra que las relaciones entre las energías de los rayos X característicos y el número atómico obedecen excelentemente y con suficiente precisión a ecuaciones polinómicas. Una derivación importante de dichas ecuaciones es la conexión con el Álgebra matricial.

Las aplicaciones son numerosas: permiten obtener las energías para casos problemáticos, predecir valores, completar tablas, verificar valores teóricos y obtener características de las soluciones complejas.

Palabras clave: Espectros de rayos X, espectros luminosos, luz, materia, predicciones, radiación.

Characteristic X-Rays: a review.

Abstract

The concept of element and its applications to improving the human condition and understanding of the structure of matter (the radiation being a manifestation of the matter) plunging into the origin of civilizations. The efforts made along of decades have crystallized in the laws of Mendeleev and Moseley, the analysis of which by current means show their inadequacy, which justifies a rigorous review.

Here it is shown that the relations between energies of the characteristic X-rays and atomic numbers obey excellently and with sufficient precision to polynomial .

An important derivation of these equations is the connection to the matrix algebra. The applications are numerous: It is feasible to obtain energy for problem cases, predicted values, complete tables, check theoretical values and obtain features of complex solutions.

The concept of element and its applications to improving the human condition and understanding of the structure of matter (the radiation being a manifestation of which) plunging into the origin of civilizations. The efforts made along of decades have crystallized in the laws of Mendeleev and Moseley, the analysis of which by current means show their inadequacy, which justifies a rigorous review.

Here it is shown that the relations between energies of characteristic X-rays and atomic numbers obey excellently and with sufficient precision to polynomial equations.

An important derivation of these equations is the connection to the matrix algebra. The applications are numerous: It is feasible to obtain energy for problem cases, predicted values, complete tables, check theoretical values and obtain features of complex solutions.

Keywords: Leight, luminous spectra, matter, predictions, radiation, X-Ray spectra.

Grupo de Procesos Biológicos de Desarrollo.
Universidad de Oviedo.
C/Independencia 13
33004- Oviedo

E-mail: garzonio7@yahoo.es

Introducción

Dedico este trabajo a la memoria de William Prout, Santiago Ramón y Cajal y Severo Ochoa de Albornoz.

La siguiente secuencia muestra el origen, la evolución y las implicaciones de los rayos X.

La conducción de la electricidad a través de gases a baja presión → Rayos anódicos, catódicos y rayos X → radiaciones de frenamiento y de rayos X característicos → betatrón y aceleradores de partículas → producción de rayos X continuos → confinamiento de partículas →..... LHC (CERN) → → → Astronomía de rayos X.

Descubiertos por Röntgen en 1895, los Rayos X son una herramienta que ha proporcionado nuevas dimensiones a diversas actividades humanas, no solamente a las Ciencias de la Salud sino también a la Ciencia en general y al desarrollo tecnológico que abarca la pequeña y la gigantesca Ciencia.

Desde el punto de vista epistemológico constituyen un importante hito en el camino hacia una integración de los saberes en lo que se ha venido en llamar **conocimiento**, aunque todavía, según nuestra opinión, falte por recorrer una parte importante del camino. Al igual que la luz, se trata de una radiación electromagnética de una energía unas 1000 veces superior.

La radiación X tal y como se produce en un tubo de rayos X se llama Bremsstrahlung o radiación de frenamiento. Se genera cuando una carga en movimiento experimenta una aceleración como ocurre con los electrones del tubo de rayos X al chocar contra la superficie del anticátodo, donde son frenados interiormente hasta el final de su recorrido. La distribución espectral de la radiación de frenamiento es análoga a la del cuerpo negro. Superpuesta a esta radiación continua existen unas líneas (imágenes de la rendija del espectrómetro) cuya estructura depende de la naturaleza del anticátodo. Se trata del espectro característico. Una imagen del mismo la proporciona el espectro del hidrógeno en el que se exhiben las series de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett y Pfund.

Las relaciones entre energía, longitud de onda y/o frecuencia, debidas a Einstein, son $E=h\nu=hc/\lambda$, siendo h la constante de Planck, ν la frecuencia, λ la longitud de onda y c , la velocidad de la luz en el vacío. La *estructura* de las series del espectro característico presenta la siguiente forma:

$$K\alpha_1 K\alpha_2 K\beta_1 L\alpha_1 L\alpha_2 L\beta_1 L\beta_2 L\gamma_1 M\alpha_1 \dots,$$

donde se indican las series K las L y la M.

Moseley (1913) encontró que la energía de las líneas de las series K y L variaban según una relación cuadrática [1,2,3].

Mediante la utilización de los valores actuales (disponibles, suficientemente abundantes y precisos) de las energías de las líneas del espectro característico de Rayos X, se ha podido comprobar que las mejores ecuaciones, para reproducir universalmente con excelente precisión las energías de las mencionadas líneas, son en general polinomios, de los cuales el de tercer grado (PTG) es el más apropiado [4]. La mencionada ecuación es aplicable a la obtención y/o predicción de las energías de los rayos X de ciertos átomos problemáticos y de los valores de las energías para ciertas series obtenidas teóricamente.

Resultados y discusión

A continuación se van a mostrar sucesivamente las aportaciones al corpus doctrinal de los más importantes investigadores en este campo. Históricamente el primero se refiere a Sir William Prout.

Unos 55 años antes del descubrimiento de Mendeleev-Meyer (1869 -1872) un médico (y fisiólogo) inglés, que ejercía su oficio en Londres, William Prout, en 1816, al observar que las masas de los átomos (elementos químicos) relativas al patrón $H=1.00$, eran, con solo dos excepciones, prácticamente números enteros, sugirió la hipótesis, según la cual los átomos, lejos de ser corpúsculos indivisibles, estaban formados por agregados de átomos de hidrógeno [5].

Algunos milenios antes se consideraba que los elementos estaban formados por corpúsculos indestructibles. Parece ser que estas elucubraciones fueron realizadas por filósofos hindúes (Kanada) primero, por atomistas griegos (Demócrito, Leucipo y Epicuro) después y resumidas más tarde por Tito Lucrecio Caro, en su *De Rerum Natura*. Tras una época de unos ocho siglos en búsqueda de la piedra filosofal y del elixir de vida, el químico Dalton en 1808 asumió que los átomos estaban formados por agregados de átomos de hidrógeno [5].

Debido a las excepciones, Prout escribió su artículo bajo un seudónimo en la *Royal Society*, cuya revista venía publicando muchos otros, como la presencia en el estómago de ácido clorhídrico libre, la savia de la vid, la tinta de la sepia y el veneno de la boa constrictor, según señala oportunamente Fred Hoyle [6]. Las ideas de Prout no han sido valoradas adecuadamente, habiéndose cometido con su autor inexplicables injusticias. En lo que sigue se trata de considerar sucintamente la importancia de la ley de Prout [7].

Al cambiar completamente el concepto de átomo, las ideas de Prout aparecen ante nosotros como **evolucionistas** y **unitaristas**, puesto que, por una parte, cualquier átomo procede del anterior, según un principio de construcción, que recuerda el moderno **aufbau**; y, por otra, un principio unitario, en cuanto que el hidrógeno constituiría la materia prima del universo [7]. Con su ley evolucionista, Prout se adelanta unos cuantos años a Darwin. Sin embargo, su ley fue rechazada; y, en cambio, con más discrepancias y errores, la tabla periódica y los trabajos de Van den Broek, fueron aceptados [8].

Como es sabido, la ley de Prout fue revitalizada muchos años después, cuando Aston en 1920 demostró la universalidad de la isotopía, consistente en que los átomos cuyo núcleo contiene el mismo número de protones y diferente número de neutrones, poseen las mismas propiedades químicas, pudiéndose diferenciar en las propiedades físicas.

Prout ordenó los átomos (elementos) según la masa atómica creciente, que era entonces prácticamente la única característica expresable cuantitativamente con suficiente precisión. Posteriormente, aparecieron las ordenaciones de Mendeleev-Lothar Meyer, en las que la variable ordenadora era también la masa atómica. Mendeleev probablemente no conocía los trabajos de Prout.

El siguiente investigador fue Dimitri Mendeleev (1869)

La metodología por él utilizada estaba motivada por el deseo de facilitar a sus alumnos el estudio de la Química, introduciendo en ella una cierta racionalidad, que no poseía. Jugando con los valores de las masas de los elementos y con sus características químicas (cualitativas), encontró que éstas se repetían aproximadamente para los mismos intervalos de valores de la masa. Imitando la estructura de una hoja de calendario obtuvo una ordenación (plana) de los valores de las masas en filas y/o columnas.

Meyer utilizó diferente metodología, más en consonancia con las corrientes científicas de la época. En particular trabajó cuantitativamente con las propiedades [9].

Éstas pueden referirse a los átomos considerados aisladamente o a sus colectividades. En el primer caso se habla de propiedades atómicas; en el resto, de propiedades macroscópicas.

Los espectros de líneas son un claro ejemplo de propiedades atómicas y las termodinámicas de propiedades macroscópicas. Las respuestas de los átomos, obviamente, se hallan escritas en los diagramas de Meyer.

En los diagramas (actualizados) se representan los átomos mediante su número atómico, Z (en el eje horizontal) y los valores de la propiedad, P , (en el eje vertical). Por ello, a cualquier par de valores (P, Z) le corresponde un punto en el diagrama y contrariamente. Cuando se unen los puntos aparece una línea. Contemplada globalmente, exhibe un motivo de difícil clasificación, pues es ondulada, aunque no regularmente. Las irregularidades se muestran en que las ondulaciones son de distinta amplitud y en la presencia a lo largo de toda la línea, de dientes de sierra, de diferente intensidad. A pesar de estos hechos, tanto la Tabla como los diagramas se siguen considerando como las expresiones de la periodicidad, lo que carece de sentido puesto que no es cierto que la periodicidad de las propiedades se pueda mantener actualmente.

Aquí se demuestra que **“La llamada periodicidad, en todo caso, queda reducida a la de las estructuras electrónicas**

de los átomos”. Las propiedades de los átomos se repiten porque lo hacen las estructuras; es lo que se ha venido diciendo y aún se dice. Lo que ocurre es que esta repetición es solo aproximada y presenta serias dificultades para el 6º y 7º periodos [10,11].

Si la ley periódica fuese exacta, las líneas exhibidas por cualquier propiedad en los diagramas de Meyer serían lisas, esto es, sin dientes de sierra. Sin embargo, los valores observados muestran que los dientes de sierra son una característica común a todos los periodos. El 2º y 3º presentan abundantes y marcadas anomalías de este tipo. Los dos siguientes, el 4º y el 5º, son los más regulares y parecidos entre sí. En el 6º periodo, la presencia de los lantánidos quiebra la ley, que apenas se rehace en el 7º y último periodo.

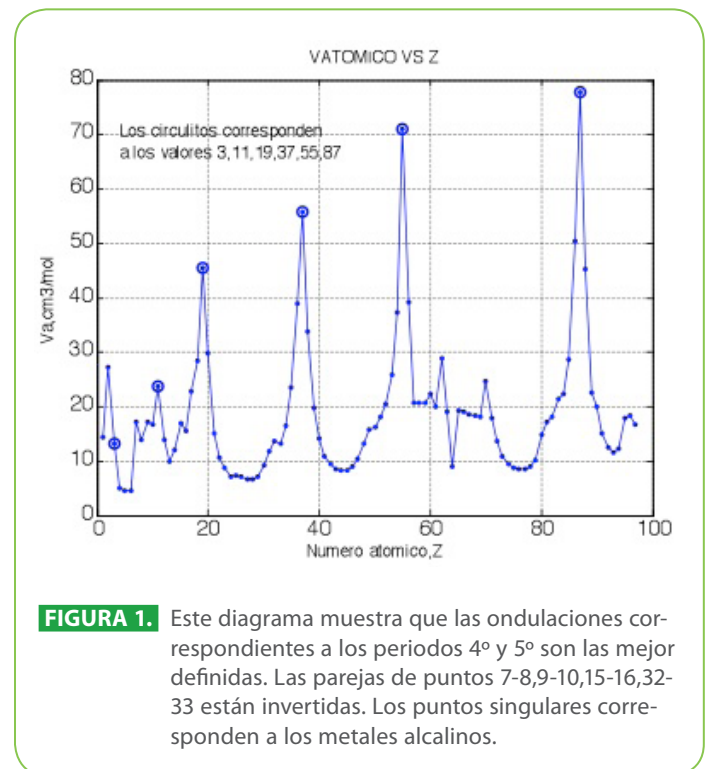


FIGURA 1. Este diagrama muestra que las ondulaciones correspondientes a los periodos 4º y 5º son las mejor definidas. Las parejas de puntos 7-8,9-10,15-16,32-33 están invertidas. Los puntos singulares corresponden a los metales alcalinos.

Los aspectos que se pueden considerar como invariantes, parecen ser los puntos singulares, puesto que la mayoría de las propiedades los exhiben, con la excepción de las llamadas propiedades termodinámicas, en las cuales las ondulaciones aparecen generalmente desdobladas, desapareciendo la esbeltez de los picos singulares. Atribuimos este comportamiento al carácter cooperativo de las citadas propiedades, lo que por otra parte es esencial, pues por ejemplo, carece de significado físico hablar de la temperatura y del cambio de fase de un solo átomo.

Resumiendo podemos decir que la ley periódica se reduce a que, en los diagramas de Meyer, las posiciones de los valores máximos y/o mínimos son independientes de la propiedad

considerada, es decir, iguales para todas ellas. Y probablemente ocurra lo mismo para los puntos anteriores y posteriores a los puntos singulares.

Para los demás, las irregularidades determinan que los grupos no estén bien definidos. La invarianza mencionada viene expresada por la existencia de ciertas secuencias de números enteros, en las que cada número coincide con el de electrones del correspondiente átomo. Los valores son los siguientes:

$$\begin{array}{l} 2, 10, 18, 36, 54, 86, 118 \\ 3, 11, 19, 37, 55, 87 \end{array}$$

Las diferencias entre cada dos números sucesivos son las siguientes: 8, 8, 18, 18, 32, 32.

Como resumen conceptual del abundante material gráfico hemos encontrado que la informática nos proporciona una elegante demostración de la esencia de la periodicidad. Se trata del comando $f = \text{diff}(P)$ de las primeras diferencias entre los sucesivos valores de la propiedad P . Se pueden mostrar fácilmente aunque los valores numéricos de f indican claramente las abscisas (Z) de los puntos singulares.

Las dos primeras series forman el marco de las primeras tablas "cortas" de Mendeleev [10,11]. Corresponden a los gases inertes y a los metales alcalinos.

A partir del átomo $Z=20$ aparecen los 10 átomos de la primera serie de transición, repitiéndose este escenario análogamente en el átomo $Z = 38$, para formar la 2ª serie de transición, y de forma distinta en el $Z = 56$, para formar la 3ª serie de transición, que alarga de nuevo la tabla, distorsionando las relaciones de

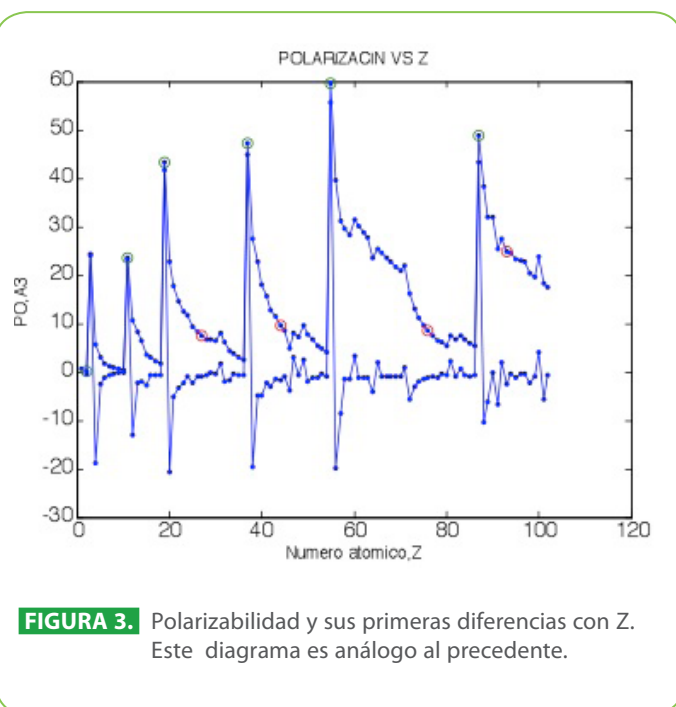


FIGURA 3. Polarizabilidad y sus primeras diferencias con Z . Este diagrama es análogo al precedente.

grupo. Los elementos de las series de transición (orbitales d) se caracterizan porque las variaciones de casi todas las propiedades son pequeñas y suaves, característica que contrasta con las variaciones bruscas que ocurren en el entorno de los puntos singulares, particularmente entre los gases nobles y los elementos alcalinos.

En la producción de luz y de rayos X se arranca un electrón. Si éste pertenece a la periferia del átomo, en la desexcitación estamos frente a los espectros ópticos, que aparte de muy pocos casos, son muy complejos. Si el electrón pertenece al interior, en la desexcitación estamos frente a la espectrometría de rayos-X. La energía en este último caso es miles de veces superior, según dijimos.

El hecho de que las características más importantes de los rayos X, es decir, la energía de cada línea para cada serie, no muestren un comportamiento análogo al de las demás propiedades, es decir presente oscilaciones, indica que la estructura profunda es muy similar para todos los átomos. Con objeto de relativizar la importancia de la tabla periódica mencionaremos que las abundancias solares de los átomos indican que entre el hidrógeno y el helio completan un 98 % del total, los siguientes C, O, N son del orden de 0.001%, siendo el Li, Be y B los menos abundantes. El resto de los átomos apenas llega al 2% del total. No debiéndose olvidar que estamos hablando de la materia bariónica, que a su vez, representa un 4% del total [12].

Queremos hacer notar que la descripción del escenario anterior coincide bastante bien con el tratamiento cuántico y el principio de exclusión de Pauli, obteniéndose la expresión $2n^2$ (n , número cuántico principal), mencionando que dicho tratamiento no explica la repetición de los números 8, 18 y 32.

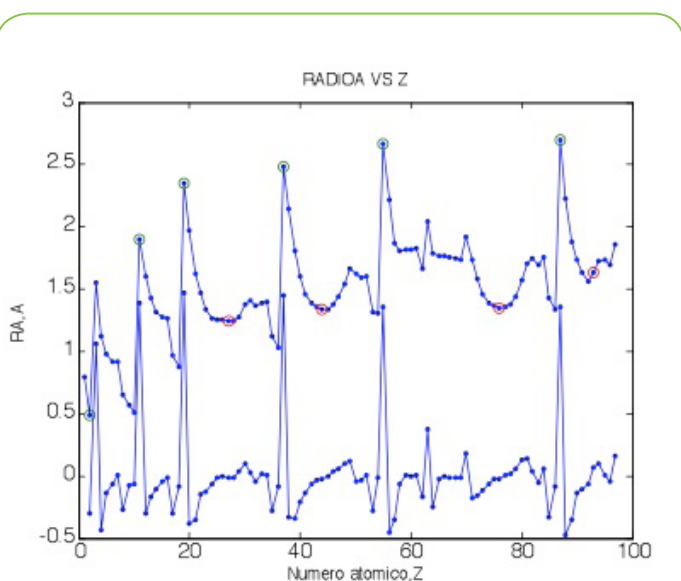


FIGURA 2. La variación del RA y la de sus primeras diferencias con Z . Nótese la coincidencia de los puntos singulares con los correspondientes de las primeras diferencias.

Por su aspecto, habíamos pensado hace tiempo que dichas líneas obedecían a curvas parabólicas, en las que el ajuste no acababa de ser excelente. Otro tipo de funciones que se han ensayado y que al igual que las parábolas son aproximaciones, son las funciones gamma y beta principalmente [4].

Recientemente, al comprobar que los polinomios de grado tres reproducen con asombrosa precisión los valores de las energías de los Rayos X característicos, pensamos que quizás las respuestas de la estructura periférica de los átomos, que es lo que muestran los diagramas de Meyer, obedecerían a las mismas ecuaciones.

Se puede demostrar, en efecto, que la ecuación de tercer grado se ajusta a las variaciones del volumen atómico, desde los puntos singulares del 4º y 5º periodos hasta el correspondiente mínimo. Por su forma se habla de la función *Stick de Hokey*.

El siguiente investigador fue HGJ Moseley

Para éste investigador, un mismo átomo puede ser excitado con diferente cantidad de energía. Para las más bajas, los átomos en su desexcitación, emiten radiación luminosa continua y discontinua, que tiene la expresión más sencilla en el espectro del hidrógeno, y mucho más complicada en la de los átomos más complejos, como es el caso del hierro con unas 5000 líneas. El llamado análisis espectral se basa en la especificidad del espectro discontinuo.

Para energías superiores en un factor de 1000, la radiación emitida consta también de un fondo continuo (generalmente llamado Bremsstrahlung) y de una serie de líneas, que recuerdan las del hidrógeno (espectro característico). Para establecer las relaciones entre átomos y radiación, Moseley abordó el estudio de una parte bastante reducida de las series conocidas en su época, que de acuerdo con las medidas de Bragg, comprendían las mismas series dadas en la introducción. De todas ellas Moseley estudio las series K y L [13].

Análogamente a como lo hiciera Mendeleev con las masas atómicas y las propiedades de los elementos químicos conocidos, Moseley, unos 50 años después, colocó las fotografías de los espectros de rayos X en el orden creciente que indicaba el puesto del elemento en la Tabla periódica, pudiéndose observar el comportamiento cuadrático de la frecuencia de las líneas espectrales. Comparando los resultados teóricos de Bohr con los suyos, Moseley pudo escribir su ley en la forma $E = E_0 f (Z - \sigma)^2$ en la cual $E_0 = 13.605 \text{ ev}$. f y σ dependen de la línea elegida. Valen 3/4 y 1 para la serie K y 5/36 y 7.4 para la serie L.

A pesar de los escasos datos de Moseley, sus seguidores se interesaron en una cuestión que al propio Moseley apenas le inquietaba; la interpretación del parámetro σ , que tomaron como una constante de apantallamiento, debida al efecto Faraday. Esta interpretación y la de Withaker, proponiendo dos constantes, una interna, externa la otra, aunque puedan mejorar las ecuaciones de Moseley, no son universales ni suficientemente precisas [3].

Puede resultar interesante considerar cuales fueron las principales motivaciones que le impulsaron a trabajar en este tema. Para ello, es conveniente recordar la metodología que utilizó. Para cada elemento obtenía el valor de la magnitud $Q = (E/E_0 f)^{0.5}$ al cual añadía un número apropiado, (alrededor de uno, para la serie K y de 7.4 para la L) de manera que la suma coincidiera lo más exactamente posible, con el número atómico, es decir, el número añadido debería ser igual a $Z - Q$.

Se trataba de un tanteo para que encajaran las piezas de una especie de puzzle, que recordaba los solitarios de Mendeleev manejando las fichas de los elementos conocidos, de manera que los de análogas propiedades químicas (cualitativas) se situaran dentro de una misma fila o columna. Procede aquí hacer unas consideraciones sobre el asunto. En la Tabla de Mendeleev al igual que en las triadas de Dobereiner [11], las relaciones entre los elementos y/o los huecos son locales, lo que permitió la predicción de tres de ellos; en cambio, en la ordenación de Moseley las relaciones entre los elementos se extienden a toda la Tabla, mediante la expresión matemática de la ley. Y sin embargo, parece que el propio Moseley no valoró esta característica.

El origen de la ley de Moseley puede considerarse como el resultado de una convergencia y posterior interacción de varias circunstancias. En primer lugar nos referiremos a las interacciones entre diferentes campos del conocimiento: Química clásica, Física atómica, Cristalografía clásica, Óptica y análisis espectral. Las interacciones entre esos campos han contribuido a borrar las fronteras de separación existentes, originándose de este modo lo que se llama conocimiento. Lo que queremos hacer resaltar es que Moseley liderara silenciosamente un movimiento tan actual, ¡hace unos 100 años!

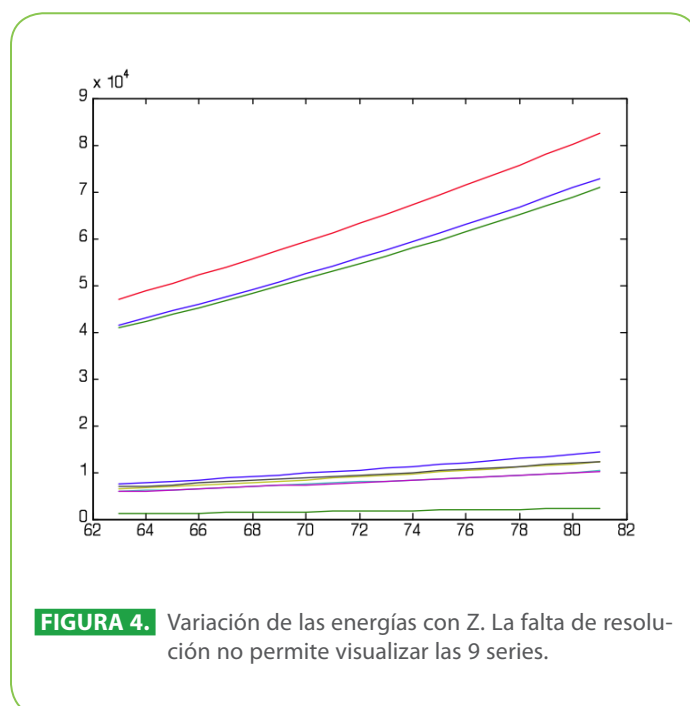


FIGURA 4. Variación de las energías con Z. La falta de resolución no permite visualizar las 9 series.

Puede ser ilustrativo y clarificador la lectura de las siguientes líneas del propio Moseley [2].

En la introducción de su trabajo escribe: "In the absence of any available method of **spectrum analysis**, the characteristic types of X radiation, which **an atom emits** if suitably excited, have hitherto described in terms of their absorption in aluminium". The **interference phenomena**, that is, the interaction between X-ray and **crystal structure** was shown by W. H. and W.L. Bragg allowing the accurate frequencies measures". More forward Moseley say "a description of a method of photographing these spectra, which makes **the analysis of the X-rays** as simple as an other branch of **spectroscopy**" repeating the deal of spectral analysis. Al final de este párrafo introductorio puede leerse: "The results already obtained show that such data have an important bearing on the question of the internal structure of the atom, and strongly support the view of Rutherford and of Bohr. Más adelante Moseley escribe: "the prevalence of lines due to impurities suggests that this prove a **powerful method of chemical analysis**. Its advantage over ordinary spectroscopic method lies in the simplicity of the spectra**It may even lead to the discovery of missing elements**"...

Resumiendo las ideas desarrolladas parece que la motivación más fuerte del autor fue: "**the search of a method of spectroscopic X-ray analysis**"

Estas líneas indican con suficiente claridad cuales fueron las principales motivaciones que impulsaron a Moseley a elegir el tema de sus investigaciones.

El descubrimiento por Max Von Laue de la difracción de los rayos X por los cristales mostró simultáneamente la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la teoría de Bravais [14] acerca de la existencia natural de redes cristalinas, así como el mecanismo de la difracción realizado por los Bragg [13] emergiendo entre ellos las figuras de Rutherford, Planck y Einstein [15,16,17]. En resumen, ¡una inestimable herencia para un joven investigador!

Posiblemente la Tabla Periódica de Mendeleev-Meyer fuese también un motivo de inspiración para Moseley y en particular, la manera de gestionar los huecos, que tan buenos servicios prestaron al profesor ruso.

Creemos pertinente mencionar aquí los trabajos de A. van den Broek, citado por Moseley, debido a sus implicaciones con la Tabla periódica y el número atómico. En lugar de considerar al hidrógeno como patrón de masas, Van den Broek tomó una extraña entidad, consistente en la mitad del átomo de helio, a la que asignó una masa de 2 unidades. Consecuentemente, la ordenación de Prout resulta mucho más realista que la de Van den Broek. Estamos frente a una situación paradójica, que aún persiste [10,18,19,20,21,22,23,24,25].

El verdadero mérito de Moseley fue la introducción empírica o más bien semiempírica del número atómico.

Las aportaciones de León Garzón

Las investigaciones llevadas a cabo por el autor abarcan la periodicidad y la ley de Moseley. Con respecto a la primera se demuestra que la periodicidad se reduce, en todo caso, a la de las estructuras atómicas de los elementos representativos y gases inertes. Con respecto a la ley de Moseley se distinguen dos partes, la primera acerca de la utilización de un parámetro diferente del sigma y la segunda sobre la utilización de polinomios, preferentemente de tercer grado, y del Algebra matricial, a la descripción exacta de la relación entre la energía de los rayos X característicos y el número atómico.

Se ha mejorado la metodología de Moseley definiendo un parámetro w dado por la ecuación $w = Z/Q$, de donde se obtiene:

$$w = E_0 f Z^2/E; E = E_0 f (Z/w)^2.$$

Si la ley de Moseley fuese suficientemente precisa, el valor de w debería mantenerse constante, lo que no es el caso, pudiéndose demostrar (a partir de los valores de E actualizados) que se satisfacen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} w_K &= 1.0818 - 0.0015341 Z \quad (13,92) \\ w_L &= 1.4121 - 0.0040303 Z \quad (20,95) \\ w_M &= 1.4121 - 0.0040303 Z \quad (57,95) \end{aligned}$$

indicando que los valores del parámetro dependen de Z . Lo que significa que incluso con nuestra mejora, la ley de Moseley sigue siendo una aproximación.

La ley de Moseley exige que para cada serie se conozca el valor de f , que viene dado por la expresiones (deducidas de la teoría de Bohr) $f_K = 1 - 1/4 = 3/4$; $f_L = 1/4 - 1/9 = 5/36$, para las

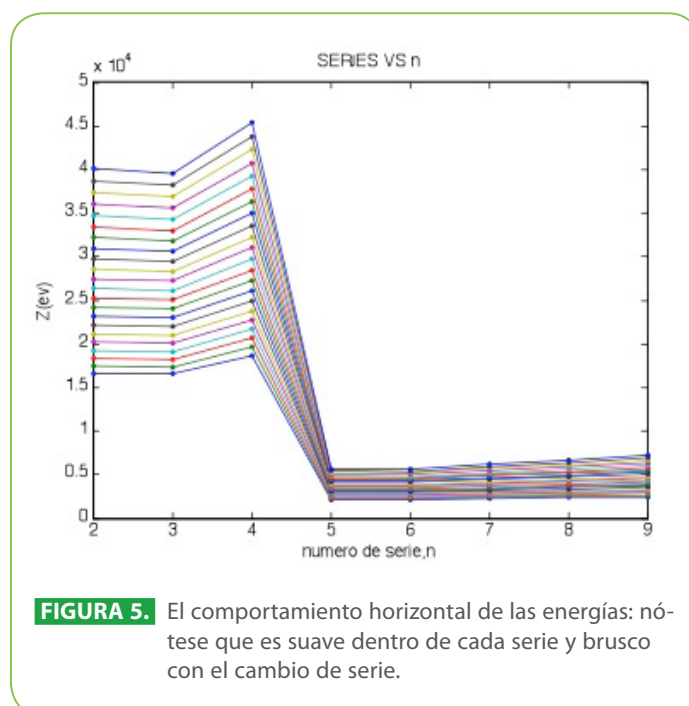


FIGURA 5. El comportamiento horizontal de las energías: nótese que es suave dentro de cada serie y brusco con el cambio de serie.

dos series que él estudió, y a la M que se ha añadido, para la cual se obtiene el valor $f_M = 1/9 - 1/16 = 7/144$. Corresponden a las transiciones en el modelo de Bohr $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$ y $4 \rightarrow 3$, respectivamente. Para el doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ el valor de f tomado por Moseley es el mismo, lo que significa que sus ecuaciones no tienen la suficiente resolución. La ecuación de Moseley se estableció para unos 40 valores de la energía y hoy día nos encontramos con unos mil, correspondientes a las nueve series de las líneas más intensas.

Gracias al desarrollo de la Tecnología, cuya evolución no está tan mediatizada como la de la Ciencia, disponemos hoy de centenares de valores de propiedades de los niveles energéticos de los átomos, y de los correspondientes valores de las transiciones de energía, que son suficientemente precisos y fiables. Las más importantes son X-Ray Data Booklet y Deslattes et al [26,27]. Insistamos en la diferente filosofía subyacente de ambas fuentes de datos. Mientras la primera se refiere a valores experimentales suficientemente precisos, la segunda, como correspondiente a resultados de la Mecánica cuántica, posee una precisión que va más allá de las necesidades de los investigadores experimentales.

Como es sabido, desde los primeros tiempos de la espectrometría, las energías de las líneas espectrales se interpretan como diferencias entre dos expresiones, llamados términos espectrales, los valores de los cuales pueden obtenerse mediante la mecánica cuántica, particularmente utilizando las ecuaciones de Dirac-Fock- Hartree y el método del campo autoconsistente. Este método teórico se ha aplicado con éxito por Deslattes y colaboradores [27].

Por su comodidad de manejo vamos a referirnos seguidamente a los valores de las energías de los rayos X tal y como aparecen en la publicación Data Booklet.

Los valores de las energías se dan en eV, generalmente con una aproximación de 0.1 eV, en una tabla de doble entrada, fácilmente transformable en una matriz $E(m,n)$, de m filas y n columnas. El valor de m es alrededor de 20, tratándose de una conveniencia tipográfica.

El retículo formado por los valores de las energías presenta las siguientes características: En las columnas la energía crece monótonamente de arriba hacia abajo. Para las filas, sin embargo, la conducta es diferente y análoga para todas ellas mostrando pequeñas variaciones dentro de cada serie y grandes variaciones al cambiar la serie, como corresponde al carácter discontinuo de los niveles energéticos.

Dicho retículo constituido no está libre de ciertas irregularidades, que se han atribuido a las dificultades experimentales de su medición. Esta proposición equivale a una hipótesis, apoyada por una universalidad suficientemente contrastada. Cuando un determinado valor es anómalo, es necesario volver a ajustar los valores, prescindiendo del supuesto valor erróneo. Los huecos reciben el mismo tratamiento.

A partir de los valores de las energías se puede comprobar el grado de adecuación de las mismas a las ecuaciones de Moseley. Los resultados son que dicha adecuación es nula para la serie K, mejorando para las series L y M. Con nuestro parámetro los resultados mejoran para la serie K. En cualquier caso con estas ecuaciones resulta imposible reproducir el retículo de energías. Al no ser universales y exactas, deben buscarse otras ecuaciones con mejores prestaciones.

Se ha ensayado el ajuste de los valores (E, Z) a diversas ecuaciones y encontrado la que nos ha parecido más aceptable teniendo en cuenta ciertos criterios matemáticos y físicos. Los primeros se refieren a la bondad del ajuste, debiendo exigir que sea lo más perfecto posible y los segundos, a que el número de parámetros sea reducido y a ser posible posean significado físico. Como es sabido, sucede generalmente en la Ciencia que el ajuste no es perfecto para la inmensa mayoría de las leyes empíricas, y si lo es, puede razonablemente pensarse que se trata de una ley natural, como ocurrió con los datos de las temperaturas del fondo cósmico de microondas, en el que para $T = 2.375$ K el ajuste a la curva correspondiente es prácticamente perfecto [7].

Mediante la utilidad Matlab se ha seleccionado como mejor función $E = f(Z)$ la polinómica de grado tres, que se puede escribir, en la siguiente forma:

$$E = a_1 Z^3 + a_2 Z^2 + a_3 Z + a_4$$

en la que:

- Los valores de la variable discreta Z cubren un determinado intervalo.

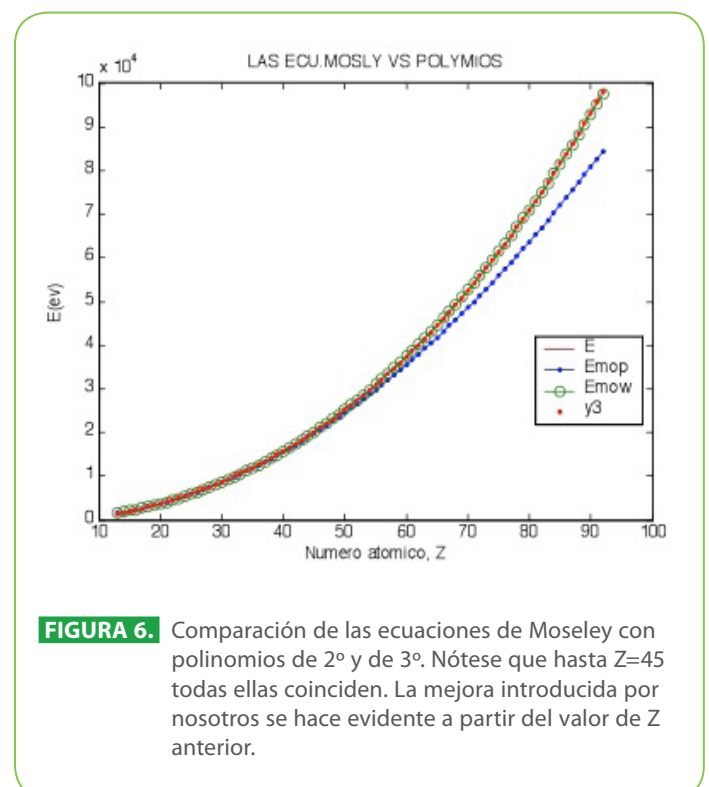


FIGURA 6. Comparación de las ecuaciones de Moseley con polinomios de 2º y de 3º. Nótese que hasta $Z=45$ todas ellas coinciden. La mejora introducida por nosotros se hace evidente a partir del valor de Z anterior.

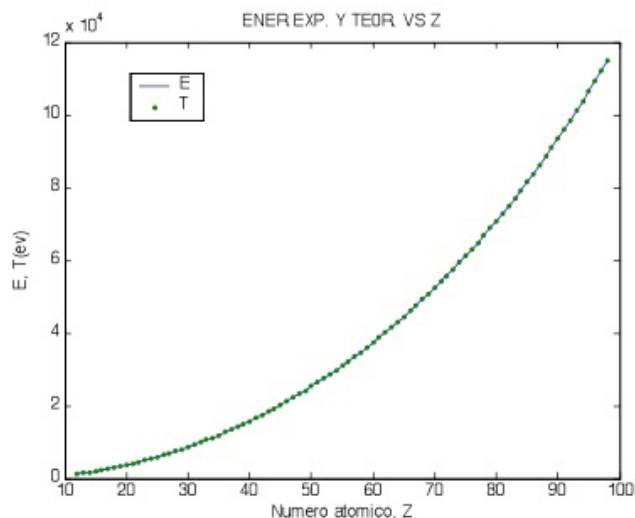


FIGURA 7. Comparación de las energías experimentales y teóricas. Se puede calcular fácilmente que la coincidencia de los valores está dentro del 0.01%.

- Los coeficientes son reales.
- Al ser E una función creciente con Z, el valor $3a_1Z^2 + 2a_2Z + a_3$ deberá ser positivo.

A partir de la función general $E = f(Z)$, en lo que sigue nos referiremos a la ecuación equivalente, $p = f(Z) - E = 0$.

Se ha obtenido el correlato matemático para cada tabla comprobando que las ecuaciones reproducen con muy buena precisión los valores tabulados y por consiguiente las características del retículo. Además se pueden hacer interpolaciones y/o extrapolaciones que permiten hacer predicciones.

Desde un punto de vista lógico la ecuación anterior $p=0$ debería ser simétrica en el sentido de que para cada valor entero de Z debe de haber un valor de E y solo uno, y contrariamente. Sin embargo desde un punto de vista matemático el último caso tropieza con el inconveniente de que, de acuerdo con el teorema fundamental del álgebra, una ecuación de grado tres tiene tres raíces. Estamos por tanto frente a una situación paradójica, que se resuelve si tenemos en cuenta el hecho de que las dos raíces son complejas conjugadas de la forma $a+bi$, $a-bi$. Para un polinomio de grado 2 existen dos valores de Z y cuatro para el caso de un polinomio de grado 4.

Puede ser interesante estudiar las relaciones entre los tres polinomios citados. Se pueden asimilar a las siguientes ecuaciones; $x^2-1=0$, $x^3-1=0$ y $x^4-1=0$, cuyas soluciones son +1, -1; +1, $-1/2+\sqrt{3}i/2$, $-1/2-\sqrt{3}i/2$ y +1, -1 +i, -i respectivamente. Como los números atómicos no pueden ser negativos, la única opción que nos queda corresponde al polinomio de grado 3. Se puede comprobar que las raíces imaginarias satisfacen las ecuaciones. Por ahora desconocemos el papel jugado por las raíces com-

plejas, pues en principio un número atómico parece que no podría ser complejo.

La ecuación anterior puede escribirse en la forma:

$$a_1Z^3 + a_2Z^2 + a_3Z + a_4 - E = 0 \quad (1)$$

o bien :

$$p_1 Z^3 + p_2 Z^2 + p_3 Z + p_4 = 0 \quad (2)$$

siendo:

$$p_1=1 \quad p_2=(a_2/a_1) \quad p_3 = (a_3/a_1) \quad p_4= (a_4-E)/a_1 \quad (3)$$

El polinomio anterior se suele escribir como:

$$p = [1 \quad p_1 \quad p_2 \quad p_3 \quad p_4] \quad (4)$$

La conexión del polinomio con el álgebra de matrices se lleva a cabo por medio de una expresión que proporciona las raíces del polinomio, a saber: $r = \text{roots}(p)$. Las raíces son de la forma:

$$r_1 = a + b \cdot i; \quad r_2 = a - b \cdot i; \quad r_3 = Z, \quad (5)$$

La correspondiente matriz es:

$$A = [r_1 \quad 0 \quad 0; \quad 0 \quad r_2 \quad 0; \quad 0 \quad 0 \quad r_3] \quad (6)$$

A partir de esta matriz junto con una serie de comandos es fácil obtener cualquier propiedad asociada con el sistema de energías.

La conexión entre el vector columna r y la matriz A es la siguiente:

$$A = \text{diag} (r)$$

La matriz anterior tiene unos valores propios, existiendo las siguientes relaciones:

$$p = \text{poly} (A) ; \quad r = \text{eig} (A). \quad (7)$$

Si las raíces de la ecuación polinómica son $Z_1 \quad Z_2 \quad Z_3$ podemos escribir:

$$p = (Z - Z_1) (Z - Z_2) (Z - Z_3) \quad (8)$$

de donde por identificación con el polinomio de partida, obtenemos las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} p_2 &= -[A(1,1) + A(2,2) + A(3,3)] \\ p_3 &= [A(1,1)A(2,2) + A(1,1)A(3,3) + A(2,2)A(3,3)] \\ p_4 &= A(1,1) \cdot A(2,2) \cdot A(3,3) \end{aligned} \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones (3) y (8) obtenemos: $E = -a_1 p_4 + a_4$. Para una ecuación de tercer grado la matriz A tiene tres raíces:

$A(1,1)$, $A(2,2)$ y $A(3,3)$, siendo las dos primeras complejas conjugadas y la tercera real, que es igual a Z , es decir: $A(1,1)=a+bi$; $A(2,2)=a-bi$; $Z=A(3,3)=0$. Sumando las dos primeras se tiene: $a=(A(1,1)+A(2,2))/2$. Como los valores absolutos de $A(1,1)$ y $A(2,2)$ son iguales, se puede escribir: $\text{abs}(A(1,1)) = \text{abs}(A(2,2))=V$. Llamando β al ángulo formado por V y el eje negativo de las x podemos escribir $\cos(\beta)=a/V$; $b=a*\sin(\beta)$. El programa es:

```
clear,clc ; %matri200 ;for Z=41:62;
E=0.051847.*Z.^3+5.1786.*Z.^2+167.55.*Z-2535;
p=[1 100 3232 -(2535+E)/0.051847];r=roots(p);A=diag(r);
a=(A(1,1)+A(2,2))./2;V=abs(A(1,1));beta=acos(a./V);
b=V.*sin(beta);p4=-A(1,1)*A(2,2)*A(3,3);
E1=-0.051847.*p4-2535;pows=[Z',E1',beta',a',b'];end;end
```

Nuestras ecuaciones obviamente deben ser coherentes con el corpus doctrinal existente, de acuerdo con el cual, las fuentes de radiación en el átomo, cuando es adecuadamente excitado, se generan en las transiciones electrónicas entre niveles discretos de energía. En efecto, el comportamiento de dichas ecuaciones obtenidas empíricamente, muestra que existen niveles y subniveles energéticos, como ya había encontrado experimentalmente Bragg, con anterioridad a los trabajos de Bohr. Se incluyen los errores que en forma de barras presentan nuestras ecuaciones. Finalmente, se debe mencionar que se ha encontrado una nueva y poderosa herramienta que nos permite contemplar un amplio horizonte lleno de posibilidades para el enriquecimiento del corpus doctrinal. Así hemos encontrado algunos invariantes.

En las líneas que siguen se explica el *modus operandi* que hemos encontrado como más asequible. Partimos de la tabla de valores que proporciona la literatura asequible. En el archivo matlab con nombre rayos2240 comprobamos que es completo. Presenta 18 filas y 8 columnas, la primera es $Z=[22:40]$ y la segunda corresponde a las series K, L, M , con 3 columnas para la primera, 5 para la segunda y 1 para tercera. La primera operación es transformar la tabla en una matriz $E(m,n)$. Esta operación exige que al final de cada fila se coloque un punto y coma, situando todos los valores entre corchetes: $E=[...]$. Los comandos son: $Z=[22:40]$, $n=[2:7]$, $\text{polyfit}(Z,E(:,n),3)$, para obtener las ecuaciones de ajuste de grado 3 damos a n los valores sucesivos desde 2 a 7. A continuación escribimos; $\text{plot}(n,E(:,n),'-*')$ y finalmente : $\text{plot}(Z,E(:,n),'-')$.

Una aplicación importante de las ecuaciones obtenidas es la predicción de energías para los elementos que no han sido estudiados y/o no han sido identificados.

Aunque hoy día el último elemento sintetizado es $Z=107$, aquí hemos extrapolado hasta el $Z=118$. Los elementos más allá del Es ($Z=99$) son muy inestables y no tiene sentido estudiar las energías de rayos X emitidas.

En la **Tabla 1**, se muestran las energías para varios elementos, algunos de los cuales poseen energías conocidas, particularmente para los Actínidos. Algunos de éstos se pueden utilizar para hacer comparaciones.

TABLA 1. Extrapolación total. Se puede comprobar que los valores correspondientes a los transuránidos y actínidos coinciden muy bien con los valores de la tabla.

82	74965	72803	84938	10551	10449	12610	12624	14764	2347.8
83	77100	74812	87347	10839	10730	13018	12981	15246	2425.9
84	79276	76857	89802	11131	11014	13435	13344	15740	2505.5
85	81495	78938	92303	11427	11302	13861	13713	16246	2586.6
86	83757	81056	94852	11727	11594	14298	14087	16763	2669.1
87	86063	83212	97449	12031	11890	14744	14468	17292	2753.1
88	88412	85406	100090	12339	12189	15201	14854	17833	2838.6
89	90807	87638	102790	12652	12492	15668	15246	18386	2925.7
90	93247	89910	105530	12969	12798	16145	15644	18952	3014.2
91	95733	92220	108330	13291	13108	16633	16048	19531	3104.3
92	98266	94571	111170	13616	13422	17132	16457	20122	3195.9
93	100850	96961	114070	13946	13740	17642	16873	20727	3289
94	103470	99393	117020	14281	14061	18162	17295	21345	3383.7
95	106150	101870	120020	14619	14386	18694	17723	21976	3479.9
96	108880	104380	123080	14963	14714	19238	18158	22621	3577.7
97	111650	106940	126190	15310	15047	19793	18598	23279	3677.1
98	114480	109540	129360	15662	15382	20360	19045	23952	3778
99	117350	112180	132580	16019	15722	20939	19498	24639	3880.5
100	120280	114860	135860	16380	16065	21529	19958	25341	3984.6
101	123260	117590	139200	16746	16412	22132	20424	26057	4090.3
102	126300	120370	142590	17116	16763	22748	20896	26788	4197.6
103	129380	123190	146040	17491	17117	23376	21375	27533	4306.6
104	132520	126050	149550	17870	17475	24017	21861	28294	4417.1
105	135720	128960	153120	18254	17836	24670	22353	29071	4529.3
106	138970	131920	156750	18643	18201	25337	22851	29863	4643.1
107	142270	134920	160440	19036	18570	26017	23357	30671	4758.5
108	145640	137970	166420	19434	18942	26710	23869	31495	4875.6
109	149060	141070	168010	19837	19318	27417	24388	32335	4994.4
110	152530	144210	171890	20244	19698	28137	24913	33191	5114.8
111	156070	147410	175830	20656	20081	28871	25446	34064	5236.9
112	159660	150650	179840	21073	20468	29620	25985	34954	5360.7
113	163320	153940	183910	21495	20859	30382	26532	35861	5486.2
114	167030	157290	188040	21922	21253	31159	27085	36785	5613.4
115	170800	160680	192240	22353	21651	31950	27646	37726	5742.2
116	174640	164120	196510	22790	22053	32756	28213	38685	5872.8
117	178540	167620	200850	23231	22458	33577	28788	39662	6005.1
118	182500	171170	205250	23677	22867	34413	29370	40656	6139.2

Conclusiones

1. Los números atómicos Z de los puntos singulares y los de los inmediatamente anteriores ($Z-1$) y posteriores ($Z+1$) son los invariantes del sistema.
2. El estudio de los rayos X por Moseley fue motivado por su interés hacia el análisis espectroscópico aunque su aportación fue el descubrimiento empírico del número atómico. La ley de Moseley es aproximada y no es universal. Utilizando otro parámetro la mejora no cambia lo suficiente.
3. Las ecuaciones cúbicas son universales y suficientemente precisas. La conexión con el álgebra de matrices despliega un abanico de muchas posibilidades.
4. La universalidad de las ecuaciones de tercer grado permite disponer de una herramienta eficazísima en la determinación de la energía de los rayos X de cualquier elemento.

Agradecimientos

Agradezco la colaboración prestada por la Doctora Angeles Cavero Cavero en la realización de este trabajo.

Referencias

1. Moseley HGJ. The High frequency spectra of the elements. *Phil Mag* 1913;26:1024-32.
2. Moseley HGJ. *Phil Mag* 1914;27:703-13.
3. Whitaker MAB. *European J of Physics* 1999;20:213-220.
4. Pérez C. *Matemática informatizada con MATLAB*. Madrid: Editorial Rama, 1996.
5. Lucrecio T. *De rerum natura*. Barcelona: Ediciones Órbita, 1984.
6. Hoyle F. *El Universo: galaxias, núcleos y quasars*. Madrid: Alianza Editorial, 1965.
7. Garzón L. *Historia de la materia*. Oviedo: Biblioteca básica Nobel, 1994.
8. Van den Broek A. *Japanese studies in the History of Science* 1971;10:143-162.
9. Garzón L. *Los actínidos*. *Investigación y Ciencia* 1989;155:8-15.
10. Scerri ER. *The periodic table*. Oxford: Oxford University Press, 2007.
11. Garzón L. *De Mendeleev a los Superelementos*. Oviedo: Servicio de Publicaciones universidad, 1989.
12. Anders E. *Abundances of elements*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1989;53:197-214.
13. Bragg WH and Bragg WL. *The reflection of X-rays by crystals*. I. *Proceedings of the Royal Society* 1913;88A:428-438.
14. Bravais A. *Memoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace*. *J Ec Polytech* 1850;19:1-128.
15. Planck M. *On the theory of blackbody radiation*. *Annalen der Physik* 1901;4:553-563.
16. Rutherford E. *The structure of the Atom*. *Nature* 1913;92:423.
17. Einstein A. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. *Annalen der Physik* 1905;322(8):549-560.
18. Bohr N. *On the Constitution of Atoms and molecules*. *Phil Mag* 1913a;26:1-25.
19. *On the Constitution of Atoms and molecules*. *Phil Mag* 1913b;26(1):476-502.
20. *On the Constitution of Atoms and molecules*. *Phil Mag* 1913c;26:857-875.
21. Beiser A. *Concepts of Modern Physics*. New York: McGraw-Hill, 1981.
22. Blatt F J. *Modern Physics*. New York: McGraw-Hill, 1992.
23. Eisberg R and Resnick R. *Quantum Physics*. New York: Wiley, 1985.
24. Heilbron JL and HGJ Moseley. *Life and Letters of an English Physicist 1887-1915*. Berkeley, CA: University of California Press, 1974.
25. Serway RA. *Physics for Scientists and Engineers*. Philadelphia, PA: Saunders, 1983.
26. Thompson A, Attwood D, Gubikson E, Howells M, Kim KJ, Kirz et al. *X-Ray data booklet*. Berkeley Lawrence Berkeley National Laboratory, 2005.
27. Deslattes RD and Kessler EG. *X-Ray transition energies*. *Reviews Modern Physics* 2003;75:1-99.

Publish with iMedPub

<http://www.imedpub.com>

- ✓ Es una revista en español de libre acceso.
- ✓ Publica artículos originales, casos clínicos, revisiones e imágenes de interés sobre todas las áreas de medicina.

Archivos de Medicina

✓ Se hace bilingüe.

Para la verión en inglés los autores podrán elegir entre publicar en Archives of Medicine:

<http://www.archivesofmedicine.com>

o International Archives of Medicine:

<http://www.intarchmed.com>