

Работа 12 ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

Цель работы Выявление закономерностей в характеристических рентгеновских спектрах испускания и поглощения, полученных методом компьютерного моделирования. Определение энергии связи и постоянной экранирования внутренних электронов в атомах различных элементов. Использование закона Мозли для определения неизвестных элементов.

12.1 Тормозное и характеристическое рентгеновское излучение.

Рентгеновское излучение обычно получают при бомбардировке быстрыми электронами поверхности какого-либо вещества в твёрдом состоянии. При этом возникает два типа рентгеновского излучения: **тормозное** и **характеристическое**. Экспериментально они легко различаются: спектр тормозного излучения является **сплошным**, а характеристического – **линейчатым**. Чаще всего одновременно образуются оба типа рентгеновских лучей. На фоне сплошного тормозного спектра наблюдаются резкие характеристические линии, интенсивность которых может во много раз превышать интенсивность фона. Длины волн линий характеристического спектра зависят только от вещества мишени. Именно этим и обусловлено его название. В случае же, когда энергия электронов меньше некоторой определённой величины (для каждого вещества своей), то возникает только тормозное излучение.

Физические механизмы образования тормозного и характеристического излучений существенно различны. Тормозное излучение возникает в результате замедления внедряющихся в вещество электронов электрическим полем атомных ядер. Характеристическое излучение вызывается перестройкой электронных оболочек атомов при выбивании из них одного из внутренних электронов, и поэтому вид характеристического спектра зависит от электронной структуры атома. Это даёт возможность с помощью характеристических рентгеновских спектров исследовать строение атомов.

Для более конкретного рассмотрения связи между характеристическим спектром и атомной структурой необходимо, прежде всего, остановиться на основных принципах и результатах квантомеханического расчёта сложных атомов с помощью стационарного уравнения Шредингера.

12.2 Состояния электронов в сложном атоме

Для атомов, содержащих много электронов, уравнение Шредингера является сложным дифференциальным уравнением, найти точное решение которого не представляется возможным. По этой причине методы его решения базируются на какой-либо приближённой модели. Теория и эксперимент показывают, что для нахождения приближённых решений пригодна модель, в которой сохраняется представление об индивидуальном состоянии электрона в атоме, а состояние атома в целом определяется совокупностью состояний всех электронов с учётом их взаимодействия. Такой подход получил название **одночастичного приближения**. При этом каждый электрон движется в некотором **эффективном поле**, создаваемым ядром и всеми остальными электронами. Потенциальная энергия электрона в этом эффективном поле зависит как от пространственной координаты электрона $\vec{r}$, так и от его спиновой координаты $\vec{\sigma}$: $U_{эф} = U_{эф}(\vec{r}, \vec{\sigma})$. Её подставляют в одночастичное уравнение Шредингера, которое и решают (тоже приближенно) в три этапа. Это связано с тем, что эффективная потенциальная энергия допускает разбиение на три слагаемых

$$U_{эф}(\vec{r}, \vec{\sigma}) = U_{эл}(r) + U'_{эл}(\vec{r}) + U_{маг}(\vec{r}, \vec{\sigma}). \quad (12.1)$$

Здесь $U_{эл}(r)$ – часть потенциальной энергии электрона, зависящая лишь от его расстояния от центра атома и описывающая **центральное электростатическое взаимодействие** данного электрона с ядром и остальными электронами (в общем случае не кулоновское). Второе слагаемое потенциальной энергии $U'_{эл}(\vec{r})$ зависит не только от модуля r , но и от угловых координат электрона и отвечает **нецентральной части электростатического взаимодействия между электронами**. И, наконец, слагаемое $U_{маг}(\vec{r}, \vec{\sigma})$ включает в себя **спин-орбитальное взаимодействие** (магнитное взаимодействие, зависящее от ориентации спинового момента электрона по отношению к его орбитальному моменту), а также взаимодействие магнитных моментов электрона с моментами других электронов и ядра. Эти взаимодействия также являются нецентральными.

Существенно, что для любого электрона в любом атоме

$$U_{эл}(r) \gg U'_{эл}(\vec{r}) \quad \text{и} \quad U_{эл}(r) \gg U'_{маг}(\vec{r}, \sigma), \quad (12.2)$$

в силу чего систематика одночастичных состояний электронов производится на основе **приближения центрального поля**. В этом приближении на первом этапе решают уравнение Шредингера с центрально-симметричной потенциальной энергией $U_{эл}(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+U_{эл}(r)\psi(\vec{r})=\varepsilon\psi(\vec{r}), \quad (12.3)$$

а слагаемые $U'_{эл}(\vec{r})$ и $U_{маг}(\vec{r},\sigma)$ учитывают на последующих этапах как малые поправки.

Примером атомов, для которых уже приближение центрального поля даёт хорошие результаты, являются атомы щелочных элементов. В таких атомах эффективное поле для валентного электрона создаётся ядром и замкнутыми электронными оболочками из-за чего оно близко к центральному с достаточно большой точностью.

Как известно, в центральном поле сохраняющимися величинами (интегралами движения) являются полная энергия электрона, его орбитальный момент импульса и проекция момента импульса. Этим величинам ставятся в соответствие три **квантовых числа: главное квантовое число n , орбитальное квантовое число l и магнитное квантовое число m_l** . К ним добавляется **магнитное спиновое число m_s** , определяющее пространственную ориентацию спинового момента. Перечисленные квантовые числа могут принимать следующий ряд значений:

$$\begin{aligned} l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (\text{при заданном } n) \\ m_l &= 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (\text{при заданном } l) \\ m_s &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Таким образом, однозначное определение состояния отдельного электрона в приближении центрального поля требует указания четырёх квантовых чисел: m_s, n, l, m_l . Четвёрка квантовых чисел может быть и другой, например, n, l, j, m_j .

Входящее в этот набор квантовое число j носит название **квантового числа полного момента** и может принимать при $l \neq 0$ одно из двух значений

$$j=l-\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2},$$

а при $l=0$ лишь одно значение $j=\frac{1}{2}$. Квантовое число m_j есть **магнитное квантовое число полного момента**. Оно принимает одно из $2j+1$ значений

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j.$$

Одночастичные волновые функции, являющиеся решением уравнения (12.3), зависят параметрически от выбранной четвёрки

$$\psi = \psi_{n,l,m_l,m_s}(\vec{r}, \sigma). \quad (12.4)$$

При этом собственные значения энергии электрона, в отличие от атома водорода, зависят не только от n , но и от l

$$\varepsilon = \varepsilon_{n,l}. \quad (12.5)$$

При заданном n уровни с бóльшим l лежат выше. Для валентных электронов зависимость от l сравнима с зависимостью от n . Энергия атома E в этом приближении определяется совокупностью чисел n и l всех его электронов.

12.3 Принцип Паули и электронная структура сложного атома

О распределении электронов в атоме по одночастичным состояниям с различными n и l говорят как об **электронной конфигурации**. Задание электронной конфигурации требует, таким образом, перечисление значений n и l для всех электронов атома. Для её краткой записи орбитальное квантовое число принято “шифровать” соответствующей строчной буквой:

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

$$s, p, d, f, g, h, \dots \text{ и дальше по алфавиту.}$$

Перед этой буквой помещают значение главного квантового числа. Если в атоме имеется несколько электронов с одинаковыми n и l , то их количество указывают в виде “показателя степени”, например, $2s^2$, $4p^5$ и т.д.

Казалось бы, следует ожидать, что все электроны атома будут находиться в состоянии с минимальной энергией, т.е. в состоянии $1s$. Фактически, однако, по мере увеличения порядкового номера элемента происходит последовательное заполнение всё более высоких по энергии элек-

тронных состояний. Объяснение этого было дано на основе принципа Паули, открытого в 1925 г.

Принцип Паули – фундаментальный принцип квантовой теории, утверждающий, что *две тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии*. Применительно к атому это означает, что *состояния двух любых электронов атома должны различаться хотя бы одним из четырёх квантовых чисел*.

Вследствие действия принципа Паули количество электронов с одинаковыми значениями квантовых чисел n и l не может превышать $2(2l+1)$. Такие электроны образуют **оболочку**. Оболочка с максимальным числом электронов называется замкнутой. Замкнутая S -оболочка содержит два электрона, p -оболочка – 6 электронов, d -оболочка – 10 электронов, f -оболочка – 14 электронов и т.д. Электроны одной оболочки называют **эквивалентными**. В приближении центрального поля эквивалентные электроны имеют одинаковую энергию.

Электроны с одним и тем же n образуют электронный **слой**, состоящий из оболочек с $l=0, 1, 2, \dots, n-1$. Принцип Паули позволяет находиться в слое не более чем $2n^2$ электронам. В ближайшем к ядру электронном слое ($n=1$) могут находиться 2 электрона, в следующих слоях – 8 ($n=2$), 18 ($n=3$), 32 ($n=4$) и т.д. Электронные слои принято обозначать заглавными латинскими буквами: K -слой ($n=1$); L -слой ($n=2$); M -слой ($n=3$); N -слой ($n=4$); O -слой ($n=5$). Приведённая терминология не является единственно употребляемой; иногда совокупность электронов с одинаковыми n и l называют подоболочкой, а с одинаковыми n – оболочкой.

Принцип Паули объясняет также периодическую повторяемость физических и химических свойств атомов. При переходе от атома с зарядом ядра Z к атому с зарядом $Z+1$, *очередной электрон заполняет незанятое состояние с минимальной энергией*. Последовательность застройки электронных оболочек хорошо следует так называемому **правилу Клечковского**: оболочки заполняются в порядке возрастания суммы $n+l$; при равных $n+l$ заполнение идет в порядке возрастания n .

12.4 Происхождение характеристического излучения

Каждая линия рентгеновского характеристического излучения возникает в результате перехода атома с одного энергетического уровня на другой. Её частота определяется правилом частот Бора

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad (12.6)$$

Поскольку рентгеновское излучение коротковолновое, разность энергий начального и конечного состояний атома очень велика и в случае тяжёлых элементов в тысячи раз превосходит соответствующую разность в оптических областях спектра. Это указывает на то, что в таких квантовых переходах участвуют не только наружные, но и более прочно связанные **внутренние** электроны атома. Для этого, очевидно, необходимо чтобы в самых внутренних электронных оболочках атома появились свободные места, на которые могли бы переходить электроны из более удалённых от ядер оболочек. В обычном состоянии атома свободных мест во внутренних оболочках нет – они являются замкнутыми, т.е. содержат максимальное разрешенное принципом Паули число электронов. Свободные места или «дырки» можно создать, воздействуя на атом быстрыми электронами, фотонами высоких энергий или другими быстрыми частицами, способными выбить один из внутренних электронов.

Пусть, например, электрон выбивается из наиболее глубокого слоя (*K*-слоя). В результате этого энергия атома, превратившегося в ион, возрастает на энергию ионизации из *K*-слоя. Обозначим через E_1 энергию атома с «дыркой» в *K*-слое. В эту дырку может переместиться электрон из соседнего *L*-слоя. Таким образом, *K*-слой окажется заполненным, а дырка появится уже в *L*-слое. Энергия E_2 атома с дыркой в *L*-слое меньше исходной энергии E_1 , поскольку электроны *L*-слоя имеют меньшую энергию связи. Если при таком переходе испускается рентгеновский квант, то его частота будет определяться соотношением (12.6). В дырку *L*-слоя может перейти электрон из *M*-слоя с испусканием рентгеновского кванта меньшей частоты. То же может произойти с электроном из *N*-слоя и т.д. Подобные переходы могут происходить не только между соседними слоями, но, например, между слоями *M* и *K*, *N* и *K* и т.д. В результате этих процессов возникает весь спектр рентгеновского характеристического излучения атома.

12.5 Рентгеновские уровни энергии

Таким образом, при удалении внутреннего электрона атом превращается в ион, обладающий запасом энергии, равным энергии связи уда-

лённого электрона. Этот запас энергии и является, по существу, **рентгеновским уровнем** энергии. Поскольку электроны разных внутренних слоёв имеют разные энергии связи, то в результате ионизации может возникнуть целый набор рентгеновских уровней.

На диаграмме рентгеновских уровней энергии выше всего расположится *K*-уровень, а значительно ниже будут лежать *L*-, *M*- и *N*-уровни (Рис.12.1).

Если принять за нуль энергии границу ионизации внешнего электрона, то оптические уровни (соответствующие основному и возбуждённым состояниям нейтрального атома) попадут на диаграмме в область отрицательных значений энергии.

Отметим, что диапазон оптических уровней энергии обычно составляет не более 10 электронвольт, а диапазон рентгеновских уровней охватывает до нескольких десятков тысяч электронвольт (масштаб диаграммы на рис.1 не выдержан).

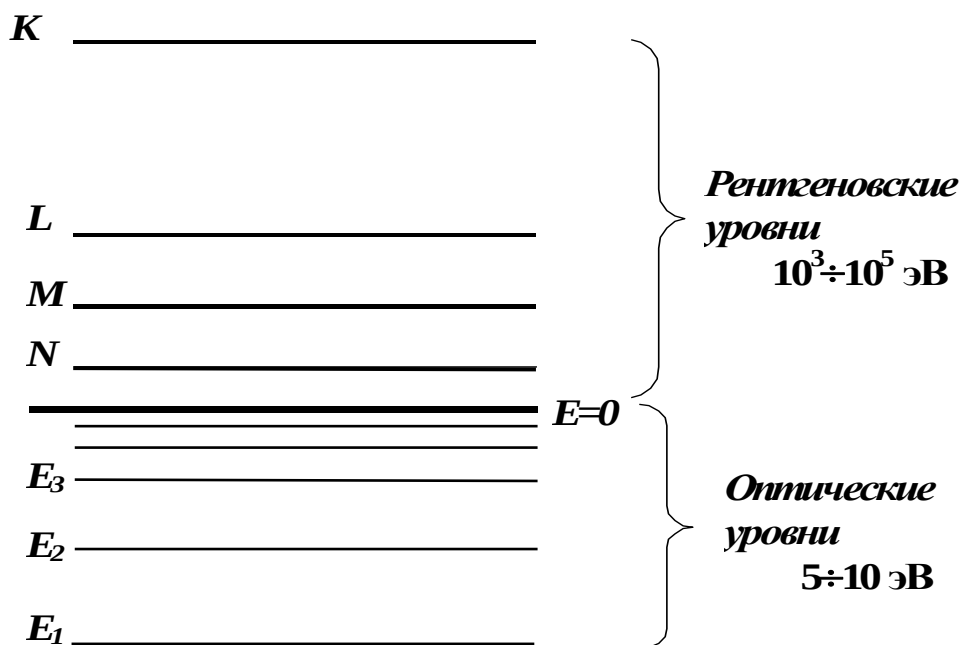


Рис.12.1

Сравним между собой схемы рентгеновских и оптических уровней. Между ними имеются существенные различия. Уровень с наименьшим главным квантовым числом $n = 1$ на схеме оптических уровней лежит ниже всех, тогда как на схеме рентгеновских уровней уровень с $n = 1$ (т.е. *K*-уровень) лежит выше всех. Таким образом, схема рентгеновских уровней представляет собой обращение оптической схемы.

Более детальное рассмотрение показывает, что каждый рентгеновский уровень (кроме K -уровня) состоит из относительно близко расположенных подуровней. Дело в том, что энергия связи электрона зависит от трёх его квантовых чисел (главного n , орбитального l и квантового числа полного момента j) и этих наборов троек для электронов заданного слоя может быть несколько. Энергия рентгеновского подуровня E_i выражается формулой

$$E_i = \frac{A(Z - \sigma_i)^2}{n^2}, \quad (12.7)$$

где индекс i соответствует совокупности квантовых чисел n, l, j ; постоянная $A = 13,6$ эВ; Z – порядковый номер элемента; n – главное квантовое число; σ_i – постоянная экранирования, слабо зависящая от Z .

Зависимость энергии E_i от главного квантового числа n обусловлена электростатическим взаимодействием данного электрона с ядром и другими электронами атома, от орбитального числа l – разной степенью влияния на это взаимодействие других электронов, а от числа j – спин-орбитальным взаимодействием, имеющим магнитную природу. Основной вклад в энергию связи электрона вносит его кулоновское взаимодействие с ядром. Величина этого вклада совпадает с энергией связи электрона в водородоподобной системе и равна AZ^2/n^2 . Наличие остальных электронов уменьшает эту энергию – они как бы «заслоняют» или **экранируют** данный электрон от ядра, что формально можно выразить как уменьшение заряда ядра Z на величину σ_i , характеризующую степень экранирования. Замена фактического заряда ядра Z эффективным зарядом $Z_{эф} = Z - \sigma_i$ и приводит к формуле (12.7).

Вклад спин-орбитального взаимодействия в энергию связи пропорционален Z^4 с очень малым коэффициентом. Этот вклад относительно мал для лёгких и средних элементов, но оказывается заметным для элементов, находящихся в конце периодической системы.

Характер зависимости E_i от квантовых чисел таков, что по мере увеличения каждого из трёх квантовых чисел энергия E_i убывает. Сильнее всего E_i зависит от главного квантового числа n , поэтому тесно расположенные подуровни, относящиеся к данному n , отделены от подуровней, относящихся к $n \pm 1$ большими энергетическими интервалами.

Нетрудно найти возможные значения трёх квантовых чисел электрона из внутренних слоёв. Каждому такому набору отвечает спектральный терм и рентгеновский подуровень энергии (Табл.12.1).

Таблица 12.1

<i>Слой</i>	<i>K</i>	<i>L</i>			<i>M</i>				
<i>n</i>	1	2			3				
<i>l</i>	0	0	1	1	0	1	1	2	2
<i>j</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
<i>Терм</i>	1S _{1/2}	2S _{1/2}	2P _{1/2}	2P _{3/2}	3S _{1/2}	3P _{1/2}	3P _{3/2}	3D _{3/2}	3D _{5/2}
<i>Подуровень</i>	<i>K</i>	<i>L</i> ₁	<i>L</i> ₂	<i>L</i> ₃	<i>M</i> ₁	<i>M</i> ₂	<i>M</i> ₃	<i>M</i> ₄	<i>M</i> ₅

Эти же наборы квантовых чисел относятся и к рентгеновскому иону, т.е. к атому с дыркой в соответствующем слое. Действительно, внутренние оболочки исходного атома замкнуты; их орбитальный и спиновый моменты импульса равны нулю, и оболочка, из которой был удалён электрон, приобретает момент, равный по модулю и противоположный по направлению моменту этого электрона.

Из Таблицы 12.1 видно, что рентгеновский уровень состоит из $2n-1$ подуровней, так что нерасщеплённым оказывается только К-уровень. Диаграмма рентгеновских уровней с учётом их расщепления изображена на Рис.12.2.

Обращает на себя внимание, что эта диаграмма аналогична «перевёрнутой» диаграмме для атомов щелочных элементов.

Отметим, что в главных своих чертах диаграмма рентгеновских уровней одинакова для всех элементов. Однако для лёгких элементов она короче, чем для тяжёлых, за счёт отсутствия части нижних уровней. Это связано с тем, что в атомах лёгких элементов меньше электронов, а следовательно, и замкнутых электронных оболочек.

Излучательные переходы, образующие характеристический рентгеновский спектр, возможны лишь между теми рентгеновскими уровнями, которые отвечают правилам отбора, таким же, как и для оптических спектров щелочных атомов

$$\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1. \quad (12.8)$$

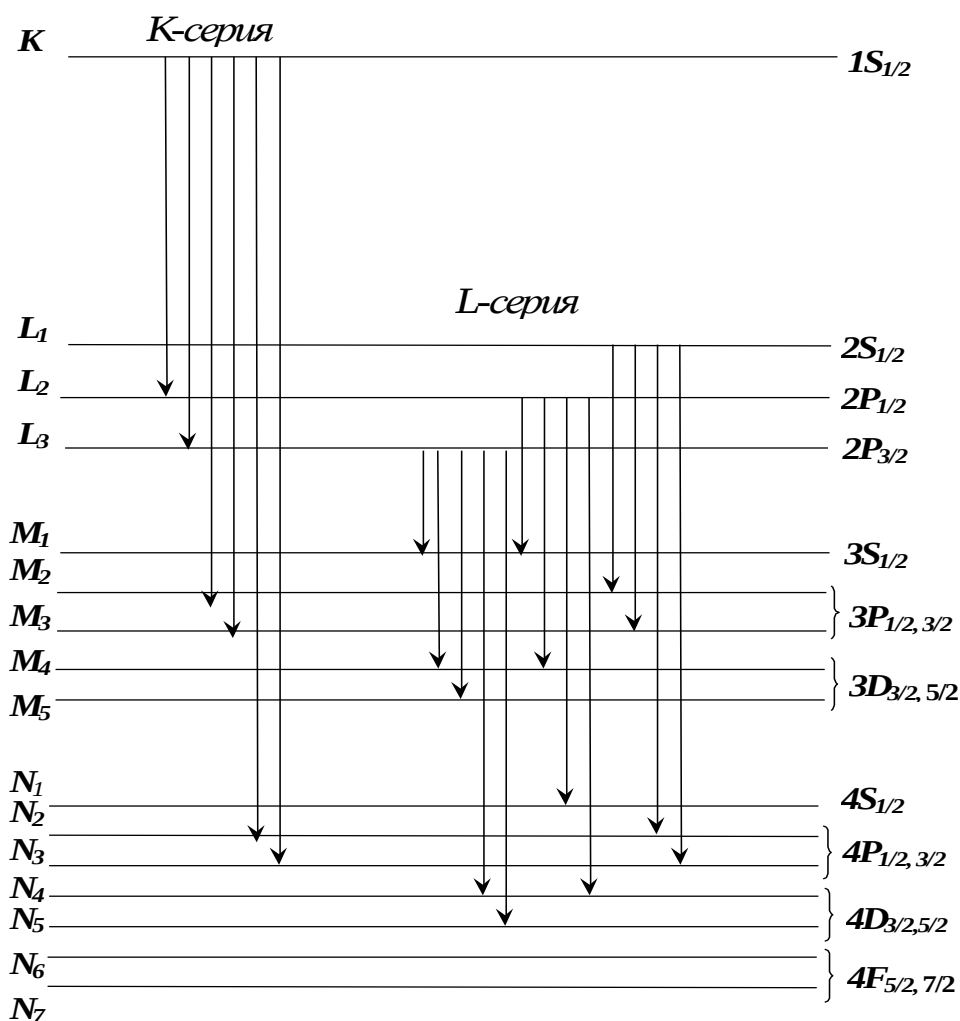


Рис.12.2

Некоторые переходы, удовлетворяющие правилам отбора (12.8), изображены на Рис.12.2 стрелками. Характеристический спектр состоит из **серий** спектральных линий, которые обозначаются буквами K , L , M , N ,... по верхнему из уровней. Так, K -серия возникает при переходах с K -уровня на лежащие ниже L -, M -, и N -подуровни; L -серия – при аналогичных переходах с L -подуровней; M -серия – при переходах с M -подуровней и т.д. (на Рис.12.2 представлены лишь две спектральные серии: K и L .)

Из приведенного объяснения возникновения характеристического рентгеновского излучения следует, что при выбивании наиболее прочно связанных электронов из K -слоя возникает не только K -серия, но и весь рентгеновский спектр. Вообще при возбуждении какой-либо серии или линии рентгеновского излучения появляются также все серии и линии с большими длинами волн.

12.6 Закон Мозли

Обратимся к формуле (12.7) для энергии рентгеновских подуровней. В этой формуле постоянная экранирования σ_i очень слабо зависит от порядкового номера элемента Z , но заметным образом зависит от квантовых чисел n и l . Для электронов K -слоя экранирующее действие остальных электронов наименьшее и постоянная экранирования σ_i невелика: от 2 до 3. Электроны L -слоя экранируются сильнее, и для них $\sigma_i = 12 \div 15$. Точные значения σ_i могут быть определены только экспериментально.

Энергия рентгеновских квантов, в соответствии с правилом частот Бора (12.8) равна:

$$h\nu = E_{i1} - E_{i2} = \frac{A(Z - \sigma_{i1})^2}{n_1^2} - \frac{A(Z - \sigma_{i2})^2}{n_2^2}. \quad (12.9)$$

Вследствие очень большого различия значений E_{i1} и E_{i2} оказывается возможным ввести эмпирические постоянные экранирования прямо для спектральных линий. Тогда последняя формула приобретает более простой вид

$$h\nu = A(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (12.10)$$

где эмпирическая постоянная экранирования σ остаётся почти одинаковой для одних и тех же линий в спектрах разных элементов. В результате, из (12.10) следует, что квадратный корень частоты рентгеновской линии растёт линейно с ростом Z :

$$\sqrt{\nu} = b(Z - \sigma), \quad (12.11)$$

причём $b = \sqrt{\frac{A}{h} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)}$ есть величина постоянная для данной спектральной линии. Эта закономерность была экспериментально открыта в 1913 г английским физиком Г. Мозли и получила название **закона Мозли**.

Закон Мозли сыграл решающую роль в установлении физического смысла порядкового номера элемента в периодической системе Менделеева. Кроме того, с его помощью были найдены правильные порядковые номера некоторых элементов. В частности, Мозли поменял порядко-

вые номера у никеля и кобальта (до этого никель Ni имел меньший порядковый номер, чем кобальт Co), а также оставил место для элемента с порядковым номером $Z = 43$ (технеция), который в то время не был известен.

12.7 Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. Рентгеновский спектр поглощения.

Эксперимент показывает, что интенсивность пучка рентгеновских лучей уменьшается при прохождении через вещество, причём уменьшение интенсивности тем заметнее, чем больше толщина вещества. Это происходит из-за того, что рентгеновское излучение взаимодействует с электронами атомов вещества. Основными процессами взаимодействия являются *рассеяние* и *фотоэлектрическое поглощение* рентгеновских квантов.

Оба эти процесса носят вероятностный характер. Вероятность испытать взаимодействие тем больше, чем больше количество атомов лежит на пути кванта. Убыль квантов $-dN$ в параллельном пучке после прохождения слоя вещества толщиной dx определяется очевидным равенством

$$-dN = \mu N(x) dx. \quad (12.12)$$

Здесь $N(x)$ – число квантов, входящих в слой dx , μ – линейный *коэффициент ослабления*. Отсюда с учётом того, что интенсивность пучка пропорциональна количеству квантов, получаем

$$I_l = I_0 e^{-\mu l}. \quad (12.13)$$

I_0 – интенсивность пучка, падающего на вещество, I_l – интенсивность этого пучка после прохождения слоя толщиной l .

Коэффициент ослабления μ может быть представлен в виде

$$\mu = r + k. \quad (12.14)$$

где r – *коэффициент рассеяния*, а k – *коэффициент поглощения*.

Характер рассеяния зависит от соотношения между энергией квантов и энергией связи электронов в атомах. В случае рассеяния на слабо связанных электронах имеет место эффект Комптона, при котором частота рассеянного излучения оказывается меньше частоты исходного излучения. При этом рассеяние на разных электронах происходит независимо. В случае же рассеяния квантов на сильно связанных электронах рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее, и когерент-

но с ним. Обычно рассеяние пренебрежимо мало по сравнению с поглощением.

Поглощение рентгеновских фотонов с энергией меньше 1 МэВ происходит за счёт **фотоионизации** атомов. При этом из атома выбивается один из его внутренних электронов. Этот процесс происходит тем вероятнее, чем тяжелее атом. Коэффициент фотоионизационного поглощения в общих чертах описывается формулой

$$\kappa \sim Z^4 \lambda^3 \quad (12.15)$$

Из этой формулы следует, что коэффициент поглощения рентгеновских лучей возрастает с увеличением их длины волны. Так, например, мягкое тормозное излучение, возникающее в телевизионной трубке ($V = 10$ кВ), ослабляется в 1000 раз стеклом толщиной всего 1 мм. Рентгеновские же лучи, испускаемые рентгеновской трубкой при напряжении $V = 50$ кВ, проходят через такое стекло практически без ослабления. Для уменьшения их интенсивности в 1000 раз потребовалось бы стекло толщиной 10 см. Формула (15) показывает, что коэффициент поглощения очень быстро возрастает с увеличением атомного номера вещества. В частности, у свинца ($Z = 82$) он в 1600 раз больше, чем у алюминия ($Z = 13$). Поэтому для защиты от рентгеновских лучей применяют вещества с большим атомным номером, главным образом свинец.

Формула (12.15) передаёт лишь общий характер зависимости коэффициента поглощения от длины волны. Реальный спектр поглощения рентгеновских лучей веществом существенно сложнее. Типичный его вид показан на Рис.12.3.

Спектр состоит из сплошных полос, которые имеют резкие края (зубцы) со стороны больших длин волн.

Происхождение зубцов имеет простое физическое объяснение. При малых длинах волн, пока энергия фотонов больше энергии связи всех без исключения электронов, фотоионизация происходит за счёт выбивания электронов из всех слоёв ($K, L, M, N, \dots$) и коэффициент поглощения монотонно возрастает с увеличением λ . Как только λ достигает значения, при котором энергия фотонов станет меньше энергии связи K -электронов, их выбивание прекращается, и коэффициент поглощения скачкообразно уменьшается. Это соответствует резкому K -краю полосы поглощения. Следующие три зубца соответствуют трем разным значениям энергии связи (E_{L1}, E_{L2}, E_{L3}) электронов L -слоя, а группа из пяти зубцов – энергиям связи M -электронов ($E_{M1}, E_{M2}, E_{M3}, E_{M4}, E_{M5}$).

В спектрах поглощения тяжёлых элементов возможно появление N - и O -зубцов.

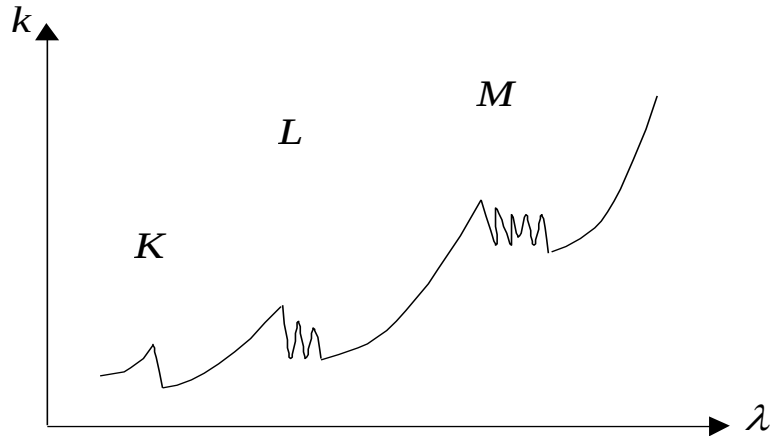


Рис.12.3

Таким образом, рентгеновские спектры поглощения дают замечательную возможность непосредственно находить значения энергий связи внутренних электронов, а следовательно, и рентгеновские уровни энергии. Для этого достаточно измерить длины волн краев полос поглощения и вычислить энергии соответствующих фотонов.

Очевидно также, что для краёв полос поглощения закон Мозли должен выполняться ещё лучше, чем для линий характеристического спектра испускания. Действительно, для краёв полос поглощения

$$h\nu_{\text{погл}} = E_i = \frac{A(Z - \sigma_i)^2}{n^2},$$

откуда

$$\sqrt{\nu_{\text{погл}}} = b(Z - \sigma_i), \quad (12.16)$$

причём $b = \frac{\sqrt{A/h}}{n}$ есть константа. В эти соотношения входят постоянная экранирования σ_i и главное квантовое число n , относящиеся непосредственно к данному состоянию рентгеновского иона.

Рентгеновские спектры поглощения получают с помощью рентгеновского спектрометра, пропуская через исследуемое вещество тормозное рентгеновское излучение, имеющее сплошной спектр (рис 12.4).

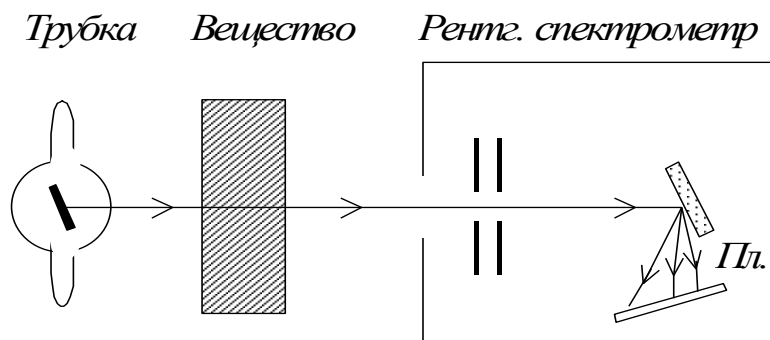


Рис.12.4

В спектрометре спектр поглощения регистрируется фотопластинкой Пл., почернение которой при разных длинах волн λ легко трансформировать в график зависимости коэффициента поглощения от длины волны.

12.8 Компьютерное моделирование рентгеновских спектров.

Экспериментальное получение рентгеновского излучения и исследование его спектрального состава сопряжены со сложными техническими проблемами и практически невыполнимы в условиях общего практикума. Проведение опытов с рентгеновскими лучами затрудняет также и необходимость соблюдения строгих мер радиационной безопасности. Эти трудности отпадают, если для изучения свойств рентгеновского излучения применить метод компьютерного моделирования, что и сделано в данной лабораторной работе.

Используемая в работе компьютерная программа позволяет моделировать рентгеновские спектры испускания и поглощения для 16-ти разных элементов. Спектры 10-ти из них можно вывести на экран, вводя название элемента. Спектры остальных 6-ти элементов появляются на экране компьютера в режиме случайной выборки; без указания принадлежности спектра тому или иному элементу.

При моделировании спектра испускания учитывается, что спектр состоит из двух составляющих, соответствующих тормозному и характеристическому излучению. Спектр испускания представляется на экране в

виде графика зависимости спектральной плотности I_λ интенсивности излучения рентгеновской трубки (либо газовой струи, бомбардируемой электронами, в случае криптона и ртути) от длины волны. Моделируется, однако, не вся характеристическая составляющая спектра, а лишь наиболее интенсивные линии: три линии из K -серии и четыре – из L -серии.

Спектр поглощения имеет вид графика зависимости коэффициента поглощения k от длины волны λ . На этом графике на монотонное увеличение коэффициента поглощения накладываются скачкообразные «срывы», соответствующие K -, L - и M -краям полос поглощения.

В компьютерной программе предусмотрено измерение длин волн характеристических линий и краёв полос поглощения с помощью перемещаемой вдоль спектра *измерительной линии*.

На экране слева от спектра располагается панель управления программой, а справа – окно «Участок спектра», предназначенное для просмотра мелких деталей спектра и для более точных измерений отвечающих им длин волн.

Панель управления программой разделена на четыре смысловые группы «Тип спектра», «Получить спектр», «Длина волны» и «Напряжение». Переключение режима программы со спектра поглощения на спектр испускания и наоборот осуществляется нажатием левой клавиши мыши. В случае активизации режима «Спектр испускания» на панели управления появляется группа «Напряжение», отсутствующая в режиме «Спектр поглощения».

В группе «Получить спектр» располагается строка выбора элемента «Элемент» и две функциональные кнопки «Получить» и «Увеличить». Чтобы ввести нужный спектр в область отображения, следует выбрать элемент из списка и нажать кнопку «Получить». Для ввода спектра неизвестного элемента следует выбрать в списке строку «Неизвестный» и нажать кнопку «Получить». Если надо получить подряд несколько неизвестных спектров, то всякий раз активизируется строка «Неизвестный» и нажимается кнопка «получить».

Движок, расположенный под спектром, отвечает за перемещение измерительной линии, с помощью которой можно измерить длину волны в нужном месте спектра. Значение длины волны λ отображается в окошке «Длина волны». Для более точных измерений λ служит кнопка «Увеличить». При нажатии на неё в окне «Участок спектра» появляется растянутая часть спектра в интервале $\pm 0,1 \text{ \AA}$ от измерительной линии. С помощью второй измерительной линии и движка, находящихся в окне

«Участок спектра», производится более точное измерение длины волны с погрешностью около 0,001 Å.

Измерение длины волны производят следующим образом. Сначала подводят к нужному месту измерительную линию на полном спектре. Затем путём нажатия на кнопку «Увеличить» переносят растянутую возле измерительной линии часть спектра в окно «Участок спектра». Наконец, выводя вторую измерительную линию в этом окне на нужную точку спектра, находят более точное значение её длины волны. Чтобы производить измерения в другой точке спектра в пределах того же увеличенного участка, достаточно перевести в эту точку вторую измерительную линию. Если же нужное место находится за пределами увеличенного участка, то сначала нужно передвинуть к нему первую измерительную линию на полном спектре, а затем нажать на кнопку «Увеличить» и подвести к нужной точке вторую измерительную линию в окне «Участок спектра»

Смысловая группа «напряжение» предназначена для изменения ускоряющего напряжения в случае спектров испускания. Напряжение изменяется с помощью движка в пределах от 11 до 115 кВ. Сразу же после изменения напряжения в основном окне появляется спектр, соответствующий новому напряжению.

12.9 Порядок выполнения работы

Включив компьютер и активизировав программу, моделирующую рентгеновские спектры, сначала следует провести измерения длин волн в **спектрах поглощения**. В первую очередь выполняют измерения *K*-краёв полос поглощения для всех 10-ти элементов списка, а результаты измерений λ_k заносят в таблицу 12.2

Таблица 12.2

Элемент	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>Kr</i>	<i>Pd</i>	<i>Sn</i>	<i>Ba</i>	<i>Er</i>	<i>Pt</i>	<i>Ra</i>	<i>U</i>
<i>Z</i>										
λ_k , Å										
E_k , кэВ										
σ										

Затем выполняют измерения длин волн *K*-, *L*- и *M*-краёв полос поглощения для платины (Pt) и урана (U), занося результаты измерений λ_i в таблицу 12.3.

Таблица 12.3

Край полосы		K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
Pt	$\lambda_i, \text{\AA}$									
	$E_i, \text{кэВ}$									
U	$\lambda_i, \text{\AA}$									
	$E_i, \text{кэВ}$									

Используя результаты измерений длин волн, вычисляют энергию связи E_k $1s$ -электрона и соответствующую постоянную экранирования σ для всех элементов, содержащихся в таблице 2. Строят график зависимости σ от порядкового номера элемента Z и дают физическое объяснение хода этого графика.

По данным таблицы 3 находят значение 9-ти верхних рентгеновских подуровней E_i для Pt и U и строят две диаграммы в рекомендуемом масштабе 0,5 мм/кэВ.

Дальнейшие измерения выполняются в **спектрах испускания**. В первую очередь, с целью проверки закона Мозли, измеряют длину волны самой коротковолновой характеристической линии K -серии. Она является крайней в группе из трёх линий, расположенных возле коротковолновой границы тормозного спектра. Измерения выполняют при максимальном напряжении 115 кВ для всех 10-ти элементов списка, а также для одного из неизвестных элементов. Результаты заносят в таблицу 12.4.

Таблица 12.4

Элемент	Ca	Fe	Kr	Pd	Sn	Ba	Er	Pt	Ra	U
Z										
$\lambda_1, \text{\AA}$										
$\sqrt{1/\lambda_1}, \text{\AA}^{-2}$										

По данным таблицы 12.4 строят диаграмму Мозли и с её помощью определяют неизвестный элемент. Эта диаграмма представляет собой график, по оси ординат которого откладывают $\sqrt{1/\lambda}$, а по оси абсцисс – порядковый номер элемента Z . В соответствии с законом Мозли (12.11), построенный график должен быть практически прямолинейным.

В спектрах испускания платины (Pt) и урана (U) измеряют длины волн всех семи моделируемых характеристических линий: трёх в *K*-серии и четырёх – в *L*-серии. Результаты заносят в таблицу 12.5.

Таблица 12.5

Линия		<i>K-серия</i>			<i>L-серия</i>			
		<i>K-M₃</i>	<i>K-L₃</i>	<i>K-L₂</i>	<i>L₂-M₄</i>	<i>L₂-M₁</i>	<i>L₃-M₅</i>	<i>L₃-M₁</i>
Pt	$\lambda_k, \text{\AA}$							
	$E_k, \text{кэВ}$							
	Энергия перехода							
U	$\lambda_k, \text{\AA}$							
	$E_k, \text{кэВ}$							
	Энергия перехода							

Полученные значения длин волн используют для вычисления энергии фотонов E_ϕ в килоэлектронвольтах и сравнивают эти энергии с энергиями соответствующих переходов, рассчитанных по данным таблицы 3.

На построенных диаграммах уровней энергии Pt и U вертикальными стрелками изображают переходы, отвечающие наблюдавшимся линиям характеристического спектра.

12.10 Задание

1. Выполнить измерения длин волн *K*-краёв полосы поглощения для 10-ти элементов (Cu, Fe, Kr, Pd, Sn, Ba, Er, Pt, Ra, U).

2. Выполнить измерения длин волн *K*-, *L*- и *M*-краёв полос поглощения для Pt и U.

3. Вычислить энергию связи *1s*-электрона и соответствующую постоянную экранирования для всех 10-ти элементов списка.

4. Построить график функции $E_{1s}(Z)$ – зависимости энергии связи *1s*-электрона от порядкового номера элемента *Z*, а также график функции $\sigma_{1s}(Z)$ – зависимости постоянной экранирования σ_{1s} от *Z*; дать физическое объяснение хода этих графиков.

5. Найти значения энергий 9-ти верхних рентгеновских подуровней для Pt и U и построить масштабные диаграммы уровней этих элементов.

6. В спектрах испускания 10-ти перечисленных в п.1 элементов, а также одного неизвестного элемента, выполнить измерения длин волн λ_i самой коротковолновой линии.

7. Построить диаграмму Мозли в виде графика зависимости $\sqrt{1/\lambda}$ от порядкового номера элемента Z и с её помощью определить неизвестный элемент.

8. В спектрах испускания платины и урана измерить длины волн всех семи моделируемых характеристических линий.

9. По измеренным длинам волн вычислить энергии соответствующих фотонов и сравнить их с энергиями переходов, используя значения энергии рентгеновских подуровней, найденные в п.5.

10. На диаграммах рентгеновских уровней Pt и U изобразить эти переходы вертикальными стрелками.

12.11 Контрольные вопросы

1. Каков наиболее распространенный способ получения рентгеновского излучения?

2. В чём принципиальное различие тормозного и характеристического рентгеновских спектров?

3. Каковы физические механизмы образования тормозного и характеристического рентгеновского излучения?

4. В чём состоит смысл понятия «одночастичное приближение» в квантовомеханической задаче о многоэлектронном атоме?

5. Что такое эффективная потенциальная энергия электрона в сложном атоме? Из каких частей она состоит?

6. На чём основана применимость приближения центрального поля для сложных атомов? Что такое кулоновское поле?

7. Какие квантовые числа вводятся для описания состояния отдельного электрона в атоме в приближении центрального поля?

8. Что такое электронная конфигурация? Как пользоваться правилом Клечковского?

9. Каково содержание принципа Паули? Как формулируется этот принцип применительно к электронам в атоме?

10. Что такое электронные оболочки и слои? Как найти выражения для максимального количества электронов в оболочке и в слое?

11. Какие факты указывают на то, что образование характеристического рентгеновского излучения происходит во внутренних электронных слоях атома?

12. Какие процессы в атоме приводят к испусканию характеристического рентгеновского излучения?

13. Как соотносятся между собой рентгеновские и оптические уровни энергии? Пояснить с помощью диаграммы уровней.

14. От каких квантовых чисел и как зависит энергия рентгеновского подуровня?

15. Какие физические взаимодействия в атоме вносят вклад в энергию рентгеновского подуровня?

16. Чем различаются диаграммы рентгеновских уровней тяжёлых и лёгких элементов? Чем различаются их характеристические спектры?

17. Между какими рентгеновскими подуровнями возможны излучательные переходы?

18. Каково содержание закона Мозли?

19. Какие процессы приводят к ослаблению рентгеновского излучения при его прохождении через вещество?

20. Что такое фотоионизация атома? От чего и как зависит коэффициент фотоионизационного поглощения?

21. Какова структура рентгеновского спектра поглощения? Чем различаются рентгеновские спектры поглощения для разных элементов?

22. Какие параметры атомов можно непосредственно находить из рентгеновских спектров поглощения?

23. Как проводится эксперимент по получению рентгеновского спектра поглощения?