

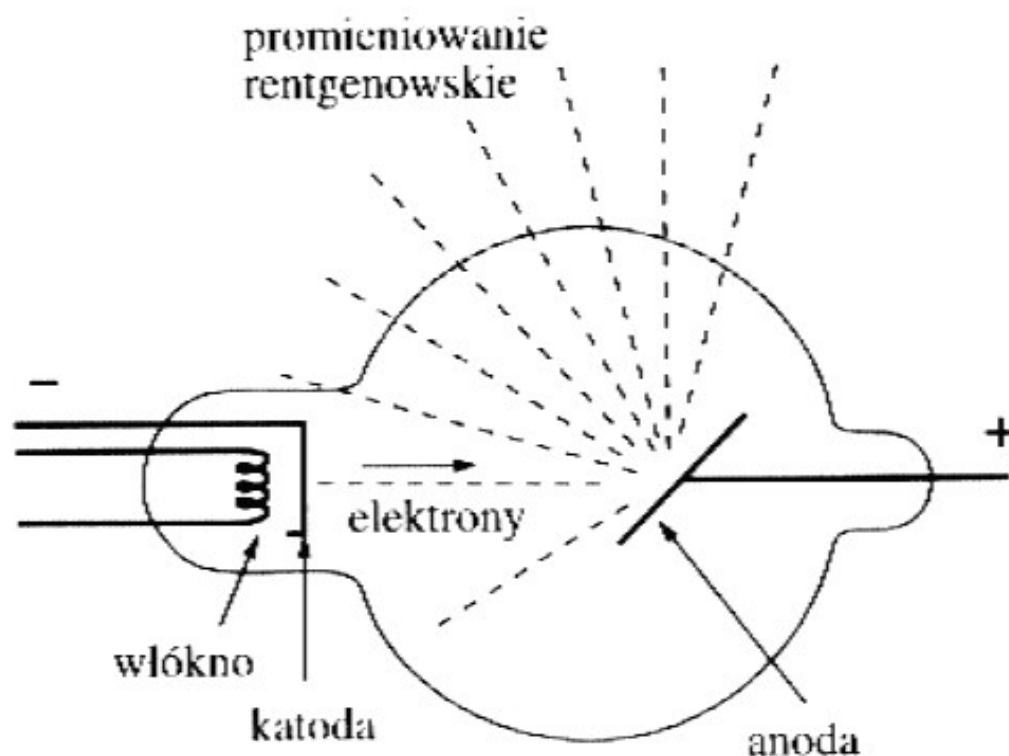
Widmo promieniowania rentgenowskiego.

Powłoki wewnętrzne

Dotychczasowa dyskusja dotyczyła stanów energetycznych i widm najslabiej związanych elektronów. W najlżejszych atomach są to zazwyczaj najbardziej zewnętrzne elektrony, tzw. elektrony walencyjne. Omawiając widma promieniowania rentgenowskiego (promienie X), będziemy zajmować się stanami energetycznymi elektronów na powłokach wewnętrznych. Przekonamy się jednak, że widma promieniowania rentgenowskiego, chociaż związane z atomami wieloelektronowymi, mogą być w znacznej mierze traktowane jak widma atomów jednoelektronowych.

Historycznie rzecz biorąc, to właśnie widma promieniowania rentgenowskiego doprowadziły do modelu powłokowej struktury atomu (Kossel, 1914 r.). W naszych dalszych rozważaniach przyjmujemy jednak, że struktura powłokowa jest znana.

Promieniowanie rentgenowskie wytwarzane jest zazwyczaj w procesie bombardowania katody (zwyczajowo też nazywanej antykatodą) przez szybkie elektrony (rys. 18.1). Do jego detekcji służą płyty lub błony fotograficzne, lampy elektronowe, a ostatnio detektory półprzewodnikowe (diody krzemowe bądź germanowe). Absorpcja promieniowania rentgenowskiego w strefie „ładunku przestrzennego” uwalnia nośniki ładunku (wykrywalne tak jak



w komorze jonizacyjnej). Analiza impulsu umożliwia używanie aparatury do pomiaru energii kwantów promieniowania rentgenowskiego i jako prostego spektrometru. W spektroskopii wysokiej zdolności rozdzielczej oraz do pomiarów długości fali używane są stale spektrometry krystaliczne opisane w p. 2.4.5. Zgrubnej oceny długości fali promieniowania rentgenowskiego dostarcza pomiar ich twardości — ich zdolności do penetracji fazy stałej.

Promieniowanie rentgenowskie z powłok wewnętrznych

Pod pojęciem promieniowania rentgenowskiego rozumiemy zazwyczaj promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali krótszej od nadfioletu, ale granica ta nie jest wcale ostra. Przyjmuje się, że zakres promieniowania rentgenowskiego obejmuje przedział od 0,1 do 10 Å, co odpowiada energiom od 1 do 100 keV. Dla atomów wodoropodobnych, tzn. atomów z jednym elektronem, o wystarczająco wysokiej liczbie atomowej, obszar promieniowania rentgenowskiego można opisać wzorem seryjnym (por. p. 8.2)

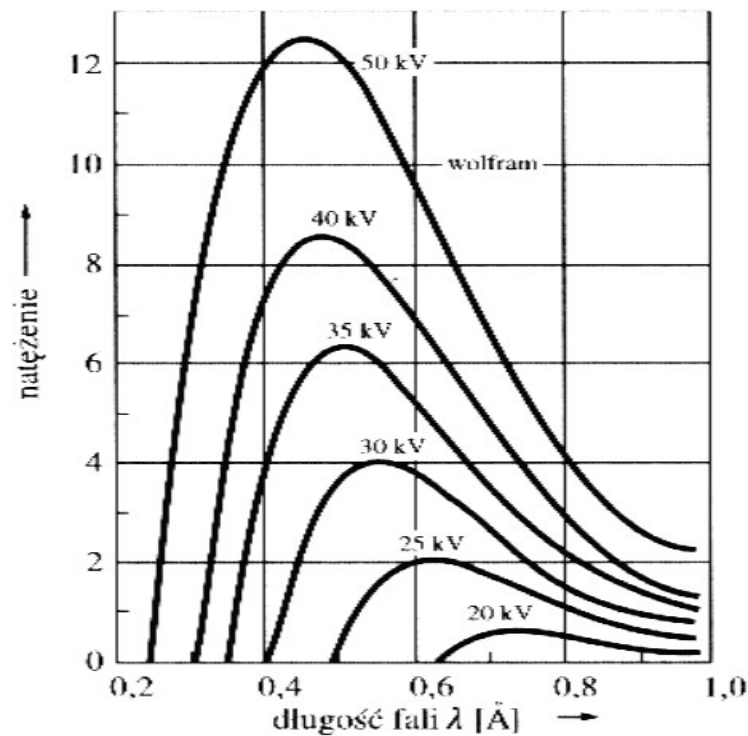
$$\tilde{\nu} = RZ^2(1/n^2 - 1/n'^2).$$

Dla $Z = 20$ energie kwantów promieniowania są już 400 razy większe od energii odpowiednich przejść w atomie wodoru ($Z = 1$). Na ogół nie jest możliwe wytwarzanie w warunkach laboratoryjnych takich „serii Balmera” w przypadku wysoko zjonizowanych atomów, ale można je obserwować w atmosferach gwiazd. Ostatnio, wykonywanie takich doświadczeń stało się również możliwe dzięki akceleratorom cząstek (patrz p. 8.6). Seria Balmera dla U^{91+} została zaobserwowana w zakresie widmowym od 15 do 35 keV, a seria Lymana w pobliżu 100 keV.

Promieniowanie hamowania

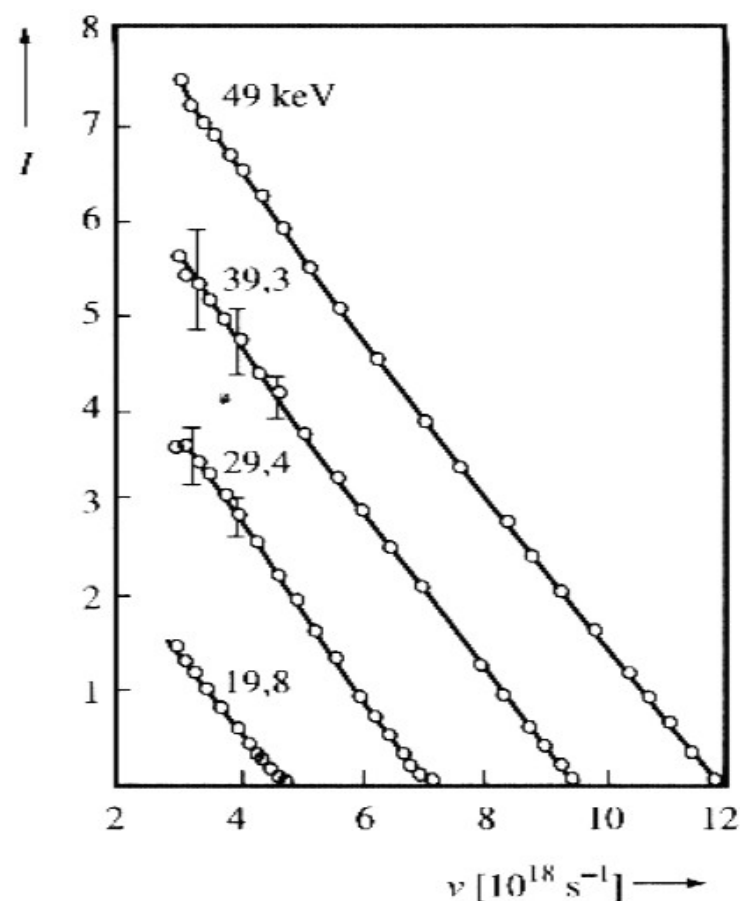
Przy bombardowaniu antykatody przez elektrony przyspieszone przez potencjał przyspieszający V_0 wytwarzane jest promieniowanie rentgenowskie. Analiza widmowa tego promieniowania ujawnia, że:

- zawsze wytwarzane jest promieniowanie rentgenowskie o widmie ciągłym, tzw. *promieniowanie hamowania* (rys. 18.2),
- w pewnych warunkach wytwarzane jest promieniowanie o widmie liniowym, tzw. *promieniowanie (widmo) charakterystyczne* (rys. 18.3).



Rys. 18.2. Widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego. Rozkład widmowy promieniowania rentgenowskiego emitowanego z antykatody wolframowej przy różnych potencjałach przyspieszających bombardujące elektrony. Natężenie podane jest w jednostkach umownych

Rys. 18.4. Zależność natężenia I w widmie ciągłym promieniowania rentgenowskiego od częstości dla różnych energii początkowych elektronów wzbudzających. Pomiary przeprowadzone przy użyciu cienkiej antykatody (wg Kulenkampfa)



Jeżeli natężenie promieniowania wykreślane jest jako funkcja częstości (tak jak na rys. 18.4), a nie długości fali (jak na rys. 18.2), i jeżeli spełnione są takie warunki, że rozkład natężenia w widmie promieniowania nie jest modyfikowany przez reabsorpcję w antykatodzie (por. p. 18.6), to widmo ciągłe, dla potencjału przyspieszającego V_0 , jest z dobrym przybliżeniem (poza obszarem niskich energii) opisywane zależnością

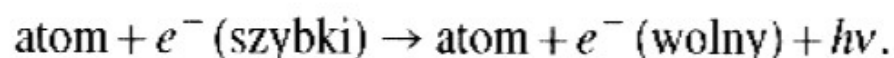
$$I(\nu) = \text{const} \cdot Z(\nu_{\text{max}} - \nu), \quad (18.1)$$

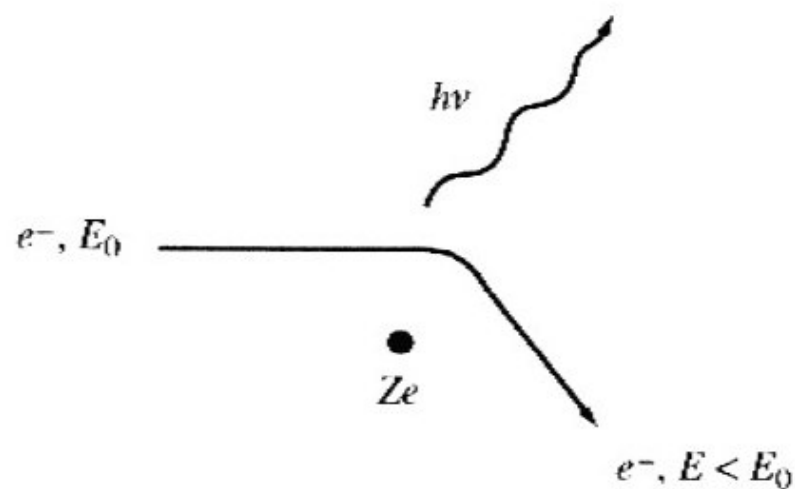
gdzie I jest natężeniem promieniowania (energia na jednostkę czasu, przedziału częstości i kąta bryłowego), a Z — liczbą atomową dla materiału antykatody. Częstość graniczna $\nu_{\max}$ dana jest wzorem

$$h\nu_{\max} = eV_0. \quad (18.2)$$

Oznacza to, że granica wysokoenergetyczna (albo krótkofalowa) widma promieniowania rentgenowskiego jest równoważna energii eV_0 . Widmo ciągłe (promieniowania hamowania) powstaje w wyniku spowalniania i odchyłania elektronów, które przechodzą blisko jądra atomowego (rys. 18.5). Zgodnie z klasyczną elektrodynamiką przyspieszany ładunek dodatni lub ujemny emituje promieniowanie elektromagnetyczne. Promieniowanie takie jest „białym” albo ciągłym promieniowaniem rentgenowskim (promieniowaniem hamowania). Opis zjawiska w ramach mechaniki kwantowej jest następujący: w każdym akcie wyhamowania elektronu emitowany jest kwant promieniowania $h\nu = E_0 - E$. Ale ponieważ elektrony nie są związane, lecz swobodne, wobec tego stany początkowy i końcowy nie są skwantowane i przy wielu takich aktach hamowania widmo promieniowania jest widmem „białym”.

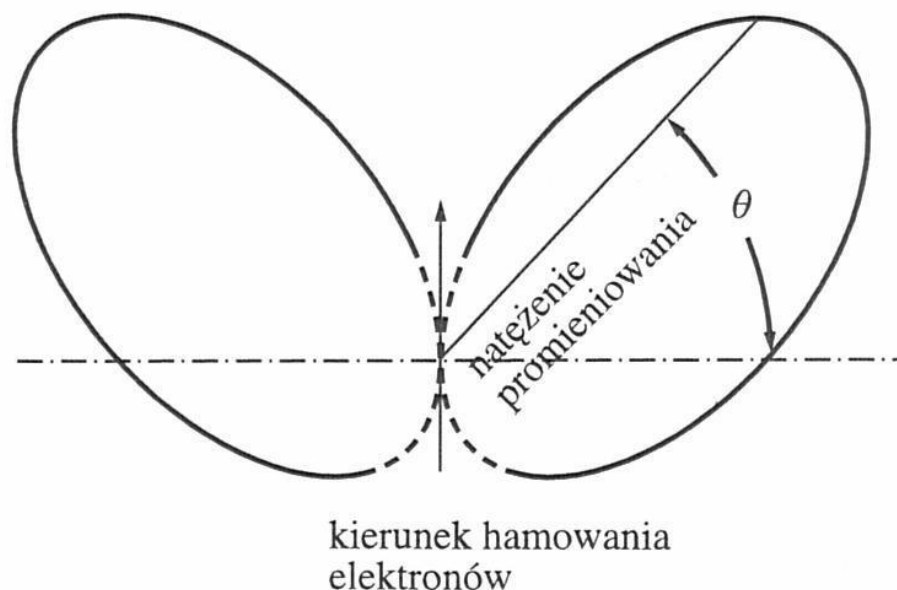
Proces przebiega zgodnie ze schematem





Rys. 18.5. Powstawanie widma ciągłego promieniowania rentgenowskiego (widma hamowania). Elektron o energii E_0 w polu jądra atomowego jest odchylany i spowalniany. W trakcie tego procesu emitowany jest kwant promieniowania

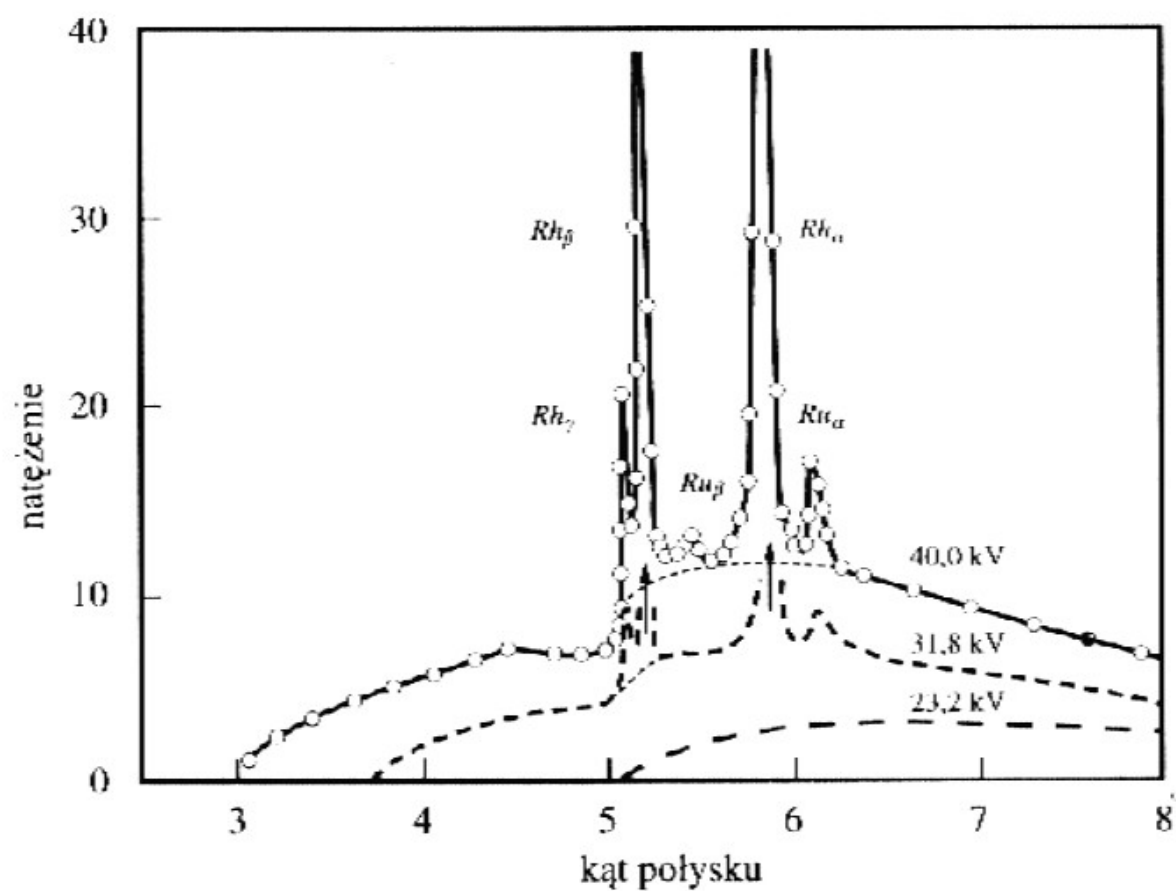
W granicznym przypadku w pojedynczym akcie hamowania elektronu cała jego energia jest emitowana jako pojedynczy kwant promieniowania rentgenowskiego, który ma energię $h\nu_{\max} = eV_0$. Pomiar tej krótkofalowej granicy jest jedną z bardzo dokładnych metod wyznaczania stałej Plancka h . Należy jednak zachować ostrożność przy takich precyzyjnych pomiarach, bo praca wyjścia i struktura pasmowa ciała stałego prowadzą do nieoznaczoności albo poprawek dla energii granicy krótkofalowej widma ciągłego, rzędu kilku elektronowoltów. Tym samym widmo ciągłe promieniowania rentgenowskiego dostarcza bardzo niewiele informacji o strukturze atomowej.



Rys. 18.6. Przestrzenny rozkład promieniowania hamowania

Przestrzenny rozkład widma ciągłego można wytłumaczyć w sposób klasyczny. W przypadku cienkiej anody, w której zdarzenia wielokrotne są mniej prawdopodobne, i przy niezbyt wysokich energiach eV_0 rozkład jest taki sam jak w klasycznym dipolu Hertza. Maksimum natężenia występuje w kierunku prostopadłym do kierunku, z którego przychodzą elektrony, to znaczy prostopadłym do kierunku, wzdłuż którego zachodzi ich hamowanie. Minimum promieniowania występuje w kierunku ruchu elektronu (rys. 18.6). Przy wyższych potencjałach przyspieszających V_0 trzeba przeprowadzać rachunki relatywistyczne, a rozkład natężenia promieniowania „składa się do przodu”, tzn. maksimum natężenia promieniowania nie tworzy już dłużej kąta prostego z kierunkiem wiązki elektronów.

Rys. 18.3. Widmo liniowe antykatody Rh z domieszką Ru. Linie są nałożone na widmo ciągłe promieniowania. Natężenie podane jest jako funkcja kąta połysku spektrometru krystalicznego, a nie długości fali



Emisyjne widma liniowe. Promieniowanie charakterystyczne

Widmo promieniowania charakterystycznego zawiera stosunkowo niewiele linii. Przykład takiego widma pokazano na rys. 18.3. Linie w widmie są zgrupowane w seriach zbieżnych do granicy krótkofalowej, nazywanej krawędzią. Na przykład z antykatodą z rodru, zwiększając potencjał przyspieszający elektrony, można obserwować w kolejnych jego przedziałach następujące linie i serie:

Dla potencjału przyspieszającego $V_0 > 0,5 \text{ kV}$ — linie serii M ,

Dla potencjału przyspieszającego $V_0 > 3,0 \text{ kV}$ — również serię L ,

Dla potencjału przyspieszającego $V_0 > 23 \text{ kV}$ — również serię K .

Linie serii K są dubletami.

Z zasady, w odróżnieniu od widm optycznych, które zawierają dużą liczbę linii zależną w skomplikowany sposób od ładunku jądra Ze i na którą silny wpływ ma charakter wiązania chemicznego, widma rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego zawierają ograniczoną liczbę linii zgrupowanych w kilku seriach. Również związek z ładunkiem jądra jest przejrzysty (rys. 18.7). Ze wzrostem ładunku jądra wzrasta energia kwantów odpowiednich

linii i krawędzi. Serie są oznaczane literami $K, L, M, N, \dots$, a linie w serii małymi literami greckimi, poczynając od α . Składowe struktury subtelnej linii oznaczane są za pomocą cyfr zapisywanych jako dolne wskaźniki.

Dla atomów o różnej liczbie atomowej Z pierwsza linia serii K , tzn. linia K_α , może być z dobrym przybliżeniem opisana wyrażeniem

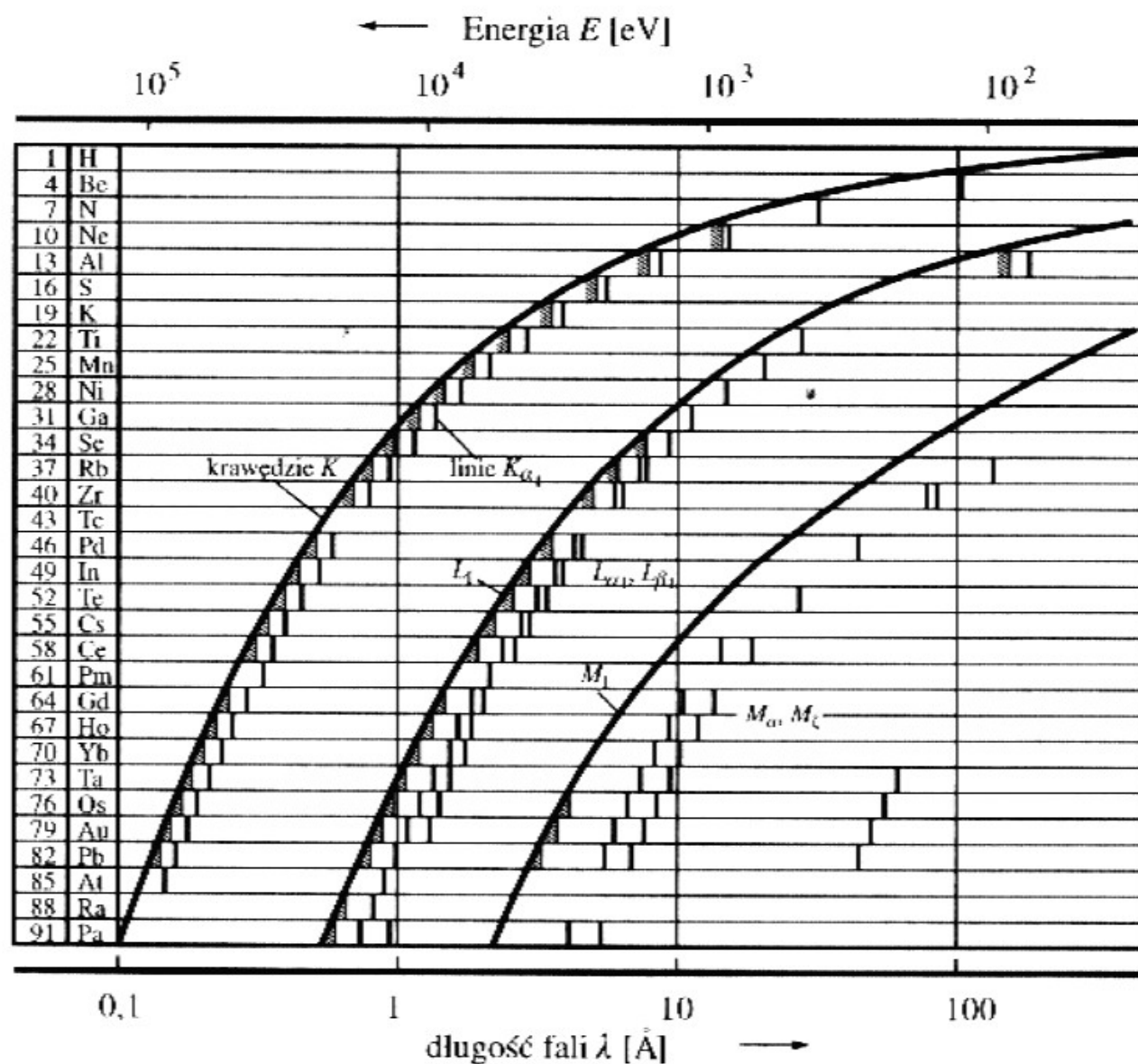
$$\tilde{\nu}_{K_\alpha} = \frac{3}{4} R(Z-1)^2 \equiv R(Z-1)^2 (1/1^2 - 1/2^2). \quad (18.3)$$

Pierwsze linie serii L (L_α) są opisywane przez

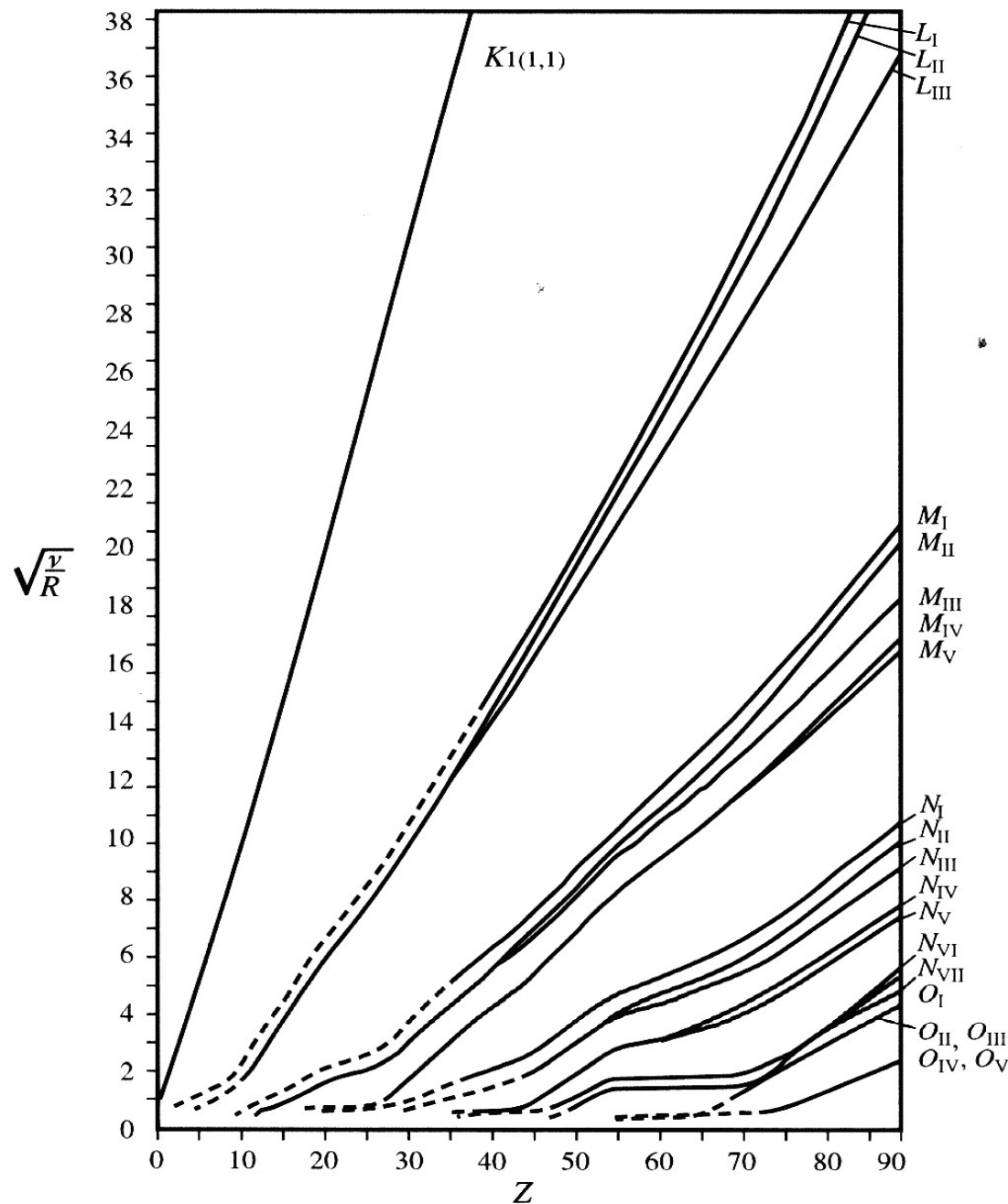
$$\tilde{\nu}_{L_\alpha} = \frac{5}{36} R(Z-7,4)^2 \equiv R(Z-7,4)^2 (1/2^2 - 1/3^2). \quad (18.4)$$

Liniową zależność pomiędzy $\sqrt{\nu}$ i liczbą atomową Z dla analogicznych linii promieniowania charakterystycznego lub krawędzi w widmach różnych pierwiastków odkrył w roku 1913 Moseley (rys. 18.8). Porównanie ze wzorem Balmera dla atomu wodoru sugeruje, że w przypadku linii K ładunek jądra jest ekranowany przez ładunek o wielkości jednej jednostki ładunku, natomiast dla linii L jest on ekranowany przez prawie osiem jednostek ładunku.

Wiązanie chemiczne, w którym uczestniczy atom, ma tylko nieznaczny wpływ na jego widmo rentgenowskie. Ale dokładny pomiar takiego efektu dostarcza ważnych informacji o zachowaniu się elektronów w wiązaniach chemicznych.



Rys. 18.7. Położenia linii emisyjnych charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i krawędzi absorpcji dla różnych pierwiastków chemicznych. Energia kwantów wzrasta ze wzrostem liczby atomowej



Rys. 18.8. Wykres Moseleya położenia krawędzi absorpcji. Częstość krawędzi ν jest dana jako $\nu/R = (Z-s)/n$, gdzie s jest stałą ekranowania. Ponieważ s i n są różne dla różnych powłok, obserwowane krzywe wykresu Moseleya nie są równoległe. Krzywe dla dubletów spinowych, tzn. $L_{II,III}$ są rozbieżne w części górnej dlatego, że sprzężenie spin-orbita wzrasta z liczbą Z [z: K.H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Atome*, Heidelberger Taschenbücher, t. 2. wyd. 4 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1974), rys. 72]

Emisję promieniowania rentgenowskiego można wywołać nie tylko przez bombardowanie antykatody elektronami, ale również przez napromieniowanie atomów, cząsteczek i ciał stałych samym promieniowaniem rentgenowskim. Tak wywołana emisja nazywana jest fluorescencją rentgenowską.

Długość fali fluorescencji rentgenowskiej jest większa lub co najmniej równa długości fali wzbudzającego ją promieniowania rentgenowskiego, ale w odróżnieniu od zwykłej fluorescencji w pewnych granicach nie zależy od długości fali promieniowania wzbudzającego. Linie serii pojawiają się w widmie fluorescencyjnym wszystkie jednocześnie i tylko wtedy, gdy energia kwantów promieniowania wzbudzającego jest co najmniej tak duża jak energia kwantu odpowiadającego najwyższej energetycznie lub najbardziej krótkofalowej linii widma charakterystycznego. To samo dotyczy wzbudzania promieniowania przez bombardowanie elektronami: energia kinetyczna elektronów eV_0 musi być co najmniej tak duża, jak energia kwantów najbardziej krótkofalowej linii serii, dopiero wtedy seria ta może pojawić się w widmie emisyjnym. A zatem linia K_α nie może być wzbudzona przez kwant o energii K_α ; konieczne jest do tego dostarczenie energii odpowiadającej krawędzi K . Jest to energia, do której zbieżne są linie serii K — granica serii. Na podstawie tej oraz innych obserwacji sformułowano wniosek, że w przeciwieństwie

do słabo związanych elektronów zewnętrznych, odpowiedzialnych za widma optyczne, linie rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego odnoszą się do stanów elektronów „wewnętrznych”, które są związane na zapelnionych powłokach.

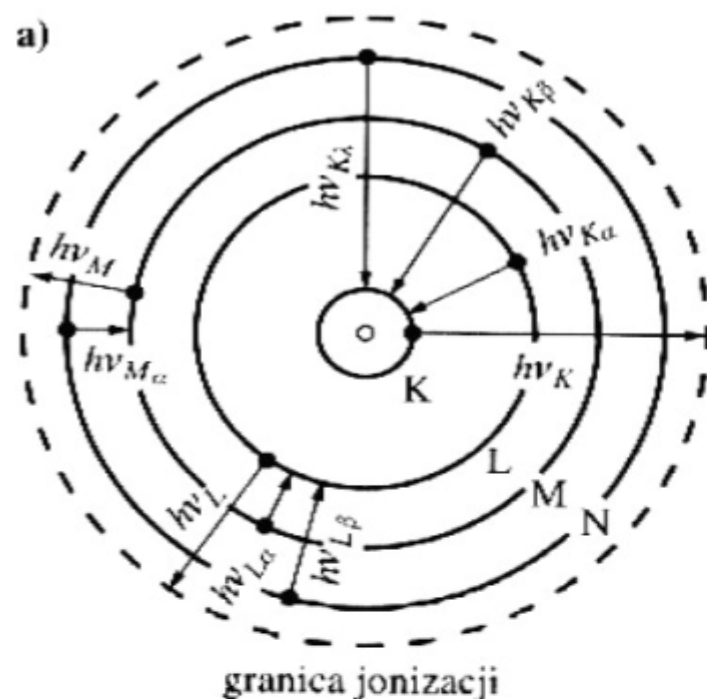
W roku 1916 Kossel podał następującą interpretację powstawania linii rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego: najpierw wzbudzający elektron musi usunąć atomowy elektron z wewnętrznej powłoki. Powstała w ten sposób dziura jest zapelniana przez elektrony zewnętrzne, a energia ich wiązania jest uwalniana jako kwanty promieniowania charakterystycznego. Wszystkie przejścia, które kończą się na tej samej powłoce wewnętrznej, powstają razem i tworzą serię (rys. 18.9).

Energie przejść, w których zaangażowane są powłoki wewnętrzne, są znacznie wyższe niż energie przejść, w których zaangażowane są powłoki zewnętrzne, a wiąże się to z faktem, że ładunek jądra jest ekranowany tylko przez te elektrony, które znajdują się na jeszcze niższych powłokach. Dlatego ekranowanie w przypadku linii K_α jest $(Z-1)$, a w przypadku linii L_α $(Z-7,4)$. Natężenie pola elektrycznego wewnątrz kuli o równomiernie naładowanej powierzchni jest równe zeru i tym samym elektrony zewnętrzne nie dają wkładu do pola działającego na elektrony wewnętrzne.

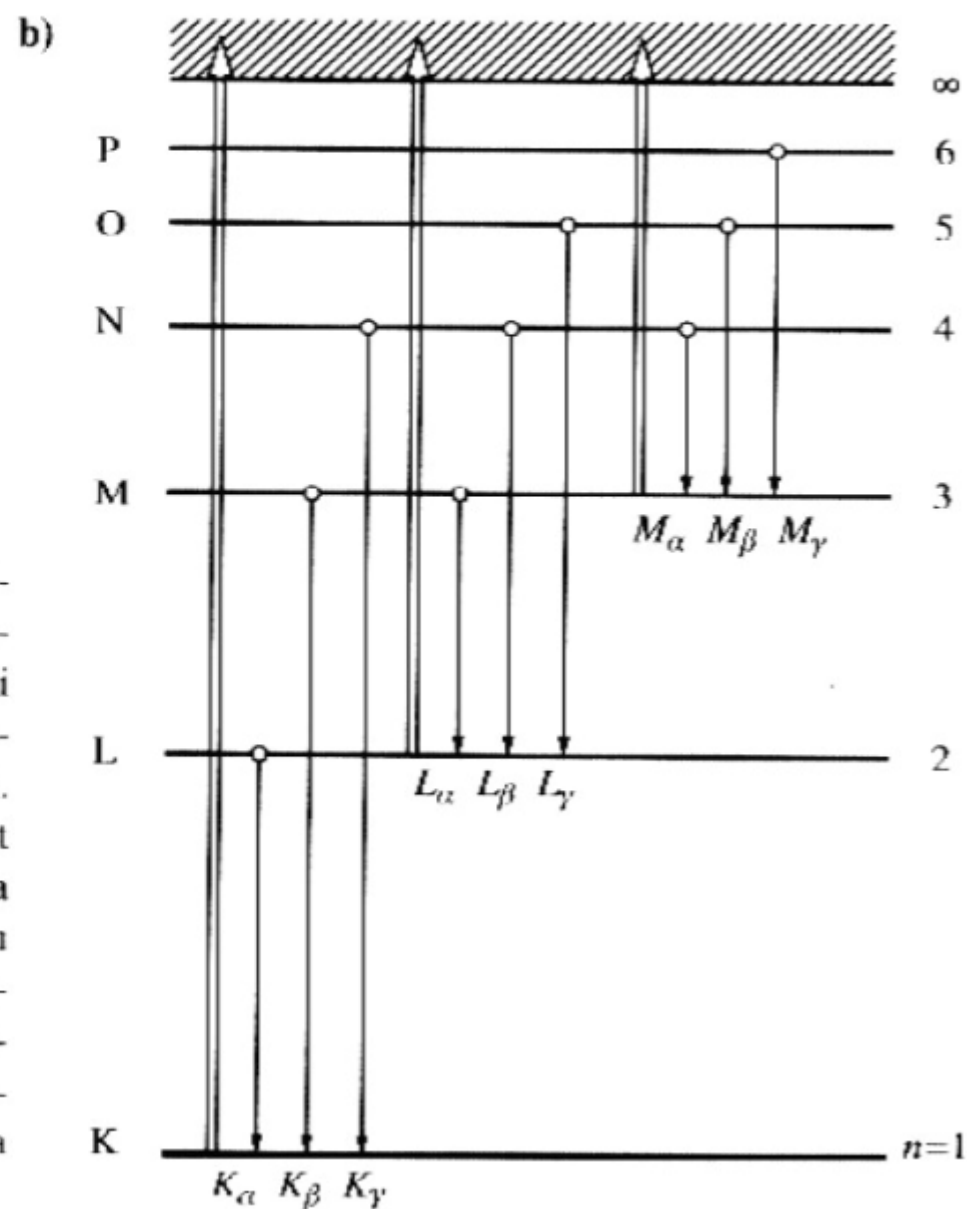
Struktura subtelna widma promieniowania rentgenowskiego

Przejścia oznaczone greckimi literami K_α , K_β , L_α , L_β mają zatem swój początek na poziomach o różnych głównych liczbach kwantowych n . Żeby zrozumieć strukturę subtelną widm rentgenowskich, tzn. występowanie kilku składowych w danym przejściu, trzeba wziąć pod uwagę orbitalny moment pędu oraz spin elektronów.

Dla elektronów na powłokach wewnętrznych degeneracja orbitalna (degeneracja l) jest zniesiona w naturalny sposób. Przyczyny tego faktu, a więc różne ekranowanie dla elektronów z różnym orbitalnym momentem pędu i wynikające stąd różnice potencjału kulombowskiego, były już dyskutowane przy okazji widm atomów metali alkalicznych (p. 11.2). Ponadto musimy wziąć również pod uwagę strukturę subtelną wywołaną sprzężeniem spin-orbita. Energia tego sprzężenia wzrasta szybko (jak Z^4) ze wzrostem liczby atomowej (p. 12.8). W ciężkich atomach, takich jak uran, rozszczepienie spin-orbita może sięgać aż 2 keV! Strukturę widm rentgenowskich można zrozumieć, jeśli uświadomimy sobie, że brakujący elektron, czyli dziura, na poza tym zapełnionej powłoce, jest równoważny pojedynczemu elektronowi na poza tym pustej powłoce. Oczywiście ta równoważność dotyczy tylko znaku: żeby usunąć elektron z atomu, musimy dostarczyć energię. Jeżeli energię wiązania elektronu traktujemy jako ujemną, to energię potrzebną do wykreowania dziury musimy traktować jako dodatnią.



Rys. 18.9. Schemat powstawania serii K , L i M w widmie rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego. a) W wyniku jonizacji wewnętrznej powłoki (strzałka skierowana na zewnątrz) po elektronie powstaje dziura. Zapełnia ją elektron z dalszej powłoki. Różnica energii wiązania jest emitowana jako kwant promieniowania rentgenowskiego (strzałka skierowana do wewnątrz). b) To samo przedstawione przy użyciu schematu termów. U góry zaciemniono granicę jonizacji. Niestety, w praktyce i ze względów historycznych użycie greckich liter w oznaczeniach linii w seriach L , M , N ... nie jest tak systematyczne jak na rysunku (por. rys. 18.10)

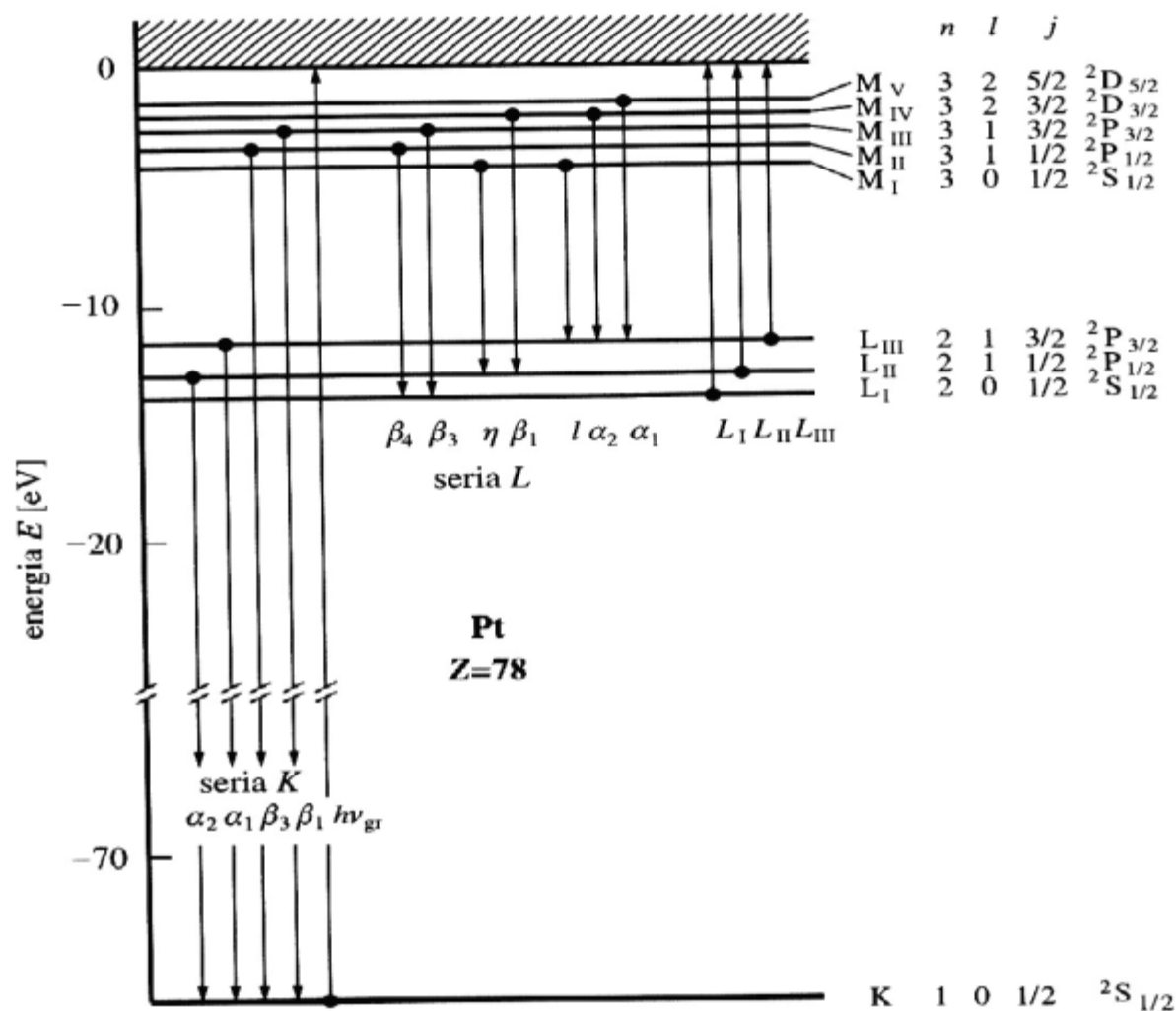


A zatem, podobnie jak widma optyczne atomów metali alkalicznych, również widma rentgenowskie można objaśniać jako widma pochodzenia jednoelektronowego (lub jedno-dziurowego). I tak jak w atomach metali alkalicznych, termy energetyczne mogą być charakteryzowane przez liczby kwantowe *jednego* elektronu; w ten sposób dochodzimy do diagramu termów takiego typu, jak diagram pokazany na rys. 18.10.

Na powłoce K, o głównej liczbie kwantowej $n = 1$, l może mieć jedynie wartość 0, j jest równe $1/2$ i stan jest opisany jako $^2S_{1/2}$.

Reguły wyboru dla przejść optycznych są następujące: $\Delta l = \pm 1$ i $\Delta j = 0, \pm 1$. Stąd też najbardziej długofalowe linie serii K, $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$, powstają w sposób analogiczny do dubletu D sodu. Odpowiadają one przejściom, które łączą stan o $n = 1$, $^2S_{1/2}$, ze stanami o $n = 2$, $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$, rozszczepionymi w wyniku oddziaływania spin-orbita.

Analogicznie można wyjaśnić wszystkie szczegóły struktury subtelnej widm rentgenowskich. Powłoki, które charakteryzują liczby kwantowe n , są również rozszczepiane na podpowłoki. Te ostatnie oznacza się używając numeracji rzymskiej (np. L_I, L_{II}, L_{III} na rys. 18.10). Podpowłokę charakteryzuje trójka liczb kwantowych n , l i j . Rozszczepienia pomiędzy L_I, L_{II} i L_{III} mogą mieć szereg przyczyn, jak pokazuje rys. 18.10. Rozszczepienie pomiędzy L_{II} i L_{III}, tzn. pomiędzy $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$, jest dobrze znanym rozszczepieniem dubletowym, które wzrasta ze wzrostem Z. Natomiast rozszczepienie pomiędzy L_I i L_{II} wynika ze zmian w ekranowaniu. A ponieważ ekranowanie jest spowodowane tylko przez wewnętrzne elektrony, wobec tego słabiej zależy od Z. Potwierdzają to diagramy Moseleya (rys. 18.7 i 18.8).



Rys. 18.10. Diagram struktury subtelnej widma promieniowania charakterystycznego anody platynowej ($Z = 78$). Podane są liczby kwantowe oraz oznaczenia linii i serii. Strzałki skierowane w górę odnoszą się do absorpcji, skierowane w dół do emisji. W literaturze źródłowej oznaczenia poszczególnych linii literami greckimi nie są systematyczne i nie są jednolite. Odstępy pomiędzy podpowłokami L_I , L_{II} i L_{III} powłoki L oraz pomiędzy podpowłokami M_I – M_V powłoki M pokazane są bez zachowania skali. Dla danej wartości l wynikają one z normalnego rozszczepienia dubletowego; w innych przypadkach są one spowodowane różnicami w ekranowaniu ładunku jądra i wobec tego nie są wszystkie jednakowe

Jeżeli atomy nie są swobodne, lecz są związane w fazie stałej, to najwyższe obsadzone elektronowe poziomy energii ulegają poszerzeniu do pasm energii. Linie promieniowania rentgenowskiego powstające w wyniku przejść pomiędzy najwyższym obsadzonym (szerokim) pasmem energii i wewnętrznym poziomem elektronowym, który nie ulega poszerzeniu w fazie stałej, mają charakterystyczną strukturę. Z ich szerokości i rozkładu natężenia można bezpośrednio otrzymać obraz szerokości najwyższego pasma energii i jego obsadzenia przez elektrony.

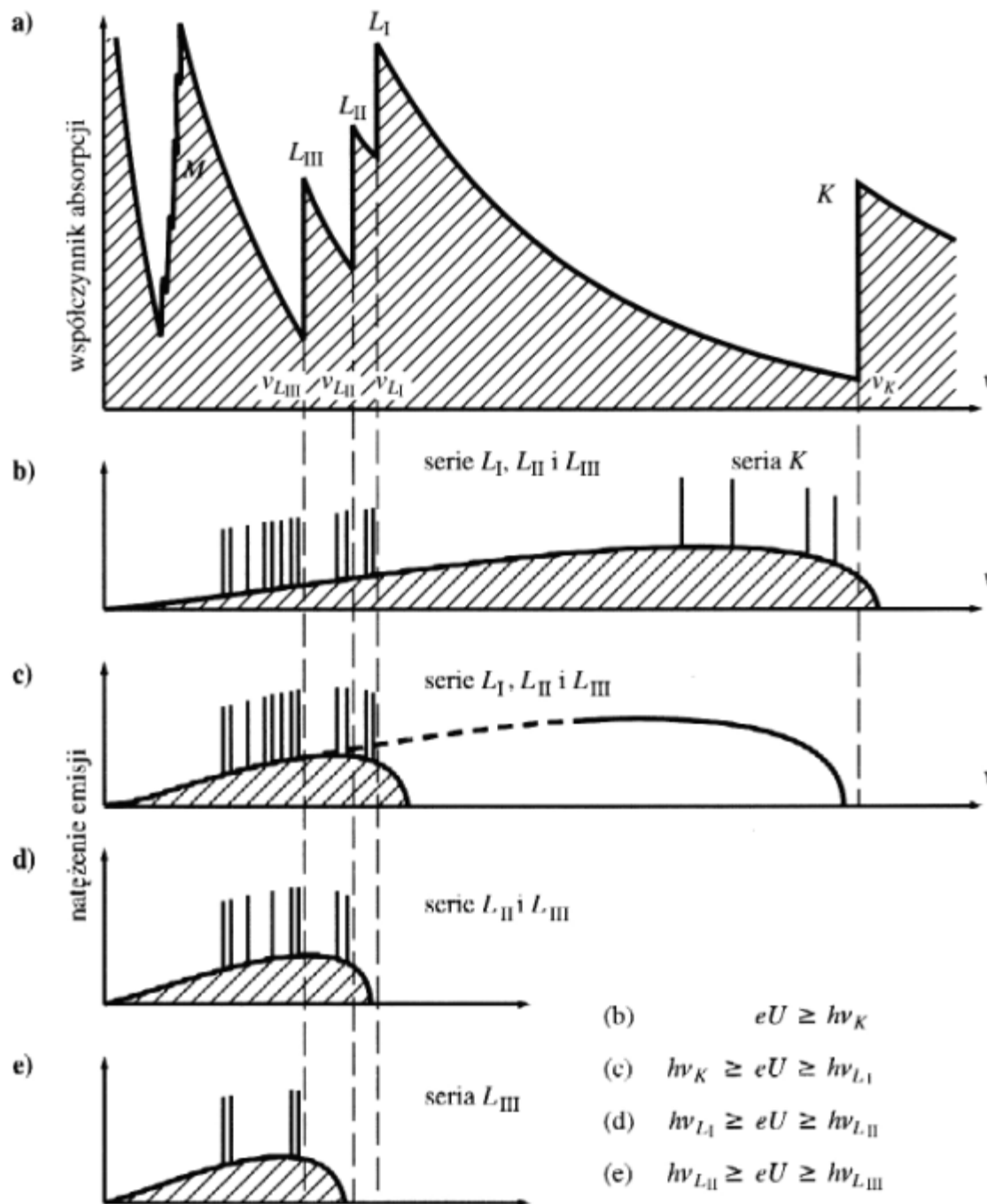
Widma absorpcyjne

Tak jak każde inne promieniowanie elektromagnetyczne, również i promieniowanie rentgenowskie jest absorbowane i rozpraszane przy przechodzeniu przez materię. Pierwotnie doświad-

Tabela 18.1. Grubość połowicznej absorpcji (w cm) promieniowania rentgenowskiego w glinie i w ołowiu

V_0 [kV]	Al	Pb
10	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
100	1,6	$1,1 \cdot 10^{-2}$

czalnie wyznaczaną wielkością jest współczynnik ekstynkcji μ , który jest zdefiniowany zależnością $I = I_0 \exp(-\mu x)$, gdzie x jest grubością warstwy napromieniowywanego materiału, I_0 — natężeniem padającego promieniowania, I — natężeniem przechodzącego promieniowania. Wynik pomiaru jest często podawany jako grubość połowicznej absorpcji, $d = \mu^{-1} \ln 2$. Grubość połowicznej absorpcji zależy od napromieniowywanego materiału i od energii kwantów promieniowania rentgenowskiego. W tabeli 18.1 podane są przykładowo wybrane wartości liczbowe.



Porównanie rentgenowskich widm absorpcyjnych i emisyjnych.

- a) Schematyczna ilustracja zależności współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego (np. dla platyny) od częstości. Widmo składa się przede wszystkim z nakładających się krawędzi absorpcji.
- b) -e) Widmo emisyjne platyny dla różnych energii wzbudzenia; w (b) wzbudzone są wszystkie serie linii w (c) brakuje linii K, w (d) nieobecne są linie K i L_I . W (e) brakuje serii K L_I oraz L_{II} . Widmowy rozkład natężenia w widmie ciągłym (hamowania) jest zmodyfikowany w stosunku do kształtu opisywanego zależnością:

$$I(\nu) = \text{const } Z(\nu_{\text{max}} - \nu)$$

jako rezultat zależności absorpcji od częstości

Ekstynkcja jest sumą rozpraszania (które nas tutaj nie interesuje) i absorpcji. Zależność współczynnika absorpcji od energii kwantów, tzn. rozkład spektralny w widmach absorpcyjnych, schematycznie pokazano na rys. 18.11, na którym dla porównania pokazano również widma emisyjne dla różnych energii wzbudzenia.

Typowy dla widm absorpcyjnych promieniowania rentgenowskiego jest duży spadek współczynnika absorpcji ze wzrostem energii kwantu promieniowania oraz krawędzie absorpcji odpowiadające energii kwantów promieniowania, przy których współczynnik absorpcji wzrasta skokowo. Krawędzie te odpowiadają granicom serii $K, L, M \dots$ i tak też są odpowiednio oznaczane. Również podpowłoki ujawniają się jako krawędzie (np. L_I, L_{II} i L_{III} na rys. 18.11).

Położenie krawędzi K dla ołowiu przy 88 keV (rys. 18.12) oznacza, że praca usunięcia elektronu z powłoki K , na której doznaje on działania pola prawie nieekranowanego ładunku jądra atomu ołowiu, jest równa 88 keV. Można obliczyć ekranowanie dla ołowiu ($Z = 82$). Praca usunięcia najbardziej wewnętrznego elektronu wynosi $Z_{ef}^2 \cdot 13,6$, gdzie $Z_{ef} = Z - s$ jest efektywną liczbą atomową, a 13,6 eV jest energią jonizacji atomu wodoru (p. 8.4). Wobec tego z równania $(82 - s)^2 \cdot 13,6 \text{ eV} = 88 \text{ keV}$ otrzymujemy $s = 1,61$.

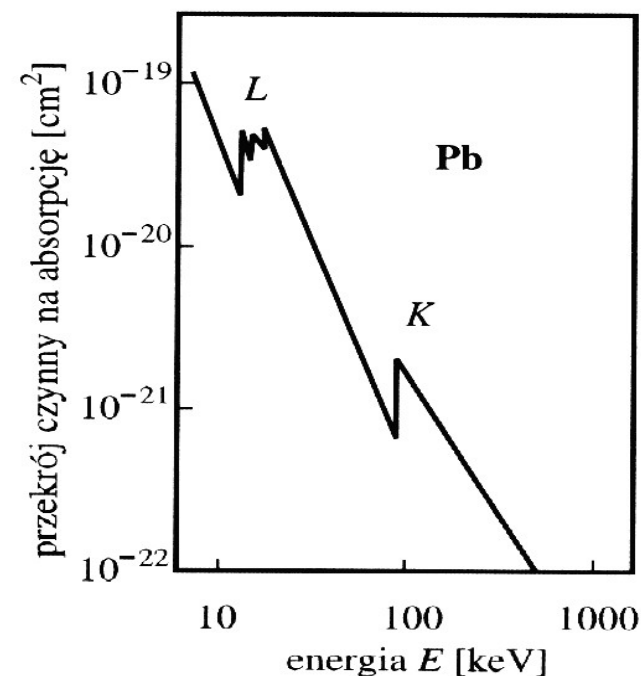
Ażeby atom mógł absorbować promieniowanie rentgenowskie, elektron musi zostać wzbudzony z wewnętrznej powłoki do stanu, w którym będzie słabiej związany. Ponieważ sąsiednie powłoki są już zajęte, wobec tego rzadko można obserwować dyskretne linie związane z przejściami z jednej powłoki na drugą. Jednakże po drugiej stronie granicy serii dostępne jest kontinuum swobodnych stanów, do których może zostać przeniesiony elektron. Tak więc absorpcja jest zazwyczaj związana z jonizacją i widma absorpcyjne są nałożeniem kontinuuów granic serii różnych powłok i podpowłok. Ilustruje to rys. 18.11.

Krawędzie absorpcji albo skokowe zmiany współczynnika absorpcji, obserwowane w miarę przechodzenia od niższych do wyższych częstości, wypadają w tych miejscach, w których energia kwantów promieniowania rentgenowskiego staje się wystarczająca do przejścia absorpcyjnego z nowej (niższej) powłoki do granicznego kontinuum.

Przy niższych częstościach energia kwantu $h\nu$ wystarcza tylko do uwolnienia elektronu z powłok zewnętrznych. W miarę jak $h\nu$ rośnie, osiągnięta jest energia wystarczająca nawet do uwolnienia elektronów K i wówczas następuje nagły skok współczynnika absorpcji. Struktura subtelna krawędzi absorpcji jest dalszym dowodem istnienia powłok i podpowłok: jest tylko jedna krawędź K, ale są 3 krawędzie L, 5 krawędzi M itd.

Kiedy dysponuje się ponadto odpowiednio wysoką zdolnością rozdzielczą, wtedy możliwe jest obserwowanie efektów wpływu wiązania chemicznego na energie i strukturę subtelną krawędzi absorpcji.

Rys. 18.12. Przekrój czynny na absorpcję promieniowania rentgenowskiego dla ołowiu w obszarze krawędzi *L* i *K*. Współczynnik absorpcji wyrażony jest przez atomowy przekrój czynny na absorpcję



Poza obszarem krawędzi absorpcji zależność współczynnika absorpcji od częstości jest wyrażana wzorem

$$\mu_{\text{abs}} \approx Z^x / (h\nu)^3, \quad 3 \leq x \leq 4, \quad (18.5)$$

lub

$$\mu_{\text{abs}} \approx \lambda^3 Z^x.$$

Zależność współczynnika absorpcji od ν^{-3} można wyprowadzić, korzystając z modelu Hertza swobodnego elektronu jako oscylatora. A zatem twardość, czyli zdolność wnikania promieniowania rentgenowskiego, wzrasta ze zmniejszaniem się długości fali lub ze wzrostem potencjału przyspieszającego. Na rysunku 18.12 pokazano zależność atomowego przekroju czynnego na absorpcję (p. 2.4.2) od częstości dla atomu ołowiu w obszarze krawędzi *K* i *L*.

Zjawisko Augera

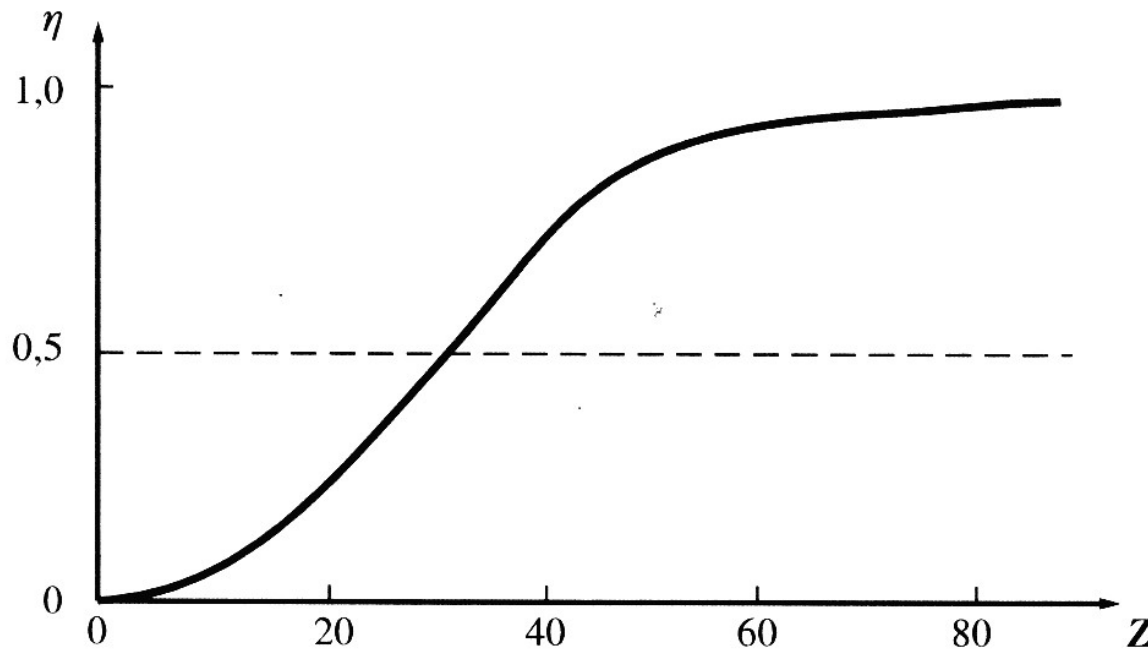
Nie wszystkie atomy, w których w wyniku bombardowania elektronami czy w wyniku innych procesów przekazania energii uwolnione zostały elektrony z powłok zewnętrznych, powracają do stanu podstawowego z jednoczesną emisją promieniowania rentgenowskiego. Obserwowana wydajność kwantowa emisji promieniowania rentgenowskiego często jest mniejsza od jedności. Tutaj wydajność ta jest definiowana jako

$$\eta = \frac{\text{liczba atomów emitujących promieniowanie rentgenowskie}}{\text{liczba zjonizowanych atomów (z powłok K, L, \dots)}}.$$

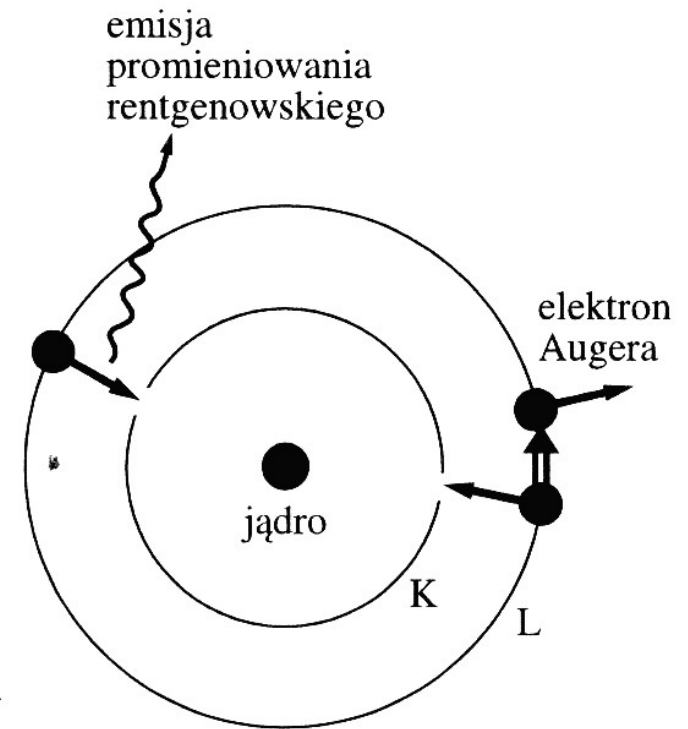
A zatem możliwy musi być powrót atomów do stanu podstawowego bez emisji promieniowania. Stwierdzono, że prawdopodobieństwo takiego procesu bezpromienistego, który konkuruje z emisją promieniowania rentgenowskiego, zmniejsza się ze wzrostem ładunku jądra. W lekkich atomach procesy bezpromieniste znacznie przeważają nad procesami emisyjnymi (rys. 18.13).

Bezpromienisty powrót do stanu podstawowego realizowany jest w *zjawisku Augera*. Po tym, jak z powłoki wewnętrznej usunięty został elektron, nadmiar energii może być uwalniany albo w postaci kwantu promieniowania rentgenowskiego, albo na drodze emisji elektronu z wyższej powłoki. Tym samym zjawisko Augera jest podobne do wewnętrznego zjawiska fotoelektrycznego. Jeżeli jeden elektron spada na niższą powłokę, a drugi jest jednocześnie emitowany, za proces taki odpowiedzialne musi być oddziaływanie kulombowskie pomiędzy nimi.

Zjawisko Augera ilustruje schematycznie rys. 18.14. Najpierw zachodzi jonizacja powłoki K. Elektron z powłoki L spada na powłokę K, zapelniając znajdującą się tam dziurę. Uwolniona w tym procesie energia zostaje zużyta na usunięcie drugiego elektronu z powłoki L, który wydostaje się poza obręb atomu. W rezultacie powłoka L traci dwa elektrony. Zostają one następnie zastąpione elektronami z wyższych powłok, głównie z powłoki M, itd.



Rys. 18.13. Zależność współczynnika Augera od liczby Z (schematycznie)



Rys. 18.14. Emisja elektronu Augera (po prawej) konkuruje z emisją promieniowania rentgenowskiego (po lewej)

Energia kinetyczna elektronu Augera jest wyrażona wzorem

$$E_{\text{kin}} = h\nu_{K\alpha} - E_L = E_K - E_L - E_L = E_K - 2E_L, \quad (18.6)$$

gdzie E_L i E_K są energiami wiązania elektronów odpowiednio na powłoce L i na powłoce K.

gdzie E_L i E_K są energiami wiązania elektronów odpowiednio na powłoce L i na powłoce K.

Elektrony Augera można obserwować bezpośrednio w komorze Wilsona. Ich energię można wyznaczyć na podstawie długości toru w komorze albo metodą pola hamującego i w ten sposób zweryfikować opis zjawiska Augera.

Na zakończenie rozważmy przykład liczbowy: Srebro jest napromieniowywane promieniowaniem K_α z antykathody wolframowej (energia równa 59,1 keV). Obserwowane są elektrony o następujących energiach:

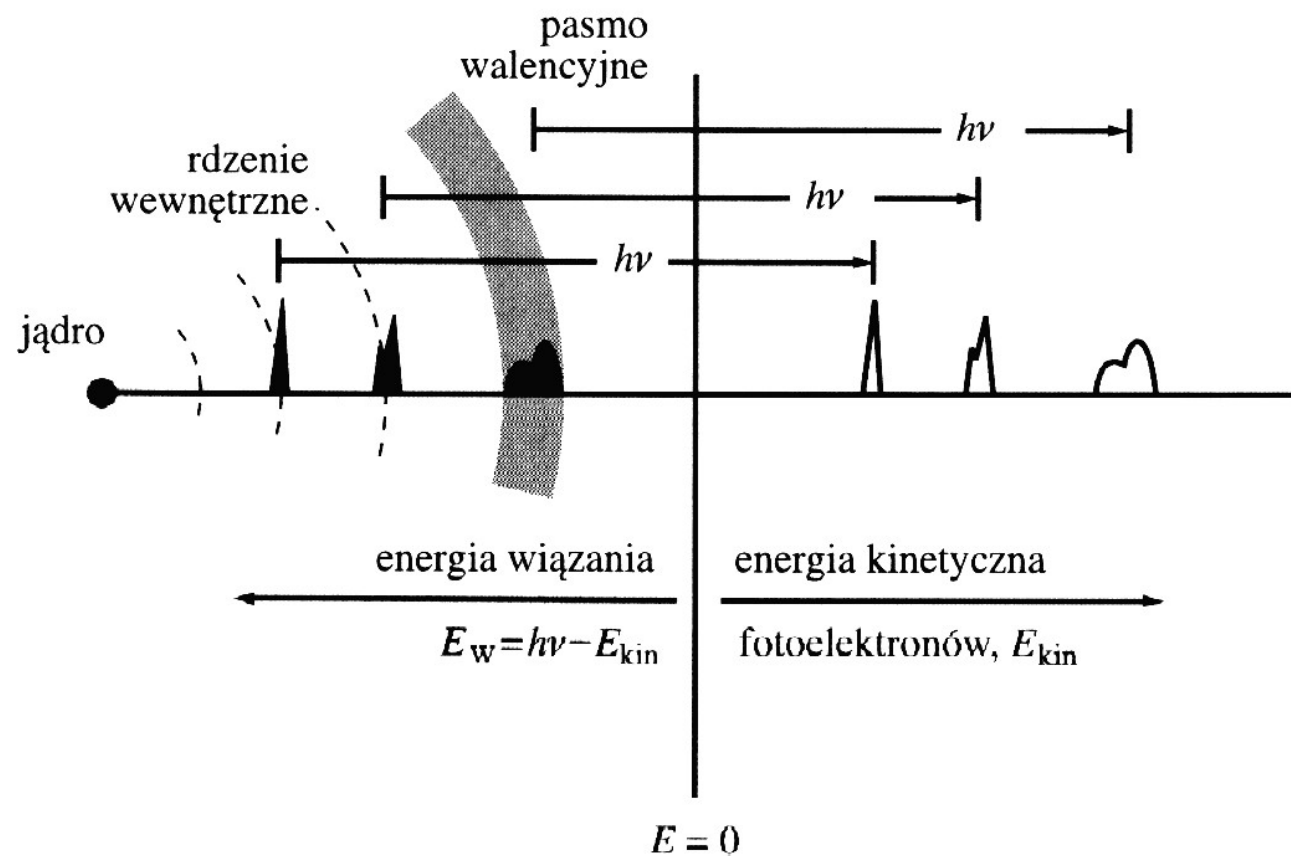
- 1) 55,8 keV Interpretacja: fotoelektrony z powłoki L w Ag
Podstawa: energia jonizacji powłoki L w Ag wynosi
 $E_{\text{jon L}} = 3,34 \text{ keV}$
Zatem: $59,1 - 3,34 = 55,76 \text{ keV}$.
- 2) 33,8 keV Interpretacja: fotoelektrony z powłoki K w Ag
Podstawa: energia jonizacji powłoki K w Ag wynosi
 $E_{\text{jon K}} = 25,4 \text{ keV}$
Zatem: $59,1 - 25,4 = 33,7 \text{ keV}$.
- 3) 21,3 keV Interpretacja: elektrony Augera
Podstawa: $E_{K\beta}(\text{Ag}) - E_{\text{jon L}} = 24,9 - 3,34$
 $= 21,56 \text{ keV}$.
- 4) 18,6 keV Interpretacja: elektrony Augera
Podstawa: $E_{K\alpha}(\text{Ag}) - E_{\text{jon L}} = 22,1 - 3,34$
 $= 18,76 \text{ keV}$.

Spektroskopia fotoelektronów XPS, ESCA, ARUPS, ARXPS

Stosunkowo nową metodą badania energii stanów elektronów wewnętrznych atomu jest *spektroskopia fotoelektronowa*, XPS (od ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Technika ta opiera się na wykorzystaniu zjawiska fotoelektrycznego (p. 5.3).

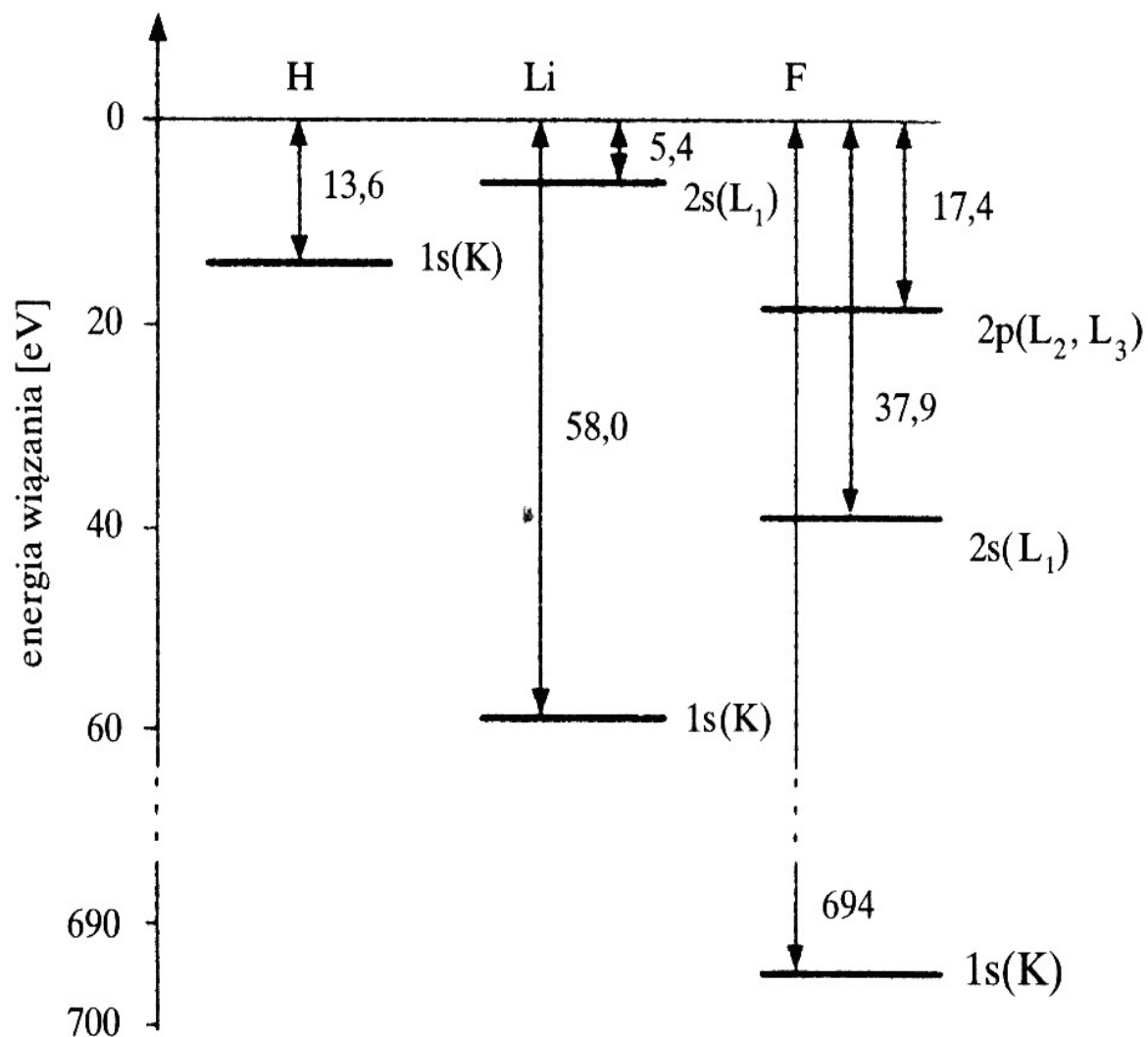
Elektrony są wyrzucane z powłok atomu przez promieniowanie o znanej energii. Energie kinetyczne fotoelektronów odpowiadają różnicy pomiędzy energią fotonów promieniowania wzbudzającego a energiami wiązania elektronów w atomie, zgodnie z równaniem bilansu zjawiska fotoelektrycznego, $E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{w}}$. Zasadę spektroskopii fotoelektronowej ilustruje rys. 18.15. Na rysunku 18.16 zebrano przykłady energii wiązania elektronów w lekkich atomach. Przykład obserwowanego widma ilustruje rys. 18.17 dla atomu Hg. Metodą tą można bezpośrednio określić energie wiązania elektronów na powłokach wewnętrznych, a nie tylko energie krawędzi absorpcji, jakie uzyskuje się za pomocą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej.

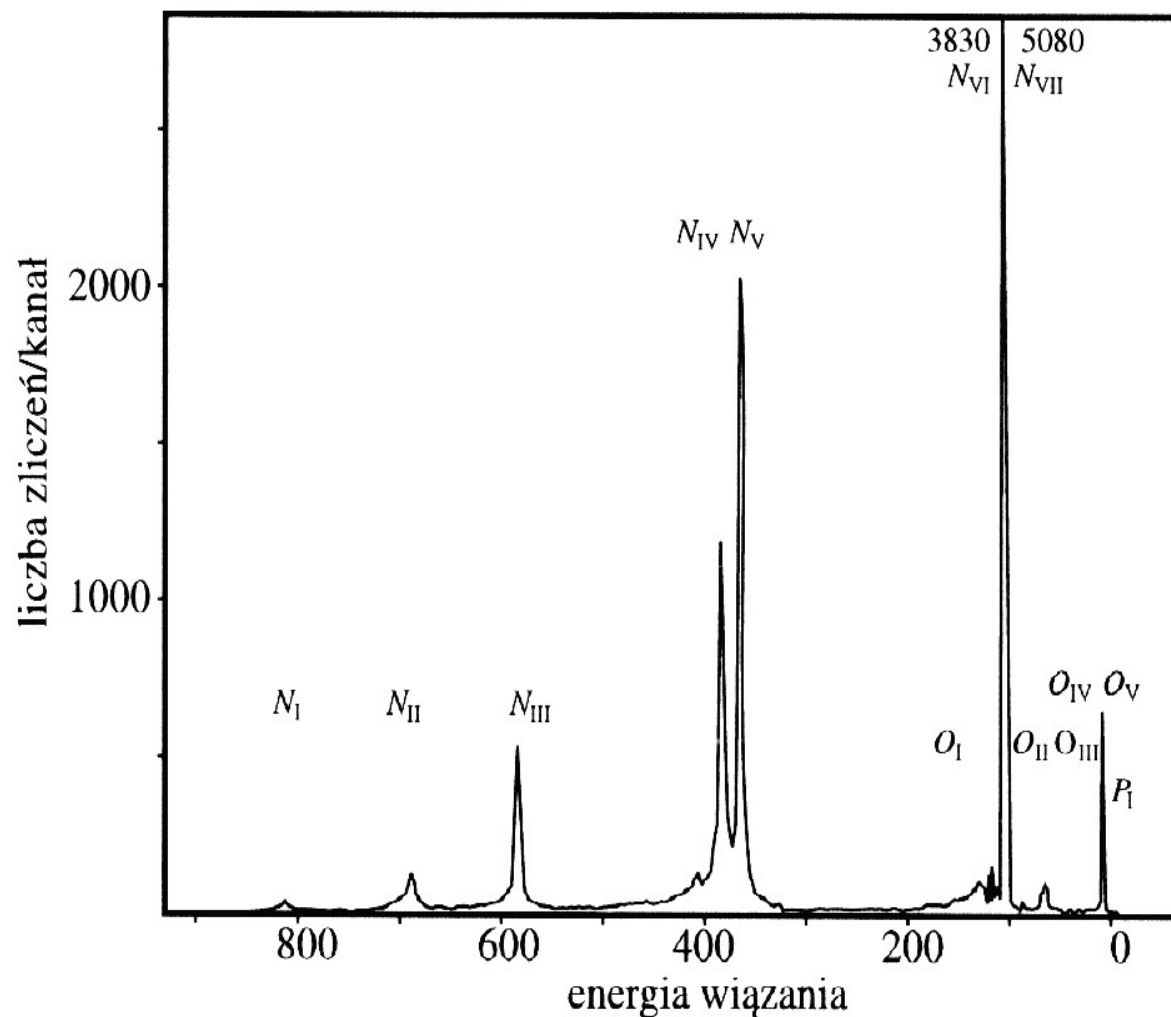
Pomiary energii kinetycznej fotoelektronów przeprowadza się za pomocą analizatorów o wysokiej zdolności rozdzielczej, które umożliwiają precyzyjne wyznaczenie prędkości elektronów, wykorzystując zasadę wyznaczania stosunku e/m (odchylenie w polach elektrycznym i magnetycznym) opisaną w p. 6.4. (Możliwe jest również przeprowadzanie jednoczesnego pomiaru w szerokim zakresie energii kinetycznych elektronów, wykorzystując analizator czasu przelotu, przy nieco gorszej zdolności rozdzielczej energii.) Najwyższe zdolności rozdzielcze, jakie są obecnie dostępne, umożliwiają wyznaczanie energii elektronów do 20 meV.



Rys. 18.15. Ilustracja zasady spektroskopii fotoelektronowej. Energia kinetyczna fotoelektronów jest równa różnicy pomiędzy energią $h\nu$ fotonów wzbudzających a energią wiązania elektronów w atomie lub ciele stałym. Linie przerywane reprezentują orbitale elektronów. Należy zauważyć, że na rysunku nie są obrazowane odległości od jądra, lecz energie wiązania

Rys. 18.16. Energia wiązania elektronów w atomach H, Li i F; pokazane są powłoki atomowe K, L_1 , L_2 i L_3 . Poziomym odniesienia (zero skali energii) dla energii wiązania jest granica jonizacji

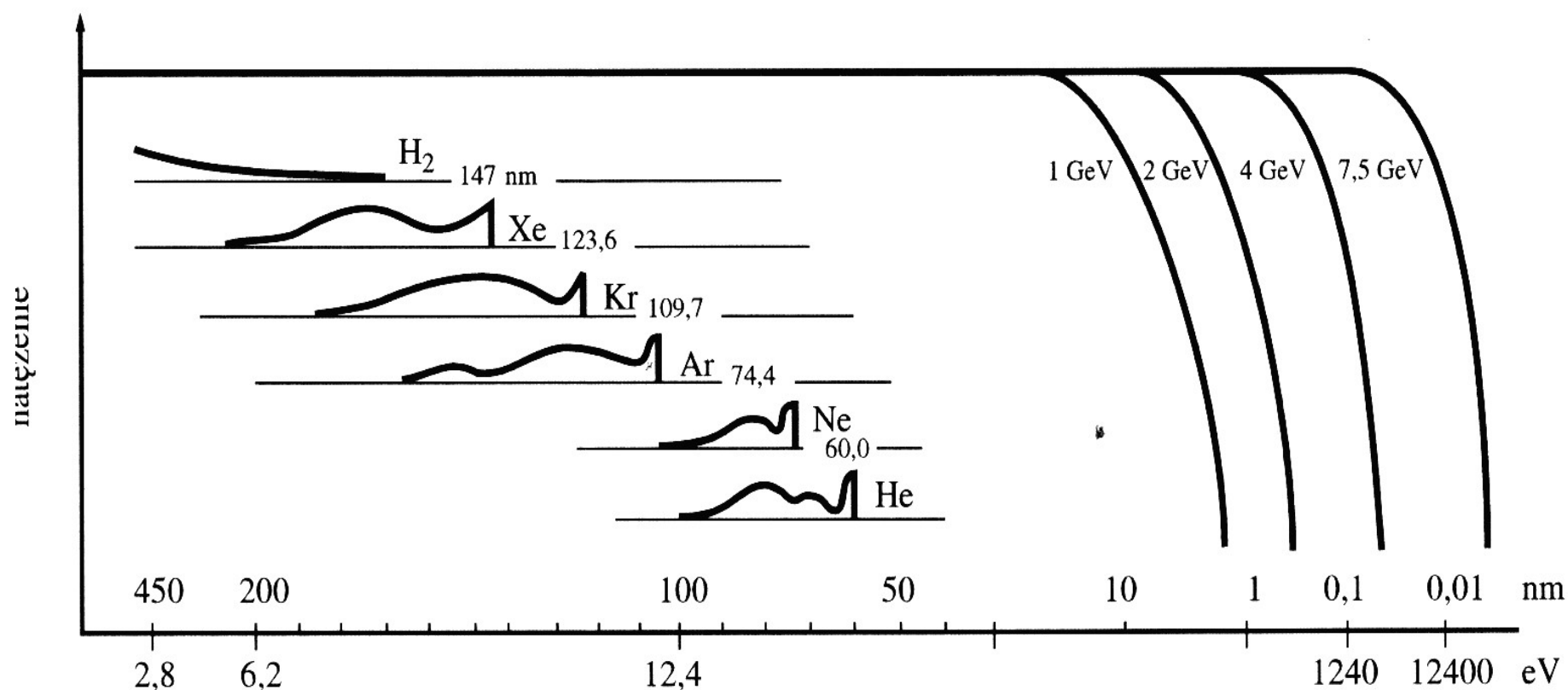




Rys. 18.17. Widmo fotoelektronowe par Hg, wg K. Siegbahna (ogólny wygląd widma). Widoczne są wszystkie poziomy, jakie mogą być wzbu-
dzone przez promieniowanie K_α z Al, tzn. powłoki N i O oraz P_I . Porównaj także konfigurację elektronową atomu Hg w tabeli 19.3b

Źródło promieniowania dostarcza albo promieniowania z krótkofalowego zakresu nadfioletu, np. linii rezonansowych z widm Ne i He z zakresu pomiędzy 15 i 50 eV, albo — do badania stanów silniej związanych — linii charakterystycznych widma rentgenowskiego, np. linii K_{α} z Cu (8048 eV), z Al (1487 eV) lub z Mg (1254 eV). Szczególnie użytecznym źródłem promieniowania jest źródło synchrotronowe, które charakteryzuje możliwość ciągłego przestrajania energii fotonów w całym zakresie UV i promieniowania rentgenowskiego (p. 5.1). Przegląd różnych źródeł promieniowania zawiera rys. 18.18.

Energie wiązania elektronów są charakterystyczne dla poszczególnych badanych atomów i tym samym opisywana metoda może być wykorzystywana do *chemicznej analizy* próbki. Ponadto wiązanie chemiczne pomiędzy atomami w cząsteczkach i w ciałach stałych prowadzi do redystrybucji elektronów walencyjnych. To z kolei zmienia cały potencjał wiążący w atomach, przez co zostają zaburzone nawet wewnętrzne elektrony. Małe zmiany energii wiązania na powłokach wewnętrznych spowodowane zmianami stanu zewnętrznych (walencyjnych) elektronów nazywane są *przesunięciami chemicznymi* i można je mierzyć np. pomiędzy atomami w różnych stanach jonizacji. Odpowiednią metodę analityczną, nazywaną ESCA (od ang. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), rozwinął K. Siegbahn ze współpracownikami. Stała się ona ważną techniką eksperymentalną w chemii oraz w fizyce molekularnej i fizyce ciała stałego.



Rys. 18.18. Rozkład widmowy dla różnych źródeł promieniowania wzbudzającego, używanych w spektroskopii fotoelektronowej, oraz promieniowania synchrotronowego dla różnych pierwotnych energii elektronów. Natężenia są podawane w jednostkach umownych, a każda skala natężeń jest inna (wg Bethge'a i Grubera)

Zadania i problemy

18.1. Jaka jest najkrótsza możliwa długość fali promieniowania hamowania obserwowanego wtedy, gdy elektron przyspieszony przez różnicę potencjałów 40 kV zostaje zahamowany na anody katodzie lampy rentgenowskiej? W jakim zakresie widma promieniowania elektromagnetycznego leży taka długość fali?

18.2. Długość fali linii K_α kobaltu wynosi 1,785 Å. Jaka jest różnica energii pomiędzy orbitalami 1s i 2p w kobaltu? Porównaj ten wynik z różnicą energii orbitali 1s i 2p w atomie wodoru (pierwsza linia serii Lymana). Dlaczego różnica ta jest dużo większa dla kobaltu?

18.3. Największe natężenie w widmie rentgenowskim ma linia odpowiadająca przejściu, w którym elektron przechodzi z powłoki o $n = 2$ na powłokę o $n = 1$. Przejście jest opisane prawem Moseleya (por. p. 18.4). Jaka jest długość fali tej linii w widmie miedzi?

18.4. Maksimum energii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbkę o nieznanym składzie odpowiada długość fali 2,16 Å. Z jakiego pierwiastka składa się ta próbka?

18.5. Promieniowanie rentgenowskie może przechodzić przez folie aluminiowe, z których każda ma grubość $4 \cdot 10^{-3}$ m. Licznik Geigera rejestruje $8 \cdot 10^3$, $4,7 \cdot 10^3$, $2,8 \cdot 10^3$, $1,65 \cdot 10^3$ i $9,7 \cdot 10^2$ zdarzeń/min, gdy promieniowanie przeszło odpowiednio przez 0, 1, 2, 3 i 4 folie. Oblicz liniowy współczynnik absorpcji dla glinu.

18.6. Promieniowanie γ o energiach 0,05, 0,3 i 1 MeV, ale o tym samym natężeniu, pada na absorber ołowiany. Liniowe współczynniki absorpcji dla tych energii promieniowania wynoszą: $8 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^2$ i 78 m^{-1} .

a) Oblicz, jaka musi być grubość ołowiu, ażeby natężenie każdej z wiązek promieniowania γ zostało zredukowane do jednej dziesiątej jej początkowego natężenia.

b) Jaki jest związek pomiędzy natężeniem całkowitym (dla obu energii fotonów) na głębokości 5 mm a całkowitym natężeniem wiązki padającej?

18.7. Ile razy warstwa materiału o grubości połowicznej absorpcji musi zmniejszyć natężenie wiązki promieniowania rentgenowskiego, ażeby było ono równe: a) 1/16, b) 1/20 i c) 1/200 natężenia wiązki padającej?

18.8. a) Krawędź absorpcji K wolframu leży przy $0,178 \text{ \AA}$, a długości fali linii serii K (pomijając strukturę subtelną) są równe: $K_\alpha = 0,210 \text{ \AA}$, $K_\beta = 0,184 \text{ \AA}$ i $K_\gamma = 0,179 \text{ \AA}$. Naszkicuj poziomy energii wolframu i podaj energie powłok K , L , M i N .

b) Jaka jest minimalna energia potrzebna do wzbudzenia serii L w wolframie? Jaka jest długość fali linii L ?

18.9. Krawędź absorpcji L_I w wolframie wypada przy długości fali $1,02 \text{ \AA}$. Przyjmij, że foton K_α jest „absorbowany” w procesie Augera przez jeden z elektronów $2s$. Wyznacz prędkość uwolnionego fotoelektronu.