

Лабораторная работа

Характеристическое излучение атомов.  
Закон Мозли.

Составитель: Жабин Сергей Николаевич

20 декабря 2016 г.

# Характеристическое излучение атомов

## Закон Мозли

**Цель работы:** измерить спектры характеристического излучения атомов для набора химических элементов. Определить рентгеновские термы измеренных спектральных пиков излучения. Проверить закон Мозли. Определить элементный состав контрольного образца.

**В работе используются:** рентгеновский спектрометр «Спектроскан Макс-G», включающий в себя рентгеновский источник излучения, специально вогнутый кристалл LiF, гониометр, газовый детектор рентгеновских квантов и компьютер, а также образцы чистых химических элементов.

## 1 Теоретическое введение

### 1.1 Электронные состояния атома

Атом водорода – самый простой атом – состоит всего из двух частиц: протона и электрона. Для этого атома существует наиболее полное и точное теоретическое описание. Энергетический спектр состояний электрона в атоме водорода имеет вид (СГС):

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -Ry \frac{1}{n^2}, \quad (1)$$

где  $Ry = \frac{me^4}{2\hbar^2}$  – постоянная Ридберга, выраженная в энергетических единицах,  $m$  – масса электрона,  $e$  – элементарный заряд,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $n$  – положительное целое число, означающее номер стационарного уровня энергии. Это выражение было получено ещё Бором в рамках «старой» квантовой механики. Более строгая теория, основанная на решении нерелятивистского уравнения Шредингера, приводит к точно такому же результату для стационарных уровней энергии, но даёт более детальное описание квантового состояния одного электрона в атоме. Заданное состояние, относящееся к одному энергетическому уровню, помимо номера  $n$  определяется значениями момента импульса (орбитальный момент) и его проекции на выбранное направление. Номер уровня  $n$  называют главным квантовым числом, а целые числа, определяющие в единицах  $\hbar$  величину орбитального момента и его проекцию на выделенное направление, обозначают  $l$  и  $m$  соответственно. Имеет место вырождение энергетических уровней: для фиксированного номера  $n = n_0$  значение орбитального квантового числа  $l$  может принимать значение в

диапазоне от 0 до  $n_0 - 1$ , а при фиксированном значении  $l = l_0$  число  $m$  лежит в диапазоне от  $-l_0$  до  $l_0$ . Можно подсчитать, что число вырождения  $n$ -ого уровня равно  $n^2$ .

Следует отметить, что нерелятивистское уравнение Шредингера не учитывает наличие собственного момента импульса частицы – *спина*  $s$ . Спиновое квантовое число электрона  $s = \frac{1}{2}$ , и для полного описания электронного состояния в атоме водорода нужно учитывать также проекцию спинового момента импульса. Таким образом, получаем полный набор из 4 квантовых чисел:  $n, l, m_l, m_s$ , где  $m_l$  – определяет проекцию орбитального момента на некоторое выделенное направление (ось  $z$ ), а  $m_s$  – проекцию спинового момента на ту же ось  $z$ .

Однако такое описание сложно обобщить на случай многоэлектронных атомов, поэтому применяется другой, более подходящий, набор квантовых чисел. Вместо отдельного рассмотрения орбитального и спинового моментов вводится полный момент импульса  $j$ , а также проекция полного момента  $m_j$  на выделенную ось. Полный момент импульса – это векторная сумма орбитального и спинового моментов, поэтому его величина может принимать значения в диапазоне от  $|l - s|$  до  $l + s$ ; в частности, для электрона  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Можно показать, что четыре квантовых числа  $n, l, j, m_j$  также дают полное описание состояния электрона в атоме водорода. При этом число  $m_j$ , определяющее проекцию полного момента импульса, принимает одно из следующих значений:  $-j, -j + 1, -j + 2, \dots, j - 2, j - 1, j$ .

Строгий учёт спина у электрона возможен при решении задачи об атоме водорода с помощью релятивистского уравнения Дирака. Наличие спина у электрона приводит к возникновению *спин-орбитального взаимодействия*, которое, тем не менее, можно учитывать с помощью метода возмущений, оставаясь в рамках нерелятивистской теории. Важным результатом такого взаимодействия является то, что электрон в состоянии, соответствующем заданному уровню энергии, также обладает определённым полным моментом импульса  $j$ . То есть энергия состояния оказывается зависящей не только от главного квантового числа  $n$ , но и от величины полного момента  $j$ , что приводит к тонкому расщеплению уровней энергии, определяемых формулой (1). С этой точки зрения набор квантовых чисел  $n, l, j, m_j$ , определяющих состояние электрона в атоме водорода, выглядит предпочтительнее по сравнению с четвёркой  $n, l, m_l, m_s$ .

Электронные состояния, определяемые парой чисел  $(n, l)$ , называют *электронной оболочкой*. Это связано с тем, что среднее расстояние меж-

ду электронном и ядром зависит от этих чисел:

$$\langle r \rangle_{n,l} = \frac{r_B}{2}(3n^2 - l(l+1)), \quad (2)$$

где  $r_B$  – боровский радиус. Электронные оболочки обычно обозначают так, как показано в таблице 1

Таблица 1:

$n \backslash l$	0	1	2	3	4	5	6
1	1s						
2	2s	2p					
3	3s	3p	3d				
4	4s	4p	4d	4f			
5	5s	5p	5d	5f	5g		
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h	
7	7s	7p	7d	7f	7g	7h	7i

Спин-орбитальное взаимодействие приводит к тонкому расщеплению энергетических уровней, величина которого зависит от полного момента импульса  $j$ . Такой характер зависимости сохраняется и в случае многоэлектронного атома. Для дальнейшего полезно дополнить обозначения электронных оболочек нижним индексом, определяющимся полным орбитальным моментом  $j = l \pm \frac{1}{2}$ . Тогда получим новую систему обозначений для электронных оболочек, представленную в таблице 2.

Атомы химических элементов, отличных от водорода, включают в себя более чем один электрон, и их описание возможно только приближёнными методами, поскольку электроны взаимодействуют не только с ядром атома, но и друг с другом. При этом, помимо электрического взаимодействия как такового, следует учитывать важнейший фактор квантовой статистики электронов – *запрет Паули*, который тесно связан с требованием антисимметричности волновой функции системы фермионов (частиц с полуцелым спином) по отношению к парным перестановкам этих частиц. Правило запрета Паули следует учитывать даже тогда, когда в многоэлектронных системах можно пренебречь электрическим взаимодействием, рассматриваемым в рамках нерелятивистской квантовой теории. Так, если описывать некоторый многоэлектронный атом, пренебрегая взаимодействием между электронами и не учитывая спин электронов, то для каждого электрона в отдельности получится

Таблица 2:

$n \backslash l$	0	1	2	3
1	$1s_{\frac{1}{2}}$			
2	$2s_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{1}{2}}$		
		$2p_{\frac{3}{2}}$		
3	$3s_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{1}{2}}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	
		$3p_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{5}{2}}$	
4	$4s_{\frac{1}{2}}$	$4p_{\frac{1}{2}}$	$4d_{\frac{3}{2}}$	$4f_{\frac{5}{2}}$
		$4p_{\frac{3}{2}}$	$4d_{\frac{5}{2}}$	$4f_{\frac{7}{2}}$

система энергетических уровней, описываемых формулой, аналогичной формуле (1), но с учётом заряда ядра  $Z$ :

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -Ry \frac{Z^2}{n^2}. \quad (3)$$

Такой спектр энергетических уровней называют водородоподобным. При этом одно состояние будет описываться всего тремя квантовыми числами:  $n, l, m$ , потому что спин не учитывается. Однако, сам по себе, этот спектр ещё не даёт ответа на вопрос об энергетическом состоянии атома, поскольку нужно ещё определить, какой электрон на каком именно уровне располагается. Согласно принципу запрета Паули в состоянии с заданными квантовыми числами  $n, l, m$  может быть не более двух электронов, причём спины этих электронов противоположны по отношению друг к другу. Применяя это правило, несложно получить картину заполнения электронами уровней в атоме, находящемся в основном состоянии (с наименьшей энергией). Таким образом, даже когда нет взаимодействия между фермионами, правило запрета Паули существенно влияет на энергию системы таких частиц. Конечно, полученный таким способом результат для многоэлектронного атома не даст количественного согласия с экспериментальными данными, поскольку межэлектронное взаимодействие вносит существенный вклад.

Хотя рассмотренная простая модель многоэлектронного атома, построенная на решении одноэлектронной задачи об атоме водорода, и не может обеспечить количественный результат, воспроизводящий экспериментальные данные, она является хорошим начальным приближением. Для уточнения этой модели необходимо учесть межэлектронное, спин-

орбитальное и другие типы взаимодействий. Межэлектронное электростатическое взаимодействие оказывает наиболее существенное влияние на величину энергетических уровней, поэтому рассмотрим этот фактор подробнее.

Приближённо учёт электростатического межэлектронного взаимодействия можно провести следующим образом. Для заданного электрона, находящегося в некотором состоянии  $(n, l, m)$ , суммарное действие всех других электронов, в основном сводится к частичному экранированию заряда ядра. Величина этого экранирования зависит от количества электронов, средние радиусы оболочек которых меньше либо равны радиусу оболочки  $(nl)$ . Можно ввести *константу экранирования*  $\sigma_{n,l}$ , так что формула (3) примет вид:

$$E_{n,l} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{(Z - \sigma_{n,l})^2}{n^2} = -Ry \frac{(Z - \sigma_{n,l})^2}{n^2}, \quad (4)$$

Для электронов, находящихся в состояниях, локализованных близко к ядру, эта формула хорошо описывает основной вклад в энергию их взаимодействия с атомом.

## 1.2 Излучательные переходы и рентгеновские термы

Основное состояние атома – состояние с наименьшей энергией. При этом, в согласии с правилом запрета Паули, заполнены все электронные состояния, начиная с самого «глубокого» и до некоторого валентного состояния. Общее число заполненных состояний равно числу электронов в атоме. **(Нужно различать состояния электрона в атоме и состояние атома в целом!)** Если в таком атоме некоторый электрон перейдёт в какое-то другое свободное электронное состояние, то атом окажется в возбуждённом состоянии. Такой переход может быть вызван, например, поглощением фотона или ударом внешнего предварительно разогнанного электрона. Переход из возбуждённого состояния атома в основное, связанный с соответствующим переходом электрона, может сопровождаться испусканием фотона. При этом, должны сохраняться энергия и момент импульса. Собственный момент импульса фотона, его спин, равен 1, а собственный момент импульса атома определяется суммарным моментом импульса всех его электронов и спином ядра. При рассмотрении процессов излучения и поглощения фотонов, сопровождающихся только перестройкой электронных оболочек, спин ядра можно считать неизменным. Поэтому в дальнейшем полагаем, что момент импульса атома равен суммарному моменту импульса всех его электронов.

При сложении моментов импульса электронов атома полезно выделять момент импульса каждой полностью заполненной электронной оболочки ( $nl$ ), который равен нулю. Поэтому момент импульса атома определяется только моментом незаполненных электронных оболочек. В основном состоянии обычно только одна – валентная – оболочка частично заполнена. В возбуждённом состоянии у атома может быть две или более частично заполненных оболочек. В общем случае вычисление полного момента импульса атома – трудная задача.

Если переход атома из одного состояния (с энергией  $E_1$  и полным моментом  $J_1$ ) в другое ( $E_2, J_2$ ) сопровождается испусканием или поглощением фотона, то такие переходы называют *излучательными переходами*. При этом энергия фотона  $\hbar\omega = |E_2 - E_1|$ , а разность моментов должна удовлетворять условию:  $J_2 - J_1 = 0, \pm 1$ . (Случай, когда  $J_2 - J_1 = 0$ , может быть только если  $J_1, J_2 \neq 0$ .)

В дальнейшем нас будут интересовать переходы между возбуждёнными состояниями атома, обусловленные переходами электронов между различными состояниями с малыми значениями главного квантового числа  $n$ . Для возможности таких переходов необходимо наличие свободного электронного состояния на глубоком уровне, то есть необходимо предварительно освободить это состояние. Как уже упоминалось, это можно сделать за счёт поглощения фотона с достаточно большой энергией. Образовавшееся свободное электронное состояние приводит к тому, что соответствующая электронная оболочка ( $nl$ ) становится частично заполнена, и она приобретает момент импульса  $j = l \pm \frac{1}{2}$  освободившегося электронного состояния. При этом энергия атома повышается на величину, равную энергии связи удалённого электрона, которая может быть приблизительно рассчитана по формуле (4). **Уровни энергии атома, у которого удалён один из электронов с глубокого уровня, называют рентгеновскими термами.** Такое название связано с тем, что для большинства атомов переходы между такими уровнями сопровождаются излучением или поглощением рентгеновского излучения.

Как упоминалось выше, в многоэлектронном атоме энергия электрона помимо электростатической компоненты, которая учитывается формулой (4), также имеет заметную добавку связанную со спин-орбитальным взаимодействием, зависящую от момента  $j$ . Поэтому энергия рентгеновского терма зависит не только от числа  $n$ , а также и от момента  $j$  электронной оболочки с вакансией. Важно, что рентгеновский терм образован вакансией одного электрона, которую иногда называют дыркой. Такой многоэлектронный атом с одной вакансией на глубоком уровне можно рассматривать в рамках одночастичного приближения, с квазичастицей – дыркой. В связи с этим для рентгеновских термов можно ис-

пользовать систему обозначений, приведённую в таблице 2. Но в рентгеновской спектроскопии принята другая, исторически сложившаяся система символов, которая показана ниже:

$1s_{\frac{1}{2}}$	$2s_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{3}{2}}$	$3s_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{5}{2}}$	$4s_{\frac{1}{2}}$	$4p_{\frac{1}{2}}$	...
$K$	$L_I$	$L_{II}$	$L_{III}$	$M_I$	$M_{II}$	$M_{III}$	$M_{IV}$	$M_V$	$N_I$	$N_{II}$	...

В этой схеме обозначений заглавная латинская буква соответствует главному квантовому числу  $n$ , а нижний индекс позволяет учитывать частичное снятие вырождения уровней энергии, связанное как с частичным экранированием ядра, так и со спин-орбитальным взаимодействием. Термы, обозначаемые одной буквой, имеют близкие значения энергии, поэтому часто оболочки, соответствующие одной букве, называют электронным слоем ( $K$ -слой,  $L$ -слой и т.д.).

### 1.3 Характеристическое излучение и закон Мозли

При переходе электрона с оболочки одного слоя на другой слой атом излучает рентгеновский квант, такое излучение называют *характеристическим излучением*. Энергия кванта такого излучения приближённо может быть записана в виде:

$$\hbar\omega_{12} = E_{n_2} - E_{n_1} = -Ry \left( \frac{(Z - \sigma_{n_2, l_2})^2}{n_2^2} - \frac{(Z - \sigma_{n_1, l_1})^2}{n_1^2} \right), \quad (5)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  - главные квантовые числа конечного и начального состояний электрона. Эта формула является приближённой, причём входящие в неё параметры экранировки заряда ядра  $\sigma_{n_2, l_2}$  и  $\sigma_{n_1, l_1}$  могут заметно отличаться друг от друга. Это связано с тем, что для электрона, расположенного на заданной электронной оболочке, эффективно экранируют заряд ядра только те электроны, которые располагаются на оболочках меньшего или такого же радиуса. Поэтому для электрона на первой оболочке параметр экранировки составляет величину около единицы (есть ещё только один электрон на той же оболочке), а вот для электрона на второй оболочке параметр экранировки будет иметь значение около 7. (Два электрона на первой оболочке и ещё 5 на второй.) Для упрощения, формулу (5) можно переписать в виде:

$$\hbar\omega = Ry \cdot (Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (6)$$



Это выражение также как и формула (5), является приближённым, но оно отражает основное свойство спектральных линий характеристического излучения: квадратичную зависимость частоты излучения от заряда ядра  $Z$  – аналогично тому как это имеет место в водородоподобном спектре. **Основным подтверждением формулы (6) является хорошее совпадение с экспериментом.** Именно такая зависимость была впервые экспериментально обнаружена Мозли в 1913 году, после чего окончательно утвердилась планетарная модель атома и установлена связь между зарядом ядра атома и его порядковым номером в таблице Менделеева. В настоящее время эта закономерность известна как *закон Мозли*, она лежит в основе рентгенофлуоресцентного анализа, позволяющего определять элементный состав образцов.

Излучение, возникающее при переходе электрона на  $K$ -слой с какого-либо другого электронно слоя, называют характеристическим излучением  $K$ -серии. Аналогично, переходам на  $L$ -слой будет соответствовать излучение  $L$ -серий, переходам на  $M$ -слой –  $M$ -серий и так далее. Из-за расщепления рентгеновских термов спектр излучения каждой такой серии будет состоять из нескольких близких компонент. Например, для  $K$ - и  $L$ - серий на рис. 1 показана подробная схема переходов, а также приведены соответствующие этим переходам обозначения.

Толщина линий переходов условно обозначает интенсивность соответствующих спектральных линий.

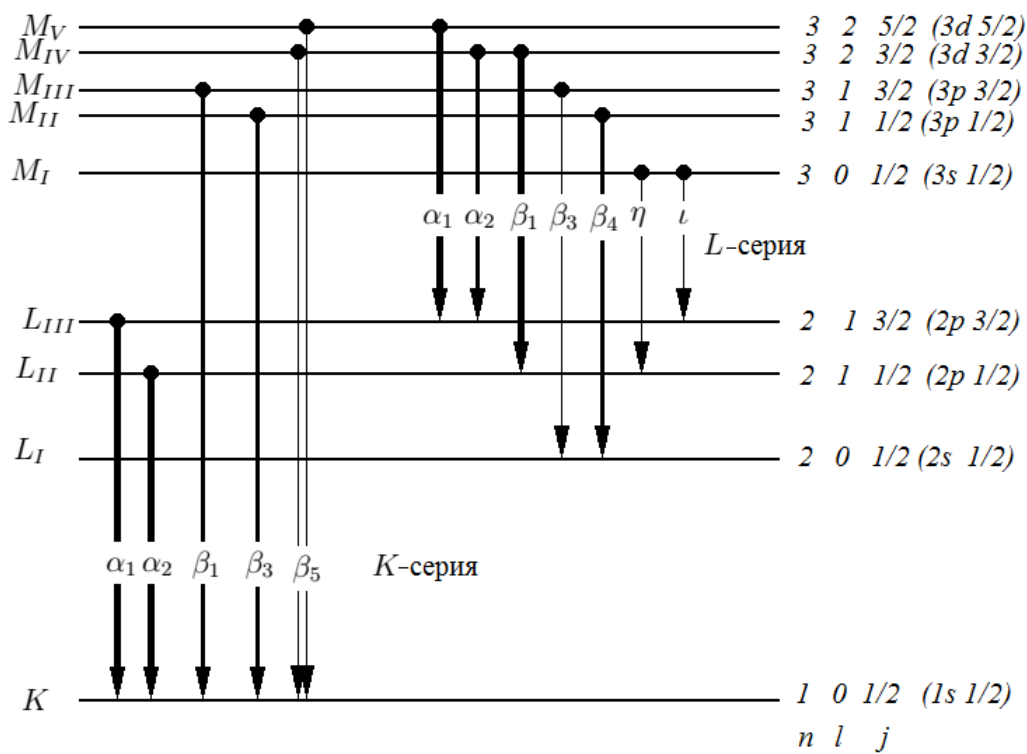


Рис. 1: Схема основных переходов К-серии и L-серии

В таблицах ниже указано соответствие между обозначением спектральных линий К- и L-серий и парой рентгеновских термов. Первым указан терм начального состояния, вторым – терм конечного состояния (при излучательных переходах).

Термы:	$KL_{III}$	$KL_{II}$	$KM_{III}$	$KN_{II,III}$	$KM_{II}$	$KN_{IV,V}$	$KM_{IV,V}$
К-серия:	$K_{\alpha_1}$	$K_{\alpha_2}$	$K_{\beta_1}$	$K_{\beta_2}$	$K_{\beta_3}$	$K_{\beta_4}$	$K_{\beta_5}$
Термы:	$L_{III}M_V$	$L_{III}M_{IV}$	$L_{II}M_{IV}$	$L_I M_{III}$	$L_I M_{II}$	$L_{III}N_I$	$L_{II}M_I$
L-серия:	$L_{\alpha_1}$	$L_{\alpha_2}$	$L_{\beta_1}$	$L_{\beta_3}$	$L_{\beta_4}$	$L_{\beta_6}$	$L_{\eta}$
Термы:	$L_{II}N_{IV}$	$L_I N_{II}$	$L_I N_{III}$	$L_I O_{II,III}$	$L_{II}N_I$	$L_{III}M_I$	$L_{III}O_I$
L-серия:	$L_{\gamma_1}$	$L_{\gamma_2}$	$L_{\gamma_3}$	$L_{\gamma_4}$	$L_{\gamma_5}$	$L_{\iota}$	$L_{\beta_7}$

В данной лабораторной работе предлагается экспериментально проверить закон Мозли, используя ряд образцов чистых элементов, а также определить параметр экранирования  $\sigma$  для различных спектральных серий.

## 2 Экспериментальная установка

### 2.1 Устройство рентгеновского спектрометра

Для регистрации рентгеновских спектров характеристического излучения в работе используется серийно выпускаемый рентгенофлуоресцентный спектрометр «Спектроскан Макс-G». В состав прибора входят следующие основные элементы: рентгеновская трубка, держатель образцов, вогнутая пластина кристалла LiF, гониометр, а также пропорциональный детектор. Схема прибора показана на рис. 2.

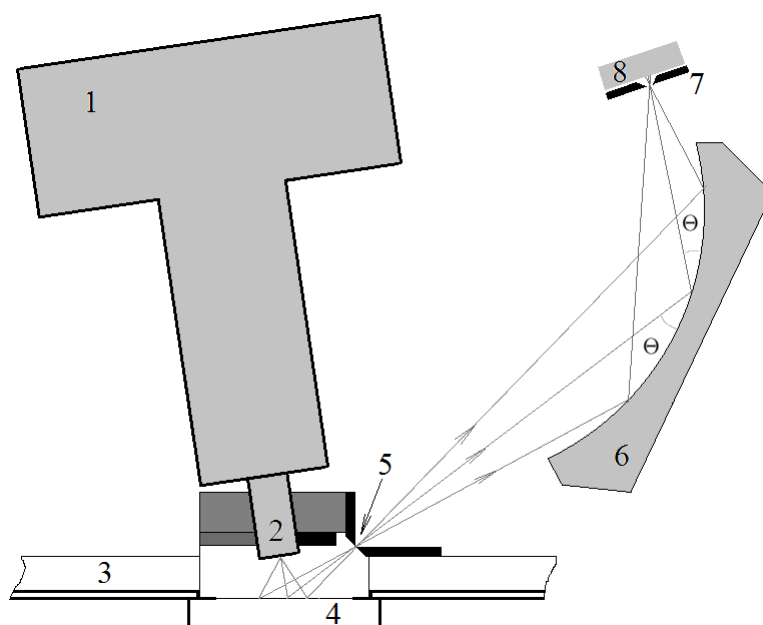


Рис. 2: Схема рентгеновского спектрометра

Спектрометр устроен следующим образом. Рентгеновская трубка 1 установлена так, что её носик 2 с выходным окном располагается непосредственно над поверхностью анализируемого образца 4. Образец подается ниже основного днища прибора 3 с помощью специального механизма. Рентгеновское излучение образуется за счёт торможения разогнанных электронов в тонком слое меди, которая нанесена на бериллиевую пластинку, прозрачную для рентгеновских лучей. Непрерывное тормозное излучение трубки «освещает» на поверхности образца область размером около 10 мм. Под воздействием этого излучения происходит возбуждение атомных элементов, которые при релаксации испускают характеристическое излучение. Часть этого излучения через щель

5 попадает на изогнутую поверхность кристалла LiF – дифракционное зеркало 6. Кристалл представляет собой тонкую, пластинку приклеенную к изогнутой металлической поверхности. Отражение от зеркала может претерпевать только излучение с определённой длиной волны, которая определяется условием дифракции Брэгга-Вульфа и зависит от угла  $\Theta$  падения рентгеновских лучей на пластину. Отразившееся излучение попадает через щель 7 в пропорциональный детектор 8, с помощью которого производится регистрация рентгеновских квантов и оценочное определение их энергии. Прибор работает в сканирующем режиме. С помощью специальной электро-механической системы реализован гониометр, который позволяет, последовательно перемещая зеркало и детектор излучения, менять значения угла дифракции  $\Theta$ . В приборе заложена возможность изменять этот угол в диапазоне от 10 до 55 градусов, что соответствует диапазону длин волн, отражённых в первом порядке, от 0.7 Å до 3.3 Å .

В рабочем режиме в рентгеновской трубке электроны разгоняются до энергии 40 кэВ, при этом максимальный электронный ток может достигать 100 мкА.

Применение изогнутого кристалла позволяет увеличить «оптическую силу» схемы, направить больше излучения на детектор, что в свою очередь позволяет снизить необходимую мощность рентгеновской трубки и повысить уровень радиационной безопасности прибора. Дифракционное зеркало является кристаллом LiF, индексы Миллера рабочей плоскости – (200), расстояние между атомными плоскостями  $2d = 4.0276 \text{ \AA}$ . При этом условие дифракции Брэгга-Вульфа остаётся неизменным:

$$2d \cdot \sin(\Theta) = m\lambda, \quad (7)$$

где  $m$  – порядок дифракционного максимума. В приборе есть возможность использовать первый и второй порядки отражения.

Рассмотрим подробнее блок дифракции и фокусировки рентгеновских лучей, используемый в приборе. Несложно показать, что излучение от источника, расположенного на фокальной окружности радиуса  $R$  и отражающееся от вогнутого зеркала с радиусом  $2R$ , снова сфокусируется на той-же окружности, которая также называется фокальным кругом Роуланда. Можно провести аналогию с действительным изображением предмета, расположенным на расстоянии двойного фокусного расстояния от линзы. Действительно, в приближении малых углов фокусное расстояние сферического зеркала радиуса  $2R$  равно  $R$ . Поэтому излучение точечного источника, расположенного на круге Роуланда, сформирует действительное изображение на том же фокальном круге.

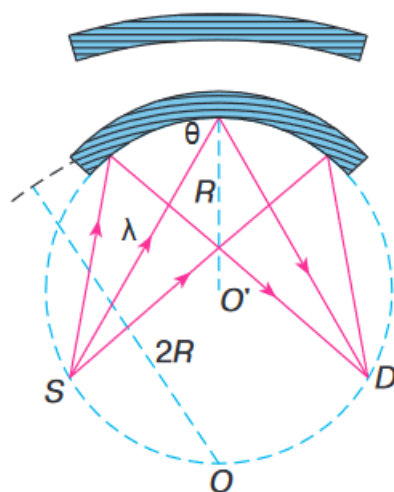


Рис. 3: Дифракционное отражение от вогнутого кристалла по схеме Иоганссона.

В приборе используется дифракционное отражение от вогнутой пластинки LiF по схеме Иоганссона, которая состоит в следующем. Тонкую монокристаллическую пластинку LiF предварительно отшлифовывают так, чтобы она приобрела цилиндрическую форму радиуса  $2R$ , а атомные слои оставались плоскими (см. верхнюю часть рис. 3). Затем эту заготовку наклеивают на цилиндрическую поверхность радиуса  $R$ . В результате изгиба атомные слои, выполняющие функцию зеркала, приобретают кривизну радиуса  $2R$ , так что вогнутая поверхность пластинки становится частью круга Роуланда (рис. 3). В приборе щель-источник 5 и щель-приёмник 7 детектора (рис. 2) при любых углах отражения остаются расположенными на фокальном круге Роуланда. Такая схема позволяет сфокусировать рентгеновское излучение на детекторе и повысить «оптическую» силу прибора.

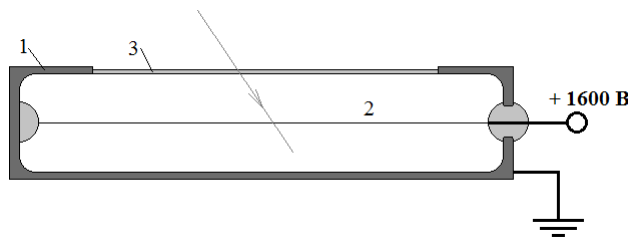


Рис. 4: Пропорциональный газовый детектор

Для регистрации квантов излучения используется газоразрядный де-

детектор, схема которого показана на рис. 4. Детектор выполнен в виде герметично запаянного цилиндра 1, который наполнен инертным газом (аргон-криптоновая смесь). Вдоль оси цилиндра натянута тонкая (диаметр  $\sim 0.1$  мм) металлическая нить-анод 2, изолированная от корпуса. Внутренняя сторона корпуса выполнена из проводящего материала и представляет собой цилиндрический катод. Между нитью и катодом подается высокое напряжение – около 1600В. В боковой стенке корпуса сделано узкое бериллиевое окно 3, через которое рентгеновское излучение попадает в детектор. Рентгеновский квант, попадая в объем газа детектора, ионизирует некоторое количество атомов газа. Образовавшиеся свободные электроны под действием электрического поля ускоряются и, сталкиваясь с другими атомами, выбивают новые электроны – происходит лавинообразное увеличение числа электронов, которые формируют импульс тока через детектор. При этом в объеме детектора не возникает самостоятельный самоподдерживающийся газовый разряд. Фактически, детектор работает в режиме *газового усиления*.

Особенностью работы детектора, установленного в спектрометре, является ступенчатый характер зависимости амплитуды выходных импульсов от энергии рентгеновских квантов. При регистрации излучения с длиной волны меньше, чем  $\sim 0.9$  Å, на выходе детектора формируются импульсы с амплитудой  $\sim 1550$  mV, а при длине волны больше чем  $\sim 1.1$  Å, – с амплитудой  $\sim 800$  mV. Для излучения с длиной волны в промежуточном диапазоне  $0.9 - 1.1$  Å на выходе детектора формируются импульсы как с относительно высокой ( $\sim 1600$  mV), так и с относительно низкой ( $\sim 900$  mV) амплитудой. Такой режим работы детектора позволяет соотносить импульсы малой амплитуды с излучением, отраженным в первом порядке дифракции, а импульсы с высокой амплитудой – с излучением отраженным во втором порядке дифракции. Действительно, большая часть диапазона длин волн, отражаемых в первом порядке ( $0.7-3.3$  Å), приходится на область, соответствующую формированию импульсов с низкой амплитудой, в то время как диапазон волн, отраженных во втором порядке ( $0.35-1.5$  Å), своей коротковолновой половиной заполняет область формирования импульсов с высокой амплитудой.

По этим причинам в программе управления спектрометром предусмотрены пороги амплитуд импульсов в диапазоне от 450 до 1350 mV для первого порядка, и в диапазоне от 1350 до 2250 mV – для второго порядка. При необходимости эти значения можно изменить.

Таким образом, базовый метод определения энергии рентгеновских квантов основан на явлении дифракции Брэгга-Вульфа, а спектральная чувствительность пропорционального детектора используется для различения первого и второго порядков дифракции.

## 2.2 Программное обеспечение спектрометра

Управление спектрометром осуществляется через компьютер с использованием специального комплекса программ. Ниже описаны основные элементы интерфейса программ необходимые для проведения измерений.

Программный комплекс работает под ОС Windows XP. Основная управляющая программа запускается через ярлык с названием *Spectroscan*, который расположен на рабочем столе компьютера. При вызове этой программы на экран выдаётся окошко следующего вида:

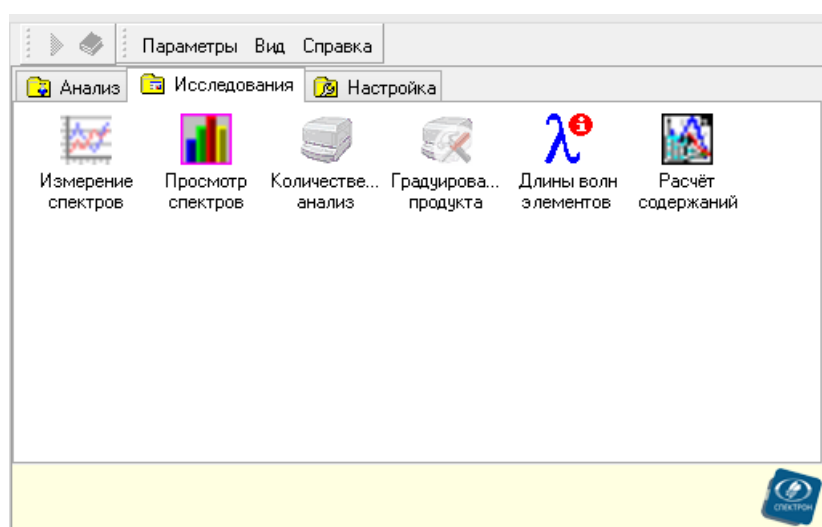


Рис. 5: Вид окна основного управляющего модуля.

В данной лабораторной работе используются только две программы:

- *Измерение спектров*
- *Просмотр спектров*

Из названия этих программ очевидно следует их назначение. Ниже описаны основные элементы интерфейса этих программ.

- Программа *Измерение спектров*

Главное окно программы для измерения спектров имеет вид, показанный на рисунке.

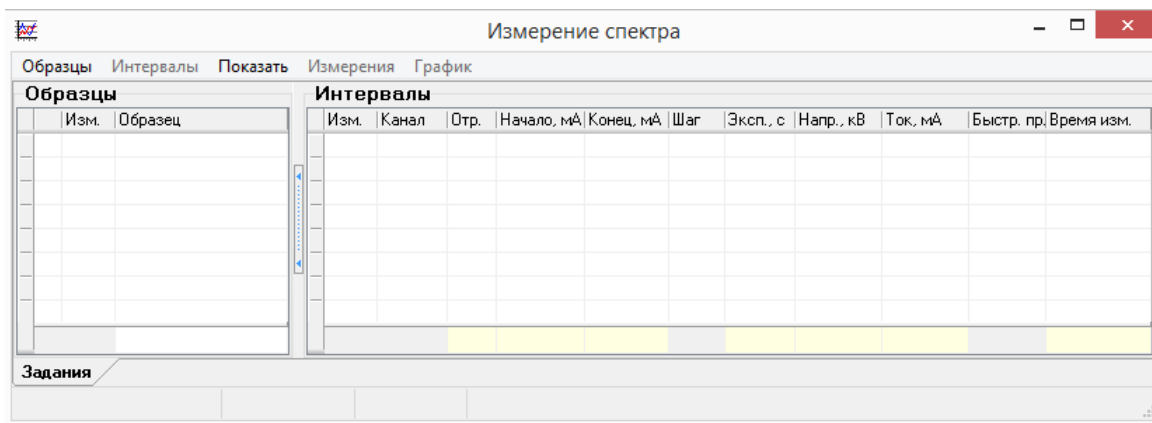


Рис. 6: Вид окна программы измерения спектров.

Для измерения спектров необходимо предварительно задать программе часть параметров. При начале работы с новым образцом нужно указать это в программе. Для этого в меню «Образцы» нужно выбрать пункт «Добавить». При этом в закладке «Образцы» появится новая строка, в которой можно будет задать название образца. В качестве образца можно указывать символ химического элемента, выбранного для измерений.

После добавления нового образца становится доступным пункт меню «Интервалы». В этом меню нужно выбрать пункт «Новый интервал», что приведёт к появлению новой строки в закладке «Интервалы». В этой строке перечислен ряд параметров, необходимых для измерения спектра. Эти параметры перечислены ниже:

- Изм. – здесь устанавливается флажок означающий необходимость проведения измерения. Если галочку снять, то измерения проводиться не будут.
- Канал – означает тип кристалла, используемого для дифракции. Поскольку в используемых в работе приборах установлен только один кристалл, то этот пункт не требует никаких изменений.
- Отр. – установка порядка отражения, который предполагается использовать. Можно задать либо 1-ый, либо 2-ой порядок отражения.



- Начало,  $\text{m}\text{\AA}$  – здесь указывается длина волны в начале диапазона сканирования спектра.
- Конец,  $\text{m}\text{\AA}$  – аналогично предыдущему пункту указывается конец диапазона сканирования.
- Шаг – установка шага сканирования в  $\text{m}\text{\AA}$  (милиангстремы) Минимальный шаг –  $0.5 \text{ m}\text{\AA}$ , максимальный – ограничен диапазоном сканирования.
- Эксп.с – установка времени (в секундах) накопления сигнала в одной спектральной точке.
- Напр., кВ – напряжение ускорения электронов в рентгеновской трубке. По умолчанию установлено максимальное значение 40 кВ. Это значение определяет нижнюю границу длин волн излучения рентгеновской трубки.
- Ток, мА – установка рабочего тока электронной пушки рентгеновской трубки. По умолчанию установлено максимальное значение – 100 мкА.
- Быстр.пр. – флажок быстрого, но грубого измерения спектра.
- Время изм. – Здесь показывается оценочное время, необходимое для проведения измерения в соответствии с установленными параметрами. (Без учёта времени необходимого на перемещение гониометра при сканировании, которое составляет в среднем 1 с на шаг в  $1 \text{ m}\text{\AA}$ .)

После установки параметров измерения спектра можно запустить процесс измерений. Для этого в основном меню выбрать пункт "Измерения" и нажать кнопку "▶ Пуск". Программа начнёт проводить измерения. Для просмотра частично измеренного спектра в пункте меню "Показать" нужно выбрать пункт "Спектры" – программа перейдёт в режим показа спектра. Для возврата в режим установки параметров измерения спектров в меню "Показать" выбрать пункт "Задания". По окончании измерений можно сохранить спектр, нажав Ctrl+S.

- Программа *Просмотр спектров*

При вызове этой программы сразу же выдаётся окно для открытия файла с данными ранее измеренного спектра. После загрузки файла окно программы принимает вид, аналогичный показанному на рисунке:

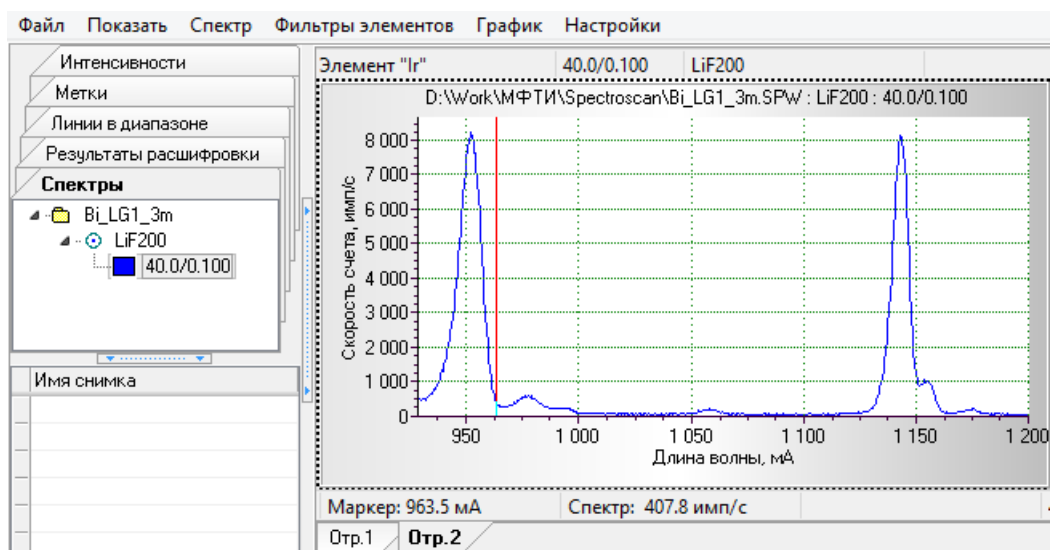


Рис. 7: Вид окна программы просмотра спектров с загруженным спектром, полученным во втором дифракционном порядке.

В правой части отображается спектр – зависимость скорости счёта импульсов от длины волны. Под графиком спектра отображаются данные положения маркера и соответствующее значение скорости счёта импульсов. Маркер на графике показан вертикальной прямой линией красного цвета. С помощью маркера удобно определять положение максимума спектрального пика. Перемещать маркер можно с помощью клавиш со стрелками: ► и ◀. В нижней части окна отображены ярлыки для переключения между спектрами первого и второго дифракционных порядков.

Программа позволяет одновременно загрузить несколько файлов со спектральными данными. В левой части на закладке **Спектры** отображается информация о загруженных спектрах.

Для получения файлов со спектральными данными в текстовом формате нужно выбрать пункт, расположенный в меню 'Файл->Экспорт данных'. Текстовый файл, который при этом сгенерирует программа, имеет простой формат, не требующий дополнительных пояснений.

Указанных возможностей программы просмотра спектров достаточно для извлечения требуемой в лабораторной работе информации.

## 3 Ход работы

### 3.1 Измерение спектров

В лабораторной работе предлагается определить длины волн характеристического излучения следующих элементов:  $^{21}\text{Sc}$ ,  $^{22}\text{Ti}$ ,  $^{23}\text{V}$ ,  $^{24}\text{Cr}$ ,  $^{25}\text{Mn}$ ,  $^{26}\text{Fe}$ ,  $^{28}\text{Ni}$ ,  $^{29}\text{Cu}$ ,  $^{30}\text{Zn}$ ,  $^{31}\text{Ga}$ ,  $^{32}\text{Ge}$ ,  $^{35}\text{Br}$ ,  $^{39}\text{Y}$ ,  $^{41}\text{Nb}$ ,  $^{42}\text{Mo}$ ,  $^{47}\text{Ag}$ ,  $^{48}\text{Cd}$ ,  $^{49}\text{In}$ ,  $^{50}\text{Sn}$ ,  $^{51}\text{Sb}$ ,  $^{53}\text{I}$ ,  $^{57}\text{La}$ ,  $^{58}\text{Ce}$ ,  $^{59}\text{Pr}$ ,  $^{60}\text{Nd}$ ,  $^{62}\text{Sm}$ ,  $^{63}\text{Eu}$ ,  $^{64}\text{Gd}$ ,  $^{65}\text{Tb}$ ,  $^{66}\text{Dy}$ ,  $^{67}\text{Ho}$ ,  $^{68}\text{Er}$ ,  $^{69}\text{Tm}$ ,  $^{70}\text{Yb}$ ,  $^{71}\text{Lu}$ ,  $^{73}\text{Ta}$ ,  $^{74}\text{W}$ ,  $^{78}\text{Pt}$ ,  $^{79}\text{Au}$ ,  $^{82}\text{Pb}$ ,  $^{83}\text{Bi}$ .

Работать предлагается с наиболее яркими спектральными линиями, а именно:  $K_{\alpha_{1,2}}$ ,  $K_{\beta_{1,3}}$ ,  $L_{\alpha_1}$  и  $L_{\beta_1}$ . При этом указанные линии  $K$ -серии предполагается определять для первой половины перечисленных элементов: от скандия до сурьмы включительно, а линии  $L$ -серии – для второй половины: от йода до висмута.

Проводить измерения спектров рекомендуется последовательно, по возрастанию ( $K$ -линии) или убыванию ( $L$ -линии) атомного номера. Перед проведением первого измерения спектра – спектра скандия, предварительно вычислите приблизительный диапазон длин волн характеристического излучения  $K$ -линий. Для этого нужно воспользоваться формулой (6), приняв значение постоянной экранирования для  $K$ -слоя равным 1, а константы  $n_2$  – последовательно выбрать равным 2 и  $\infty$ . На основе полученных значений можно выбрать диапазон сканирования, задаваемый в программе измерений спектров. Другой способ определения требуемого диапазона сканирования состоит в том, чтобы просканировать весь доступный прибору диапазон длин волн в быстром режиме, после чего уточнить диапазон на основе такого предварительного измерения. В дальнейшем при переходе к следующему элементу достаточно немного сместить диапазон длин волн сканирования в коротковолновую часть. Величину смещения можно подбирать экспериментально.

При измерении спектров  $K$ -линий лёгких элементов (от Sc до Sb) несложно определить, где какая линия, поскольку для этих элементов спектр состоит всего из двух пиков. Сложнее интерпретировать спектры  $L$ -линий более тяжёлых элементов (от I до Bi), здесь спектральных линий намного больше и они заметно различаются по амплитуде. Но пики  $L_{\alpha_1}$  и  $L_{\beta_1}$  линий выделяются максимальной яркостью, что значительно упрощает задачу их распознавания. Например, на рисунке 7 показан спектр  $L$ -линий висмута, где отчётливо видны две линии наибольшей яркости. Эти пики соответствуют  $L_{\alpha_1}$  и  $L_{\beta_1}$  линиям. Линию, соответствующую большей длине волны, можно определить с помощью схемы, показанной на рис. 2.

Для измерения спектров  $L$ -линий рекомендуется начинать с висму-

та и далее двигаться в сторону более лёгких элементов, вплоть до йода. Здесь важно отметить, что для элементов от висмута до лютетия линия  $L_{\alpha_1}$  может быть измерена как в первом, так и во втором порядке дифракционного отражения, причём спектры, получаемые во втором порядке, отличаются заметно большим разрешением. Для линии  $L_{\beta_1}$  соответствующий диапазон по элементам немного шире: от висмута до гольмия.

Аналогично, спектры линий  $K$ -серий элементов от меди до сурьмы могут быть получены как в первом, так и во втором порядках. Рекомендуется использовать второй порядок дифракции там, где это возможно, – для более точного определения положения спектральных пиков.

### 3.2 Задание

1. Ознакомьтесь с установкой. Включите питание компьютера и спектрометра. После загрузки операционной системы запустите программу *Spectroscan* через ярлык на рабочем столе.
2. Получите набор образцов у лаборанта. **Внимание! При работе с образцами соблюдайте осторожность и аккуратность, используйте пинцет. Образцы не разрешается выносить из лаборатории.**
3. Подготовьте образец для измерений. В нижней части корпуса спектрометра имеется выдвигающаяся каретка с посадочным гнездом для подачи образцов. В гнезде находится специальный стаканчик, в котором закрепляется образец. Стаканчик свободно извлекается из гнезда. Вытащите стаканчик и установите в нём образец для измерений, после чего установите стаканчик в гнезде и закройте каретку. **Внимание! Никакие части образца не должны возвышаться над верхним уровнем стаканчика. Каретка с установленным стаканчиком должна легко закрываться. Не применяйте силу, если каретка 'во что-то упирается' – проверьте правильность установки образца в стаканчике.**
4. Включите питание рентгеновской трубки – нажмите красную кнопку с подписью 'X-Ray' на корпусе спектрометра.
5. Проведите измерение спектра образца в соответствии с описанной выше процедурой измерения спектров. Рекомендуется во время измерения очередного спектра подготовить следующий образец – это существенно экономит время. По окончании измерений и перед

тем, как перейти к другому образцу, обязательно сохраняйте данные измеренных спектров.

6. Поменяйте образец и повторите предыдущий пункт. Проведите измерения не менее чем для 12 образцов.
7. После снятия спектров образцов выключите питание рентгеновской трубки.
8. Запустите программу просмотра спектров и загрузите в неё измеренные спектры.
9. Определите с помощью программы просмотра спектров длины волн  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  линий для 'лёгких' элементов и длины волн  $L_{\alpha_1}$  и  $L_{\beta_1}$  для 'тяжёлых' элементов. Запишите значения длин волн спектральных линий и атомные номера соответствующих элементов в тетрадь. При необходимости экспортируйте данные спектров в текстовые файлы. **Важно! Просмотр ранее измеренных спектров и работу с ними можно вести во время измерения спектра очередного нового образца.**
10. По окончании работы выключите питание спектрометра, закройте все программы и выключите компьютер.
11. Верните набор образцов лаборанту.

### 3.3 Обработка данных

1. На основе измеренных данных составьте таблицы следующего типа.

Хим.	Z	$\lambda_{K_\alpha}$ (мÅ)	$\lambda_{K_\beta}$ (мÅ)	$E_{K_\alpha}$ (эВ)	$E_{K_\beta}$ (эВ)	$\sqrt{\frac{E_{K_\alpha}}{Ry}}$	$\sqrt{\frac{E_{K_\beta}}{Ry}}$
Sc	21						
...							
Хим.	Z	$\lambda_{L_{\alpha_1}}$ (мÅ)	$\lambda_{L_{\beta_1}}$ (мÅ)	$E_{L_{\alpha_1}}$ (эВ)	$E_{L_{\beta_1}}$ (эВ)	$\sqrt{\frac{E_{L_{\alpha_1}}}{Ry}}$	$\sqrt{\frac{E_{L_{\beta_1}}}{Ry}}$
La	57						
...							

2. Для всех четырёх спектральных линий постройте на одном графике зависимости величины  $\sqrt{\frac{E}{Ry}}$  от атомного номера Z.

3. Определите параметры линейной аппроксимации полученных зависимостей, а также их погрешность.
4. Определите коэффициент экранировки для всех четырёх спектральных линий.
5. Для каждой линии определите значение  $(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$  и сравните его с теоретическим.

### Контрольные вопросы

1. Выведите формулу (3).
2. Почему полный момент импульса полностью заполненной электронной оболочки ( $nl$ ) равен нулю?
3. Поясните механизм формирования характеристического излучения.
4. Опишите схему разложения в спектр и фокусировки рентгеновского излучения, используемую в спектрометре.
5. Оцените минимальное значение длины волны характеристического излучения, которое можно зарегистрировать на спектрометре использованном в работе.
6. Почему для разных спектральных линий получаются различные параметры экранировки?
7. Электронные оболочки, показанные в таблице 2, в случае атома водорода становятся вырожденными по полному моменту  $j$ . (например, состояния  $2s_{\frac{1}{2}}$  и  $2p_{\frac{1}{2}}$  в атоме водорода вырождены). Однако в многоэлектронных атомах такого вырождения нет. С чем это связано?

### Список литературы

1. *Moseley H. G. I.* «The high frequency spectra of the elements». Phil. Mag. Vol.26 p.1024, 1913; Vol.27 p703, 1914.
2. *Зоммерфельд Арнольд* «Строение атома и спектры» Том I (пер. с нем.) Гос. изд. технико-теоретической литературы, Москва, 1956. 591 с.
3. *Фриш С.Е.* «Оптические спектры атомов» Гос. изд. физико-математической литературы, Москва, Ленинград 1963. 640 с. (см. §60)
4. *Кондон Е., Шортли Г.* «Теория атомных спектров» (пер. с англ.) Издательство иностранной литературы, Москва 1949. 440 с.
5. *Ципенюк Ю.М.* «Квантовая микро- и макро-физика» Физматкнига, Москва, 2006. 640 с.
6. *Блохин М. А.* «Методы рентгено-спектральных исследований», Гос. изд. физ.-мат. литературы, Москва, 1959. 386 с.