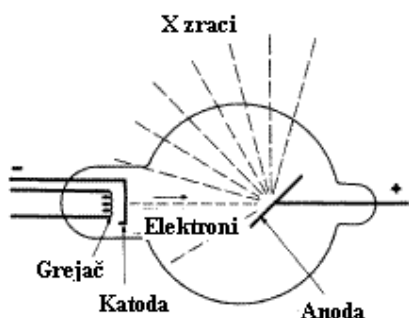


18. Spektar X zračenja. Unutrašnje ljuske

18.1. Uvodna razmatranja

Do sada smo razmatrali energetska stanja i spektre najslabije vezanih elektrona. U lakim atomima, ovo su obično spoljašnji ili valentni elektroni. Ako sada obratimo pažnju na x-zračne spektre, onda ćemo imati posla sa energetskim stanjima elektrona u unutrašnjim ljuskama. Videćemo, međutim, da se x-zračni spektri mogu u najvećem delu tretirati kao jedno elektronski spektri, iako oni potiču iz višeelektronskih sistema.

Istorijski, x-zračni spektri su doveli do shell teorije atoma (teorije o postojanju elektronskih ljuski), (Kossel 1914). Ovde ćemo pretpostaviti da nam je poznata shell struktura i tretiraćemo x-zračne spektre.



Slika 18.1. X-zračna cev, šematski.

X-zračenje se obično generiše ozračavanjem anode, koja se često zove i antikatoda, vrlo brzim elektronima, (Slika 18.1). Ističemo ovde da se x-zračenje može takodje proizvesti elektronskim sudarima ili sudarnim ekscitacijama slobodnih atoma i tako, nezavisno od uticaja čvrstog tela (anode). X-zračenje se detektuje fotografskim pločama, filmovima, brojačkim cevima, i najnovije poluprovodničkim detektorima. Poslednji se prave od silicijumskih ili germanijumskih dioda. Apsorpcija x-zračenja u “zoni prostornog naelektrisanja” oslobadja nosioce naelektrisanja. Ovo se može meriti kao i u jonizacionoj komori. Analiza visine impulsa omogućuje da se aparature koriste i za merenje energije x-zračnih kvanata i kao jednostavni spektrometri. Za visoko rezolutnu spektrometriju i merenje talasnih dužina, još uvek se koristi spektrometrija na kristalima opisana u Sekciji 2.4.5. Može se takodje dobiti gruba ocena talasne dužine x-zračenja merenjem njihove “tvrdoće”- tj osobine da prodiru kroz čvrsta tela.

18.2. X-zračenje iz spoljašnjih ljuski

Pod x-zračenjem obično podrazumevamo elektromagnetsko zračenje (svetlost) koje ima talasne dužine kraće od ultraljubičaste svetlosti- nema oštro definisane granice. Uzima se da je opseg od 0.1 do 10 Å, što odgovara energiji kvanata od 1-100 keV. X-zračni region se dobija prema formuli (Sekcija 8.2)

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

za atome slične vodoniku, tj. za atome sa samo jednim elektronom, ako je naelektrisanje jezgra dovoljno veliko. Za $Z=20$, energije kvanata su već 400 puta

veće od energije odgovarajućih prelaza u atomu vodonika sa $Z=1$. Generalno, nije moguće dobiti takvu "Balmerovu seriju" visoko jonizovanih atoma u laboratoriji, ali se ovi spektri mogu opaziti u atmosferi zvezda. Od nedavno, takvi eksperimenti su postali mogući korišćenjem akceleratora čestica, Sekcija 8.6. Balmerova serija U^{91+} je opažena u spektralnoj oblasti od 15 do 35 keV, a Lymanova serija blizu 100 keV.

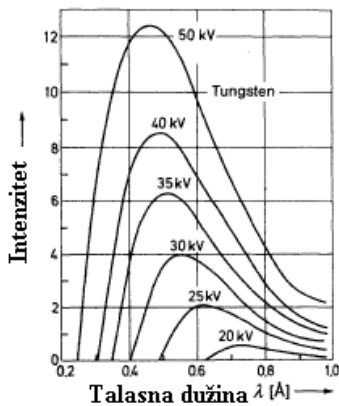
18.3. Spektar zakočnog x-zračenja

Ako se antikatoda bombarduje elektronima koji su ubrzani naponom V_0 kreiraće se x-zračenje. Spektralna analiza otkriva da

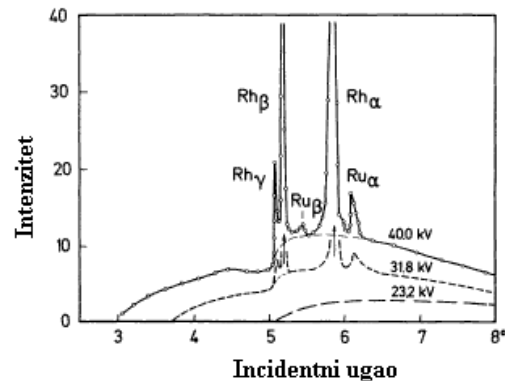
- uvek postoji kontinualni deo spektra, tzv zakočno x-zračenje (Slika 18.2);
- pod izvesnim uslovima, postoji dodatni linijski spektar, karakteristični spektar (Slika 18.3).

Ako se intenzitet predstavi u zavisnosti od frekvencije, vidi sliku 18.4, a ne u zavisnosti od talasne dužine (kao na Slici 18.2) i ako se vodi računa da raspodela intenziteta x-zračenja nije modifikovana reapsorpcijom u antikatodi (Sekcija 18.6), onda je kontinualni deo spektra za ubrzavajući potencijal V_0 opisan sa dobrom aproksimacijom (izvan nisko energetskog dela) jednačinom

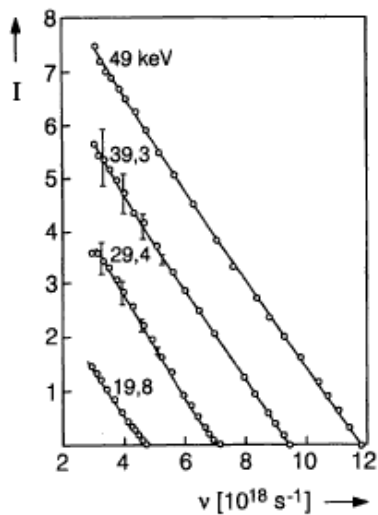
$$I(\nu) = \text{const} \cdot Z(\nu_{\text{max}} - \nu), \quad (18.1)$$



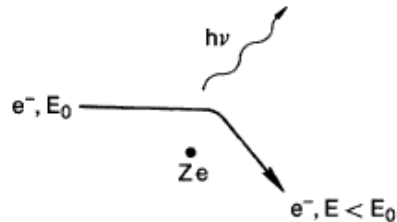
Slika 18.2. Kontinualni deo x-zračnog spektra. Nastaje kočenjem brzih elektrona. Raspodela spektra x-zračenja od masivne tungsten antikatode za različite ubrzavajuće potencijale incidentnih elektrona. Intenzitet je dat u arbitrarnim jedinicama.



Slika 18.3. Linijski spektar Rh antikatode dopingovane Ru nečistoćama. Linije se superponiraju na kontinualni deo spektra. Intenzitet je predstavljen u zavisnosti od incidentnog ugla kristalnog spektrofotometra umesto od talasne dužine.



Slika 18.4. Intenzitet I kontinualnog spektra kao funkcija frekvencije za različite primarne energije elektrona. Merenje je obavljeno sa debelom antikatodom (preuzeto od Kulenkampfa)



Slika 18.5. Poreklo zakočnog x-zračenja. Elektron sa energijom E_0 skreće u polju jezgra i usporava se. U procesu se emituje kvant svetlosti.

gde je I intenzitet zračenja (energija po jedinici vremena u jediničnom intervalu frekvencije i prostornog ugla) i Z je atomski broj materijala antikatode. Granična frekvencija ν_{\max} je data sa

$$h\nu_{\max} = e \cdot V_0 \quad (18.2)$$

Ovo znači da je gornja energetska ili kratko talasna granica x zračnog spektra ν_{\max} energetski ekvivalent eV_0 . Zakočni spektar je rezultat činjenice da kada elektron prodje blizu atomskog jezgra, on skrene i uspori se (Slika 18.5). Ubrzano naelektrisanje će, prema klasičnoj elektrodinamici emitovati elektromagnetsko zračenje. Ovo je "belo" ili kontinualno x-zračenje. U okviru kvantne teorije ovo se može razumeti na sledeći način: pri svakom događaju dolazi do emisije kvanta svetlosti $h\nu = E_0 - E$. Međutim, kako početno i krajnje stanje nisu kvantizirana, elektroni su slobodni - nevezani, pojavljuje se beli spektar jer ima mnogo pojedinačnih događaja.

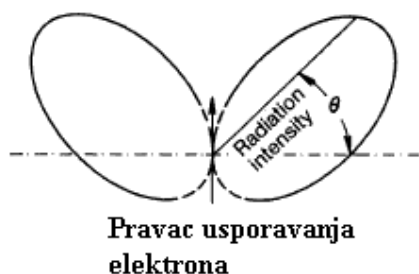
Jednačina reakcije je



U graničnom slučaju, celokupna energija elektrona se emituje u jednom kvantu u toku samo jednog događaja usporavanja. X – zračni kvant onda ima energiju $h\nu_{\max} = eV_0$. Jedna od metoda određivanja Plankove konstante h sa velikom preciznošću je preko merenje ove kratkotalasne granice. Međutim pri tako tačnom

određivanju Plankove konstante potrebno je biti pažljiv; pri izlasku iz čvrstog tela može se utrošiti izvesna energija, te se tako unosi neodređenost od nekoliko eV u kratko talasnoj granici zakočnog spektra. Zakočni (kontinualni spektar) daje vrlo malo informacija o strukturi atoma.

Prostorna raspodela zračenja se takodje može objasniti u okviru klasičnog razmatranja kočenja. U vrlo tankoj antikatodi, gde je verovatnoća višestrukih događaja mala, i kada energija eV_0 nije previše visoka, raspodela je ista kao i kod klasičnog Herzovog dipola. Maksimum je normalan na pravac iz koga elektroni dolaze, i tako na pravac u kome se usporavanje odigrava. Minimum intenziteta zračenja je u pravcu u kome se elektron kreće (Slika 18.6). Pri većim naponima ubrzanja, V_0 , potrebno je relativističko računanje, i zračenje je usmereno u napred prema pravcu snopa.



Slika 18.6. Prostorna raspodela zakočnog zračenja.

18.4. Emisioni linijski spektar. Karakteristično zračenje.

Karakteristično zračenje se sastoji od relativno malog broja linija. Slika 18.3 daje jedan primer. Linije se opet grupišu u serije, koje konvergiraju ka kratkotalasnoj granici, koja se naziva "ivica". Na primer, ako se koristi rodijumska antikatoda, mogu se opaziti sledeće linije i serije uz povećanje napona ubrzanja elektrona u koracima

za ubrzavajući napon $V_0 > 0.5$ kV, linije M serije,
za ubrzavajući napon $V_0 > 3$ kV, pojavljuju se i linije L serije,
za ubrzavajući napon $V_0 > 23$ kV, još i linije K serije.

Linije K serije su dubletne.

Za karakteristične spektre važi sledeće: dok optički spektri sadrže veliki broj linija koje zavise od nuklearnog naelektrisanja Z na komplikovan način, i koje su pod jakim uticajem hemijskih veza, x-zračni spektri uključuju ograničen broj linija koje se grupišu u nekoliko serija. Postoji takodje jasna veza sa naelektrisanjem jezgra (Sl. 18.7). Energija linija i "ivica" raste sa povećanjem naelektrisanja jezgra. Serije se označavaju sa K, L, M, N, ... a linije u seriji sa grčkim alfabetom počevši sa α . Cepanje linija usled fine strukture se indicira brojevima koji se pišu kao donji indeksi.

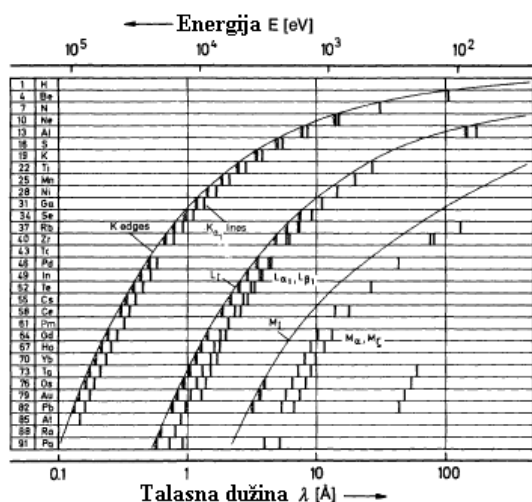
Sa dobrom aproksimacijom, prva linija K serija, K_{α} se može opisati za atome sa raznim naelektrisanjem jezgra Z preko izraza

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

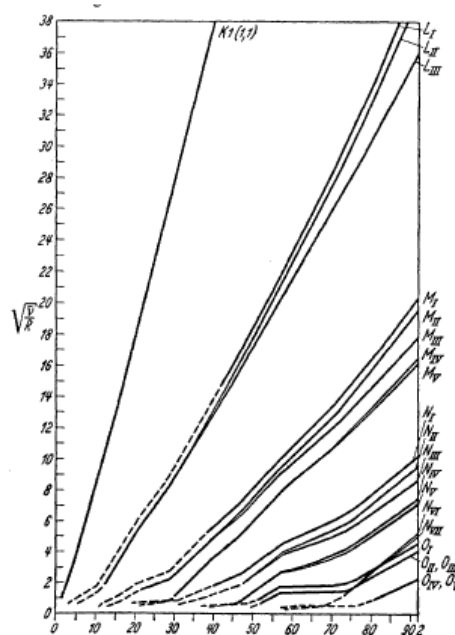
Prve linije L serije L_{α} se opisuju sa

$$\bar{\nu}_{L\alpha} = \frac{5}{36} R(Z - 7.4)^2 \equiv R(Z - 7.4)^2 (1/2^2 - 1/3^2). \quad (18.4)$$

Linearna relacija izmedju $\sqrt{\bar{\nu}}$ i naelektrisanja jezgra Z za analogne x-zračne linije i ivice (vidi sekciju 18.6) u spektru raznih elemenata je otkrivena 1913. god. od Moseley (Moslijeve linije, vidi Sliku 18.8). Poredjenje sa Balmerovim formulama za vodonikov atom sugerira da je za K linije nuklearno naelektrisanje ekranirano jediničnim naelektrisanjem, dok je za L linije ono ekranirano skoro sa 8 jediničnih naelektrisanja.



Slika 18.7. Položaj x-zračnih spektralnih linija i apsorpcionih ivica elemenata. Energija kvanata raste sa povećanjem nuklearnog naelektrisanja.

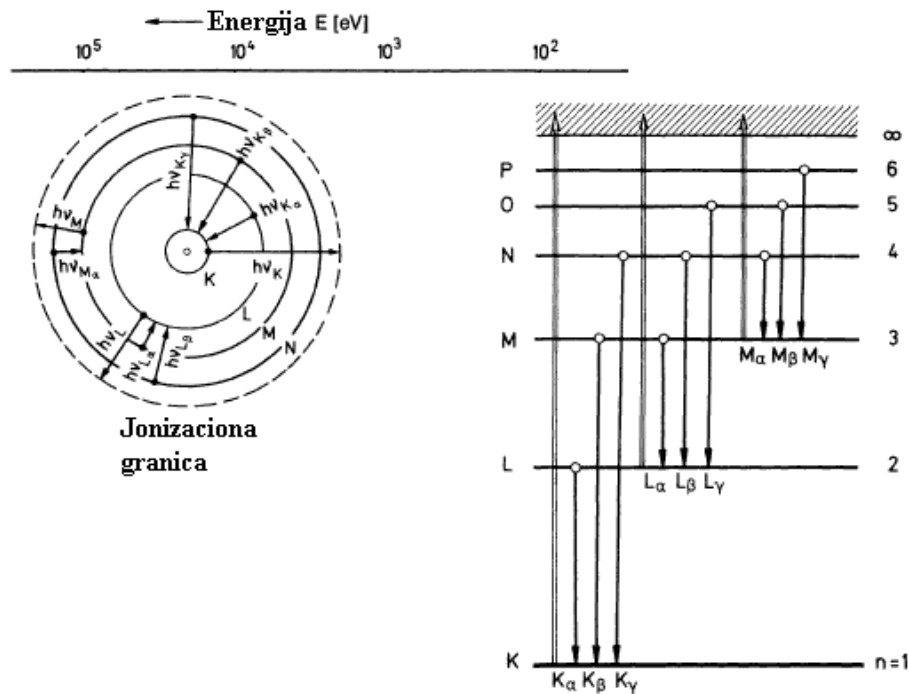


Slika 18.8. Mosleyov dijagram apsorpcionih ivica. Za frekvenciju ivica ν , $\sqrt{\bar{\nu}} / R = (Z - s) / n$, gde je s faktor zaklanjanja (18.3), n i s su različite za razne ljuske, i zato Mosley ove linije nisu paralelne. Linije za spinske dublete, tj. $L_{I,II}$ divergiraju pri vrhu jer spin orbitalno sprezanje raste sa Z . Sekcija 18.5. (Iz K.H. Hellwege: *Einführung in die Physik der Atome*. Heidelberg, Taschenucher, Vol 2, 4 to zidanje. Springer, Berlin, 1974, Slika 72)

Hemijsko vezivanje atoma ima sasvim mali uticaj na x-zračni spektar. Medjutim, tačna merenja ovog efekta daju važne informacije o ponašanju elektrona u hemijskim vezama. Ovo je važno u molekularnoj i fizici čvrstog stanja.

Emisija x-zračenja se može izazvati ne samo bombardovanjem antikatode elektronima, već takodje ozračivanjem atoma, molekula i čvrstih tela x zračenjem. Ovo se naziva x zračna fluorescencija.

Talasne dužine tako dobijenog x-zračenja su veće, ili bar jednake, talasnim dužinama eksitujuće svetlosti, ali takodje su u izvesnim granicama nezavisne od talasne dužine ekscitujućeg zračenja. Linije serija se pojavljuju u fluorescentnom spektru, a sve linije jedne serije se pojavljuju najednom tek kada je energija ekscitujućeg zračenja jednaka ili veća od energije najvišeg stanja, ili energije linije najkraće talasne dužine u karakterističnom spektru. Isto je i sa spektrom x-zračenja pri bombardovanju elektronima: kinetička energija elektrona eV_0 mora biti veća ili bar jednaka energiji kvanta linije najkraće talasne dužine u seriji pre nego što se ova serija pojavi u emisionom spektru. Tako, emisija K_α linije se ne može očekivati nakon apsorpcije kvanta energije K_α ; umesto toga potrebno je dodati energiju K iverice. Ovo je energija kojoj linije u K seriji konvergiraju kao granici linije. Iz ovog, ali i drugih opažanja, zaključeno je da linije x zračenja odgovaraju stanjima unutrašnjih elektrona koji su vezani u popunjenim ljuskama, na suprot spoljašnjim elektronima, koji su slabije vezani i koji daju optičke spektre.



Slika 18.9. Šematsko objašnjenje K,L i M serija u x-zračnom spektru. Levo: elektronska šupljina se formira jonizacijom unutrašnje ljuske (linija usmerena izvan atoma). Ova šupljina se popunjava iz daljih ljuski. Vezivna energija se emituje kao x – zračni kvant (strelice usmerene ka centru). Desno: Isto ali u obliku sheme termova. Granica jonizacije je osenčena na vrhu. Nažalost, u praksi, a i iz istorijskih razloga, korišćenje grčkih slova u L,M,N serijama je manje sistematično nego što je ovde indicirano.

Kossel je 1916 godine interpretirao generisanje x- zračnih linija na sledeći način: prvo ekscitujući elektron mora da ukloni jedan atomski elektron iz unutrašnje ljuske. Rezultujuća šupljina se popunjava spoljnim elektronima, a njihova vezivna

energija se oslobadja u obliku karakterističnih svetlosnih kvanata. Svi prelazi koji se završe na istoj unutrašnjoj ljusci grade jednu seriju (Slika 18.9).

Kvantitativno opažanje opisano u (18.3) i (18.4) tako postaje razumljivo: atomsko jezrgo (naelektrisanje je Z) je zaklonjeno jednim elementarnim naelektrisanjem u K ljusci, ali sa $7.4e_0$ u L ljusci.

Prelazi između unutrašnjih ljuski se odigravaju na znatno višim energijama nego spoljašnji, jer je naelektrisanje jezgra zaklonjeno samo onim elektronima u još nižim ljuskama. Ovo rezultuje u zaklanjanju naelektrisanja sa $(Z-1)$ za K_α linije, i za $(Z-7.4)$ za L_α linije. Jačina polja u unutrašnjosti sfere sa uniformno naelektrisanom površinom je nula, tako da spoljašnji elektroni ne doprinose polju u unutrašnjosti atoma.

18.5. Fina struktura X-zračnog spektra.

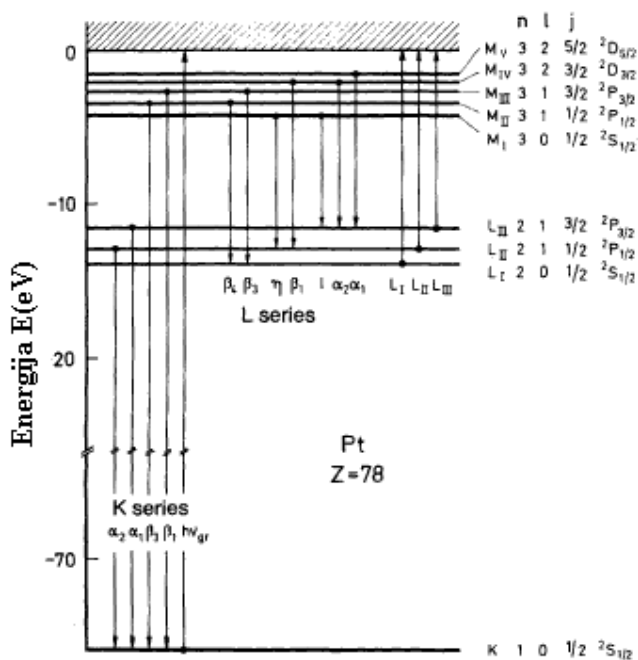
X - zračni prelazi indicirani grčkim slovima K_α , K_β , L_α , L_β i dr., odslikavaju glavne kvantne brojeve. Da bi se razumela fina struktura x-zračnog spektra, a to je pojava nekoliko komponenti u datom prelazu, mora se uzeti u obzir i orbitalni ugaoni moment i spin elektrona.

Za elektrone u unutrašnjim ljuskama, orbitalna degeneracija (l degeneracija) je prirodno ukinuta. Razlog za ovo je različit stepen ekraniranja elektrona sa raznim orbitalnim ugaonim momentima i različitost asociiranog Kulonovog potencijala, što je već diskutovano u slučaju spektara alkalnih metala. Štaviše, mora se takodje uzeti u obzir i stvarna fina struktura koja potiče od spin orbit sprežanja. Energija ovog sprežanja raste brzo sa naelektrisanjem jezgra, kao Z^4 (Sekcija 12.8). U teškim atomima, kao što je uran, spin orbit cepanje iznosi čak i do 2 keV! Razumevanje strukture x zračnih spektara se može postići ako se shvati da je nedostajući elektron, ili šupljina u popunjenoj ljusci, ekvivalentna jednom elektronu u praznoj ljusci,..... Ugaoni moment ostatka atoma je iste veličine, ali suprotnog znaka u poredjenju sa ugaonim momentom elektrona koji je ukonjen. Naravno, ova ekvivalencija ide samo do znaka: da bismo uklonili elektron mora da se doda neka energija. Ako smatramo vezivnu energiju elektrona negativnom onda moramo da razmatramo energiju stvaranja šupljine pozitivnom.

X - zračni spektar se tako može razumeti, slično spektru alkalnih atoma, kao jedno elektronski (ili jedno šupljinski spektar). Termovi se mogu karakterisati kvantnim brojevima jednog elektrona; tako dolazimo do dijagrama termova tipa koji je prikazan na Slici 18.10.

U K ljusci, $n=1$, i l može biti samo 0, j je jednako $1/2$ i ovo stanje se obeležava simbolom $^2S_{1/2}$.

Za optičke prelaze selekciona pravila su $\Delta l = \pm 1$ i $\Delta j = 0, \pm 1$. Linije najvećih talasnih dužina K serije $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$, se stvaraju na sličan način kao i natrijumova D linija; vidi Sekciju 12.9. One spajaju stanje $n=1$, $^2S_{1/2}$ sa stanjem $n=2$, $^2P_{1/2}$ i $^2P_{3/2}$ koje su pocepane usled spin orbit interakcije.



Slika 18.10. Dijagram fine strukture x zračnog spektra platinske anode sa $Z=78$. Prikazana je notacija serija linija i kvantnih brojeva. Strelice naviše indiciraju apsorpciju, a strelice nadole znače emisiju. Korišćenje grčkih slova pri označavanju pojedinih linija nije sistematično i uniformno u literaturi. Rastojanje između L podljuski L_I, L_{II}, L_{III} i M podljuski $M_I - M_V$ nije prikazano u razmeri.

Na sličan način možemo da razumemo celokupnu finu strukturu x zračnog spektra. Ljuske koje su okarakterisane kvantnim brojem n , se mogu pocepati u podljuske. Slova se numerišu koristeći Latinske brojeve (tj. $L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ na slici 18.10). Podljuska je okarakterisana tripletom kvantnih brojeva n, l i j . Energetsko cepanje između L_I, L_{II} i L_{III} ima razno poreklo. Rastojanje između L_{II} i L_{III} tj. između $2P_{1/2}$ i $2P_{3/2}$ je dobro poznato dubletno cepanje, koje raste sa četvrtim stepenom zaklonjenog naelektrisanja jezgra Z (Sekcije 12.8 i 18.4). Rastojanje između L_I i L_{II} je sa druge strane rezultat varijacije u zaklanjanju. Ono je proizvedeno samo unutrašnjim elektronima i manje je zavisno od Z . Ovo je pojašnjeno u Moslijevom dijagramu (Slika 18.7 i 8).

Ako atomi nisu slobodni, već vezani u čvrstom telu, onda su gornji zauzeti elektronski nivo prošireni u energetske trake. X-zračni spektar koji je rezultat prelaza između ovih gornjih zauzetih energetske traka i unutrašnjih energetske nivoa, koji nisu prošireni efektom vezivanja u čvrstom telu, imaju karakterističnu strukturu. Njihova širina i raspodela intenziteta može da da direktnu sliku o širini gornjih energetske traka i njihovoj zauzetosti elektronima.

18.6 Apsorpcioni spektri

X- zračenje, kao i svako drugo elektromagnetsko zračenje, se apsorbuje i rasejava pri prolasku kroz materiju. Primarna, eksperimentalno određivana veličina je koeficijent ekstincije (slabljenja) μ , definisan u jednačini $I=I_0e^{-\mu x}$, gde je x -debljina ozračenog materijala, I_0 je incidentni intenzitet, i I je preneti intenzitet. Rezultat merenja se često daje preko debljine polupasorpcije, $d=\mu^{-1} \ln 2$. Debljine polupasorpcije zavisi, u opšte, od ozračenog materije i energije x zračenja. Tabela 18.1 daje neke numeričke podatke.

Tabela 18.1. Debljina poluapsorpcije (cm) za x zračenje za aluminijum i olovo.

V_0 (kV)	Al	Pb
10	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$
100	1.6	$1.1 \cdot 10^{-2}$

Ekstincija je suma rasejanja – koje nije od interesa ovde-, i apsorpcije. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije kvanata, tj. spektralna raspodela apsorbovanog spektra je šematski prikazana na Slici 18.11, gde je emisijski spektar na raznim energijama pobudjenja takodje pokazan radi poredjenja.

X-zračni spektar tipično pokazuje veliko opadanje koeficijenta apsorpcije sa povećanjem energije kvanata, i apsorpcione ivice, a to su energije na kojima koeficijent apsorpcije skokovito raste. Ove ivice odgovaraju granicama serija K, L, M ... i označene su na odgovarajući način. Položaj K ivice za olovo je na 88 keV (Slika 18.12) i znači da rad za uklanjanje elektrona iz K ljuske, gde on doživljava dejstvo skoro nezaklonjenog naelektrisanja jezgra, je 88 keV. Zaklanjanje za olovo ($Z=82$) se može izračunati. Za najunutrašnjije elektrone rad odvajanja je $Z_{\text{eff}}^2 \cdot 13.6$ eV gde je $Z_{\text{eff}}=Z-s$ je efektivno nuklearno naelektrisanje, a 13.6 eV je jonizaciona energija vodonikovog atoma (Seksija 8.4). Iz $(82-2)^2 \cdot 13.6 \text{ eV} = 88 \text{ keV}$, $s=1.61$.

Da bi atom apsorbovao x – zračenje, elektron se mora ekscitovati iz unutrašnje ljuske u slabije vezano stanje. Kako su susedne ljuske već popunjene, diskretne apsorpcione linije od prelaza iz jedne u drugu ljusku se retko opažaju. Postoji, međjutim, kontinuum slobodnih stanja, na drugoj strani granice linija u koje se apsorbujući elektron može prebaciti. Zato je apsorpcija obično praćena jonizacijom, i apsorpcioni spektri su superponirani na granicama serija raznih ljuski i podljuski. Ovo je prikazano na slici 18.11.

Idući od nižih ka višim frekvencijama, apsorpcione ivice, ili skokovi apsorpcionog koeficijenta su locirani na onim mestima gde je energija x zračnih kvanata upravo dovoljna za apsorpcioni prelaz od nove (niže) ljuske u granični kontinuum.

Na nižim frekvencijama, kvant energije $h\nu$ je dovoljan da oslobodi elektrone iz spoljašnje ljuske. Kako $h\nu$ raste, energija dostiže dovoljnu vrednost da oslobodi čak i K elektrone, i na ovom mestu apsorpcioni koeficijent raste skokovito. Fina struktura apsorpcionih ivica je evidencija postojanja ljuski i podljuski: postoji jedna K ivica, ali 3 L, 5M ivica i td.

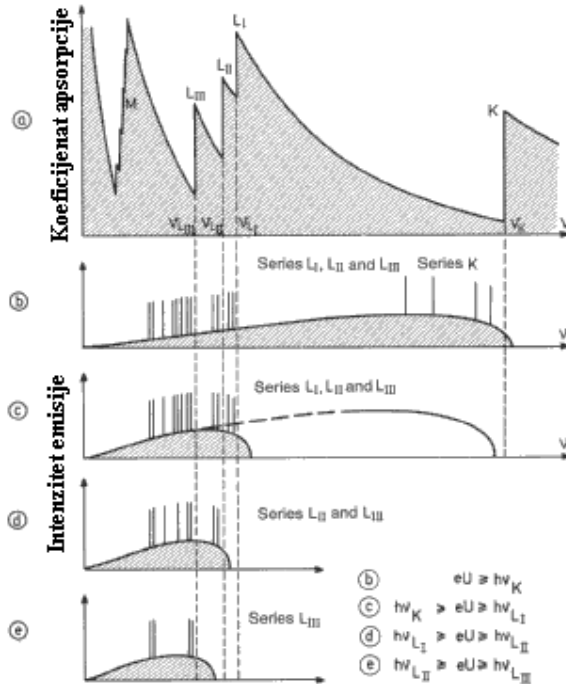
Pored ovoga, ako je spektralna rezolucija dovoljno velika, moguće je detektovati efekte hemijskog vezivanja na energije fine strukture apsorpcionih ivica.

Izvan apsorpcionih ivica, zavisnost apsorpcionog koeficijenta od frekvencije je

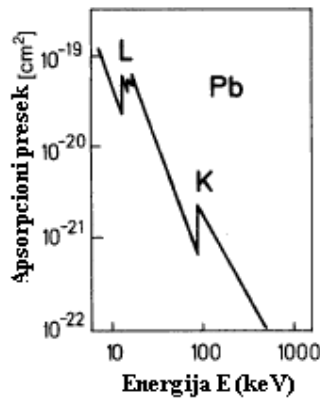
$$\mu_{\text{abs}} \cong Z^x / (h\nu)^3 \quad \text{sa } 3 \leq x \leq 4 \quad (18.5)$$

ili

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



Slika 18.11 a-e. Poređenje x zračnih apsorpcionih i emisionih spektara. a) Apsorpcioni koeficijent platine za x zračenje, kao funkcija frekvencije (šematski). Spektri se sastoje od superponiranih apsorpcionih ivica i niza granica između serija i kontinua. b-e) Emisioni spektar platine na raznim ekscitacionim energijama. U b) sve linije serije platine su ekscitovane, u c) K serija nedostaje, u d) K i L_I serije su odsutne i u e) K, L_I i L_{II} serije nedostaju. Raspodela intenziteta neprekidnog dela spektra je ovde modifikovana u odnosu na oblik (18.1), kao rezultat absorpcije zavisne od frekvencije. Za platinu vrednost K ivice je $19 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$ a za L_{IO} je $3 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$



Slika 18.12. Apsorpcioni efikasni presek olova za X-zračenje u oblasti L i K ivica. Apsorpcioni koeficijent se izražava preko apsorpcionog efikasnog preseka atoma.

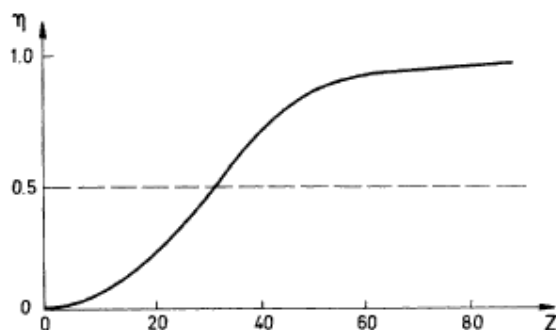
Ova ν^{-3} zavisnost apsorpcionog koeficijenta se može izvesti koristeći Hertzov model slobodnog elektrona kao prinudnog oscilatora. Tvrdoća, ili sposobnost prodiranja zračenja tako raste kako opada talasna dužina, ili kako raste ubrzavajući napon. Slika 18.12 pokazuje frekventnu zavisnost atomskog apsorpcionog koeficijenta u olovu u oblasti K i L ivica.

18.7. Augerov efekat

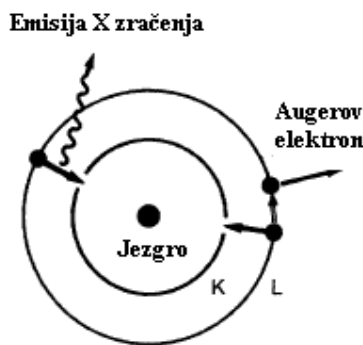
Atomi čiji su elektroni uklonjeni iz unutrašnjih ljuski, bilo bombardovanjem brzim elektronima ili nekim drugim načinom se neće svi vratiti u osnovno stanje

emisijom x zračenja. Opaženi kvantni prinos emisije x zračenja je manji od 1. On se definiše kao

$$\eta = \frac{\text{Broj atoma koji emituju x zracenje}}{\text{Broj atoma jonizovanih u K,L,...}}$$



Slika 18.13. Kvantni prinos emisije X-zračenja kao funkcija Z broja (šematski)



Slika 18.14. Emisija Auger ovog elektrona u konkurenciji sa emisijom x zračenja

Tako, mora da je moguće da se atom vrati u osnovno stanje bez emisije zračenja. Verovatnoća takvih ne radijacionih procesa, koji su u konkurenciji sa emisijom x- zračenja, opada sa povećanjem naelektrisanja jezgra. U lakim atomima, verovatnoća neradijacionih procesa daleko prevazilazi emisione procese (Slika 18.13).

Neradijacioni prelaz u osnovno stanje je praćen Augerovim efektom. Nakon uklanjanja elektrona iz unutrašnje ljuske, višak energije se može realizovati bilo u obliku x-zračnog kvanta ili kroz emisiju elektrona iz neke dalje ljuske. Augerov efekat je tako sličan “unutrašnjem fotoefektu”. Ako jedan elektron pada u nižu ljusku, a drugi se istovremeno emituje onda Kulonova interakcija između njih mora da bude odgovorna za proces.

Augerov efekat je predstavljen šematski na slici 18.14. Prvo, jonizuje se K ljuska. L elektron pada sa L na K ljusku i popunjava šupljinu. Energija oslobodjena u ovom procesu se koristi za uklanjanje drugog L elektrona iz L ljuske, i ovaj elektron napušta atom. Rezultat je da L ljuska gubi dva elektrona. Oni se onda zamenjuju elektronima iz daljih ljuski, M orbita i td.

Kinetička energija Augerovih elektrona je data sa

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

gde su E_L i E_K vezivne energije u L i K ljuskama respektivno.

Augerovi elektroni se mogu direktno opaziti u cloud (magličastim) komorama. Njihova energija se može odrediti iz dužine njihovih putanja u magličastim komorama, ili merenjem braking field method, i tako se može koristiti da se verifikuje objašnjenje Augerovog efekta.

Na kraju numerički primer: srebro se bombarduje K_{α} zračenjem tungstenove antikatode (energija je 59.1 keV). Opažaju se elektroni sa sledećim energijama:

- 1) 55.8 keV Interpretacija: Fotoelektron iz Ag L ljuske
Razlog: jonizaciona energija Ag L ljuske je $E_{\text{jon,L}}=3.34$ keV.
Zato je $59.1-3.34=55.76$ keV.
- 2) 33.8 keV. Interpretacija: Fotoelektron iz Ag K ljuske
Razlog: $E_{\text{jon,K}}=25.4$ keV
Zato je $59.1-25.4=33.7$ keV.
- 3) 21.3 keV. Interpretacija: Augerovi elektroni.
Razlog: $E_{K\beta}(\text{Ag})-E_{\text{jon,L}}=24.9-3.34=21.56$ keV.
- 4). 18.6 keV. Interpretacija: Augerovi elektroni.
Razlog: $E_{K\alpha}(\text{Ag})-E_{\text{jon,L}}=22.1-3.34=18.76$ keV.

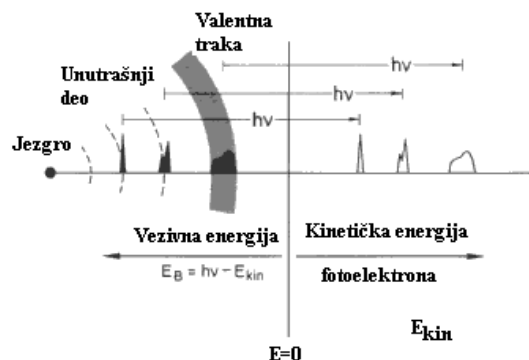
18.8. Fotoelektronska spektroskopija (XPS), ESCA

Relativno nov metod istraživanja energetskih stanja unutrašnjih elektrona atoma je fotoelektronska spektroskopija. Ova tehnika je moderna primena fotoelektričnog efekta (Sekcija 5.3).

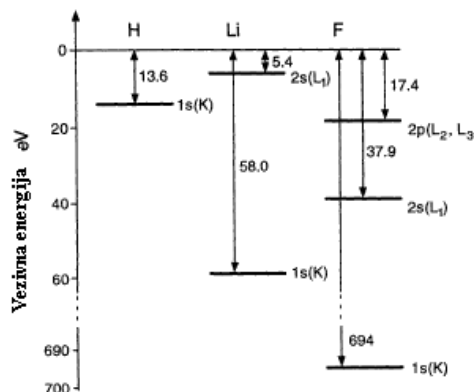
Elektroni se izbacuju iz ljuski atoma pobudjujući ih svetlošću poznate energije. Kinetička energija fotoelektrona odgovara razlici između energije kvanta fotona i vezivne energije elektrona u atomu, što sledi iz jednačine energetskog balansa fotoelektričnog efekta $E_{\text{kin}}=h\nu-E_{\text{bind}}$. Princip je ilustrovan na slici 18.15. Slika 18.16 pokazuje primer vezivnih energija nekih lakih atoma. Primer merenja za Hg atom je dat na Slici 18.17. Pomoću ovog metoda vezivna energija unutrašnjih elektrona se meri direktno, nasuprot x zračnoj apsorpcionoj spektroskopiji koja daje samo energiju apsorpcionih ivica.

Merenje kinetičke energije fotoelektrona se obavlja visoko rezolutnim analizatorima, koji omogućuju precizno određivanje brzine elektrona koristeći princip određivanja e/m (skretanje u električnom i magnetnom polju) opisanom u sekciji 6.4. Istovremeno merenje u širokom opsegu kinetičkih energija elektrona je takođe moguće korišćenjem analizatore vremena preleta (time of flight analyzer). Najbolja, trenutno raspoloživa energetska rezolucija, omogućuje određivanje energije elektrona sa razdvajanjem od oko 20 meV.

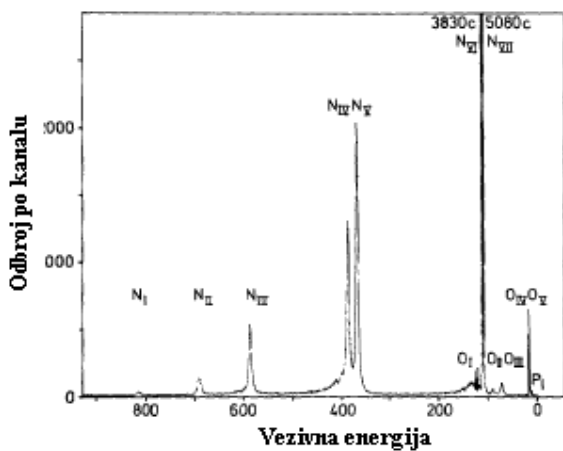
Svetlost daje bilo UV lampa kratkih talasnih dužina, koristeći rezonantne linije Ne ili He spektra u oblasti 15 do 50 eV, dok se za istraživanje jače vezanih stanja koriste karakteristične x-zračne linije, K_{α} linije Cu (8048 eV), Al (1487 eV), ili Mg (1254 eV). Sinhrotronsko zračenje, koje ima kontinualno promenljivu energiju fotona u celoj UV i X regionu je naročito pogodan izvor svetlosti. Pregled je dat na slici 18.18.



Slika 18.15. Ilustracija foto elektronske spektroskopije. Kinetička energija foto elektrona je razlika između energije kvanta eksitujućeg fotona $h\nu$ i vezivne energije elektrona u atomu ili čvrstom telu. Isprekidane linije predstavljaju orbite elektrona. Treba zapaziti, da je ovde prikazana energija, a ne rastojanje od jezgra.

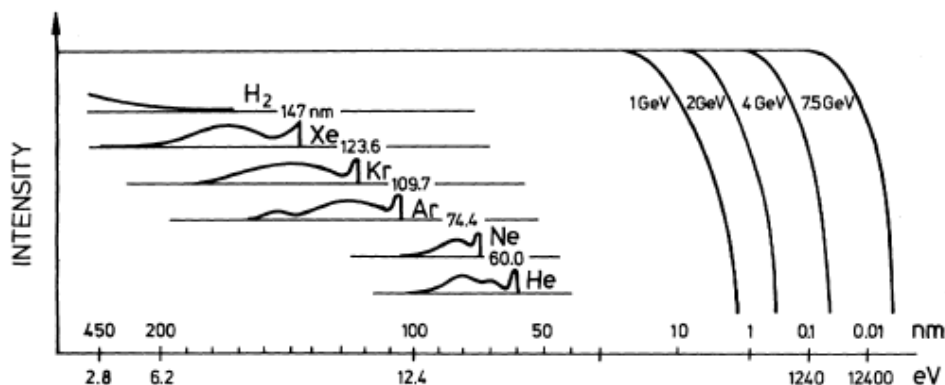


Slika 18.16. Vezivna energija elektrona u H, Li i F atomima; K, L₁, L₂ i L₃ ljuske su naznačene. Nulta tačka vezivne energije je granica jonizacije.



Slika 18.17. Spektar fotoelektrona Hg pare (K. Siegbahn). Svi nivoi koji se mogu eksitovati sa K_{α} zračenjem sa Al su prikazani. Ovo su N i O ljuske kao i P_I. Uporedi sa elektronskom konfiguracijom Hg atoma iz Tabele 19.3 b.

Vezivna energija je karakteristika atoma koji se istražuje, tako da se metod može koristiti za hemijsku analizu uzoraka. Štaviše, hemijsko vezivanje između atoma u molekulima ili čvrstim telima dovodi do redistribucije valentnih elektrona. Ovo menja celokupni vezivni potencijal atoma i čak su i unutrašnji elektroni pod izvesnim uticajem. Rezultujući mali pomeraj vezivnih energija unutrašnjih elektrona koji potiče od promena stanja spoljašnjih (valentnih) elektrona se naziva hemijski pomeraj, i može se meriti, na primer između atoma u raznim stanjima jonizacije. Odgovarajući analitički metod, nazvan ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) je razvijen od K. Siegbahna i saradnika. Ovo je postala važna eksperimentalna tehnika u hemiji i molekularnoj i fizici čvrstog stanja.



Slika 18.18. Spektralna raspodela raznih ekscitacionih svetlosnih izvora za fotoelektronsku spektroskopiju i sinhrotronsko zračenje raznih primarnih energija elektrona. Ordinatna skala je u proizvoljnim jedinicama i razna je za razne krive. (Bethega i Gruber).

Problemi

18.1. Koja je najkraća moguća talasna dužina zakočnog zračenja kada se elektron ubrzan potencijalnom razlikom od 40 kV, zaustavi u antikatodi X zračne cevi? U kom regionu elektromagnetskog spektra leži ta talasna dužina?

18.2. K_{α} linija kobalta je na 1.785 Å. Kolika je energetska razlika između 1s i 2p orbitale u kobaltu? Uporedi ovaj rezultat sa energetsom razlikom između 1s i 2p orbitala vodonika (to je prva Lymanova linija). Zašto je razlika znatno veća za kobalt nego za vodonik.

18.3. Najintenzivnija linija u x-zračnom spektru potiče od prelaza u kojima elektron odlazi sa ljuske $n=2$ na ljusku sa $n=1$. Prelaz je opisan Mosley ovim zakonom. Kolika je talasna dužina ove linije za bakar.

18.4. Maksimalna energija karakterističnog x zračenja, emitovanog od strane nepoznate kompozicije ima talasnu dužinu 2.16 Å. Od kog elementa se sastoji uzorak?

18.5 X zračenje prolazi kroz aluminijumske folije debljine od kojih je svaka debljine 4 mm. Gajger Milerov brojač registruje sledeće odbroje 8×10^3 , 4.7×10^3 , 2.8×10^3 , 1.65×10^3 i 9.7×10^3 kada se postavi 0, 1, 2, 3 i 4 folija respektivno. Izračunati linearni koeficijent apsorpcije aluminijuma.

18.6. Gama zračenje sa energijama 0.05, 0.3 i 1 MeV, ali istog intenziteta, pada na olovni absorber. Linearni koeficijenti apsorpcije ovih linija su 8×10^3 , 5×10^2 i 78 m^{-1} .

a) Izračunati debljinu olova potrebnog za smanjenje intenziteta svakog snopa gama zračenja na jednu desetinu početne vrednosti

b) Koja je veza ukupnog intenziteta (na svim energijama fotona) na dubini 5 mm sa početnim intenzitetom ?

18.7. Koliko je poludebljina materijala potrebno da se smanji intenzitet x zračenja na (a) 1/16, (b) 1/20 i (c) 1/200 u odnosu na polazni intenzitet?

18.8 a) K apsorpciona ivica tungstena na 0.178 Å, i talasna dužina linije K serije su (zanemarujući finu strukturu) $K_{\alpha} = 0.210 \text{ Å}$, $K_{\beta} = 0.184 \text{ Å}$ i $K_{\gamma} = 0.179 \text{ Å}$. Nacrtati energetske nivoe W i dati energije, K, L, M i N ljuski.

b) Koja je minimalna energija potrebna da se eksituje L serija u tungstenu? Kolika je talasna dužina L linije.

18.9. L_1 apsorpciona linija u tungstenu je 1.02 Å. Pretpostavi da se K_{α} foton se apsorbuje jednim od 2s elektrona u Augerovom procesu. Odredi brzinu oslobodjenog fotoelektrona.