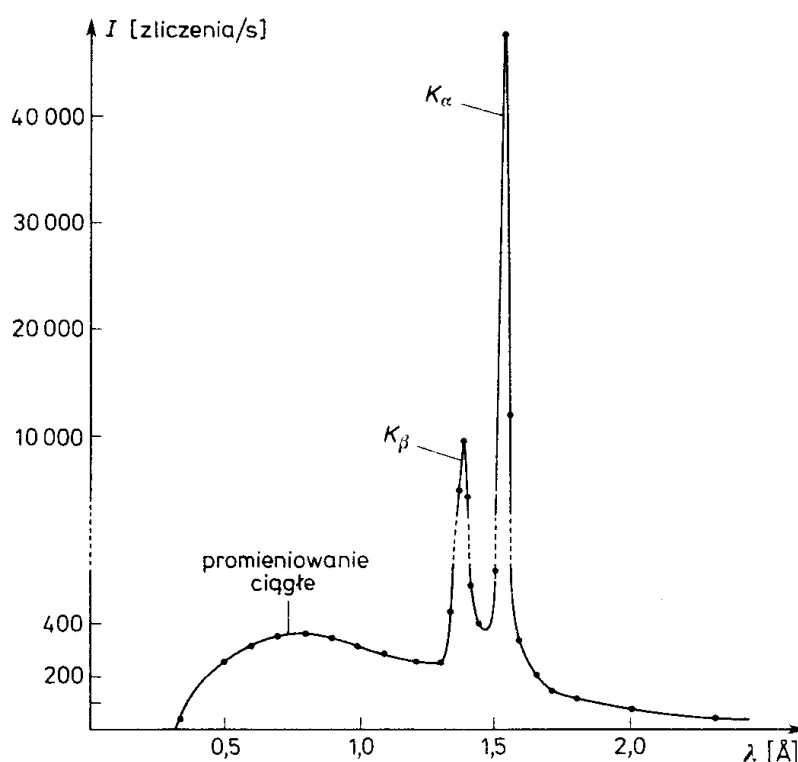


XVIII Liniowe widmo rentgenowskie. Prawo Moseley'a. Szerokość linii widmowej.

W lampie rentgenowskiej atom wiązki padającej może wybić elektron z podpowłoki, czym spowoduje wysokie wzbudzenie atomu (ubył jeden z elektronów o bardzo dużej energii wiązania). **Atom ostatecznie powróci do stanu podstawowego, emitując serię fotonów wysokoenergetycznych. W ten sposób powstaje liniowe widmo rentgenowskie** atomów anody. Całkowite widmo promieniowania emitowanego przez lampę rentgenowską składa się z dyskretnego widma liniowego, nałożonego na widmo ciągłe. Widmo ciągłe powstaje w wyniku procesów hamowania, gdy elektrony z wiązki doznają przyspieszeń i opóźnień w trakcie rozpraszania na jądrach atomów anody. Natomiast kształt widma liniowego jest charakterystyczny dla atomów konkretnego pierwiastka anody.



Do opisu powstawania liniowych widm rentgenowskich bardzo przydatne jest pojęcie dziury tworzącej się w jednym z poziomów o wyższej energii jonizacji i przeskakującej przez kolejne poziomy o niższej energii. W każdym przeskoku emitowany jest foton rentgenowski, o częstotliwości ν , unoszący nadmiar energii ($E = h\nu$). Nie zachodzą jednak wszystkie możliwe do pomyślenia przejścia. Reguły wyboru dla liczb kwantowych dziury są następujące:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1.$$

Są one takie same jak reguły wyboru dla elektronu w atomie jednoelektronowym. Całe emitowane w takich przejściach promieniowanie rentgenowskie daje liniowe widmo rentgenowskie atomu. Po wybiciu elektronu z powłoki K powstaje po nim dziura, która może

być zapełniona przez elektron z wyższej powłoki (dziura wędruje na kolejne powłoki). Wszystkie przejścia dziury z powłoki K dają linię z tzw. serii K:

K_{α} - przejście dziury do powłoki L

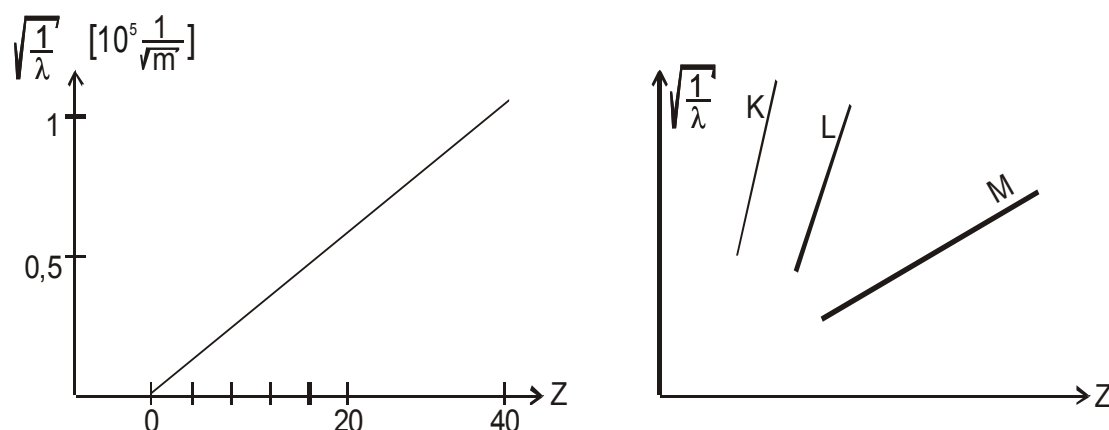
K_{β} - przejście dziury do powłoki M itd.

Powłoka L ma swoje podpowłoki dlatego dostajemy linie $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$. Podpowłoki te tworzą strukturę subtelną (np. żółta linia sodu składa się z dwóch linii o długościach fali równych $0.58900\mu\text{m}$ i $0.58959\mu\text{m}$ – tzw. dublet). Za strukturę subtelną odpowiedzialne są: oddziaływanie spin-orbita oraz poprawki relatywistyczne.

Cechą liniowych widm rentgenowskich jest regularność zmian częstotliwości i długości fal linii w zależności od liczby atomowej Z . Przyczyną tej regularności jest zależność charakterystyk widm rentgenowskich od energii wiązania elektronów w powłokach wewnętrznych (patrz model Bohra, gdzie $E_n \propto Z^2$). Ze wzrostem liczby atomowej Z energie te rosną proporcjonalnie do $(Z - \sigma)^2$, gdzie σ jest tzw. stałą ekranowania, ze względu na wzrost ładunku jądra i nie wpływają na nie okresowe zmiany liczby elektronów w powłokach zewnętrznych atomów. Ta regularność dla widm rentgenowskich została odkryta i opisana empirycznym wzorem przez Moseley'a:

$$\frac{1}{\lambda} = C(Z - \sigma)^2,$$

gdzie C jest stałą, w przybliżeniu równą stałej Rydberga, zaś σ jest stałą ekranowania (dla linii K_{α} stała ekranowania jest równa jedności).



Stosując wzór empiryczny do określenia Z , Moseley jednoznacznie ustalił korelację między ładunkiem jądra atomu i jego miejscem w układzie okresowym pierwiastków. Na przykład, stwierdził on, że liczba atomowa kobaltu jest o jeden mniejsza niż niklu, choć masa atomowa kobaltu jest większa. Wykazał również, że w znanym wówczas układzie występowały luki dla $Z = 43, 61, 72, 75$. Pierwiastki o tych liczbach atomowych zostały

później odkryte. Tak więc liniowe widmo rentgenowskie doskonale nadaje się do identyfikacji pierwiastków.

Szerokość linii widmowej.

Szerokość naturalna.

*Promieniowanie atomowe posiada w obrębie każdej linii pewną rzeczywistą naturalną rozciągłość w długościach fali. Szerokość danej linii spektralnej wysyłanej przez spoczywający izolowany od otoczenia atom nazywana jest **naturalną szerokością tej linii**.*

W mechanice kwantowej naturalna szerokość linii spektralnej wynika z faktu, że energie stacjonarnych stanów atomu nie mają ściśle określonych wartości. Fakt, że poziomy energetyczne nie reprezentują ściśle określonych energii, ale są „rozmyte”, można łatwo zrozumieć na podstawie relacji nieokreśloności Heisenberga dla energii i czasu $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$, która stwierdza, że energia układu znana jest jedynie z dokładnością ΔE , jeżeli do pomiaru energii dysponujemy czasem Δt . Czas Δt może być jednak równy co najwyżej czasowi przebywania atomu w danym stanie, a ten zależy oczywiście od prawdopodobieństwa przejścia atomu z danego stanu do jakiegokolwiek innego. Wynika stąd, że szerokości poziomów energetycznych zależą od prawdopodobieństwa różnego rodzaju przejść w atomie. Poziom będzie nieskończenie wąski tylko w tym przypadku, jeżeli czas przebywania układu w danym stanie będzie nieskończenie długi. Można przyjąć, że jest to spełnione dla podstawowego stanu układu; natomiast szerokości wzbudzonych stanów energetycznych o małych czasach życia są znacznie większe.

Obserwowane szerokości linii widmowych są znacznie większe od ich szerokości naturalnych, mimo że dysponujemy przyrządami spektralnymi o dostatecznie dobrej zdolności rozdzielczej. Fakt ten można wytłumaczyć istnieniem szeregu czynników powodujących poszerzenie linii widmowych.

Czasy życia stanów wzbudzonych są rzędu 10^{-8} - 10^{-9} s. Prowadzi to do poszerzenia linii widmowych

$$\Delta\omega \propto \frac{1}{\Delta t} \propto 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi c} \Delta\omega \propto 10^{-4} \text{ Å}, \quad \text{dla } \lambda = 5000 \text{ Å}$$

Poszerzenie dopplerowskie.

Jeżeli zespół promieniujących atomów znajduje się w równowadze termodynamicznej, wówczas rozkład ich prędkości podlega prawu Maxwella. W takim przypadku można podać

rozkład natężenia w linii spektralnej spowodowany efektem Dopplera, czyli tzw. **dopplerowski kontur linii**. Obliczona stąd połówkowa szerokość linii wyraża się wzorem

$$\Delta\nu_0 = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

gdzie T jest wyrażane w K.

- 1) $\Delta\nu_0 \propto \nu_0$ poszerzenie dopplerowskie jest tym mniejsze im mniejsza jest częstość. Z tego punktu widzenia linie leżące w czerwonym obszarze widma są dokładniej wyznaczone niż fioletowe. W obszarze częstości radiowych szerokość dopplerowska najczęściej może być zupełnie zaniedbana.
- 2) $\Delta\nu_0 \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ poszerzenie dopplerowskie odgrywa znacznie większą rolę dla atomów lżejszych.
- 3) $\Delta\nu_0 \propto \sqrt{T}$ szerokość dopplerowską można zmniejszyć obniżając temperaturę źródła.

Typowe wartości poszerzenia dopplerowskiego są rzędu 10^{-2} Å.

Poszerzenie ciśnieniowe.

Istotną przyczynę powodującą poszerzenie linii spektralnych stanowi także oddziaływanie promieniującego atomu z innymi cząstkami tego samego lub innego rodzaju. W bardzo licznych przypadkach właśnie ten typ poszerzenia, obok poszerzenia dopplerowskiego, decyduje o wartości szerokości linii spektralnej. W zależności od rodzaju oddziaływania cząstek i od warunków, w których one się znajdują, efekty poszerzenia mogą przebiegać bardzo różnie, jednak wszystkie one określone są wspólną nazwą: **poszerzenie ciśnieniowe**.

Np. w przypadku zderzeń niesprężystych wzbudzony atom przechodzi na niższy poziom energetyczny bez promieniowania. Takie zderzenie prowadzi zatem do skrócenia czasu życia danego stanu wzbudzonego, co powoduje zwiększenie szerokości odpowiedniego poziomu energetycznego.

Poszerzenie starkowskie.

Siły wzajemnego oddziaływania atomów czy molekuł są głównie siłami elektrycznymi, zatem zagadnienie poszerzenia linii spektralnych, wywołanego zaburzeniem poziomów energetycznych promieniującego atomu przez inne cząstki, sprowadza się najczęściej do zagadnienia wpływu międzymolekularnego pola elektrycznego na poziomy energetyczne rozważanego atomu. Pole pochodzące od nieuporządkowanego zbioru atomów lub molekuł jest niejednorodne zarówno w przestrzeni, jak i w czasie i dlatego zamiast rozszczepienia linii obserwujemy ich poszerzenie, często połączone z przesunięciem maksimów ku czerwieni. Poszerzenie wywołane polem elektrycznym występuje szczególnie łatwo w przypadku tych atomów, które wykazują tzw. efekt Starka pierwszego rzędu, a w szczególności u wodoru i metali alkalicznych.

Odrzut

W wyniku odrzutu atomu emitującego lub pochłaniającego promieniowanie następuje przesunięcie linii widmowej o około 10^{-7} Å. Efekt ten jest całkowicie do pominięcia przy uwzględnieniu szerokości naturalnej ($\sim 10^{-4}$ Å) i poszerzenia dopplerowskiego ($\sim 10^{-2}$ Å)