

Законы Мозли (версия 2).

Внутренние электроны атомов не принимают участия в процессах, определяющих химический состав и/или агрегатное состояние вещества; внутренние оболочки атомов заполнены, все состояния заняты электронами; все переходы внутренних электронов запрещены принципом Паули. Единственный возможный переход внутреннего электрона - удаление его из атома другим электроном или фотоном. В обоих случаях после удаления электрона во внутренней оболочке атома возникает вакансия с некоторыми квантовыми числами $n\ell$.

Вакансия может быть занята электроном с более высокой энергией; при переходе выделяется энергия, равная разности энергий начального и конечного состояний, разумеется при условии соблюдения правила отбора $\Delta\ell = \pm 1$.

Законы Мозли (в различных модификациях) – соотношения, устанавливающие связь энергий радиационных переходов внутренних электронов $\hbar\omega$ (или частот, длин волн...) с зарядом ядра Z .

Рассмотрим для примера энергию кванта головной линии Ly_α серии Лаймана водородоподобного иона с зарядом ядра Z . Из формулы Бальмера

$$\hbar\omega(Ly_\alpha) = Z^2 Ry \left(1 - \frac{1}{2^2}\right)$$

получим

$$\sqrt{\frac{\hbar\omega(Ly_\alpha)}{Ry} \frac{4}{3}} = Z ; \quad (1)$$

энергия связи электрона в водородоподобном ионе равна $Ry \frac{Z^2}{n^2}$. Отметим монотонность изменения подобных элементов спектра (например, головных линий спектральных

серий), как результат того, что в любом водородоподобном ионе электрон находится в кулоновском потенциале точечного заряда.

Зависимость, аналогичная (1), наблюдается в спектрах характеристического рентгеновского излучения атомов, возникающего в результате появления вакансии во внутренних оболочках, при заполнении которой электроном из оболочек с более высокой энергией испускается рентгеновский квант.

При заполнении $1s$ -вакансии np -электронами излучается K -серия ($K_\alpha, K_\beta, K_\gamma \dots$), при заполнении $2s$ $2p$ – вакансий – L -серия (L_α, L_β, \dots)

Начальное состояние при излучении рентгеновских линий K -серии (K_α, K_β, \dots) – это $1s$ -вакансия, электронная конфигурация атома $1s2s^22p^63s^23p^6 \dots$; конечное состояние np -вакансия; тонкую структуру np -подоболочки игнорируем.

Энергия атома с $n\ell$ -вакансией определяется (в приближении «эффективного заряда») соотношением

$$E_{n,\ell} = Ry \frac{(Z - \sigma_{n,\ell})^2}{n^2}, \quad (2)$$

и равна энергии связи удаленного электрона, $\sigma_{n,\ell}$ – константа экранирования для $n\ell$ -состояния.

Так что для $1s$ - и $2p$ -вакансий (то есть для K_α – линии) имеем :

$$E_{1s} = Ry(Z - \sigma_{1s})^2 ; \quad E_{2p} = Ry \frac{(Z - \sigma_{2p})^2}{4}. \quad (3)$$

Отметим линейную зависимость $\sqrt{E_{1s,2p}} \sim Z - \sigma_{1s,2p}$.

Энергия кванта K_α линии, естественно, выразится в виде:

$$\hbar\omega(K_\alpha) = E_{1s} - E_{2p} = Ry(Z - \sigma_{1s})^2 \left(1 - \frac{E_{2p}}{E_{1s}}\right). \quad (4)$$

Далее, аналогично (1), получим :

$$R(\hbar\omega(K_\alpha)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry} \frac{1}{1 - \frac{E_{2p}}{E_{1s}}}} = Z - \sigma_{1s} \quad (5)$$

Отметим, что соотношение (5) является **точным**. Поскольку $E_{2p} \ll E_{1s}$ формулу (5) можно представить в виде

$$R(\hbar\omega(K_\alpha)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_{2p}}{E_{1s}}\right) = Z - \sigma_{1s, \alpha}, \quad (6)$$

индекс α указывает на измеряемую спектральную линию.

Фактор $\left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_{2p}}{E_{1s}}\right)$ слабо отличается от единицы,

его можно оценить, заменив отношение E_{2p}/E_{2s} отношением $\hbar\omega(L_\alpha)/\hbar\omega(K_\alpha) \sim 0.1$ (о линиях L-серии см. ниже); ниже мы будем считать его равным 1.

Соотношение, аналогичное (6), можно получить и для энергии $\hbar\omega(K_\beta)$ кванта K_β - линии

$$R(\hbar\omega(K_\beta)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\beta)}{Ry}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_{3p}}{E_{1s}}\right) = Z - \sigma_{1s, \beta} \quad (7)$$

Соотношения (6) и (7) подлежат экспериментальной проверке. В соотношениях (6) и (7) важны не величины постоянных экранирования $\sigma_{1s, \alpha}$ и $\sigma_{1s, \beta}$, важна **монотонность** зависимостей (6) и (7), именно **монотонность** изменения энергий квантов линий характеристического излучения с изменением Z является основой диагностики состава различных веществ в различных агрегатных состояниях.

Экспериментальной проверке, таким образом, подлежат соотношения

$$\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}} \cong Z - \sigma_{1s, \alpha} \quad (6a)$$

$$\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\beta)}{Ry}} \cong Z - \sigma_{1s, \beta} \quad (7a)$$

Соотношения, аналогичные (6) и (7), могут быть получены и для спектральных линий L-серии :

$$R(\hbar\omega(L_\alpha)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(L_\alpha)}{Ry}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_{n=3}}{E_{n=2}}\right) = Z - \sigma_{n=2, \alpha}, \quad (8)$$

$$R(\hbar\omega(L_\beta)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(L_\beta)}{Ry}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_{n=4}}{E_{n=2}}\right) = Z - \sigma_{n=2, \beta}, \quad (9)$$

которые также могут быть проверены в эксперименте. Здесь, так же как и в (6) и (7), можно игнорировать отличие фактора в скобках от единицы.

Из двух соотношений (4):

$$\hbar\omega(K_\alpha) = E_{1s} - E_{2p} ; \quad \hbar\omega(K_\beta) = E_{1s} - E_{3p} ,$$

следует:

$$\hbar\omega(K_\beta) - \hbar\omega(K_\alpha) = E_{2p} - E_{3p} ; \quad (10)$$

разумеется, переход $3p \rightarrow 2p$ запрещен правилом отбора $\Delta\ell = \pm 1$, однако является оценкой энергии кванта головной линии L-серии и позволяет оценить значение заряда ядра Z , при котором энергия L_α -линии превышает порог чувствительности нашего детектора – $E_{\text{порог}} \cong 2\text{КэВ}$; это возможно при $Z \geq 40$.

Эффективность используемого в нашем эксперименте полупроводникового детектора достигает наибольшей величины (почти 100%) при энергии около 10 КэВ и становится весьма малой при энергиях выше 25 КэВ, так что при $Z > 50$ энергия кванта K_α -линии выходит из диапазона эффективной регистрации.

В диапазоне зарядов ядер $40 < Z < 50$ в диапазон эффективной регистрации попадают одновременно линии L-серии (линии L_α и L_β не разрешаются детектором в этом диапазоне зарядов ядер) и пара линий K-серии; возникает, таким образом, возможность сравнить разность энергий линий K-серии (10) с измеряемой экспериментально энергией линии L-серии и построить линейные зависимости

$$R(\hbar\omega(L)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(L)}{Ry}} = Z - \sigma_{n=2} \quad (11)$$

$$\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\beta) - \hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}} = Z - \sigma'_{n=2} \quad (12)$$

При $Z > 70$ детектор способен разрешать линии L_α и L_β ; это дает возможность построить линейные зависимости

$$R(\hbar\omega(L_\alpha)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(L_\alpha)}{Ry}} \cong Z - \sigma_{n=2, \alpha} , \quad (13)$$

$$R(\hbar\omega(L_\beta)) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(L_\beta)}{Ry}} \cong Z - \sigma_{n=2, \beta} , \quad (14)$$

а также

$$\sqrt{\frac{\hbar\omega(L_\beta) - \hbar\omega(L_\alpha)}{Ry}} = Z - \sigma'_{n=2} , \quad (15)$$

последнее соотношение можно расценивать как приближенную оценку для M-серии.

Еще раз подчеркнем, что в законах Мозли качественно важны не столько численные значения постоянных экранирования, сколько монотонность изменения элементов спектров от заряда ядра, указывающая на подобие строения внутренних оболочек атомов.

Пожалуй, наиболее ярко эта монотонность проявляется в линейной зависимости (6а) и (7а) от заряда ядра Z , а именно:

$$\Delta\left(\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}}\right) = \sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha, Z + \Delta Z)}{Ry}} - \sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha, Z)}{Ry}} = \Delta Z \quad (16)$$

В ряду элементов от ванадия ($Z=23$) до цинка ($Z=30$), помещенных в револьверной головке, заряд ядра изменяется на $\Delta Z=1$ и соотношение (16) выглядит особенно изящно:

$$\Delta\left(\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}}\right) \approx \frac{1}{2\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}}} \frac{\hbar\omega(K_\alpha, Z+1) - \hbar\omega(K_\alpha, Z)}{Ry} \cong 1 \quad (17)$$

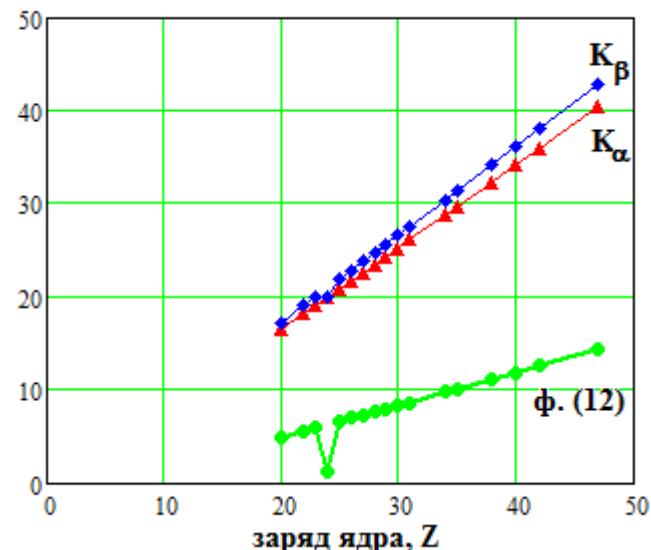
Постоянство величины $\Delta\left(\sqrt{\frac{\hbar\omega(K_\alpha)}{Ry}}\right)$ при изменении Z является показателем качества эксперимента.

Соотношения, аналогичные (16) и (17), для линий L -серии могут быть получены (**самостоятельно!**) и проверены экспериментально.

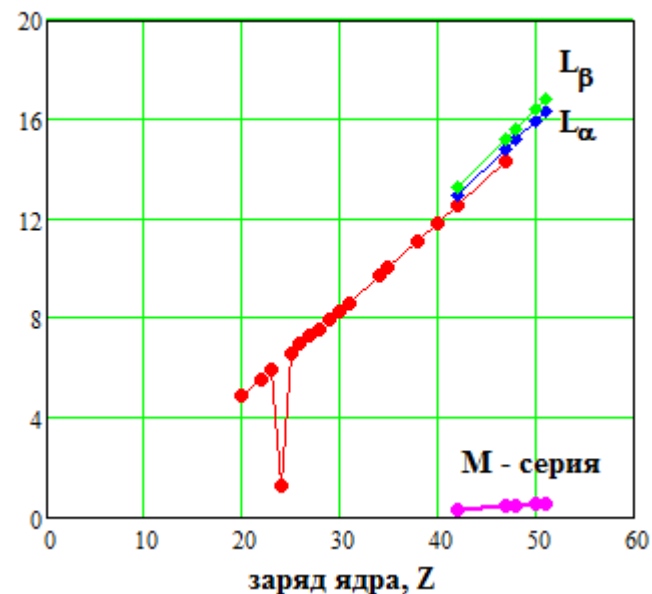
Результаты должны быть представлены в виде таблиц измеренных энергий квантов K - и L -серий и диаграмм Мозли, построенным по формулам (6) ÷ (17).

Ниже представлены диаграммы Мозли, построенные по данным Internet.

ордината - формулы (6а),(7а) и (12)



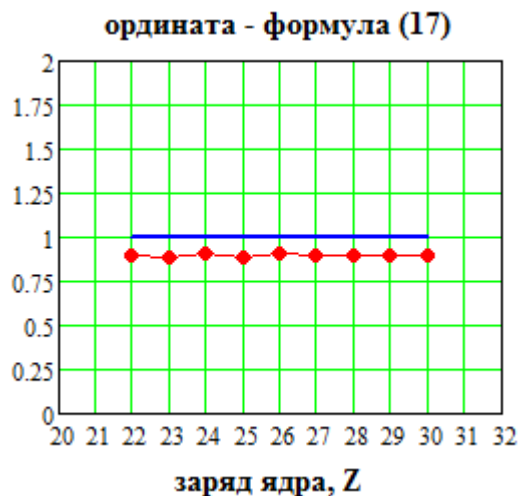
ордината - формулы (13),(14) и (15)



Причина «выброса» при $Z=24$ очевидна – неправильное значение энергии $\hbar\omega(K_\beta)$ -линии в данных Internet.

Внизу – построенная по данным L-серии оценочная диаграмма Мозли для M-серии.

Показатель качества эксперимента – формула (17):

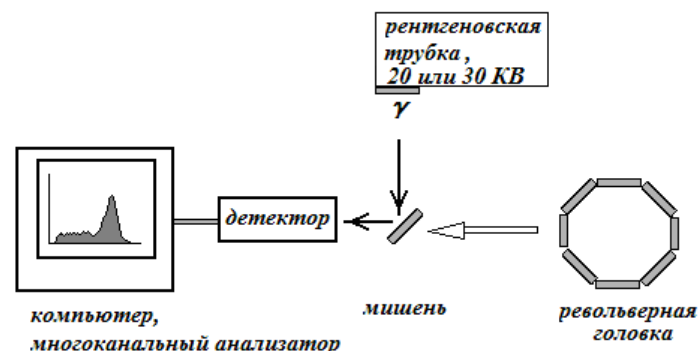


Отличие от единицы – предмет для размышлений.

Схема эксперимента изображена на рисунке. Рентгеновское излучение медного антиматода трубки падает на мишень – исследуемое вещество, создавая в нем, в основном, $1s$ – вакансии, при заполнении которых $2p$ – электронами (или $3p$) атомы испускают кванты K_α (или K_β) – линии. Это излучение приблизительно изотропно; детектор измеряет спектр энергий квантов этого излучения (рентгеновской флуоресценции). Спектр излучения трубки – непрерывный тормозной континуум плюс две яркие K_α -

и K_β -линии меди. Спектр излучения мишени – линии характеристического излучения атомов мишени (флуоресцентного); присутствует также непрерывный фон – результат когерентного рассеяния непрерывного тормозного излучения и линий K_α - и K_β -линий меди излучения антикатаода.

В качестве мишеней используются фольги револьверной головки и /или мишени из арсенала практикума – фольги или «пакетики» с различными веществами, устанавливаемые на пробковом держателе.



Задача состоит в измерении энергий спектров люминесценции имеющихся в арсенале практикума мишеней: фольги в револьверной головке, другие фольги, кусочек мела, кристаллический минерал, монеты, «пакетики» и др).

Под стеклянным защитным колпаком установки расположены рентгеновская трубка и детектор рентгеновского излучения на поворотном рычаге. В центре – стойка для крепления револьверной головки с мишенями или пробкового держателя мишеней.

Органы управления расположены на передней стенке камеры:
в центре – таймер;
справа – ключ включения сети 220 В,
! сеть включается только при работающем таймере - загорается белая лампочка под колпаком;
слева – кнопка включения высокого напряжения рентгеновской трубки - загорается красная лампочка под колпаком.

Последовательность действий:

Сдвинуть колпак вправо или влево и поднять его.
Установить мишень на пробковом держателе или револьверную головку с мишенями.
Установить рычаг с детектором под углом около 90 градусов.
Закрывать колпак и установить его по центру.

Хронометраж - среднее время измерения и обработки одного спектра – около 10 минут.

Запустить программу многоканального анализатора МСА;
путь: *рабочий стол – практикум – 501 – Мозли-2 – МСА - рабочее поле МСА.*

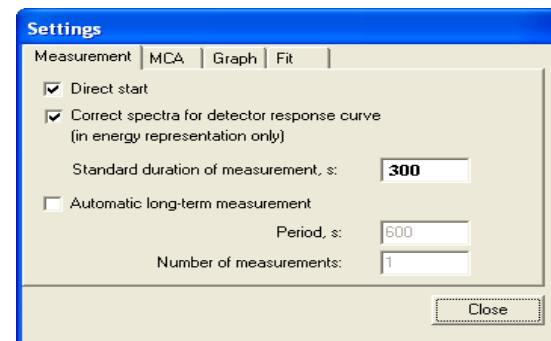
Рабочее поле программы «МСА» :

Подробное описание работы с программой МСА «Help» - верхняя строка рабочего поля (язык - английский).

Некоторые правила и опции описаны ниже.

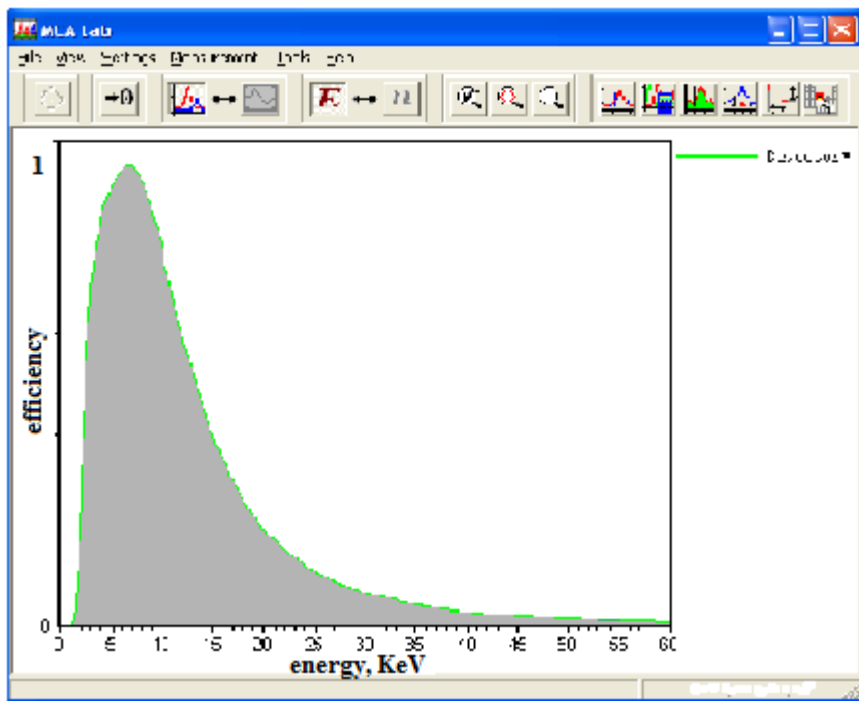
Измерение спектра :

Установить (Settings):



Measurement - длительность измерения спектра – 300 сек.
Измерение может быть прервано, если пик достаточно хорошо проявляется (счет в пике ~500 ÷ 1000).

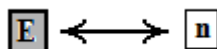
Correct spectra for detector response – учитывает зависимость эффективности детектора от энергии фотона (см. рисунок); на усмотрение пользователя.



«MCA» - устанавливает диапазон энергий - 32 КэВ, 1024 канала, 0.03125 КэВ/канал

«Graph» - представление графика: гистограмма «Bar graph» и сетка and «Show Grid»

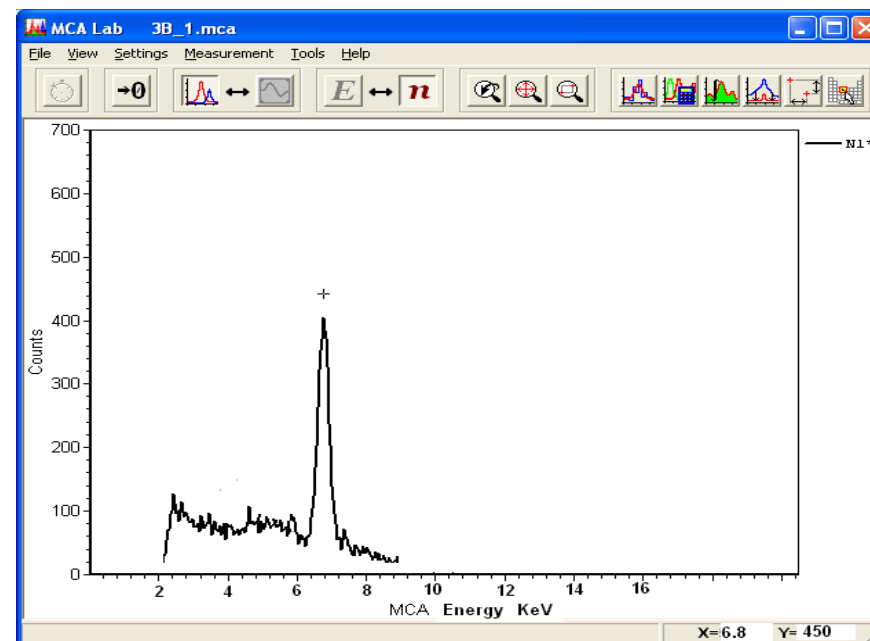
Представление спектра (верхняя строка рабочего поля)– «энергия» :



1 канал - 0.03125 КэВ,
1024 канала – 32 КэВ.

Запуск счета и останов – «часики» (верхняя строка рабочего поля).

На рисунке представлен «типичный» спектр :



Обработка спектра:

Определение энергии : курсор (его «координаты» - энергия и счет - внизу справа. На рисунке : энергия – 6.8 КэВ, счет - 450) и (или) аппроксимация пика (пиков) гауссовой кривой (одна из опций программы MCA).

В работе со спектрами предусмотрены возможности, представленные «иконками» в верхней части рабочего поля.

См. также «Help».

В частности:

«**Tools**» в верхней строке рабочего поля – сглаживание спектра.

«**Baseline correction**» - позволяет отделить фон . Click на иконку, далее следовать указаниям в нижней строке рабочего поля.

«**Gauss approximation**» - аппроксимирует гауссовой кривой отмеченные пики. Click на иконку, далее следовать указаниям в нижней строке рабочего поля.

Параметры гауссиан отображаются в легенде «**Legend Area**» вверху справа на рабочем поле – RightClick на соответствующем графике в легенде, далее – «Parameters».

Сохраненные спектры *****.мса** могут быть обработаны в любом пригодном для этого пакете – Origin, Mathcad, Excel и др.

Для этого: в **любом текстовом редакторе**, напр. Wordpad , удалите комментарии, предшествующие спектру (спектр – два столбика чисел, левый – номер канала, правый – счет в канале) и сохраните файл с расширением *****.txt** . Такой текстовый файл пригоден для загрузки в упомянутые пакеты.

Результаты обработки спектров – энергии квантов линий рентгеновской флюоресценции обработанных образцов для построения **диаграмм Мозли** (см. вводную часть).

Л И Т Е Р А Т У Р А .

1. Шпольский Э.Ф. Атомная физика.- М.: Наука, 1974, т.1. гл.VII.
2. Попов А.М., Тихонова О.В., Лекции по атомной физике, - М., Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 2007.
3. Милантьев В.П., Физика атома и атомных явлений, - М., «Высшая школа», 2010.