

М. А. БЛОХИН

ФИЗИКА
РЕНТГЕНОВСКИХ
ЛУЧЕЙ

М. А. БЛОХИН

**ФИЗИКА
РЕНТГЕНОВСКИХ
ЛУЧЕЙ**

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРЕБОТАННОЕ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1957

Блохин Михаил Арнольдович
Физика рентгеновских лучей
Редактор *Е. Б. Кузнецова*

Технический редактор *С. С. Гаврилов*

Корректор *Л. И. Савочкина*

Сдано в набор 6/IV 1957 г. Подписано к печати 15/XI 1957 г. Бумага 60×92/16.
Физ. печ. л. 32,25+1 вклейка. Услови. печ. л. 32. Уч.-изд. л. 31.
Тираж 7000 экз. Т-10353. Цена книги 17 р. 50 к. Заказ № 137.

Государственное издательство технико-теоретической литературы
Москва, Б. Калужская, 15.

14118. Franklín-nyomda Budapest, VIII., Szentkirályi utca 28.
Felelős vezető: Vértés Ferenc.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию	7
Предисловие ко второму изданию	8
Введение	9
Глава 1. Систематика рентгеновских спектров	13
1. Классическая теория	13
2. Уровни энергии атома	14
3. Распределение электронов в атоме	17
4. Выражение для энергии оптических уровней водородоподобных атомов	23
5. Выражение для энергии рентгеновских уровней атома	25
6. Закон Мозли	26
7. Теория спин-дублетов	33
8. Теория дублетов экранирования	37
9. Тонкая структура рентгеновских уровней атома	41
10. Правила отбора и диаграмма переходов	53
Глава 2. Интенсивность рентгеновских спектров	68
I. Определение и измерение интенсивности рентгеновских лучей	68
II. Интенсивность непрерывного спектра	75
1. Распределение энергии по спектру	75
2. Пространственное распределение энергии	92
3. Поляризация непрерывного спектра	101
III. Интенсивность характеристического спектра	105
1. Зависимость интенсивности линии от напряжения	106
2. Относительная интенсивность линий	112
а) Классическая теория	112
б) Квантовая теория	113
в) Относительная интенсивность линий мультиплета ...	116
г) Вероятности переходов атомов, находящихся в поле излучения.....	117

Глава 3. Форма и ширина линий рентгеновского спектра	122
1. Классическая теория	122
2. Квантовая теория	131
3. Оже-эффект	136
4. Мультиплетная структура линий	141
5. Экспериментальное определение ширин уровней	142
6. Асимметрия линий	144
Глава 4. Истинное поглощение рентгеновских лучей	147
1. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом	147
2. Классическая теория поглощения	161
а) Первое приближение	161
б) Второе приближение	164
3. Квантовая теория поглощения	175
а) Первое приближение	177
б) Второе приближение	181
Глава 5. Оптика рентгеновских лучей	191
1. Классическая теория дисперсии	191
а) Первое приближение	191
б) Второе приближение	198
2. Квантовая теория дисперсии	204
3. Исследование преломления рентгеновских лучей	209
4. Уточнение закона Вульфа—Брэгга	211
5. Полное внешнее отражение рентгеновских лучей	220
6. Экспериментальные методы изучения дисперсии	236
7. Исследования полного внешнего отражения от тонких слоев	245
Глава 6. Фотоэффект и вторичные спектры	251
1. Фотоэффект	251
а) Общие сведения	251
б) Магнитные спектры фотоэлектронов	253
в) Распределение фотоэлектронов по скоростям	258
г) Распределение фотоэлектронов по направлениям вылета	259
2. Вторичный фотоэффект	265
3. Вторичные спектры	268
а) Отдача флуоресценции	268
б) Зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждающего излучения	275
в) Зависимость интенсивности флуоресценции от напряжения на рентгеновской трубке	277
г) Применения вторичных спектров	280
4. Вторичные спектры внутренней конверсии атома	281

Глава 7. Рассеяние рентгеновских лучей	282
1. Классическая теория рассеяния	282
2. Квантовая теория рассеяния	287
3. Экспериментальные исследования законов рассеяния	297
а) Поляризация рассеянного излучения	297
б) Коэффициент рассеяния σ	298
в) Зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния	300
г) Спектральный состав рассеянного излучения	301
д) Относительная интенсивность некогерентного и когерентного рассеяния	304
е) Исследования электронов отдачи	305
4. Рассеяние рентгеновских лучей отдельными атомами и ве- ществом	308
а) Рассеяние одноэлектронным атомом	308
б) Рассеяние многоэлектронным атомом	313
в) Рассеяние рентгеновских лучей газами и жидкостями ...	316
г) Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами	319
Глава 8. Тонкая структура эмиссионных спектров	322
1. Экспериментальные методы исследования эмиссионных спек- тров	322
2. Влияние химической связи на основные линии рентгеновского спектра	328
3. Исследования эмиссионных полос рентгеновского спектра ..	329
а) Ширина полос и определение числа электронов на наруж- ных уровнях	329
б) Форма полос и определение распределения наружных электронов по состояниям	335
4. Сателлиты рентгеновских спектров	361
5. Изохроматы рентгеновского спектра	376
Глава 9. Тонкая структура спектров поглощения	382
1. Методы экспериментального исследования спектров поглоще- ния	383
2. Спектры поглощения одноатомных газов	388
3. Спектры поглощения многоатомных газов	398
4. Спектры поглощения жидкостей	410
5. Спектры поглощения твердых тел	415
а) Природа главного края поглощения	415
б) Положение главного края поглощения	417
в) Структура начальной области поглощения	423
г) Тонкая структура спектра поглощения	432

Глава 10. Современные методы исследования вещества по рентгеновским спектрам	439
1. Двукристалльный спектрометр	439
2. Методы исследования мягких рентгеновских спектров	450

Приложения

1. Энергии уровней атома в электрон-вольтах	461
II. Энергии фотонов основных линий и краев поглощения <i>K</i> - и <i>L</i> -серий в электрон-вольтах	466
III. Длины волн диаграммных линий и краев поглощения	470
1. <i>K</i> -серия	470
2. <i>L</i> -серия	474
3. <i>M</i> -серия	484
4. <i>N</i> -серия	488
IV. Относительные интенсивности линий	491
1. <i>K</i> -серия	491
2. <i>L</i> -серия	493
V. Ширины линий	494
1. <i>K</i> -серия	494
2. <i>L</i> -серия	495
3. <i>M</i> -серия	497
VI. Индексы асимметрии	498
VII. Таблицы Ионссона для вычисления коэффициентов поглощения	498
VIII. Номограмма для определения коэффициентов поглощения (вклейка к стр. 500).	500
Литература	501
Предметный указатель	511

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В предлагаемой книге изложены общие основы физики рентгеновских лучей, необходимые для дальнейшего изучения специальных вопросов применения рентгеновских лучей в науке и технике: рентгеноструктурного анализа, рентгеноспектрального анализа, технического просвечивания и др. Кроме того, более подробно изложены работы по тонкой структуре рентгеновских спектров, так как эти вопросы в нашей литературе изложены недостаточно полно. Единственная имеющаяся на русском языке книга по физике рентгеновских лучей М. И. Корсунского, изданная в 1936 г., в настоящее время настолько устарела, что не может служить руководством при изучении этого предмета.

В данной книге автор старался обратить особое внимание на физическую сущность излагаемых вопросов, считая, что последнее имеет для всякого физика первостепенное значение. Однако математический аппарат современной квантовой механики позволяет решать многие вопросы почти автоматически, без уяснения смысла вывода и природы явления. Поэтому, например, автор считал полезным в ряде случаев применить принцип соответствия между классической теорией и квантовой механикой даже в ущерб строгости самих выводов. Такой подход является несомненно лучшим для физика-экспериментатора. Физик-теоретик сможет познакомиться с более строгой теорией в специальной литературе, приведенной в конце книги.

У читателя предполагается знание электродинамики, основ квантовой механики и теории атома, а также дифференциального и интегрального исчисления.

Автор выражает свою глубокую признательность Б. М. Левитскому за внимательный просмотр рукописи и ряд ценных замечаний.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

За несколько лет, прошедших после выхода в свет первого издания, в области физики рентгеновских лучей появилось много новых работ, в частности по исследованию интенсивности, поляризации и пространственного распределения непрерывного спектра, изохромат непрерывного и характеристического спектров, по рентгеновской спектроскопии вещества. При ежегодном чтении курсов физики рентгеновских лучей и рентгеновской спектроскопии в Ростовском университете выявились методические недостатки в изложении отдельных мест, например в пп. 9 и 10 главы 1, п. 1 главы 2, п. 3 главы 3, пп. 4 и 5 главы 5, п. 3а главы 6. Соответствующие разделы исправлены и в ряде мест значительно дополнены. Исправлены также некоторые ошибки, вкравшиеся в первое издание.

В приложениях заменена таблица энергии уровней атома в ридбергах аналогичной таблицей энергий в электрон-вольтах, что представляет значительно большее удобство при интерпретации спектров. Остальные таблицы дополнены по данным работ, вышедших за последние годы. Добавлена таблица энергий фотонов в электрон-вольтах для наиболее ярких линий и краев поглощения *K*- и *L*-серий.

М. Блохин

ВВЕДЕНИЕ

В конце 1895 г. Вильгельм Конрад Рентген опубликовал открытие им новых лучей, которые он назвал X-лучами. Лучи эти были обнаружены при пропускании электрического тока через разреженный газ в разрядной трубке. Под влиянием этих лучей в темноте светился флуоресцирующий экран. Лучи действовали на фотографическую пластинку и вызывали ионизацию газов. Новооткрытые лучи частично проходили сквозь непрозрачные для видимого света тела, поглощаясь тем менее, чем меньше толщина этих тел и атомные номера элементов, входящих в их состав.

Первое практическое применение рентгеновские лучи нашли в области медицинской диагностики и терапии.

В январе 1896 г. рентгеновскими лучами занялся изобретатель радио А. С. Попов, сделавший в Кронштадте аппарат для получения рентгеновских лучей. Этот аппарат был им построен уже через две недели после опубликования первого сообщения Рентгена. Попов применил этот аппарат для обнаружения ружейной дроби, застрявшей в теле раненого. Военно-морской врач В. С. Кравченко впервые применил рентгеновские лучи для диагностики. Участвуя в боях при Цусиме на крейсере «Аврора», Кравченко на борту корабля исследовал новыми лучами 40 раненых.

В последующие годы просвечивание было применено в технике. В настоящее время рентгеновское излучение применяется как для медицинских целей — для обнаружения различных пороков органов человека и лечения злокачественных опухолей (рака), так и в промышленности, где не только в заводских лабораториях, но и непосредственно в цеху контролируют качество отливок, поковок, проката, сварных швов и т. д.

Другой не менее важной областью применения рентгеновских лучей является рентгеноструктурный анализ.

Еще за 10 лет до открытия Рентгена, в 1885 г., знаменитый русский кристаллограф Евграф Степанович Федоров опубликовал свой труд «Начала учения о фигурах». В этом труде и в

двух следующих он с величайшей проницательностью объясняет правильные внешние формы кристаллов правильным расположением атомов внутри них и дает подробную классификацию различных возможных расположений атомов в кристаллах — так называемых «пространственных решеток». Однако только в 1912 г. работа Федорова получила экспериментальное подтверждение после открытия диффракции рентгеновских лучей Максом Лауэ. В последующие за этим открытием годы трудами знаменитого кристаллографа и рентгенолога Юрия Викторовича Вульфа и одновременно В. Г. и В. Л. Брэггами была разработана математическая теория — рентгеноструктурный анализ, позволившая применить диффракцию рентгеновских лучей для определения расположения атомов в кристаллах. Эти работы блестяще подтвердили основные выводы Федорова.

В настоящее время в Советском Союзе широко применяются методы рентгеноструктурного анализа металлов, сплавов, минералов и других объектов. В этой области работает ряд крупнейших наших ученых. Так, например, акад. А. Ф. Иоффе выяснил механизм пластической деформации каменной соли. Г. В. Курдюмов разработал новую плодотворную теорию фазовых превращений в металлах и сплавах, выяснил механизм и кинетику превращений при термической обработке сталей. Н. В. Белов разработал новые особенно удобные и точные методы определения атомной структуры минералов. С. Т. Конобеевский, создавший московскую школу рентгенологов, открыл (вместе с Н. Е. Успенским) преимущественные ориентировки кристаллитов металлов и сплавов (текстуру), разработал теорию старения цветных металлов, исследовал анизотропию рассеяния рентгеновских лучей атомами и т. д. Г. С. Жданов выполнил ряд полных исследований сложных структур твердых, комплексных и некоторых органических соединений. В области теории и практики расшифровки строения органических соединений плодотворно работает А. И. Китайгородский. Н. В. Агеев успешно работает в области рентгенографического изучения диаграмм состояния сплавов. Я. С. Уманский выполнил ряд работ по интерметаллическим соединениям, карбидам, нитридам и гидридам некоторых металлов, образующих твердые сплавы.

Исследованиям напряжений в металлах и сплавах посвящены многочисленные работы Б. М. Ровинского, В. И. Ивероновой, Ю. С. Терминасова и др. Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для определения минералов, при исследованиях минерального состава руд, крупности частиц вещества (дисперсности), диффузии в металлах и сплавах, органических волокон и т. д.

После разложения Брэггами в 1913 г. рентгеновских лучей в спектр путем «отражения» узкого пучка лучей от кристалла в том же и в следующих годах Мозли провел первое систематическое исследование спектров этих лучей и нашел простой закон, связывающий частоту колебаний рентгеновских лучей, испущенных каким-либо элементом, с атомным номером этого элемента. В 20-х годах закон Мозли позволил открыть несколько новых элементов, ранее неизвестных, но предсказанных еще Менделеевым: в 1923 г. Хевеши и Костер открыли 72-й элемент гафний, в 1925 г. Ноддак открыл 75-й элемент рений. В следующие за этими открытиями годы рентгеновские спектры были применены сначала к качественному, а затем и к количественному анализу вещества. Так возник метод рентгеноспектрального анализа.

Рентгеноспектральный химический анализ применяется в настоящее время в геологии и минералогии для определения состава руд, минералов и нерудных ископаемых, в металлургической промышленности — для контроля состава продуктов металлургических заводов, в химической промышленности и т. д. Кроме того, рентгеноспектральный анализ применяется при решении ряда научных вопросов, связанных с распределением электронов по энергетическим состояниям в твердых телах, жидкостях и газах, при изучении различных свойств вещества — характера химической связи, магнитных свойств, электропроводности, люминесценции, некоторых ядерных реакций, сопровождаемых испусканием рентгеновских спектров, и т. д.

В Советском Союзе развитию методов рентгеноспектрального химического анализа и разработке новой более совершенной аппаратуры посвящены работы И. Б. Боровского, В. Н. Протопопова, Э. Е. Вайнштейна, Н. Д. Борисова, Я. М. Фогеля, М. А. Блохина и др. Теория спектров поглощения особенно успешно развивается в работах А. И. Костарева, Э. Е. Вайнштейна и др. Ряд работ по исследованиям тонкой структуры эмиссионных спектров и спектров поглощения выполнен И. Б. Боровским, Э. Е. Вайнштейном, К. И. Нарбуттом, Р. Л. Баринским, Я. М. Фогелем, А. И. Красниковым, М. А. Блохиным и др.

Можно указать на ряд других применений рентгеновских лучей в других областях промышленности, науки и искусства: в биологии — в работах по генетике, в пищевой промышленности — для просвечивания готовой продукции, например мясного фарша и рыбы, с целью обнаружения попавших в них инородных предметов, в живописи — для обнаружения старинных картин под слоем красок новой картины, в археологии — при выявлении возможной подделки старинных монет и т. д.

Развитию рентгеновских исследований в Советском Союзе особенно много способствовал созданный в первые годы после революции в Ленинграде Рентгеновский институт (теперь Физико-технический институт Академии наук СССР). Из работ, выполненных сотрудниками этого института, можно указать классические работы по фотоэффекту П. И. Лукирского, исследования полного отражения рентгеновских лучей от тонких слоев металлов А. И. Алиханова, уже упомянутые выше работы по фазовым превращениям металлов и сплавов Г. В. Курдюмова, работы по кристаллохимии металлических сплавов А. П. Комара и многие другие.

В настоящее время рентгеновские исследования успешно применяются и развиваются во многих институтах и заводских лабораториях.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

СИСТЕМАТИКА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

1. Классическая теория

При разложении рентгеновских лучей в спектр на снимке спектра появляются отдельные узкие линии; длины волн, соответствующие этим линиям, характерны для атомов вещества, испускающего этот спектр. Эти линии образуют так называемый **линейчатый**, или **характеристический**, спектр. Последний появляется на фоне **сплошного**, или **непрерывного**, спектра, вызывающего сплошное потемнение фото-

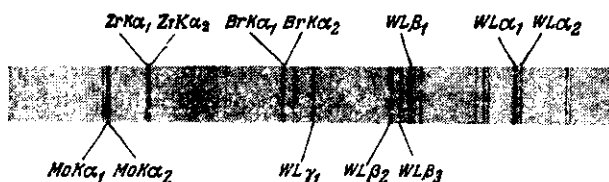


Рис. 1. Рентгеновский спектр.

графической пленки. На рис. 1 представлен один из таких спектров, полученных на фокусирующем спектрографе отечественного производства.

Согласно классической теории непрерывный спектр возникает при торможении быстрых электронов в веществе анода рентгеновской трубки.

Как известно из электродинамики, всякий электрический заряд, движущийся с ускорением (в данном случае отрицательным), излучает электромагнитную энергию. Так как величина отрицательного ускорения электрона в аноде зависит от конкретных случайных условий прохождения электрона вблизи атомов анода, то в результате усреднения по отдельным моментам процесса торможения каждого электрона и по всем электронам получится сплошной спектр, распределенный по всем длинам волн. Однако эксперимент показал, что сплошной спектр

имеет резкую границу со стороны коротких волн. С повышением напряжения на рентгеновской трубке эта граница сдвигается в сторону более коротких длин волн. Наличие такой границы и зависимость ее положения от напряжения не могли быть объяснены классической теорией.

Для объяснения линейчатого спектра классическая теория наделяет атом набором электронных осцилляторов, каждый из которых соответствует определенной линии спектра. Классический осциллятор представляет собой электрон, совершающий гармонические колебания вокруг ядра атома. Длина волны излучения такого осциллятора определяется периодом колебаний, форма и ширина линии — потерей энергии через излучение, интенсивность линии — число одинаковых осцилляторов (так называемой «силой осциллятора»). Однако классическая теория не может объяснить ряд основных закономерностей линейчатых спектров: упоминавшийся уже выше закон Мозли, систематику рентгеновских спектров отдельного атома и др. Тем не менее понятие классического осциллятора вошло и в современную терминологию. В следующих главах классический осциллятор будет рассмотрен более детально.

2. Уровни энергии атома

Квантовая теория вводит представление об уровнях энергии атома, определяемых зарядом ядра, числом и распределением электронов по состояниям. Испускание или поглощение фотона рентгеновских лучей происходит в результате перехода электрона из одного состояния в другое. Связанное с таким переходом изменение энергии атома определяет энергию испущенного или поглощенного фотона. Если обозначим энергию начального состояния атома E_i , энергию конечного состояния атома E_f , энергию фотона ε , то

$$\varepsilon = -\Delta E = -(E_f - E_i),$$

где ΔE — изменение энергии атома. Знак минус показывает, что потерянная атомом энергия приобретена фотоном или наоборот. Как известно, фотон с энергией ε характеризуется частотой ν :

$$\varepsilon = h\nu,$$

где $h = 6,6242 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек — постоянная Планка. Длина волны λ фотона определяется из условия

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

где $c = 2,99776 \cdot 10^{10}$ см/сек.

Кроме понятия энергии уровня E , употребляется еще величина T , называемая термом уровня и определяемая из условия

$$E = -hcT.$$

Величина, обратная длине волны λ фотона, называется волновым числом и обозначается k :

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\epsilon}{hc} = \frac{-\Delta E}{hc} = \Delta T = T_f - T_i.$$

Волновое число k и терм T измеряются в см^{-1} . Волновое число представляет собой число длин волн, приходящихся на единицу длины. Так как величины k и T пропорциональны соответственно ϵ и E , то энергии фотона и уровней атома могут быть выражены в обратных сантиметрах. Однако чаще принято выражать энергии фотонов и уровней атома в безразмерных единицах Ry — ридбергах. Энергия фотона в ридбергах равна $\frac{k}{R}$, где $R = \frac{2\pi^2me^4}{ch^3} = 109\,737,303 \text{ см}^{-1}$; здесь $m = 9,1066 \cdot 10^{-28} \text{ г}$ — масса электрона, $e = 4,8025 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$ — заряд электрона. Энергия уровня в ридбергах равна $\frac{T}{R}$. Зная величину терма в ридбергах, можно найти энергию уровня в эргах:

$$E = -\left(\frac{T}{R}\right) Rhc.$$

Выражая энергию уровня в электрон-вольтах (эв), получим следующую зависимость:

$$E = \left(-13,6023 \frac{T}{R}\right) \text{эв}.$$

Если известна величина терма T в см^{-1} , то энергия уровня в эргах и эв может быть найдена по формулам

$$E = (-1,9863 \cdot 10^{-16} T) \text{ эрг} = (-1,23954 \cdot 10^{-4} T) \text{ эв}.$$

Теперь необходимо условиться, что мы будем понимать под энергией уровня, какой знак ей припишем и где выберем нуль шкалы энергии уровней атома.

Под энергией уровня i мы будем в дальнейшем понимать энергию такого состояния атома, в котором атом лишен одного i -электрона, т. е. один электрон с уровня i удален из атома. Энергию атома с удаленным наружным валентным электроном мы примем за нуль. При удалении внутренних электронов энергия E атома положительна; она возрастает при удалении все более и более близких к ядру электронов.

При возбуждении валентных электронов на оптические уровни атома энергию E атома мы будем считать отрицательной. Отсюда следует, что термы T внутренних уровней атома отрицательны, а термы оптических уровней положительны. Соответственно этой схеме нормальному атому мы припишем некоторую отрицательную энергию, абсолютная величина которой соответствует энергии удаления валентного электрона на бесконечность.

Если в атоме отсутствует электрон на одном из внутренних уровней i , и этот уровень заполняется при переходе электрона с более удаленного уровня f , то возникающая при этом линия спектра характеризуется начальным состоянием i и конечным состоянием f . Соответственно этому вызвавший данную линию переход атома мы будем обозначать $i \rightarrow f$ (электрон переходит в обратном направлении — с уровня f на уровень i).

Энергия уровней атома определяется, во-первых, полной энергией электронов, т. е. суммой кинетической и потенциальной энергий, — так называемым основным членом энергии, во-вторых, энергией прецессионного движения орбиты электрона в своей плоскости (что является следствием решения кеплеровой задачи с учетом зависимости массы электрона от скорости) — так называемой релятивистской поправкой и, в-третьих, — энергией взаимодействия магнитных моментов электронов, а именно магнитных моментов их орбитальных движений и их спинов. Последняя поправка к основному члену энергии представляет собой энергию прецессионных движений отдельных угловых моментов (орбитальных и спинов) всех электронов атома относительно своих результирующих угловых моментов.

Согласно определению энергии уровня как энергии такого состояния атома, в котором не хватает одного электрона на данном уровне, и принимая во внимание вышеуказанный выбор нуля шкалы энергии атома, основной член энергии уровня определяется тем изменением энергии атома, которое обусловлено отсутствующим электроном, т. е. основной член энергии численно равен полной энергии электрона на рассматриваемом уровне. Обе поправки к основному члену энергии зависят от угловых (а следовательно, и магнитных) моментов вращения электронов (орбитальных и спиновых). Из теории атома известно, что замкнутые электронные оболочки, т. е. оболочки благородных газов, имеют полный магнитный момент, равный нулю. Следовательно, поправки к основному члену энергии, определяющие тонкую структуру спектров, зависят только от электронов, расположенных вне замкнутой электронной оболочки, т. е. от внешних электронов атома. В незамкнутых электронных оболочках магнитный момент определяется различными возможными комбинациями отдельных магнитных моментов электронов этой оболочки. Эти различные комбинации не произ-

вольны, а согласно выводам квантовой механики определяются так называемыми правилами пространственного квантования, что дает ограниченный набор возможных взаимных расположений отдельных угловых моментов электронов, а следовательно, и ограниченный набор различных значений результирующего момента. Этот последний и характеризует набор возможных значений термов атома.

Согласно принципу вакансий Паули распределение z электронов, характеризуемых общим значением основного члена энергии и общим значением орбитального углового момента, дает такой же набор спектральных термов (т. е. характеризуется одиночными термами, дублетами, триплетами и т. д.), как и распределение тех же электронов, в котором не хватает z электронов до замкнутости. В дальнейшем этот принцип будет рассмотрен более детально на конкретном примере.

Из принципа вакансий Паули следует, что так называемый водородоподобный атом, т. е. атом, имеющий вне замкнутой оболочки только один электрон, дает такой же набор термов, как и атом, в электронной оболочке которого не хватает до замкнутости одного электрона. Теория оптических спектров водородоподобных атомов сравнительно проста и хорошо разработана. Рентгеновские спектры возникают при отсутствии одного электрона во внутренней замкнутой оболочке. Согласно принципу вакансий Паули набор рентгеновских термов будет соответствовать набору термов водородоподобного атома, поэтому мы и начнем рассмотрение рентгеновских спектров с теории спектров водородоподобных атомов.

Различные возможные комбинации отдельных угловых моментов электронов в свободном атоме могут давать одинаковые значения поправок к основному члену энергии. Однако в сильном магнитном поле происходит разрушение связей между отдельными магнитными моментами электронов. Поэтому, для того чтобы выявить индивидуальные особенности электронов, мы будем сначала рассматривать атом в сильном магнитном поле, а затем при уменьшении силы поля до нуля перейдем к термам свободного атома.

3. Распределение электронов в атоме

В сильном магнитном поле состояния электронов атома характеризуются четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

n — главное квантовое число, определяющее основной член энергии; $n = 1, 2, 3, \dots$ — целое число. В ридбергах основной член энергии равен

$$\frac{T}{R} = \frac{Z^2}{n^2},$$

где Z — атомный номер, равный заряду ядра в элементарных единицах. Для простоты здесь опущена небольшая поправка на движение ядра атома, выражаемая множителем $\frac{M_Z}{M_Z + m}$, где M_Z — масса ядра, m — масса электрона.

l — азимутальное квантовое число, определяющее орбитальный механический угловой момент L электрона согласно формуле

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}. \quad (1,1)$$

Введенная здесь элементарная единица углового момента $\frac{h}{2\pi} = 1,0420 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек, $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ — целое число или нуль. Найдем соотношение между орбитальным механическим угловым моментом электрона и магнитным моментом M кругового тока I , образуемого электроном при вращении вокруг ядра. Если v — скорость движения электрона, то

$$L = mvr = m\omega r^2 = 2\pi mvr^2,$$

где r — радиус, ω — угловая скорость вращения электрона, ν — частота, или число оборотов электрона в 1 сек. Сила тока в электростатических единицах равна

$$I = e\nu;$$

этот круговой ток обтекает площадь S :

$$S = \pi r^2,$$

откуда магнитный момент в электромагнитных единицах равен

$$M = \frac{1}{c} IS = \frac{\pi e\nu r^2}{c}.$$

Связь между M и L дается формулой

$$M = \frac{e}{2mc} L, \quad (1,2)$$

справедливой для орбитального движения электрона. Подставляя (1,1) в (1,2), найдем:

$$M = \sqrt{l(l+1)} \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi}. \quad (1,3)$$

Так как l — целое число или нуль, то величина магнитного момента квантована. Величина магнитного момента часто

выражается в магнетонах Бора M_B :

$$M_B = \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} = 0,9273 \cdot 10^{-20} \text{ эрг} \cdot \text{гс}^{-1}.$$

Отсюда

$$M = \sqrt{l(l+1)} M_B.$$

Так как l определяет векторные величины: угловой момент вращения \mathbf{L} и магнитный момент \mathbf{M} , то введем вектор \mathbf{l} азиму-

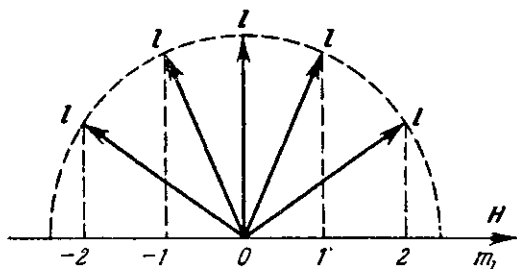


Рис. 2. Пространственное квантование вектора \mathbf{l} в магнитном поле для случая $l = 2$.

тального квантового числа, имеющий направление \mathbf{L} . Согласно векторной модели атома, вытекающей из современной квантовой теории атома, величина вектора \mathbf{l} определяется значением квантового числа l по формуле

$$|\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)}.$$

m_l — проекция вектора азимутального квантового числа \mathbf{l} на направление магнитного поля \mathbf{H} . По теории пространственного квантования не все направления \mathbf{l} по отношению к \mathbf{H} возможны, а только такие, при которых m_l — целое или нуль. Согласно определению m_l может изменяться лишь в пределах

$$-l \leq m_l \leq l.$$

На рис. 2 показано пространственное квантование вектора \mathbf{l} в магнитном поле \mathbf{H} для значения $l = 2$. Длина вектора $|\mathbf{l}| = \sqrt{6} \approx 2,45$. Как видно, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$. Для данного значения l имеется $(2l+1)$ значений m_l .

m_s — проекция спина \mathbf{s} на направление магнитного поля \mathbf{H} . По теории пространственного квантования возможны только такие ориентации \mathbf{s} по отношению к \mathbf{H} , при которых $m_s = \pm \frac{1}{2}$, т. е. m_s имеет всегда два значения. Величина собственного механического углового момента L_s электрона

равна

$$L_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}.$$

Численное значение s равно $\frac{1}{2}$. Соотношение (1,2) для собственных механического L_s и магнитного M_s моментов электрона не соблюдается. Это соотношение, как показывает эксперимент, заменяется следующим:

$$M_s = \frac{e}{mc} L_s,$$

откуда

$$M_s = 2 \sqrt{s(s+1)} M_B.$$

Так как s определяет векторные величины: собственный угловой момент L_s и собственный магнитный момент M_s , то введем вектор s спина, имеющий направление L_s . По векторной модели атома величина вектора s определяется значением квантового числа $s = \frac{1}{2}$ по формуле

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \approx 0,865.$$

На рис. 3 показано пространственное квантование вектора s в магнитном поле H . Как видно, $m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.

Кроме указанных выше четырех квантовых чисел, определяющих состояние электрона атома в магнитном поле, мы будем еще пользоваться внутренним квантовым числом $j = l \pm s = l \pm \frac{1}{2}$, характеризующим полный угловой и магнитный моменты электрона. Вектор j внутреннего квантового числа равен геометрической сумме векторов l и s :

$$j = l + s.$$

Длина вектора j определяется в векторной модели атома по формуле

$$|j| = \sqrt{j(j+1)}.$$

Указанные три соотношения для j , j и $|j|$ определяют два угла, под которыми вектор s может ориентироваться по отношению к вектору l .

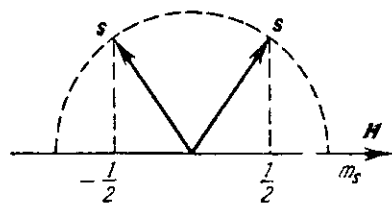


Рис. 3. Пространственное квантование вектора s в магнитном поле.

Таблица 1

Распределение электронов в атоме

n	l	m_l	m_s	Тип	Число электронов	n	l	m_l	m_s	Тип	Число электронов
1	0	0	$\frac{1}{2}$	s	2	3	1	-1	$\frac{1}{2}$	p	6
1	0	0	$-\frac{1}{2}$			3	1	-1	$-\frac{1}{2}$		
2	0	0	$\frac{1}{2}$	s	2	3	1	0	$\frac{1}{2}$		
2	0	0	$-\frac{1}{2}$			3	1	0	$-\frac{1}{2}$		
2	1	-1	$\frac{1}{2}$	p	6	3	1	1	$\frac{1}{2}$		
2	1	-1	$-\frac{1}{2}$			3	1	1	$-\frac{1}{2}$		
2	1	0	$\frac{1}{2}$			3	2	-2	$\frac{1}{2}$		
2	1	0	$-\frac{1}{2}$			3	2	-2	$-\frac{1}{2}$		
2	1	1	$\frac{1}{2}$			3	2	-1	$\frac{1}{2}$		
2	1	1	$-\frac{1}{2}$			3	2	-1	$-\frac{1}{2}$		
2	1	1	$\frac{1}{2}$	d	10	3	2	0	$\frac{1}{2}$		
2	1	1	$-\frac{1}{2}$			3	2	0	$-\frac{1}{2}$		
3	0	0	$\frac{1}{2}$			3	2	1	$\frac{1}{2}$		
3	0	0	$-\frac{1}{2}$			3	2	1	$-\frac{1}{2}$		
3	0	0	$\frac{1}{2}$			s	2	3	2	2	$\frac{1}{2}$
3	0	0	$-\frac{1}{2}$					3	2	2	$-\frac{1}{2}$

Тип состояния определяется значением азимутального квантового числа:

$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

тип: *s p d f g h*

Значение главного квантового числа n определяет ту электронную оболочку, к которой относится электрон:

$$n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$$

оболочка: *K L M N O P*

Для данного главного квантового числа n существует несколько различных состояний электронов, каждое из которых соответствует особому значению азимутального квантового числа l . Число состояний для данного n равно

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

Каждому состоянию соответствуют два электрона с различными ориентациями спинов. Таким образом, общее число N электронов оболочки с главным квантовым числом n равно $N = 2n^2$.

В таблице 1 приведены значения квантовых чисел для $n = 1, 2, 3$, а также соответствующие данным состояниям тип и число электронов.

Распределение электронов по состояниям принято записывать следующими обозначениями:

$$1s^2.$$

Здесь первая цифра дает значение главного квантового числа n ; буква обозначает тип состояния и характеризует азимутальное квантовое число l ; верхний индекс обозначает число электронов, приходящихся на это состояние. В этих обозначениях в таблице 2 приведено распределение электронов в атомах благородных газов.

Таблица 2

Распределение электронов в атомах благородных газов

2 He	$1s^2$
10 Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
18 Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
36 Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
54 Xe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
86 Rn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$

В рентгеновской спектроскопии приняты следующие обозначения уровней атома:

Тип состояния:	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s ...
Обозначение:	K	L _I	L _{II,III}	M _I	M _{II,III}	M _{IV,V}	N _I ...

Двойные индексы характеризуют расщепление соответствующего уровня на два близких подуровня. Подробнее об этом будет сказано ниже.

4. Выражение для энергии оптических уровней водородоподобных атомов

В первом приближении выражение для энергии оптических уровней водородоподобных атомов может быть написано в виде алгебраической суммы трех членов:

$$\begin{aligned}
 E(n, l, j) = & \\
 = -Rhc \frac{M_Z}{M_Z + m} & \left[\frac{Z^2}{n^2} - \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{3}{4n} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) - \right. \\
 & \left. - \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \frac{l \cdot s}{l(l+1)(l + \frac{1}{2})} \right]. \quad (1,4)
 \end{aligned}$$



Рис. 4. Сложение векторов l и s .

Здесь M_Z — масса ядра атома, m — масса электрона, $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 7,2981 \cdot 10^{-3}$ — постоянная тонкой структуры, безразмерная величина; $\alpha^2 = 5,326 \cdot 10^{-6}$. Правая часть уравнения (1,4) зависит явно от n , l и s . Так как задание l и s определяет j , то мы будем в дальнейшем рассматривать энергию уровня как функцию от n , l и j . Выражение в квадратных скобках состоит из трех членов; из них первый — основной член, второй — релятивистская поправка и третий член — поправка на взаимодействие спина электрона с его орбитальным угловым моментом (внутренняя прецессия атома). Сущность этих поправок была уже рассмотрена выше в § 1. Релятивистская поправка в (1,4) написана в первом приближении, дающем достаточную точность лишь для водорода и атомов с малыми атомными номерами Z . В дальнейшем эта поправка будет уточнена.

Для вычисления скалярного произведения $l \cdot s$ воспользуемся векторной моделью. На рис. 4 угол φ равен

$$\varphi = \pi - \angle(l, s).$$

По теореме косинусов

$$|\mathbf{j}|^2 = |\mathbf{l}|^2 + |\mathbf{s}|^2 - 2|\mathbf{l}| \cdot |\mathbf{s}| \cdot \cos \varphi = |\mathbf{l}|^2 + |\mathbf{s}|^2 + 2(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}).$$

Подставляя сюда значения

$$|\mathbf{j}| = \sqrt{j(j+1)}, \quad |\mathbf{l}| = \sqrt{l(l+1)} \quad \text{и} \quad |\mathbf{s}| = \sqrt{s(s+1)},$$

получим:

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)].$$

Выражение для энергии (1,4) может быть преобразовано путем замены l через j на основании условия

$$j = l \pm \frac{1}{2}.$$

Кроме того, вместо s подставим его значение $\frac{1}{2}$:

$$s(s+1) = \frac{3}{4}.$$

Путем элементарных преобразований можно привести выражение (1,4) к следующему виду, справедливому как в случае $j = l + \frac{1}{2}$, так и в случае $j = l - \frac{1}{2}$:

$$E(n, l, j) = -Rhc \frac{M_Z}{M_Z + m} \left[\frac{Z^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (1,5)$$

Эта формула, строго говоря, справедлива лишь для оптических уровней атома водорода, т. е. когда заряд ядра $Z = 1$. Для водородоподобных атомов при $Z > 1$, с единственным электроном вне замкнутой оболочки, уровни энергии будут определяться той же формулой (1,5), однако в этом случае эффективный заряд ядра, в поле которого находится внешний электрон, будет меньше Z , так как полное число электронов оболочки атома равно заряду ядра Z и внешний электрон экранирован от ядра зарядами остальных $(Z - 1)$ электронов. Однако эта экранировка неполная, так как по представлениям квантовой механики имеется некоторая вероятность того, что внешний электрон будет находиться внутри оболочки остальных электронов. В это время внешний электрон экранирован от ядра не всеми остальными электронами, а только частью их. Поэтому, усредняя по времени, мы должны ввести в формулу (1,5) вместо Z некоторый эффективный заряд ядра $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma$, где σ называется постоянной экранирования. Очевидно, $\sigma < Z - 1$, т. е. $Z_{\text{эфф}} > 1$.

5. Выражение для энергии рентгеновских уровней атома

Как уже было отмечено выше, согласно принципу вакансий Паули рентгеновские спектры аналогичны спектрам водородоподобных атомов; уровни энергии атомов, возбужденных при испускании рентгеновских спектров, определяются по формуле (1,5) с заменой Z через $Z_{\text{эфф}}$. Выражение (1,5) состоит из двух членов, из которых первый — основной член энергии — зависит только от главного квантового числа n , а второй член представляет собой поправку, зависящую от угловых моментов l и s и от их взаимного расположения, т. е. угла (l, s) . В рентгеновской области спектра мы имеем дело с внутренними уровнями атома, электроны которых по представлениям квантовой механики могут находиться часть времени внутри своих оболочек, а часть времени — вне их. Поэтому в случае внутренних рентгеновских уровней в основном члене энергии эффективный заряд ядра определяется экранировкой не только внутренними, но и внешними по отношению к данной оболочке электронами, т. е. всеми остальными электронами атома. Согласно этим представлениям мы заменим в основном члене формулы (1,5) Z через $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma_1$, где σ_1 называется постоянной полного экранирования. Вычисление σ_1 теоретическим путем весьма сложно, так как требует учета вероятности нахождения данного электрона во всех точках объема атома и интегрирования по всему объему значений эффективного заряда в каждой из этих точек. Ниже будет показано, как σ_1 определяется из экспериментальных данных. Так как σ_1 определяется всеми электронами атома, то, очевидно, σ_1 зависит в небольших пределах от Z и растет с увеличением Z , n и l .

Во втором члене выражения (1,5) учитывается энергия взаимодействия магнитных моментов l и s данного электрона между собой и с магнитными моментами других электронов атома. Как уже отмечалось выше, полный магнитный момент замкнутой оболочки равен нулю. Поэтому во втором члене (1,5) следует учесть только взаимодействие между магнитными моментами электронов незамкнутой оболочки, т. е. в случае возбуждения рентгеновских спектров, — той оболочки, в которой не хватает одного электрона. Именно эта оболочка и определяет данный рентгеновский уровень энергии. Поэтому во втором члене (1,5) эффективный заряд ядра должен быть определен только с учетом экранировки внутренними по отношению к данной оболочке электронами. В этом члене выражения (1,5) мы должны заменить Z через $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma_2$, где σ_2 называется постоянной внутреннего экранирования. Величина σ_2 , как будет показано ниже, также определяется из экспериментальных данных. Так как σ_2 зависит только от внутренних

электронов, а внутренние электронные оболочки у всех атомов (кроме самых легких) имеют одинаковое распределение электронов, то, очевидно, σ_2 не зависит от Z и возрастает с увеличением n и l . Кроме того, очевидно, $\sigma_2 < \sigma_1$.

В соответствии с указанным выше выбором нуля энергии уровней атома при переходе от оптических уровней к внутренним рентгеновским уровням необходимо изменить знак выражения (1,5) для энергии на обратный.

Таким образом, выражение для энергии рентгеновских уровней атома получается из (1,5) в следующем виде:

$$E(n, l, j) = Rhc \frac{Mz}{Mz + m} \left[\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (1,6)$$

Как уже отмечалось выше, при выводе этой формулы релятивистская поправка была взята лишь в первом приближении. Точное выражение для этой поправки представляет собой многочлен, первый член которого был учтен в (1,4). Взяв первые три члена этого многочлена, мы получим более точное значение выражения для энергии рентгеновских уровней атома:

$$\begin{aligned} E(n, l, j) = Rhc \frac{Mz}{Mz + m} & \left\{ \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^4} \left[\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right] + \right. \\ & + \frac{\alpha^4 (Z - \sigma_2)^6}{n^6} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)^3 + \frac{3}{4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) + \frac{5}{8} \right] + \\ & + \frac{\alpha^6 (Z - \sigma_2)^8}{n^8} \left[\frac{1}{8} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)^5 + \frac{3}{8} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)^4 + \frac{1}{8} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)^3 - \right. \\ & \left. \left. - \frac{15}{8} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right)^2 - \frac{15}{8} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) - \frac{35}{64} \right] + \dots \right\}. \quad (1,7) \end{aligned}$$

Формулы (1,6) и (1,7), так же как и (1,5), справедливы как при $j = l + \frac{1}{2}$, так и при $j = l - \frac{1}{2}$.

6. Закон Мозли

Сохранив в формуле (1,6) только основной член энергии и опуская множитель $\frac{Mz}{(Mz + m)}$, мало отличающийся от единицы, получим следующее приближенное выражение для энергии уровней:

$$E = Rhc \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2}.$$

Определим отсюда терм уровня в ридбергах:

$$\frac{T}{R} = -\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2}. \quad (1,8)$$

Из этого выражения следует, что

$$\sqrt{-\frac{T}{R}} = AZ + B,$$

где $A = 1/n$, $B = -\sigma_1/n$. Так как в рентгеновской области терм T отрицателен, то $(-\frac{T}{R}) > 0$. Таким образом, квадратный

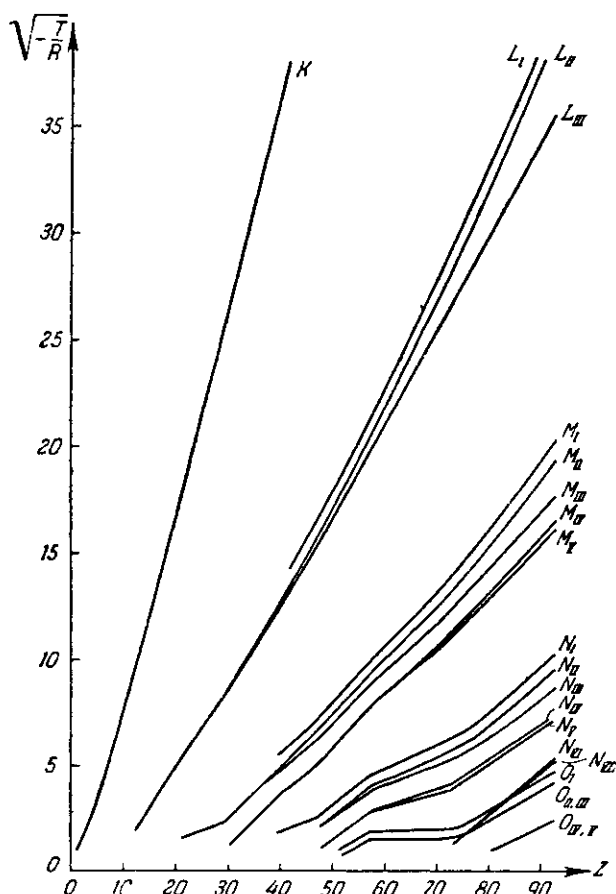


Рис. 5. Диаграмма Мозли для уровней атома.

корень из терма уровня зависит от атомного номера линейно. Этот закон называется законом Мозли для уровней атома.

Сделанные при выводе этого закона допущения и пренебрежения указывают, что закон Мозли для уровней атома является лишь приближенным законом. Построенные по эксперимен-

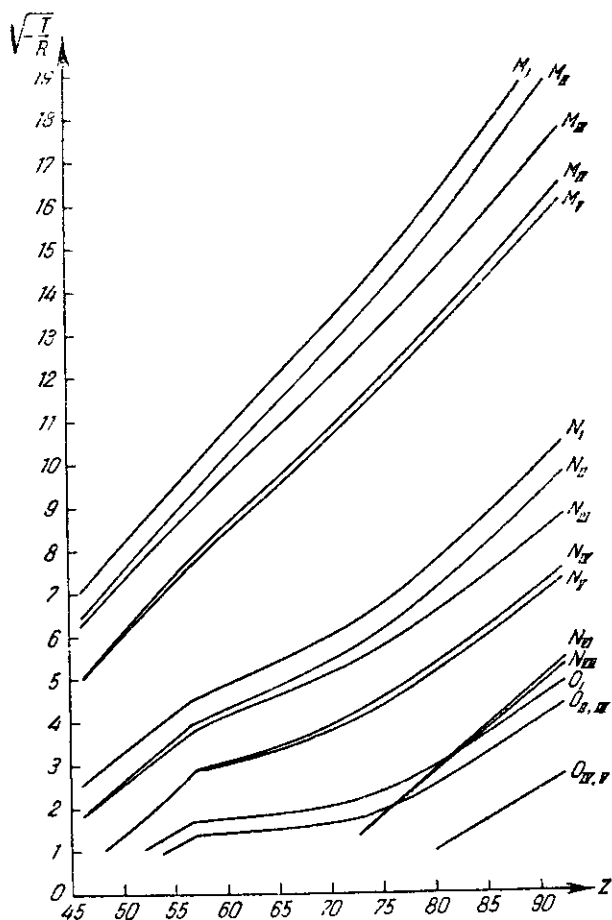


Рис. 6. Часть диаграммы Мозли для уровней атома в увеличенном масштабе.

тальным данным кривые зависимости $\sqrt{-\frac{T}{R}}$ от Z довольно близки к прямым (рис. 5 и 6) на значительных интервалах значений Z . Наблюдающиеся на некоторых кривых резкие изломы связаны с изменениями заполнений соответствующих уровней электронами. Так, например, в N -оболочке после $Z = 57$ начинается заполнение уровня $N_{VI, VII}$ ($4f$). В соответствии с этим на диаграмме Мозли (рис. 6) на

всех кривых M -, N - и O -уровней хорошо заметны изломы при $Z = 57$.

Формула (1,8) позволяет найти зависимость частоты рентгеновских спектральных линий (или энергии соответствующих фотонов) от атомного номера. При переходе атома из состояния i в состояние f излучается фотон, энергия которого в ридбергах равна

$$\frac{k}{R} = \frac{T_f}{R} - \frac{T_i}{R},$$

где k — волновое число. В этом выражении заменим значения термов по (1,8):

$$\frac{k}{R} = \frac{(Z - \sigma_{1i})^2}{n_i^2} - \frac{(Z - \sigma_{1f})^2}{n_f^2}. \quad (1,9)$$

Так как $n_i < n_f$, а следовательно, и $\sigma_{1i} < \sigma_{1f}$, то в (1,9) первый член всегда больше второго. Введем такую величину σ , для которой справедливо равенство

$$\frac{(Z - \sigma_{1i})^2}{n_i^2} - \frac{(Z - \sigma_{1f})^2}{n_f^2} = \frac{(Z - \sigma)^2}{n_i^2} - \frac{(Z - \sigma)^2}{n_f^2}. \quad (1,10)$$

Величина σ имеет смысл некоторой условной средней постоянной экранирования, зависящей от n_i и n_f , а в небольших пределах и от Z . Подставляя (1,10) в (1,9), получим:

$$\frac{k}{R} = (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right). \quad (1,11)$$

Обозначив

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}},$$

перепишем (1,11) в виде

$$\sqrt{\frac{k}{R}} = \kappa (Z - \sigma). \quad (1,12)$$

Формула (1,12) представляет собой выражение закона Мозли для линий рентгеновского спектра. Согласно этому закону корень квадратный из энергии фотона (или из частоты ν) зависит линейно от атомного номера Z . Так как закон Мозли для линий основан на законе Мозли для уровней, то первый из этих законов так же неточен, как и второй. На рис. 7, 8 и 9 представлены диаграммы Мозли для линий K -, L - и M -серий. Как видно из

этих рисунков, кривые хотя и отклоняются от прямых, но

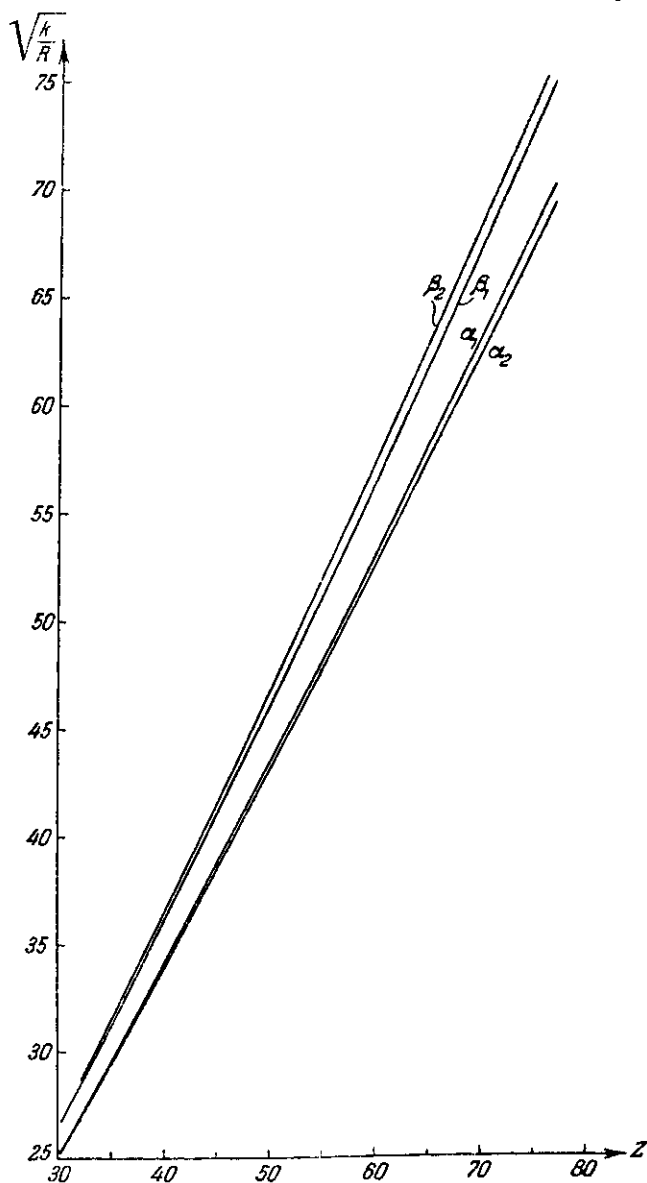


Рис. 7. Диаграмма Мозли для линий К-серии.

незначительно. Для линий $K\alpha_1$ элементов с атомными номерами в пределах $20 < Z < 30$ значения постоянных в формуле (1,12)

равны: $\kappa = 0,874$, $\sigma = 1,13$. Для линий $L\alpha_1$ элементов с атомными номерами $Z \geq 62$ значения постоянных той же формулы

$$\kappa = 0,376, \quad \sigma = 7,90.$$

Определив по формуле (1,12) энергию фотона в ридбергах,

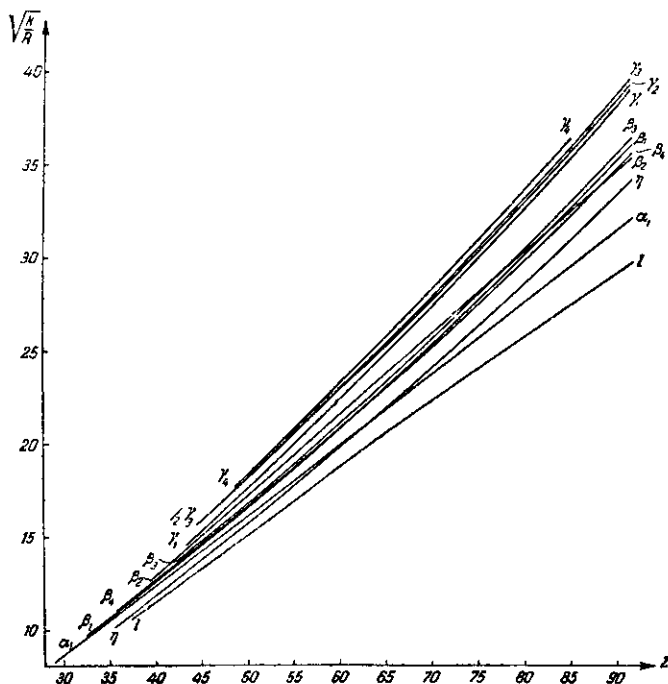


Рис. 8. Диаграмма Мозли для линий L-серии.

можно найти длину волны λ в онгстремах ($1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$) по формуле

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{911,2}{\frac{k}{R}}.$$

Длины волн λ линий рентгеновского спектра определяются экспериментально по известному расстоянию d между атомными плоскостями кристалла, служащего для разложения лучей в спектр в рентгеновском спектрографе. Зная по результатам рентгеноструктурных исследований форму и относительные размеры элементарной ячейки кристалла, число и атомный вес атомов, образующих эту ячейку, а также массу атома водорода и измерив плотность данного кристалла, можно найти величину d . Так, для одного из наиболее совершенных кристаллов —

кальцита — было найдено $d = 3,029 \text{ \AA}$. Это позволило определить длины волн всех линий рентгеновского спектра, приняв за исходную величину указанное значение d для кальцита.

Однако в дальнейшем более точные измерения показали, что это значение d неточно, следовательно, неточны и все найденные ранее значения длин волн. В 1947 г. было принято решение [6] сохранить все найденные ранее числовые значения длин волн

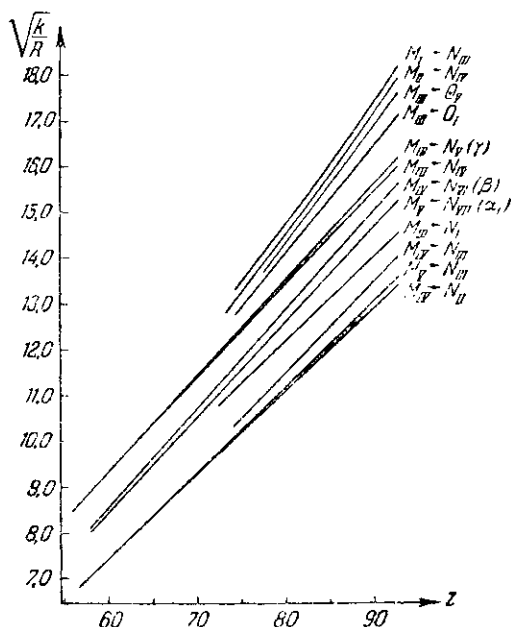


Рис. 9. Диаграмма Мозли для линий М-серии.

рентгеновского спектра и размеров элементарных ячеек кристаллов, заменив онгстрем новой условной единицей «килонкс» (kX), сохранив за онгстремом метрическое определение: $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$. Согласно принятым в 1947 г. данным

$$1 kX = (1,00202 \pm 0,00003) \text{ \AA}.$$

В качестве производной единицы принята единица «икс»:

$$1 X = 10^{-3} kX.$$

До 1947 г. ошибочно принималось: $1 X = 10^{-11} \text{ см}$.

Пересчет длин волн, выраженных в X , в метрическую меру может быть произведен по формуле

$$\lambda (\text{\AA}) = 1,00202 \cdot 10^{-8} \lambda (X).$$

7. Теория спин-дублетов

Два уровня с общими n и l , но отличающиеся направлениями спинов, т. е. значениями j , называются спин-дублетами. По формуле (1,6), опуская множитель $\frac{M_Z}{M_Z + m}$, найдем значение E_1 при $j_1 = l + \frac{1}{2}$ и значение E_2 при $j_2 = l - \frac{1}{2}$. Разность $E_2 - E_1 = \Delta E$ дает расстояние по шкале энергий между уровнями спин-дублетов. Это расстояние, как легко показать, равно

$$\Delta E = Rhc\alpha^2 \frac{(Z - \sigma_2)^4}{n^3 l(l+1)}. \quad (1,13)$$

Эта формула называется формулой спин-дублетов. Так как эта формула получена из формулы (1,6), а последняя — из формулы (1,5), которая справедлива для оптических уровней водородоподобных атомов, то и формула (1,13) спин-дублетов строго справедлива лишь для этих уровней. В дальнейшем будет показано, что формула (1,13) справедлива и для рентгеновских уровней; это лишний раз докажет справедливость соображений, по которым формула (1,6) была распространена и на рентгеновские уровни.

Спин-дублетные уровни находят свое отражение и в рентгеновских спектрах. Две линии называются спин-дублетом в двух случаях: 1) если у них начальный уровень перехода общий, а конечные уровни являются спин-дублетом или 2) если у них конечный уровень перехода общий, а начальные уровни являются спин-дублетом.

Из этого определения следует, что разность $\Delta \varepsilon$ между энергиями ε_1 и ε_2 фотонов линий спин-дублетов равна разности ΔE между энергиями спин-дублетных уровней, т. е. определяется той же формулой (1,13):

$$\Delta \varepsilon = Rhc\alpha^2 \frac{(Z - \sigma_2)^4}{n^3 l(l+1)}.$$

Перейдем от $\Delta \varepsilon$ к $\Delta \left(\frac{k}{R}\right)$:

$$\Delta \left(\frac{k}{R}\right) = \alpha^2 \frac{(Z - \sigma_2)^4}{n^3 l(l+1)}.$$

Вычислим разность длин волн $\Delta \lambda$ между линиями спин-дублета. Так как $\lambda = \frac{1}{k}$, то

$$|\Delta \lambda| = \frac{\Delta k}{k^2} = \frac{R}{k^2} \Delta \left(\frac{k}{R}\right) = \frac{R\alpha^2}{n^3 l(l+1)} \frac{(Z - \sigma_2)^4}{k^2}. \quad (1,14)$$

По закону Мозли для линий (1,12) следует:

$$\left(\frac{k}{R}\right)^2 = \kappa^4 (Z - \sigma)^4,$$

откуда

$$\frac{(Z - \sigma)^4}{k^2} = \frac{1}{\kappa^4 R^2}. \quad (1,15)$$

Вообще говоря, $\sigma \neq \sigma_2$, но при больших значениях атомного номера Z величина σ более или менее близка к величине σ_2 . Желая получить достаточно грубое приближение, положим $\sigma = \sigma_2$ и подставим (1,15) в (1,14):

$$|\Delta\lambda| = \frac{\alpha^2}{\kappa^4 R n^3 l(l+1)}.$$

Согласно этой формуле, несмотря на всю ее приближенность, следует ожидать, что для линий спин-дублетов величина $\Delta\lambda$ не зависит от Z , по крайней мере для больших Z .

Рассмотрим один из спин-дублетов рентгеновских спектров, именно дублет $K\alpha_1, K\alpha_2$. Этот дублет возникает при переходе атома из состояния K ($n = 1, l = 0, j = \frac{1}{2}$) в состояние L_{II} ($n = 2, l = 1, j = l - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$) или в состояние L_{III} ($n = 2, l = 1, j = l + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$). В таблице 3 приведены расстояния между линиями $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ в ридбергах, т. е. величины $\Delta\left(\frac{k}{R}\right)$ и в X , т. е. величины $\Delta\lambda$.

Как видно из таблицы 3, при переходе от 13 Al к 92 U величины $\Delta\left(\frac{k}{R}\right)$ меняются в 6250 раз, тогда как величины $\Delta\lambda$ действительно более или менее постоянны, особенно в области больших атомных номеров.

Формула спин-дублетов (1,13) может служить для определения постоянных внутреннего экранирования σ_2 . Однако более точно можно найти эти постоянные, выведя формулу спин-дублетов из более точной формулы (1,7). Подставляя в эту формулу сначала значение $j_1 = l + \frac{1}{2}$ и определяя величину E_1 , а затем значение $j_2 = l - \frac{1}{2}$ и определяя величину E_2 , можно найти расстояние между уровнями спин-дублета:

$$\left|\Delta\left(\frac{T}{R}\right)\right| = \frac{\Delta E}{Rhc} = \frac{E_2 - E_1}{Rhc}.$$

Найдем это расстояние для рассмотренных выше спин-дублетов уровней L_{II} и L_{III} , т. е. положим $n = 2$ и $l = 1$. В этом

Таблица 3

Расстояния между линиями спин-дублета $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$

Элемент	$\Delta \left(\frac{k}{R} \right)$	$\Delta \lambda, \text{X}$	Элемент	$\Delta \left(\frac{k}{R} \right)$	$\Delta \lambda, \text{X}$	Элемент	$\Delta \left(\frac{k}{R} \right)$	$\Delta \lambda, \text{X}$
13 Al	0,04	2,44	37 Rb	4,38	4,12	62 Sm	44,31	4,69
14 Si	0,05	2,61	38 Sr	4,95	4,16	63 Eu	47,99	4,75
15 P	0,06	2,72	39 Y	5,56	4,20	64 Gd	51,76	4,97
16 S	0,09	2,88	40 Zr	6,21	4,21	65 Tb	53,92	4,66
17 Cl	0,12	2,97	41 Nb	6,93	4,24	66 Dy	58,41	4,72
19 K	0,21	3,21	42 Mo	7,73	4,27	67 Ho	61,88	4,69
20 Ca	0,26	3,28	44 Ru	9,50	4,32	68 Er	65,88	4,67
21 Sc	0,33	3,37	45 Rh	10,51	4,35	69 Tu	71,22	4,74
22 Ti	0,44	3,64	46 Pd	11,56	4,36	70 Yb	75,11	4,70
23 V	0,55	3,78	47 Ag	12,74	4,39	71 Lu	81,11	4,76
24 Cr	0,68	3,88	48 Cd	13,99	4,42	72 Hf	87,12	4,80
25 Mn	0,82	3,98	49 In	15,29	4,42	73 Ta	93,74	4,85
26 Fe	0,96	3,94	50 Sn	16,74	4,45	74 W	98,84	4,83
27 Co	1,11	3,90	51 Sb	18,67	4,56	76 Os	111,92	4,86
28 Ni	1,28	3,85	52 Te	20,18	4,54	77 Ir	118,75	4,85
29 Cu	1,47	3,837	53 J	21,88	4,54	78 Pt	124,33	4,81
30 Zn	1,71	3,86	55 Cs	25,50	4,52	79 Au	133,56	4,87
31 Ga	1,89	3,72	56 Ba	27,83	4,56	81 Tl	149,52	4,86
32 Ge	2,27	3,91	57 La	30,37	4,62	82 Pb	158,49	4,88
33 As	2,63	3,99	58 Ce	32,77	4,63	83 Bi	166,35	4,84
34 Se	3,02	4,04	59 Pr	35,44	4,65	90 Th	226,66	4,5
35 Br	3,43	4,07	60 Nd	38,50	4,70	92 U	250,35	4,55

частном случае

$$\left| \Delta \left(\frac{T}{R} \right) \right| = \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{2^4} \left[1 + \frac{5}{2} \frac{\alpha^2}{2^2} (Z - \sigma_2)^2 + \right. \\ \left. + \frac{53}{8} \frac{\alpha^4}{2^4} (Z - \sigma_2)^4 + \dots \right] = \left| \Delta \left(\frac{k}{R} \right) \right|,$$

где $\Delta \frac{k}{R}$ — расстояние между линиями $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ в ридбергах. Приближенное решение этого уравнения, найденное Зоммерфельдом, дает:

$$(Z - \sigma_2)^2 = \left[\frac{4}{\alpha} \sqrt{\Delta \left(\frac{k}{R} \right)} - 5 \Delta \left(\frac{k}{R} \right) \right] \left[1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \Delta \left(\frac{k}{R} \right) \right]. \quad (1,16)$$

Найдя из эксперимента величину $\Delta \left(\frac{k}{R} \right)$ для линий спин-дублета $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, можно по (1,16) определить σ_2 . При этом, как уже отмечалось выше, следует ожидать независимости σ_2 от Z ; исключение составляют элементы с малым атомным номером, так как у них с увеличением Z уровни L_{II} и L_{III} постепенно заполняются, что приводит к изменению экранировки.

В таблице 4 приведены значения постоянных внутреннего экранирования σ_2 для уровней L_{II} и L_{III} .

Таблица 4

Постоянная внутреннего экранирования σ_2 для уровня L_{II}, III

Элемент	σ_2	Элемент	σ_2	Элемент	σ_2	Элемент	σ_2
41 Nb	3,50	52 Te	3,45	64 Gd	3,52	76 Os	3,49
42 Mo	3,47	53 J	3,51	65 Tb	3,51	77 Ir	3,47
44 Ru	3,46	55 Cs	3,52	66 Dy	3,49	78 Pt	3,51
45 Rh	3,47	56 Ba	3,50	67 Ho	3,50	79 Au	3,49
46 Pd	3,45	57 La	3,54	68 Er	3,48	81 Tl	3,49
47 Ag	3,51	58 Ce	3,56	70 Yb	3,5	82 Pb	3,44
48 Cd	3,48	59 Pr	3,52	71 Lu	3,53	83 Bi	3,45
49 In	3,50	60 Nd	3,51	73 Ta	3,48	90 Th	3,49
50 Sn	3,50	62 Sm	3,50	74 W	3,48	92 U	3,49
51 Sb	3,50	63 Eu	3,49				

Между 41 Nb и 92 U величина $\Delta\left(\frac{k}{R}\right)$ изменяется в 33 раза (см. табл. 3), тогда как σ_2 почти постоянна. Среднее значение $\sigma_2 = 3,50$.

Аналогичным путем по другим спин-дублетам рентгеновского спектра могут быть найдены величины σ_2 и для других дублетных уровней. Очевидно, однако, что для одиночных уровней (для которых $l = 0$ и j имеет лишь одно значение: $j = \frac{1}{2}$) K, L_I, M_I и т. д. таким путем не могут быть найдены значения σ_2 .

В таблице 5 приведены значения σ_2 для различных дублетных уровней.

Таблица 5

Постоянные внутреннего экранирования σ_2 для дублетных уровней

Уровень	Тип и число электронов	n	l	σ_2	Уровень	Тип и число электронов	n	l	σ_2
L_{II}, III	$2p^5$	2	1	3,50	N_{II}, III	$4p^5$	4	1	17,0
M_{II}, III	$3p^5$	3	1	8,5	N_{IV}, V	$4d^9$	4	2	24
M_{IV}, V	$3d^9$	3	2	13,0	N_{VI}, VII	$4f^{13}$	4	3	34

Как видно из таблицы 5, с возрастанием n и l возрастает и σ_2 , так как при этом увеличивается степень экранировки.

8. Теория дублетов экранирования

Рассмотрим пары уровней атома с общими значениями n и j , но разными значениями l . К таким парам относятся $(L_I$ и $L_{II})$, $(M_I$ и $M_{II})$, $(M_{III}$ и $M_{IV})$, $(N_I$ и $N_{II})$, $(N_{III}$ и $N_{IV})$, $(N_V$ и $N_{VI})$ и т. д. В таблице 6 приведены значения n , l и j для рентгеновских уровней атома.

Хотя у обоих уровней каждой из перечисленных выше пар значения n и j одинаковы, но при вычислении энергии этих уровней по формуле (1,6) или (1,7) мы не получим совпадающих значений, так как уровни указанных пар отличаются значениями l . Правда, l не входит явно в формулу (1,6), но с изменением l изменяются и постоянные экранирования σ_1 и σ_2 , что и приводит к изменению значения энергии при вычислении по формуле (1,6). Поэтому рассматриваемые пары уровней получили название «дублетов экранирования». Пара линий рентгеновского спектра, возникающая при переходе с каждого из уровней такого дублета на общий уровень или с одного общего уровня на каждый из уровней такого дублета, также называется дублетом экранирования.

Если мы рассмотрим ход кривых для дублетов экранирования на диаграмме Мозли для уровней (рис. 5 и 6), то заметим, что кривые для двух уровней каждого дублета идут параллельно, т. е. разность значений $\sqrt{-\frac{T}{R}}$ для двух линий одного дублета не зависит от атомного номера Z . Найдем эту разность по формуле (1,6), в которой опустим множитель $\frac{Mz}{Mz + m}$. Определим по этой формуле величину $\frac{T}{R}$ для одного из уровней, квантовые числа которого и постоянные экранирования равны n , j , σ_1 и σ_2 :

$$-\frac{T}{R} = \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^2 (Z - \sigma_1)^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} \right) - \frac{3}{4} \right].$$

Так как $\alpha^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$, а величина $\frac{(Z - \sigma_2)^4}{(Z - \sigma_1)^2}$ не более нескольких тысяч, то второй член в квадратных скобках мал по сравнению с единицей. При вычислении $\sqrt{-\frac{T}{R}}$ мы можем применить приближенную формулу $\sqrt{1 + x} \approx 1 + \frac{x}{2}$. Это дает:

$$\sqrt{-\frac{T}{R}} = \frac{Z - \sigma_1}{n} + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{2n^3 (Z - \sigma_1)} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right). \quad (1,17)$$

Значения квантовых чисел n , l и j для рентгеновских уровней атома

Уровень	n	l	j	Уровень	n	l	j					
K	1s	1	0	$\frac{1}{2}$	N_{VI}	4	3	$\frac{5}{2}$				
					N_{VII}			$\frac{7}{2}$				
L_I	2s	2	0	$\frac{1}{2}$	O_I	5s	5	0	$\frac{1}{2}$			
L_{II}	2p	2	1	$\frac{1}{2}$					O_{II}	5	1	$\frac{1}{2}$
L_{III}									O_{III}			5
M_I	3s	3	0	$\frac{1}{2}$	O_{IV}	5d	5	2	$\frac{3}{2}$			
M_{II}	3p	3	1	$\frac{1}{2}$					O_V	5	2	$\frac{5}{2}$
M_{III}					O_{VI}	5	3	$\frac{5}{2}$				
M_{IV}	3d	3	2	$\frac{3}{2}$	O_{VII}			5	3	$\frac{7}{2}$		
M_V					3	2	$\frac{5}{2}$					
N_I	4s	4	0	$\frac{1}{2}$	P_I	6s	6	0	$\frac{1}{2}$			
N_{II}	4p	4	1	$\frac{1}{2}$	P_{II}	6p	6	1	$\frac{1}{2}$			
N_{III}					P_{III}				6	1	$\frac{3}{2}$	
N_{IV}	4d	4	2	$\frac{3}{2}$	P_{IV}	6d	6	2			$\frac{3}{2}$	
N_V					P_V				6	2	$\frac{5}{2}$	
					Q_I	7s	7	0	$\frac{1}{2}$			

Для второго уровня квантовые числа и постоянные экранирования будут равны n , j , σ'_1 и σ'_2 . Найдем аналогичным путем значение $\sqrt{-\frac{T'}{R}}$ для этого уровня:

$$\sqrt{-\frac{T'}{R}} = \frac{Z - \sigma'_1}{n} + \frac{\alpha^2}{2n^3} \cdot \frac{(Z - \sigma'_2)^4}{Z - \sigma'_1} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right). \quad (1,18)$$

Вычитая (1,18) из (1,17), найдем:

$$\begin{aligned} \Delta \sqrt{-\frac{T}{R}} &= \sqrt{-\frac{T}{R}} - \sqrt{-\frac{T'}{R}} = \frac{\sigma'_1 - \sigma_1}{n} + \\ &+ \frac{\alpha^2}{2n^3} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \left[\frac{(Z - \sigma_2)^4}{Z - \sigma_1} - \frac{(Z - \sigma'_2)^4}{Z - \sigma'_1} \right]. \end{aligned} \quad (1,19)$$

Второй член в (1,19) содержит очень малый множитель $\frac{\alpha^2}{2n^3}$. По приведенным выше соображениям ясно, что этот член будет мал по сравнению с первым членом. Пренебрегая вторым членом, получим:

$$\Delta \sqrt{-\frac{T}{R}} = \frac{\Delta \sigma_1}{n},$$

где $\Delta \sigma_1 = \sigma'_1 - \sigma_1$. Полученное выражение не зависит явно от Z . Так как строение внутренних оболочек атома неизменно при всех Z (за исключением атомов с малыми Z), а именно внутренние оболочки играют основную роль в образовании σ_1 , то, очевидно, что с изменением Z величина $\Delta \sigma_1$ для дублета экранирования будет изменяться лишь незначительно. Отсюда следует, что с известным приближением $\Delta \sqrt{-\frac{T}{R}}$ не зависит от атомного номера Z , что и было отмечено выше в качестве характерного свойства дублетов экранирования. Это подтверждает правильность нашего заключения о независимости величины $\Delta \sigma_1$ от Z .

Для определения постоянных полного экранирования σ_1 можно воспользоваться формулой (1,17) и экспериментально найденными значениями $\sqrt{-\frac{T}{R}}$, однако для этого нужно знать значения σ_2 для тех же уровней. Значения σ_2 были даны в таблице 5. Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, величины σ_2 для одиночных уровней K , L_I , M_I , N_I и т. д. по формуле спин-дублетов не могут быть найдены. Теория дублетов экранирования позволяет указать путь, приводящий к определению недостающих постоянных σ_2 . Проследим его на при-

мере дублета экранирования L_I и L_{II} . Значение σ_2 для уровня L_{II} уже известно (табл. 5). Это позволяет по формуле (1,17) и экспериментальным значениям $\sqrt{-\frac{T}{R}}$ найти постоянные σ_1 для уровней L_{II} различных атомов и построить график зависимости σ_1 от Z . Далее поступают по методу «проб и ошибок»: взяв экспериментальные значения $\sqrt{-\frac{T}{R}}$ для уровней L_I , подставляют в формулу (1,17) различные значения σ_2 и для каждого атома, т. е. для каждого Z , производят вычисления постоянных σ_1 . Как уже известно, σ_2 не зависит от Z , а σ_1 зависит, но для дублета L_I и L_{II} должна соблюдаться независимость величины $\Delta\sigma_1$ от Z . На график зависимости σ_1 от Z , на котором уже построена кривая для уровня L_{II} , наносят кривые по вычисленным вышеуказанным путем значениям постоянных σ_1 для уровня L_I : каждая кривая будет соответствовать некоторому взятому для испытания значению постоянной σ_2 . При правильном подборе значения σ_2 соответствующая кривая для σ_1 уровня L_I должна пойти параллельно кривой для σ_1 уровня L_{II} . Найденные таким путем значения σ_2 по различным дублетам экранирования при-

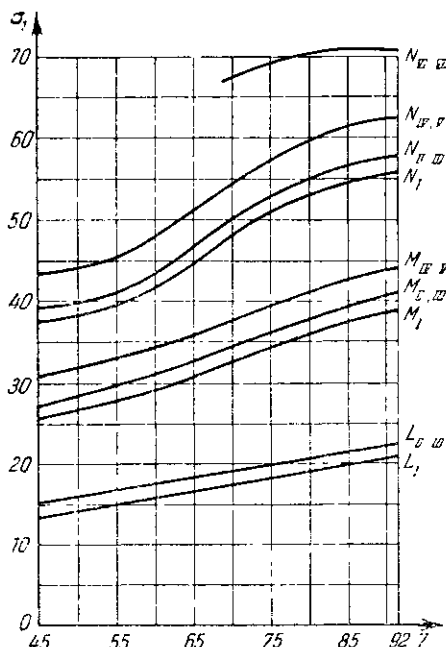


Рис. 10. Зависимость постоянной полного экранирования σ_1 от атомного номера Z для различных уровней.

σ_2 соответствующая кривая для σ_1 уровня L_I должна пойти параллельно кривой для σ_1 уровня L_{II} . Найденные таким путем значения σ_2 по различным дублетам экранирования при-

Таблица 7

Постоянные внутреннего экранирования σ_2 одиночных уровней

Уровень	Тип и число электронов	n	l	σ_2
K	$1s^1$	1	0	0
L_I	$2s^1$	2	0	2,0
M_I	$3s^1$	3	0	6,8
N_I	$4s^1$	4	0	14

ведены в таблице 7. Для полноты в эту таблицу добавлено также значение $\sigma_2 = 0$ для уровня K .

Кривые значений постоянной полного экранирования σ_1 в зависимости от атомного номера Z приведены на рис. 10. На этом рисунке нетрудно заметить, что для группы редких земель, т. е. для области значений атомного номера Z от 57 до 71, происходит более быстрое возрастание значений σ_1 для уровней N и даже M . Это объясняется заполнением у этой группы элементов уровня $N_{VI, VII}$, что и приводит к более быстрому возрастанию экранировки электронов уровней N и M .

Для K -уровня $\sigma_1 = 0,3$ и мало зависит от Z .

9. Тонкая структура рентгеновских уровней атома

До сих пор мы рассматривали энергию рентгеновских уровней, пользуясь подобием между этими уровнями и оптическими уровнями водородоподобных атомов на основании принципа вакансий Паули. Теперь мы перейдем к более точной теории. Мы будем исходить из формулы (1,4) для оптических уровней, но учтем все электроны, находящиеся в незамкнутой электронной оболочке, характеризуемой определенными общими для всех электронов значениями квантовых чисел n и l . Эти квантовые числа однозначно определяют для данного атома первые два члена формулы (1,4): основной член энергии и релятивистскую поправку. Третий член зависит не только от величины квантовых чисел n , l и s , но и от угла между l и s , т. е. от ориентации этих векторов. Для каждой возможной взаимной ориентации векторов l и s мы получим особое значение величины третьего члена в формуле (1,4), т. е. особое значение энергии уровня. Согласно правилам пространственного квантования возможны только некоторые определенные взаимные ориентации векторов l и s . В результате каждый уровень энергии, характеризуемый определенными значениями квантовых чисел n , l и s , распадается на несколько отдельных близких подуровней, что и образует тонкую структуру этого уровня.

При этом с достаточной степенью точности можно учитывать только взаимодействие между орбитальным моментом каждого электрона и спином того же электрона.

Таким образом, каждая возможная комбинация угловых моментов l_i и s_i всех электронов данной оболочки характеризуется особым значением энергии подуровня. В дальнейшем мы будем называть распределение электронов, характеризуемое определенным количеством их в данной оболочке, «конфигурацией электронов». Каждая конфигурация электронов

может иметь различные комбинации векторов l_i и s_i . Эти комбинации характеризуются определенными полными угловыми моментами вращения \mathbf{J} всех электронов данной конфигурации.

Взаимные ориентации всех угловых моментов l_i и s_i отдельных электронов могут осуществляться в различных атомах и в различных оболочках различными способами. Мы рассмотрим два крайних возможных случая:

1) Орбитальные угловые моменты l_i отдельных электронов складываются друг с другом и образуют результирующий вектор $\mathbf{L} = \sum l_i$; спины s_i отдельных электронов складываются друг с другом и образуют результирующий вектор $\mathbf{S} = \sum s_i$; векторы \mathbf{L} и \mathbf{S} складываются друг с другом и образуют результирующий полный угловой момент данной конфигурации $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Такая связь между угловыми моментами l_i и s_i , называемая нормальной или (LS)-связью, встречается наиболее часто и записывается следующей условной формулой:

$$(LS)\text{-связь: } \{(l_1 l_2 l_3 \dots) (s_1 s_2 s_3 \dots)\} = \{(\mathbf{L}) (\mathbf{S})\} = \mathbf{J}.$$

2) Орбитальный угловой момент l_i каждого электрона складывается с угловым моментом спина s_i того же электрона и образует результирующий момент j_i этого электрона: $j_i = l_i + s_i$; векторы j_i всех электронов складываются друг с другом и образуют результирующий полный угловой момент данной конфигурации $\mathbf{J} = \sum j_i$. Такая

связь между угловыми моментами l_i и s_i называется (jj)-связью и символически записывается условной формулой:

$$(jj)\text{-связь: } \{(l_1 s_1) (l_2 s_2) (l_3 s_3) \dots\} = \\ = \{(j_1) (j_2) (j_3) \dots\} = \mathbf{J}.$$

На рис. 11 представлены рассмотренные два случая связи на примере конфигурации из двух электронов.

Не следует думать, что указанные выше различные последовательности сложения векторов являются только следствием математических операций сложения векторов. За этими операциями скрыта действительная физическая природа связей между

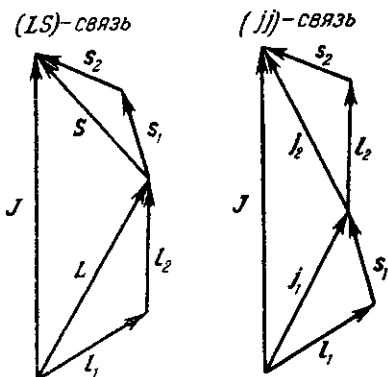


Рис. 11. (LS)-связь и (jj)-связь в случае конфигурации из двух электронов.

угловыми моментами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i электронов. Так, в случае (LS)-связи орбитальные моменты \mathbf{l}_i всех электронов прецессируют около общего для них результирующего вектора \mathbf{L} ; угловые моменты спинов \mathbf{s}_i прецессируют около своего результирующего вектора \mathbf{S} . Векторы \mathbf{L} и \mathbf{S} прецессируют около вектора полного момента \mathbf{J} . В случае (jj)-связи угловые моменты \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i каждого электрона прецессируют около своего результирующего вектора \mathbf{j}_i ; отдельные векторы \mathbf{j}_i прецессируют около своего результирующего вектора полного момента \mathbf{J} . Поправка к первым двум членам формулы для энергии (1,4), выражаемая третьим членом этой формулы, представляет собой энергию указанных прецессионных движений, или энергию взаимодействия магнитных моментов, соответствующих этим угловым моментам вращения.

Кроме рассмотренных двух крайних случаев связей, между отдельными угловыми моментами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i могут иметь место различные промежуточные типы связей. В случаях тяжелых атомов сильное поле ядра разрушает связи между электронами, оставляя связи между орбитальным моментом и моментом спина каждого электрона. Поэтому у тяжелых атомов связь приближается к типу (jj)-связи. В случае легких атомов связь приближается к типу (LS)-связи.

В случае (LS)-связи полный момент \mathbf{J} атома определяется комбинациями двух векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} (как уже указывалось выше, полный момент замкнутых оболочек атома равен нулю). В этом случае тип связи имеет много общего со связью векторов \mathbf{l} и \mathbf{s} единственного электрона оптических уровней водородоподобных атомов.

Как выше было показано, тонкая структура уровня определяется только третьим членом формулы (1,4). Обозначим этот член для электрона i данной конфигурации γ_i :

$$\gamma_i = a \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = a |\mathbf{l}_i| \cdot |\mathbf{s}_i| \cos(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i), \quad (1,20)$$

где a от угла $(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)$ не зависит:

$$a = Rhc \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^2 l (l + 1) \left(l + \frac{1}{2} \right)}. \quad (1,20a)$$

Здесь опущен множитель $\frac{M}{M_Z + m}$ и вместо Z взято $(Z - \sigma_2)$. Все электроны данной конфигурации обладают общими значениями квантовых чисел n и l ; они отличаются лишь направлениями векторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i . Общая поправка к энергии для всех электронов конфигурации в данной их ориентации определяется суммой значений γ_i по всем электронам этой конфигурации.

Обозначим эту суммарную поправку через Γ :

$$\Gamma = \sum_i \gamma_i.$$

В свободном атоме некоторые комбинации векторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i могут дать совпадающие значения поправки Γ . Это вырождение может быть снято магнитным полем, которое, таким образом, приводит к расщеплению уровня на максимально возможное число подуровней (зееман-эффект). Поэтому мы исследуем сначала атом в магнитном поле, а затем, уменьшая напряженность этого поля до нуля, будем следить за постепенным слиянием отдельных подуровней друг с другом. Такое исследование приведет к более полному пониманию не только характера тонкой структуры, но и распределения электронов по подуровням свободного атома.

Если мы поместим атом в слабое магнитное поле и будем постепенно увеличивать напряженность поля H , то связи между векторами \mathbf{j}_i или между векторами \mathbf{L} и \mathbf{S} (в зависимости от типа связи), а затем и связи между отдельными векторами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i будут постепенно все более и более разрушаться и заменяться непосредственной связью между отдельными векторами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i , с одной стороны, и магнитным полем \mathbf{H} , с другой стороны. Это означает, что сначала прекратится прецессия векторов \mathbf{j}_i относительно \mathbf{J} (при (jj) -связи) или векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} относительно \mathbf{J} (при (LS) -связи) и заменится прецессией этих

векторов относительно \mathbf{H} ; при дальнейшем возрастании силы поля прекратится и прецессия отдельных векторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i относительно своих результирующих \mathbf{j}_i или \mathbf{L} и \mathbf{S} (в зависимости от типа связи) и начнется прецессия этих векторов непосредственно около \mathbf{H} . Магнитное поле, вызывающее первую стадию этого процесса, назовем «сильным магнитным полем». Магнитное поле, вызывающее вторую стадию этого процесса, назовем «очень сильным магнитным полем».

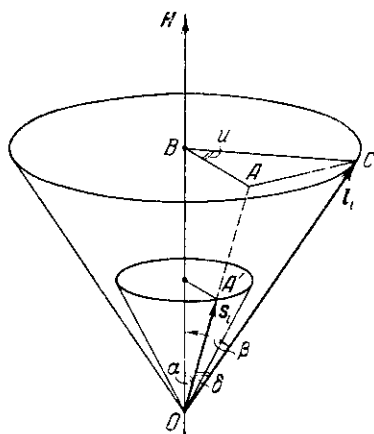


Рис. 12. Прецессия векторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i относительно \mathbf{H} .

Рассмотрим атом в очень сильном магнитном поле \mathbf{H} . В этом случае всякая непосредственная связь между векторами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i разрушена, и все векторы прецессируют относительно направления магнитного

поля \mathbf{H} . Угол $(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)$ в этом случае не будет постоянным, и в (1,19) нужно усреднить $\cos(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)$ по всем возможным его значениям.

На рис. 12 $OC = |\mathbf{l}_i|$, $OA' = |\mathbf{s}_i|$. Вектор OA' продолжен до пересечения в точке A с плоскостью, в которой вращается конец вектора \mathbf{l}_i . Точка пересечения той же плоскости с вектором \mathbf{H} обозначена через B . На рис. 12 введены следующие обозначения углов:

$$\begin{aligned}\alpha &= (\mathbf{s}_i, \mathbf{H}), & \beta &= (\mathbf{l}_i, \mathbf{H}), \\ \delta &= (\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i), & u &= \angle ABC.\end{aligned}$$

При прецессии векторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i относительно \mathbf{H} с различными скоростями угол u может принимать все возможные значения от нуля до 2π . Найдем зависимость переменного угла δ от постоянных углов β и α и от угла u . Треугольники OAB и OCB — прямоугольные. Выражая BA , BC и OA через $|\mathbf{l}_i|$, α и β , найдем два значения AC из треугольников ABC и AOC (по теореме косинусов) и приравняем эти два значения. Тогда получим:

$$\cos \delta = \cos \alpha \cos \beta (1 + \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \beta \cos u).$$

Так как среднее значение $\cos u$ равно нулю, то

$$\overline{\cos \delta} = \cos \alpha \cos \beta,$$

где черта сверху указывает на усреднение. Подставляя введенные выше обозначения, получим:

$$\overline{\cos(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)} = \cos(\mathbf{s}_i, \mathbf{H}) \cos(\mathbf{l}_i, \mathbf{H}). \quad (1,21)$$

Рассматривая атом в магнитном поле, мы должны учесть пространственное квантование векторов \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i , характеризуемое квантовыми числами m_{l_i} и m_{s_i} . Согласно определению этих чисел

$$m_{l_i} = |\mathbf{l}_i| \cos(\mathbf{l}_i, \mathbf{H}), \quad m_{s_i} = |\mathbf{s}_i| \cos(\mathbf{s}_i, \mathbf{H}).$$

Определив отсюда значения косинусов углов $(\mathbf{l}_i, \mathbf{H})$ и $(\mathbf{s}_i, \mathbf{H})$, подставим эти значения в (1,21):

$$\overline{\cos(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)} = \frac{m_{l_i} m_{s_i}}{|\mathbf{l}_i| |\mathbf{s}_i|}.$$

Заменяя в (1,19) косинус угла $(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)$ его средним значением, получим:

$$\gamma_i = a m_{l_i} m_{s_i}, \quad (1,22)$$

откуда общая поправка к энергии данной конфигурации при

некоторой определенной ориентации электронов будет равна

$$G = a \sum_i m_{l_i} m_{s_i}. \quad (1,23)$$

В магнитном поле характер ориентации электронов определяется проекцией M результирующего момента всех \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i отдельных электронов на направление поля \mathbf{H} , т. е. алгебраической суммой всех m_{l_i} и m_{s_i} :

$$M = \sum_i (m_{l_i} + m_{s_i}).$$

Величина M характеризует тип конфигурации в зависимости от той или иной ориентации электронов. Конфигурация нескольких электронов может при нескольких различных ориентациях относительно \mathbf{H} характеризоваться одним и тем же значением M . Такие ориентации принадлежат к одному и тому же типу.

Соответствующие таким ориентациям значения величин G определяют тонкую структуру уровней, образуемых данной конфигурацией. Каждый уровень расщепляется в магнитном поле на несколько подуровней, наибольшее возможное число которых определяется числом различных ориентаций электронов. При уменьшении напряженности магнитного поля \mathbf{H} до нуля такие подуровни стягиваются к некоторым предельным уровням.

Согласно известному принципу исключения Паули в каждом отдельном состоянии, характеризуемом квантовыми числами n , l , m_l и m_s , может быть только один электрон. Таким образом, распределение электронов по состояниям, т. е. число их на каждой оболочке свободного атома с данными n и l , может быть найдено по расщеплению уровней в очень сильном магнитном поле, т. е. по числу подуровней, сливающихся вместе при $\mathbf{H} \rightarrow 0$. Проследить за этим переходом можно на основе так называемого «правила постоянства G -суммы».

Под G -суммой мы будем понимать сумму величин G для всех возможных ориентаций одного типа, т. е. с общим значением M . Обозначим G -сумму ($\sum G$) $_M$. Согласно полуэмпирическому правилу постоянства G -суммы

$$(\sum G)_M = \text{const} (\mathbf{H}),$$

т. е. величина G -суммы не зависит от напряженности магнитного поля \mathbf{H} .

Влияние силы поля H на характер связей между угловыми моментами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i представлено на рис. 13 для конфигурации, состоящей из двух электронов. В верхней части этого рисунка представлены изменения, вызываемые уменьшением силы поля при предельной (LS)-связи; в нижней части рисунка — то же при предельной (jj)-связи.

В магнитном поле тип связей данной конфигурации характеризуется величиной M . В пределе при $H = 0$ тип связей

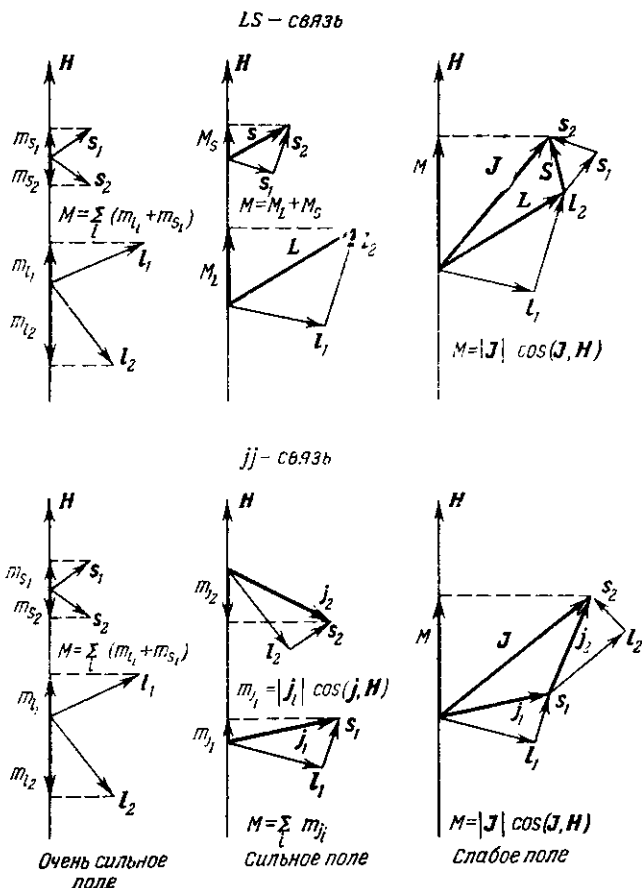


Рис. 13. Влияние силы поля H на характер связей для конфигурации из двух электронов.

(при нормальной (LS)-связи) характеризуется величиной J , равной

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, |L - S|,$$

где L и S принимают значения

$$L = \sum_{i=1}^z l_i, \quad \sum_{i=1}^z l_i - 1, \dots, 0,$$

$$S = \sum_{i=1}^z (\pm s_i) \geq 0, \quad \text{т. е. } S = \frac{z}{2}, \frac{z}{2} - 1, \dots, 0 \text{ или } \frac{1}{2}$$

в зависимости от четности z . Эти значения L и S справедливы в случаях, когда число z электронов на данном уровне не превышает половины числа электронов, заполняющих данный уровень, т. е. половины от числа $2(2l + 1)$:

$$z \leq 2l + 1.$$

При $z > 2l + 1$ следует применять принцип вакансий Паули, суммируя по количеству электронов, недостающих на данном уровне до его заполнения, т. е. заменяя z через $2(2l + 1) - z$.

С другой стороны, по определению:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i.$$

Согласно правилам пространственного квантования углы между векторами \mathbf{l}_i и \mathbf{s}_i , а также между векторами \mathbf{L} и \mathbf{S} могут быть только такими, при которых имеют место соотношения

$$|\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}, \quad |\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}, \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}.$$

Рассмотрим конкретный пример для конфигурации $2p^5$, т. е. для уровня $L_{II, III}$, характеризуемого квантовыми числами $n = 2$ и $l = 1$. В таблице 8 представлены значения двух других квантовых чисел m_{l_i} и m_{s_i} для всех возможных различных ориентаций данной конфигурации. При составлении этой таблицы было учтено (см. § 3), что

$$-l \leq m_{l_i} \leq l,$$

т. е. $m_{l_i} = -1, 0, +1$. Кроме того, $m_{s_i} = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. В таблице 8 даны также значения M , характеризующие каждую ориентацию.

В этой таблице приведены все возможные распределения, которые удовлетворяют принципу исключения Паули. Согласно этому принципу для каждой ориентации возможны только такие распределения, при которых только два электрона со взаимно обратными значениями квантовых чисел m_{s_i} могут иметь одинаковые значения квантовых чисел m_{l_i} . Таблица 8 позволяет вычислить для тех же ориентаций величины γ_i по формуле (1,22) и величины Γ по формуле (1,23). Сводка величин γ_i и Γ приведена в таблице 9.

Как видно из таблицы 8, число различных типов ориентаций электронов конфигурации p^5 равно четырем: в последней колонке таблицы 8 встречаются только четыре различных значения величин M . В таблице 10 выписаны значения Γ из таблицы 9 для различных значений M , взятых по таблице 8 для соответ-

Таблица 8

Возможные ориентации распределения p^5 в очень сильном магнитном поле

Номер ориентации	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{l_3}	m_{l_4}	m_{l_5}	m_{s_1}	m_{s_2}	m_{s_3}	m_{s_4}	m_{s_5}	M
1	1	1	0	0	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
2	1	1	0	0	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
3	-1	-1	0	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
4	-1	-1	0	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
5	-1	-1	1	1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6	-1	-1	1	1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Таблица 9

Величины γ_i и Γ для ориентаций таблицы 8

Номер ориентации	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	Γ
1	$\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	0	0	$-\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$
2	$\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	0	0	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$
3	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	0	0	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$
4	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	0	0	$-\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$
5	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	0	0
6	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$-\frac{1}{2}a$	0	0

ствующих ориентаций. В нижней строке таблицы 10 выписаны значения Γ -сумм.

Таблица 10

Значения Γ и Γ -сумм для конфигурации p^5 в очнь сильном магнитном поле

M	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$
Γ	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	0	$\frac{1}{2}a$	0	$-\frac{1}{2}a$
$(\Sigma\Gamma)_M$	$-\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$		$\frac{1}{2}a$		$-\frac{1}{2}a$

Перейдем теперь к слабому магнитному полю. В таком поле тип ориентации можно характеризовать либо величиной M , либо, так же как и при отсутствии магнитного поля, величиной J . В таком поле (см. рис. 13) M представляет собой проекцию вектора \mathbf{J} на направление поля. Различные возможные ориентации вектора \mathbf{J} по отношению к магнитному полю \mathbf{H} характеризуются четырьмя значениями M : $-\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ и $\frac{3}{2}$. Эти значения M соответствуют четырем возможным ориентациям вектора \mathbf{J} при $J = \frac{3}{2}$, чему соответствуют четыре значения Γ из таблицы 10: по одному для каждого M . В таблице 10 имеется еще два значения Γ , соответствующих двум ориентациям, характеризуемым значениями $M = -\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$. Эти значения M соответствуют двум возможным ориентациям вектора \mathbf{J} при $J = \frac{1}{2}$. При отсутствии магнитного поля (или в слабом поле) мы будем иметь лишь два различных уровня для конфигурации p^5 . Эти два уровня характеризуются значениями $J = \frac{3}{2}$ и $\frac{1}{2}$. Обозначим соответствующие этим значениям J величины Γ , приписав им индексы, характеризующие J : $\Gamma_{3/2}$ и $\Gamma_{1/2}$. В таблице 11 дана сводка величин Γ и значений Γ -сумм для случая слабого магнитного поля.

Сопоставляя таблицы 10 и 11, мы видим, что в очень сильном магнитном поле конфигурация p^5 дает три отдельных уровня соответственно трем различным значениям $\Gamma = -\frac{1}{2}$, 0 и $\frac{1}{2}$; каждому из этих уровней соответствует по две возможные ориентации. В слабом поле конфигурация p^5 дает только два

Таблица 11

Значения Γ и Γ -сумм для конфигурации p^6 в слабом магнитном поле

M	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
$J = \frac{3}{2}$	$\Gamma_{3/2}$	$\Gamma_{3/2}$	$\Gamma_{3/2}$	$\Gamma_{3/2}$
$J = \frac{1}{2}$		$\Gamma_{1/2}$	$\Gamma_{1/2}$	
$(\Sigma\Gamma)_M$	$\Gamma_{3/2}$	$\Gamma_{3/2} + \Gamma_{1/2}$	$\Gamma_{3/2} + \Gamma_{1/2}$	$\Gamma_{3/2}$

раздельных уровня соответственно двум различным значениям Γ ; при этом одному из этих уровней (при $J = \frac{3}{2}$) соответствуют четыре различные возможные ориентации, а другому (при $J = \frac{1}{2}$) — две ориентации. Чем большее количество ориентаций дает данный уровень, тем чаще мы встретим этот уровень среди множества одинаковых атомов, т. е. тем будет больше статистический вес g этого уровня. По определению, статистическим весом g уровня называется число различных ориентаций, дающих этот уровень. Как ясно из сказанного выше, величина g равна числу возможных ориентаций вектора \mathbf{J} в слабом магнитном поле, т. е. числу различных значений M . Так как по правилам пространственного квантования M принимает значения от $-J$ до $+J$ через каждую единицу, то, очевидно, статистический вес уровня равен

$$g = 2J + 1. \quad (1,24)$$

Согласно правилу постоянства Γ -суммы величина ее для данного M не зависит от магнитного поля. Применим это правило при сопоставлении значений Γ -сумм в таблицах 10 и 11:

$$\Gamma_{3/2} = -\frac{1}{2}a, \quad \Gamma_{3/2} + \Gamma_{1/2} = \frac{1}{2}a.$$

Эти два уравнения дают:

$$\Gamma_{3/2} = -\frac{1}{2}a, \quad \Gamma_{1/2} = a. \quad (1,25)$$

Уровни, характеризуемые значениями $J = \frac{3}{2}$ и $\frac{1}{2}$, являются

спин-дублетом. Расщепление этого дублета определяется разностью значений поправок $\Gamma_{3/2}$ и $\Gamma_{1/2}$:

$$\Delta E = \Gamma_{3/2} - \Gamma_{1/2} = \frac{3}{2} a. \quad (1,26)$$

Так как $\Gamma_{3/2} < 0$, а $\Gamma_{1/2} > 0$, то, очевидно, уровень, характеризуемый значением $J = \frac{3}{2}$, расположен по шкале энергий ниже уровня с $J = \frac{1}{2}$.

Определим теперь расщепление спин-дублета оптических уровней водородоподобных атомов для тех же квантовых чисел $n = 2$ и $l = 1$, т. е. для конфигурации $2p^1$. Согласно формуле спин-дублетов (1,13) и принимая во внимание (1,20), найдем:

$$\Delta E = Rhc \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^3 l (l + 1)} = a \left(l + \frac{1}{2} \right) = \frac{3}{2} a,$$

т. е. в полном соответствии с формулой (1,26) для рентгеновских уровней. Если для единственного электрона конфигурации $2p^1$ определить поправку к основному члену энергии по формуле (1,5), то для двух значений j оптического электрона: $j = \frac{3}{2}$ и $j = \frac{1}{2}$, мы получим отрицательные поправки, но абсолютная величина первой из них (для $j = \frac{3}{2}$) будет меньше. Отсюда ясно, что у рассматриваемого спин-дублета оптических уровней выше расположен уровень со значением $j = \frac{3}{2}$, тогда как в рентгеновском спин-дублете имеет место обратное расположение. В связи с этим оптические спин-дублеты получили название регулярных, а рентгеновские — обращенных.

На рассмотренных уровнях конфигураций $2p^5$ и $2p^1$ мы имеем пример применения правила вакансий Паули: как было выше установлено, обе конфигурации дают дублеты. Расстояние между ними одинаковое, но один из них регулярный, другой — обращенный.

Как выше было указано, для тяжелых атомов имеет место (jj)-связь. В этом случае имеет место независимость электронов друг от друга. Для конфигурации $2p^5$ мы имеем два уровня, характеризующиеся значениями $J = \frac{3}{2}$ и $\frac{1}{2}$. Уровень с $J = \frac{3}{2}$ обозначается L_{III} , уровень с $J = \frac{1}{2}$ обозначается L_{II} . Так как статистический вес уровня L_{III} равен 4, а статистический вес уровня L_{II} равен 2, то для тяжелых атомов можно говорить о том, что уровню L_{III} соответствует четыре электрона, а уровню L_{II} — два электрона. Общее число электронов на невозбужден-

ном уровне $L_{II, III} (2p)$ равно 6, что находится в соответствии с таблицей 1. Для легких атомов при (LS) -связи независимость электронов друг от друга теряется, и говорить об определенном распределении шести $2p$ -электронов по уровням L_{II} и L_{III} нельзя.

10. Правила отбора и диаграмма переходов

Установив применимость правила вакансий Паули к рентгеновским внутренним уровням атома, мы можем сделать вывод, что каждый такой уровень аналогичен некоторому оптическому уровню водородоподобного атома, у которого внутри данного уровня — замкнутая оболочка, а на данном уровне имеется только один электрон. Значение J для рентгеновских уровней численно совпадает со значением j для соответствующих уровней водородоподобных атомов. Уровень атома при $l = 0$ представляет собой одиночный уровень, так как каждому значению j соответствует особый подуровень, а $j = l \pm s$, причем всегда $j > 0$. Если $l = 0$, то j может иметь только одно значение: $j = \frac{1}{2}$. При $l > 0$ ($l = 1, 2, 3, \dots$) двум возможным ориентациям спина соответствуют два значения j , а именно $j = l - \frac{1}{2}$ и $j = l + \frac{1}{2}$. Поэтому все такие уровни будут спин-дублетами. Перечень таких уровней дан в таблице 6.

Линии спектра рентгеновского излучения возникают при переходах атома из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией. Однако в ряде случаев вероятность таких переходов ничтожно мала или равна нулю. Вопрос о вероятностях переходов будет более подробно рассмотрен в главе 2 об интенсивностях рентгеновских спектров. Здесь мы воспользуемся только результатами, к которым приводит вычисление вероятностей переходов в зависимости от квантовых чисел уровней.

Группа наиболее интенсивных линий спектра называется «электрическими дипольными линиями». Эти линии возникают только при соблюдении определенных соотношений между квантовыми числами уровней. Эти соотношения называются «правилами отбора электрического дипольного излучения», которые могут быть сформулированы следующим образом.

Переходы между двумя уровнями происходят только при следующих изменениях квантовых чисел уровней:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \quad |\Delta l| = 1, \\ 2) \quad |\Delta J| = 0, 1, \\ 3) \quad \Delta n \neq 0. \end{array} \right\} \quad (1,27)$$

Согласно первому правилу переходы совершаются только между уровнями разной четности; четность уровня определяется четностью суммы квантовых чисел l для всех электронов, имеющих на этом уровне. Так как внутренние уровни атомов (кроме самых легких) в нормальном состоянии заполнены и содержат четное число электронов, то после удаления одного из них число оставшихся на этом уровне электронов будет нечетным. Для всех этих электронов значения l одинаковы.

Отсюда следует, что четность рентгеновских уровней обычно определяется четностью l .

Третье правило не вытекает из теоретических соображений, но найдено экспериментально, хотя и не всегда соблюдается. На рис. 14 представлены переходы, разрешенные дипольными правилами отбора между уровнями

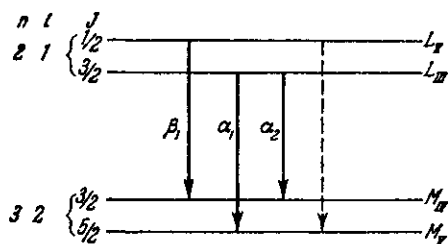


Рис. 14. Разрешенные переходы между уровнями $K_{II, III}$ и $M_{IV, V}$.

$L_{II, III}$ и $M_{IV, V}$. Пунктиром показан запрещенный переход с уровня L_{II} на уровень M_V : для такого перехода не удовлетворяется второе правило.

Кроме электрических дипольных линий, в рентгеновском спектре наблюдаются и некоторые обычно очень слабые линии, называемые «электрическими квадрупольными». Эти линии возникают при соблюдении следующих «правил отбора электрического квадрупольного излучения»:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \quad |\Delta l| = 0, 2, \\ 2) \quad |\Delta J| = 0, 1, 2. \end{array} \right\} \quad (1,28)$$

Согласно первому из этих правил квадрупольные переходы совершаются между уровнями одинаковой четности.

Для некоторых тяжелых элементов обнаружены в спектре также так называемые «магнитные дипольные линии». Это — чрезвычайно слабые линии, возникающие при переходах между уровнями одинаковой четности с соблюдением следующих «магнитных дипольных правил отбора»:

$$\left. \begin{array}{l} 1) \quad |\Delta l| = 0, \\ 2) \quad |\Delta J| = 0, 1. \end{array} \right\} \quad (1,29)$$

На рис. 15 представлена полная диаграмма рентгеновских уровней. Сплошными стрелками указаны дипольные переходы, пунктирными стрелками — некоторые наблюдаемые квадрупольные переходы.

польные линии. Те и другие линии называются «диаграммными» линиями в отличие от ряда очень слабых линий, называемых «недиаграммными» или «сателлитами», возникновение

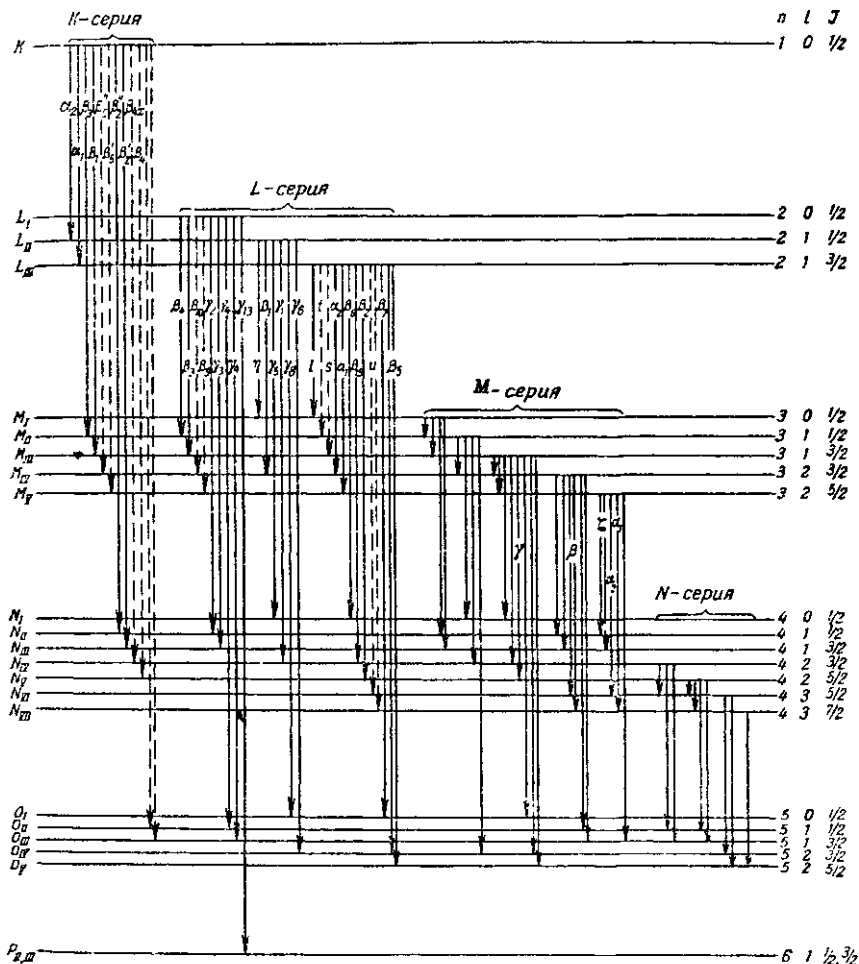


Рис. 15. Диаграмма рентгеновских уровней и переходов между ними для K-, L-, M- и N-серий.

которых не может быть объяснено простой диаграммой уровней, представленной на рис 15. Сателлиты будут рассмотрены более подробно в главе 8 о тонкой структуре эмиссионных спектров.

Вся группа линий, возникающая после возбуждения K-уровней атомов, называется K-серией. Вся группа линий, возникающая после возбуждения L-уровней атомов, называется L-серией и т. д. На рис. 15 представлены переходы для K-,

L-, M- и N-серий. Рядом со стрелками даны обозначения соответствующих линий.

До сих пор мы рассматривали возникновение линейчатого, или характеристического, спектра. Как было указано в начале этой главы, кроме такого спектра, наблюдается еще сплошной, или непрерывный, спектр, возникающий при бомбардировке анода рентгеновской трубки быстрыми электронами катодного пучка. Эти электроны проходят вблизи атомов по гиперболам,

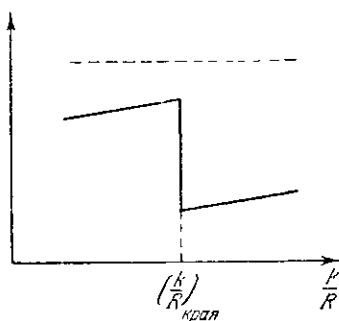


Рис. 16. Влияние поглотителя на распределение интенсивностей в непрерывном спектре.

которые не квантованы, т. е. на параметры этих гипербол не наложены какие-либо ограничения. Правил отбора для таких гипербол не существует: электроны могут совершать переходы между любыми гиперболами, изменяя свою энергию на произвольную (т. е. неквантованную) величину, в результате чего и возникает спектр с непрерывным распределением интенсивности по длинам волн.

Рассмотрим теперь возникновение спектров поглощения. Эти спектры обнаруживаются по изменениям, возникающим в распределении интенсивности вдоль сплошного спектра при прохождении рентгеновских лучей сквозь какой-либо поглотитель. В процессе поглощения фотоны рентгеновских лучей при столкновении с атомом возбуждают его на один из рентгеновских уровней энергии. Для этого необходимо, чтобы энергия фотона $\epsilon = h\nu$ была достаточна для такого возбуждения, т. е. чтобы эта энергия была не менее некоторого критического для каждого уровня значения. Меньшие энергии фотонов, т. е. большие длины волн, не вызовут поглощения в данном уровне, а большие энергии, т. е. меньшие длины волн, смогут поглотиться этим уровнем. В результате в сплошном спектре появится резкая граница — так называемый «край поглощения»: с коротковолновой стороны от этой границы сплошной спектр будет резко ослаблен. На рис. 16 представлено распределение интенсивности непрерывного спектра до поглощения (штриховая линия) и после поглощения (сплошная линия). Измерив длину волны λ края поглощения, можно определить критическую энергию уровня, т. е. минимальную энергию фотона, поглощаемого данным уровнем. Эту энергию обычно выражают в ридбергах, т. е. в величинах $\frac{k}{R}$.

При интерпретации спектров поглощения первоначально было предположено, что в результате процесса поглощения

происходит полная ионизация атома, т. е. вырывание электрона из данной оболочки «на бесконечность». В этом случае были бы справедливы следующие рассуждения, которые мы рассмотрим на отдельном примере. На рис. 17 представлены уровни L_{III} и M_V и переходы, соответствующие линии $L\alpha_1$ излучения и вырыванию электронов с этих уровней «на бесконечность» в процессе поглощения. Стрелки указывают направление изменения состояния атома. Если представленный на рис. 17 механизм возникновения спектров поглощения справедлив, то можно составить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k}{R}\right)_{L\alpha_1} &= L_{III} - M_V, \\ \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } L_{III}} &= L_{III} - \frac{T_0}{R}, \\ \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } M_V} &= M_V - \frac{T_0}{R}, \end{aligned}$$

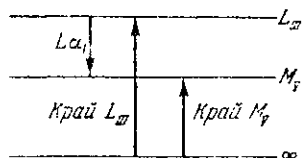


Рис. 17.

где через L_{III} и M_V обозначены, как это обычно принято, значения соответствующих термов $\frac{T_{L_{III}}}{R}$ и $\frac{T_{M_V}}{R}$ в ридбергах. Терм нормального атома, соответствующий уровню « ∞ », обозначен $\frac{T_0}{R}$. Из написанных соотношений можно вывести:

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{L\alpha_1} = \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } L_{III}} - \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } M_V}. \quad (1,30)$$

Эту последнюю формулу можно проверить экспериментально. Однако такая проверка показывает, что полученная формула несправедлива, т. е. первоначальное предположение о полной ионизации атома в процессе поглощения несостоятельно.

В дальнейшем Зигбаном было предложено следующее объяснение возникновения спектров поглощения: в процессе поглощения происходит не ионизация атома, а возбуждение его с переходом электрона внутреннего уровня атома на не заполненный электронами наружный уровень. Этот переход должен быть разрешен теми же правилами отбора (1,27), которые были уже установлены для дипольных линий спектра излучения; из этих правил для спектров поглощения особенно существенно первое:

$$|\Delta l| = 1.$$

Край поглощения определяется переходом на первый из незаполненных уровней, удовлетворяющих этому условию.

Рассмотрим на двух примерах применение правил отбора к спектрам поглощения. Прежде всего мы вернемся к рассмотренному выше примеру (рис. 17) для случая атомов мо-

либдена. У молибдена уровень $N_{IV,V}$ заполнен лишь частично, а уровень $N_{VI,VII}$ свободен. Все остальные оболочки внутри $N_{IV,V}$ заполнены. На рис. 18 представлены переходы, разрешенные правилами отбора. В этом случае

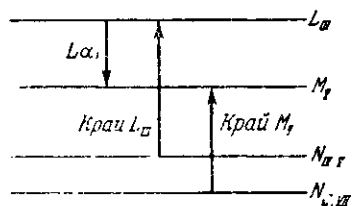


Рис. 18.

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{L_{\alpha_1}} = L_{III} - M_V,$$

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } L_{III}} = L_{III} - N_{IV,V},$$

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } M_V} = M_V - N_{VI,VII}.$$

Здесь, как и выше, символы уровней поставлены вместо термов этих уровней в ридбергах. Отсюда видно, что равенство (1,30) несправедливо, что и было подтверждено экспериментом:

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{L_{\alpha_1}} > \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } L_{III}} - \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } M_V}.$$

Другой пример. Рассмотрим атом палладия. У этого элемента заполнены все уровни до $N_{IV,V}$ включительно, остальные свободны. На рис. 19 представлены уровни L_{III} , M_{III} , N_V и O_I палладия и переходы, соответствующие линиям излучения $L\beta_2$ и $(M_{III} \rightarrow N_V)$ и краям поглощения L_{III} и M_{III} . Первым свободным уровнем, разрешенным правилами отбора при возбуждении атома с уровней L_{III} и M_{III} , является один и тот же уровень O_I . Согласно рис. 19 можно написать:

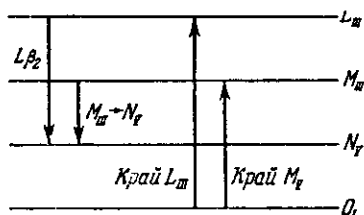


Рис. 19.

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{L_{\beta_1}} = L_{III} - N_V,$$

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{M_{III} \rightarrow N_V} = M_{III} - N_V,$$

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } L_{III}} = L_{III} - O_I,$$

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } M_{III}} = M_{III} - O_I.$$

Отсюда следует равенство

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{L_{\beta_1}} - \left(\frac{k}{R}\right)_{M_{III} \rightarrow N_V} = \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } L_{III}} - \left(\frac{k}{R}\right)_{\text{край } M_{III}}.$$

Это равенство действительно подтверждается экспериментом.

Рассмотрим теперь связь, существующую между распределением электронов по уровням атома и рентгеновскими спектрами излучения и поглощения. В таблице 12 дано распределение электронов по уровням свободных атомов, т. е. атомов, не находящихся в химической связи с другими атомами или в поле действия каких-либо сил.

Сопоставляя диаграмму уровней и переходов между ними (рис. 15) с таблицей 12, можно определить, какие именно линии рентгеновского спектра излучения могут появиться у каждого атома, а также на какой ближайший внешний уровень могут быть переброшены электроны внутренних уровней при поглощении рентгеновских лучей различными атомами. Однако такое сопоставление будет справедливо только для атомов одноатомных газов или паров, так как только в этом случае атомы можно считать свободными. Между тем большая часть результатов по исследованию рентгеновских спектров излучения и поглощения получена для атомов твердого тела.

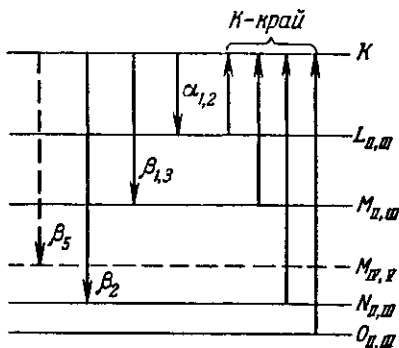


Рис. 20.

Для уяснения того, как меняется распределение электронов в твердом теле, представляет интерес сравнение выводов, полученных при сопоставлении диаграммы рис. 15 и таблицы 12, с экспериментальными результатами. Это сопоставление может быть выполнено различными путями.

Сопоставим прежде всего спектры излучения, возникающие при переходе внешних электронов атома на один из внутренних уровней атома, со спектрами поглощения, получающимися при переходе электрона между теми же уровнями в обратном направлении. Сопоставление это проведем на примере *K*-серии. На рис. 20 представлена диаграмма уровней и переходов, соответствующих линиям *K*-серии и *K*-краям поглощения разных элементов. Пунктиром показаны уровень $M_{IV,V}$ и соответствующая ему квадрупольная линия $K\beta_5$. Остальные уровни дают дипольные переходы с *K*-уровня или на *K*-уровень.

Рассмотрим, как меняются рентгеновские спектры атомов при постепенном возрастании атомного номера Z . По таблице 12 видно, что у свободных атомов первый электрон на уровне $L_{II,III}$ появляется у 5 В. Следовательно, например, линия $K\alpha_{1,2}$ в спектре одноатомных газов или паров впервые может появиться у 5 В. Однако в спектрах твердых тел эта линия

Распределение электронов по уровням свободных атомов

Элемент	Уровень									
	K 1s	L _I L _{II} , III 2s 2p	M _I M _{II} , III 3s 3p	M _{IV} , V 3d	N _I N _{II} , III N _{IV} , V 4s 4p	N _{VI} , VII 4f	O _I O _{II} , III O _{IV} , V 5s 5p	O _{VI} , VII 5f	P _I P _{II} , III P _{IV} , V 6s 6p	O _I 7s
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	—	—
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	—	—
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	—	—
11 Na	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—
12 Mg	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—
13 Al	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—
14 Si	2	2	2	1	—	—	—	—	—	—
15 P	2	2	3	2	—	—	—	—	—	—
16 S	2	2	2	3	—	—	—	—	—	—
17 Cl	2	2	2	4	—	—	—	—	—	—
18 Ar	2	2	2	5	—	—	—	—	—	—
			2	6	—	—	—	—	—	—

Продолжение

Уровень

Элемент	Уровень																	
	K 1	L _I 2s	L _{II, III} 2p	M _I 3s	M _{II, III} 3p	M _{IV, V} 3d	N _I 4s	N _{II, III, IV, V} 4p	N _{VI, VII} 4d	N _{VI, VII} 4f	O _I 5s	O _{II, III, IV, V} 5p	O _{VI, VII} 5d	O _{VI, VII} 5f	P _I 6s	P _{II, III} 6p	P _{IV, V} 6d	Q _I 7s
47 Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1	—	—	—	—	—	—	—
48 Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	—	—	—	—	—	—	—
49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	1	—	—	—	—	—	—
50 Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	2	—	—	—	—	—	—
51 Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	3	—	—	—	—	—	—
52 Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4	—	—	—	—	—	—
53 J	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	5	—	—	—	—	—	—
54 Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	—	—	—	—	—
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	1	—	—	—	—
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	—	2	—	—	—	—
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	2	—	—	—	—
58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2	—	—	—	—
59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3	6	1	2	—	—	—	—
60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	4	6	1	2	—	—	—	—
61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	5	6	1	2	—	—	—	—
62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	6	6	1	2	—	—	—	—
63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	7	6	1	2	—	—	—	—
64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	8	6	1	2	—	—	—	—
65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	9	6	1	2	—	—	—	—
66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	10	6	1	2	—	—	—	—
67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	11	6	1	2	—	—	—	—
68 Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	12	6	1	2	—	—	—	—
69 Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	—	6	1	2	—	—	—	—

<p> </p>	<p>1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p> </p>	<p> </p>
<p> </p>	<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>
<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 2 2 2 2 2 2 2 2</p>	<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p> </p>	<p> 1 2 3 4 5 6 7 8 9</p>
<p>1 1 2 3 4 5 6 7 8 10 10 10 10 10 10</p>	<p>10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10</p>
<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>	<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>
<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>	<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p>13 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14</p>	<p>14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14 14</p>
<p>10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10</p>	<p>10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10</p>
<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>	<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>
<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>	<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p>10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10</p>	<p>10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10</p>
<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>	<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>
<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>	<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>	<p>6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6</p>
<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>	<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>	<p>2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2</p>
<p>70 Yb 71 Lu 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn</p>	<p>87 Fr 88 Ra 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf</p>

в действительности наблюдается и у 4 Ве и 3 Li. В таблице 13 приведено аналогичное сопоставление первых элементов, у которых появляются на соответствующих уровнях первые электроны.

Как видно из таблицы 13, все линии K -серии появляются раньше, чем на соответствующем уровне свободного атома появляется первый электрон. Это указывает на роль химических связей в твердом теле; в результате таких связей внешние электроны атомов возбуждаются на следующие оптические уровни, откуда эти электроны и могут затем совершать

Таблица 13

Появление первой линии K -серии при возрастании Z и заполнение уровней

Уровень	Линии K -серии	Элемент, у которого линия появляется впервые в твердом теле	Элемент, у которого впервые появляется электрон в свободном атоме	Элемент, у которого впервые заполняется уровень в свободном атоме
$L_{II, III}$	$\alpha_{1,2}$	3 Li	5 B	10 Ne
$M_{II, III}$	$\beta_{1,2}$	11 Na	13 Al	18 Ar
$M_{IV, V}$	β_3	17 Cl	21 Sc	29 Cu
$N_{II, III}$	β_4	30 Zn	31 Ga	36 Kr
$O_{II, III}$	—	—	49 In	54 Xe

переходы на свободное место K -уровня. Такие линии получили название «полуоптических». Так, например, линия $K\beta_5$ является полуоптической у элементов 17 Cl, 18 Ar, 19 K и 20 Ca.

В таблице 13 приведены также элементы, у которых впервые заполняется соответствующий уровень. Эти элементы следует сопоставить с теми элементами, у которых впервые происходит разрыв между краем поглощения и соответствующей линией излучения. Если, например, на уровне $N_{II, III}$ имеются электроны, но уровень заполнен не полностью, то линия $K\beta_2$ возникает при переходе $K \rightarrow N_{II, III}$, а K -край поглощения обусловлен тем же переходом, но в обратном направлении: $N_{II, III} \rightarrow K$. С возрастанием атомного номера, когда уровень $N_{II, III}$ заполняется, поглощение перебрасывает электрон K -уровня на следующий разрешенный дипольными правилами отбора уровень $O_{II, III}$, тогда как линия $K\beta_2$ обусловлена тем же переходом $K \rightarrow N_{II, III}$. В этом случае энергия фотона, соответствующего K -краю, будет больше энергии фотона линии $K\beta_2$. Проследим за изменением разности энергий этих фотонов, выражая энергии в ридбергах. На рис. 21 построен график

зависимости разности $\left[\left(\frac{k}{R} \right)_{K\text{-край}} - \left(\frac{k}{R} \right)_{K\beta_2} \right]$ от атомного номера Z . Как видно, эта разность очень близка к нулю до $Z = 35$ и затем начинает резко возрастать; эта разность становится

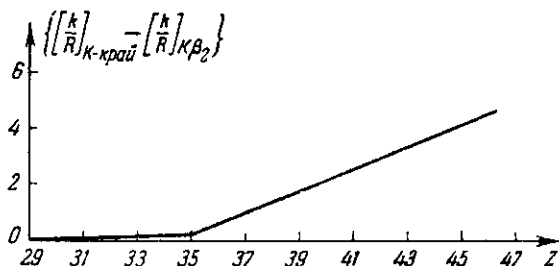


Рис. 21. Зависимость разности энергий фотонов (в ридбергах) K -края и линии $K\beta_2$ от атомного номера Z .

впервые заметно больше нуля у 36 Kr , т. е. как раз у того элемента, у которого уровень $N_{II, III}$ впервые заполняется. Это показывает, что замкнутая оболочка $N_{II, III}$ (36 Kr — благородный газ) не нарушается химическими связями. На рис. 22 приведено аналогичное построение для линии $K\beta_5$,

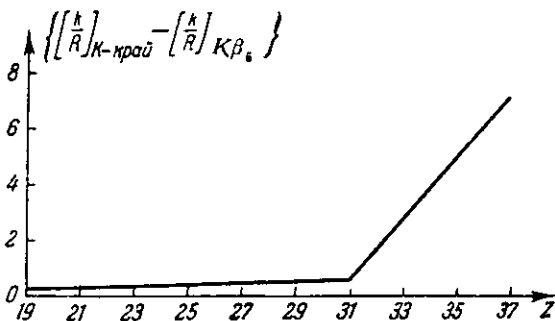


Рис. 22. Зависимость разности энергий фотонов (в ридбергах) K -края и линии $K\beta_5$ от атомного номера Z .

возникающей при переходе $K \rightarrow M_{IV, V}$. Уровень $M_{IV, V}$ впервые заполняется у элемента 29 Cu . Между тем, как видно из рис. 22, разность $\left[\left(\frac{k}{R} \right)_{K\text{-край}} - \left(\frac{k}{R} \right)_{K\beta_5} \right]$ становится впервые заметно больше нуля у элемента 32 Ge ; следовательно, в твердом теле уровень $M_{IV, V}$ впервые заполняется только у 32 Ge . Это также указывает на то, что химические связи возбуждают внешние

электроны на следующие оптические уровни, благодаря чему на уровне M_{IV}, γ (заполненном у свободных атомов 29 Cu, 30 Zn и 31 Ga) освобождаются места, на которые и может переходить K -электрон в процессе поглощения.

Таким образом, в твердых телах внешние (валентные) электроны перераспределяются, и заполнение внешних уровней атомов уже не соответствует таблице 12. По мере заполнения электронами внешних уровней атомов твердых тел с возрастанием атомного номера увеличивается и интенсивность соответствующих линий спектра. По изменению этой интенсивности можно судить о постепенном заполнении уровней электронами. Однако при этом не следует забывать о другом факторе,

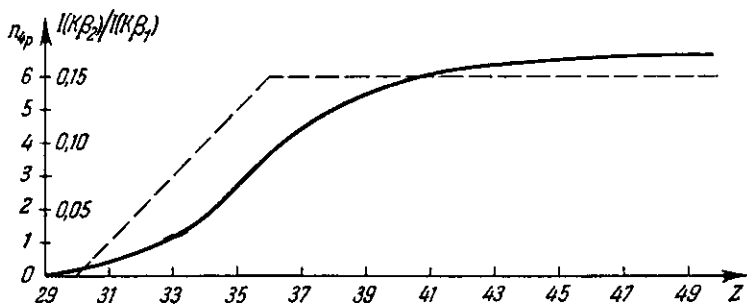


Рис. 23. Зависимость числа n_{4p} электронов на уровне $4p(N_{II}, III)$ свободных атомов (пунктирная кривая) и относительной интенсивности линии $K\beta_2$ (сплошная кривая) от атомного номера Z .

влияющем на интенсивность линий, — вероятности переходов. Вероятность перехода на внешние уровни также претерпевает известные изменения (с возрастанием атомного номера) при наличии химических связей. На рис. 23 сплошной кривой представлена зависимость относительной интенсивности линии $K\beta_2$ (по отношению к линии неизменной интенсивности $K\beta_1$) от атомного номера Z ; пунктирная кривая представляет зависимость числа электронов n_{4p} на уровне $4p(N_{II}, III)$ от атомного номера Z . Как видно, линия $K\beta_2$ появляется впервые у 30 Zn, но достигает постоянной относительной интенсивности лишь около 50 Sn. Между тем, как выше было показано и как это следует из рис. 21, уровень N_{II}, III заполняется и в твердых телах у 36 Kr. Таким образом, постепенное возрастание относительной интенсивности линии $K\beta_2$ после 36 Kr обусловлено не только изменением заполнения уровня N_{II}, III электронами, но и изменением вероятности перехода $K \rightarrow N_{II}, III$.

На изменения вероятностей перехода с внутренних уровней на внешние и на изменения распределения электронов по внешним уровням указывают также относительные интенсивности

некоторых квадрупольных линий. На рис. 24 приведена зависимость относительной интенсивности линии $K\beta_5(I(K\beta_5)/I(K\alpha_1))$ от атомного номера. Как видно, для больших атомных номеров, когда уровень $M_{IV,V}$ является внутренним уровнем ($Z > 30$), линия $K\beta_5$ чрезвычайно слаба и является характерной квадрупольной линией. С уменьшением атомного номера Z уровень $M_{IV,V}$ становится наружным, т. е. уровнем валентных электронов (у металлов — электронов проводимости). В этом случае уровень $M_{IV,V}$ перестает быть резким атомным уровнем; ширина

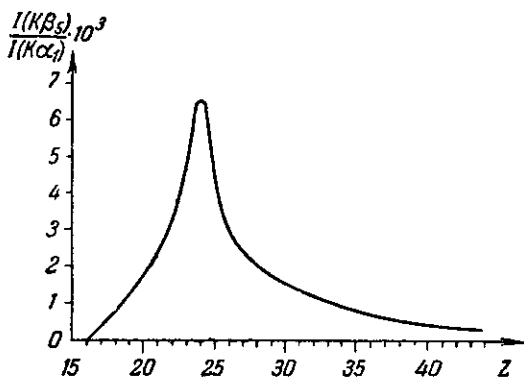


Рис. 24. Зависимость относительной интенсивности линии $K\beta_5$ от атомного номера Z .

его настолько возрастает, что он перекрывается с соседними уровнями. Электроны перекрывшихся уровней обобщаются, приобретают общие свойства, и квадрупольная линия становится дипольной, благодаря чему яркость ее резко возрастает. С дальнейшим уменьшением атомного номера уровень $M_{IV,V}$ освобождается от электронов, и интенсивность линии $K\beta_5$ падает до нуля у 16 S.

Вопрос о влиянии на спектры химических связей будет более подробно рассмотрен в главах 8 и 9 о тонкой структуре рентгеновских спектров.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Интенсивностью I рентгеновских лучей называется энергия этих лучей, проходящая в единицу времени (1 сек.) через единицу поверхности (1 см^2), расположенную перпендикулярно к направлению лучей. Если число фотонов пучка монохроматических рентгеновских лучей, приходящееся в 1 сек. на 1 см^2 такой поверхности, равно n , а соответствующая частота колебаний равна ν , то интенсивность $I = nh\nu$. В случае немонохроматического непрерывного спектра рентгеновских лучей, возбуждаемого при напряжении V на рентгеновской трубке, энергии фотонов этого спектра не могут превосходить энергию, приобретаемую электронами в рентгеновской трубке, т. е. величину eV :

$$h\nu_{\text{макс}} = eV.$$

Если $\frac{dn}{d\nu}$ — числовая плотность фотонов на единицу частоты, приходящаяся в 1 сек. на 1 см^2 , то интенсивность в этом случае будет равна

$$I = \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \frac{dn}{d\nu} h\nu d\nu.$$

Величина

$$I_\nu = \frac{dn}{d\nu} h\nu$$

называется спектральной интенсивностью рентгеновского непрерывного спектра.

В случае линейчатого спектра, состоящего из нескольких отдельных линий, интенсивность I равна

$$I = \sum_j I_j,$$

где I_j — интенсивность отдельных линий. При наложении (как это часто имеет место) линейчатого спектра на непрерывный интенсивность равна

$$I = \int_0^{\nu_{\max}} I_\nu d\nu + \sum_j I_j.$$

Непосредственное калориметрическое измерение энергии рентгеновских лучей было произведено Румпом [6], построившим «черное тело» для рентгеновского излучения. Это черное тело должно полностью поглощать всю энергию рентгеновских лучей, вошедших через небольшое отверстие в полость этого тела.

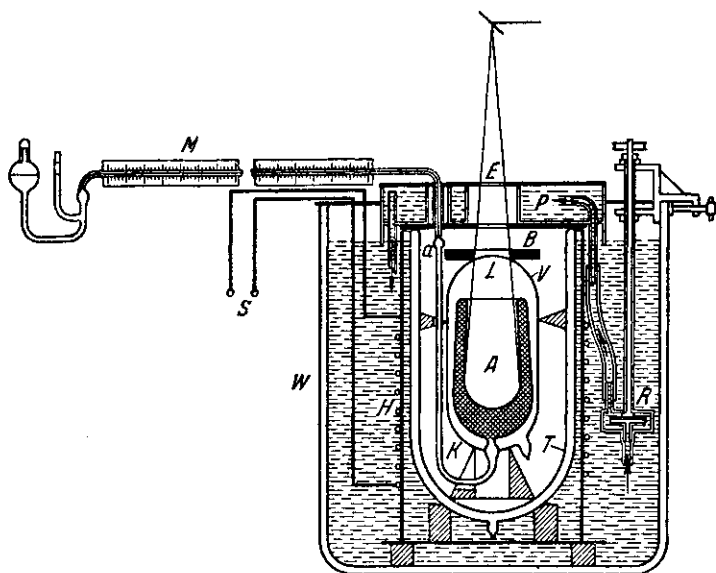


Рис. 25. Рентгеновский калориметр Румпа.

На рис. 25 представлено устройство калориметра Румпа. Рентгеновские лучи от анода рентгеновской трубки проникают внутрь стеклянного сосуда *A*, имеющего двойные стенки. Диаметр сосуда 5 см, глубина 12 см, промежуток между внутренней и наружной стенками его на боковой поверхности равен 1 см, внизу 2,7 см. Пространство между этими двумя стенками заполнено мелкой свинцовой дробью общим весом 1,13 кг. Стекло, из которого изготовлен сосуд *A*, имеет объем 65 см³. Дробинки занимают 60% объема между стенками сосуда *A*, остальное пространство (67 см³) залито эфиром (C₂H₅)₂O.

Сосуд A помещен внутри другого сосуда V , в котором создан вакуум для исключения конвекционной отдачи тепла через воздух. Лучи проникают в сосуд A через отверстие E , отверстие в свинцовой пластине B и тонкостенное окошко L сосуда V .

Все это устройство помещается внутри сосуда Дьюара T , на котором помещен резервуар с водой p . Сосуд Дьюара T находится внутри 35-литрового стеклянного резервуара W , также заполненного водой. Температура воды поддерживается постоянной при помощи электронагревателя H , от которого выведены наружу провода S .

Равномерность распределения температуры в обоих резервуарах p и W обеспечивается насосом R , создающим постоянную циркуляцию воды между этими резервуарами.

Таким образом, приняты все меры к тому, чтобы энергия рентгеновских лучей, проникающих в сосуд A , не могла из него выйти ни в виде рассеянных рентгеновских лучей, ни в виде фотоэлектронов, ни в виде лучей флуоресценции, ни в виде тепловой энергии. Сосуд A представляет собой, таким образом, «черное тело» для рентгеновских лучей.

Этот сосуд одновременно представляет собой «шарик» эфирного термометра для определения количества выделяющегося в нем тепла. Однако благодаря весьма своеобразной форме «шарика» измеряемое тепло подводится не снаружи, как у обычного термометра, а вводится непосредственно внутрь «шарика». Полость между двойными стенками сосуда A имеет внизу отросток, к которому припаяна стеклянная трубка K . Эта трубка на конце a припаяна к измерительному капилляру M (диаметром 0,1 мм) со шкалой длиной 60 см.

При нагревании сосуда A происходит расширение объемов стекла, свинца и эфира. Если V_i — объем каждого из этих материалов, а β_i — соответствующий коэффициент объемного расширения, то общее увеличение объема ΔV при нагревании на $(\Delta T)^\circ$ равно $\Delta T \sum_i V_i \beta_i$. Если ρ_i — плотность, а c_i — удельная теплоемкость, то общее количество тепла ΔQ , вызывающее повышение температуры на $(\Delta T)^\circ$, равно $\Delta T \sum_i V_i \rho_i c_i$. Отсюда находим:

$$\frac{\Delta V}{\Delta Q} = \frac{\sum_i V_i \beta_i}{\sum_i V_i \rho_i c_i}.$$

При приведенных выше количествах материалов, из которых состоит сосуд A , Румп получил перемещение столбика эфира в измерительном капилляре на 168 мм при выделении одной калории в сосуде A . Градуировка проводилась путем поме-

щения в этот сосуд электронагревателя и определения джоулева тепла, выделяемого в нем током. Чувствительность прибора оказалась равной $1 \cdot 10^{-6}$ кал/см² сек. Измерения могли проводиться путем накопления энергии излучения в течение 10 мин.

Применяя свой калориметр, Румп показал, что общая энергия излучения рентгеновской трубки возрастает пропорционально квадрату напряжения в области напряжений от 43 до 150 кв. Коэффициент полезного действия трубки в этой области меняется от 0,5 до 1,6%, т. е. такая часть энергии катодного пучка превращается в энергию рентгеновских лучей. Остальная часть энергии катодного пучка расходуется на нагревание анода рентгеновской трубки.

Однако непосредственное калориметрическое измерение интенсивности рентгеновских лучей представляет значительные трудности. Поэтому обычно пользуются косвенными методами измерения интенсивности лучей по их воздействию на вещество. Сущность явлений, происходящих в веществе при прохождении сквозь него рентгеновских лучей, будет более подробно рассмотрена в главах 4 и 7, посвященных поглощению и рассеянию рентгеновских лучей.

Здесь нам достаточно знать, что при прохождении лучей через вещество часть энергии лучей затрачивается на ионизацию атомов этого вещества. Доля начальной интенсивности лучей, затрачиваемая на ионизацию атомов вещества, зависит от физических свойств этого вещества, толщины слоя вещества, через который проходят лучи, и от частоты излучения. В качестве стандартного вещества, применяемого для определения интенсивности лучей, выбран слой сухого воздуха толщиной 1 см при нормальных условиях. Плотность такого воздуха равна 0,001293 г/см³. Обозначим через ΔI долю интенсивности I , поглощенную слоем воздуха толщиной 1 см. Отношение

$$\frac{\Delta I}{I} = \gamma \quad (2,1)$$

называется коэффициентом ионизации газа. Для воздуха при нормальных условиях этот коэффициент зависит от частоты ν или длины волны λ лучей. На рис. 26 показана эта зависимость

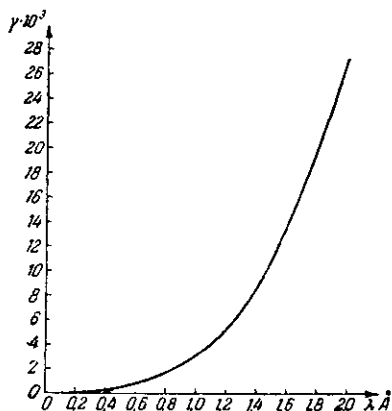


Рис. 26. Зависимость коэффициента ионизации γ для воздуха от длины волны λ .

для длин волн λ до 2Å . Величина ΔI в числителе (2,1) имеет размерность *интенсивность/см*. Поэтому γ выражается в см^{-1} . Энергия, необходимая в среднем для ионизации одной молекулы воздуха, равна около 33 эв.

Пучок рентгеновских лучей, поперечное сечение которого равно 1 см^2 , пронизывая слой воздуха толщиной 1 см , за время t отдает этому слою воздуха некоторую долю своей энергии, которую обозначим через D и назовем *физической дозой* рентгеновских лучей. Очевидно,

$$D = \Delta I t = I \gamma t.$$

Физическая доза имеет размерность энергия/объем. За единицу физической дозы принята такая доза, при которой в объеме 1 см^3 сухого воздуха при нормальных условиях ионизация воздуха создает заряд в одну электростатическую единицу каждого знака. Такая единица называется *рентгеном* и обозначается r .

Физическая доза, создаваемая рентгеновскими лучами в единицу времени, называется *мощностью дозы* и обозначается через P :

$$P = \frac{D}{t} = I \gamma.$$

Мощность дозы измеряется в $r/\text{сек}$. Если по непосредственным измерениям известна мощность дозы P монохроматического рентгеновского излучения, то для определения интенсивности этого излучения нужно еще найти по рис. 26 значение коэффициента ионизации γ для соответствующей длины волны λ . Зная P и γ , найдем I :

$$I = \frac{P}{\gamma} = \frac{D}{\gamma t}. \quad (2,2)$$

Таким образом, интенсивность может быть выражена в $r \cdot \text{см}/\text{сек}$. Так как для монохроматического луча $I = nh\nu$, то мощность физической дозы равна

$$P = nh\nu\gamma;$$

отсюда видно, что и интенсивность и число фотонов, приходящиеся на мощность дозы в один рентген в секунду, зависят от частоты или длины волны излучения.

Абсолютные измерения мощности дозы производятся специальными приборами, называемыми *нормальными дозиметрами* или *рентгенметрами*. Устройство таких приборов должно обеспечивать возможность точных измерений, независимость от воздействий внешних факторов и соблюдение ряда физических условий, как, например, регистрация всех

ионов одного знака, возникающих в измерительном объеме, отсутствие образования других ионов и т. д. В процессе ионизации рентгеновские лучи вырывают из атомов воздуха быстрые фотоэлектроны. Эти электроны на своем пути через воздух до почти полной потери своей энергии вызывают ионизацию молекул воздуха. Та часть дозиметра, в которой рентгеновские лучи вызывают ионизацию воздуха, называется ионизационной камерой. Для соблюдения указанных выше физических условий необходимо, очевидно, чтобы в конце своего пробега фотоэлектроны не достигали стенок камеры. Если последняя имеет форму цилиндра, то при длине волны лучей в пределах от 0,04 до 0,8 Å диаметр ионизационной камеры должен быть не менее

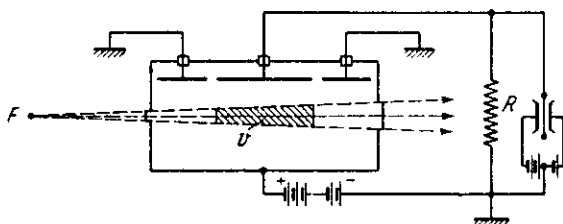


Рис. 27. Устройство и простейшая принципиальная схема дозиметра.

300—350 мм. Рентгеновские лучи не должны попадать на электроны и заднюю стенку камеры, так как это вызовет дополнительную ионизацию воздуха. Для собирания созданных в исследуемом ионизационном объеме зарядов в камеру вводится хорошо изолированный измерительный электрод. Длина этого электрода выбирается порядка 200 мм. Размеры входной диафрагмы и длина измерительного электрода определяют величину исследуемого ионизационного объема. Для того чтобы электростатическое поле между измерительным электродом и цилиндрической стенкой камеры было равномерным, этот электрод помещают между двумя защитными электродами, на которые подан тот же потенциал, что и на измерительный электрод. Если из стенок диафрагмы будет вырван фотоэлектрон, то к концу своего пробега он не должен прийти до исследуемого ионизационного объема. Поэтому длина защитных электродов делается не менее 120—130 мм (для вышеуказанной области длин волн). Вся длина ионизационной камеры нормального дозиметра должна быть, таким образом, около 500 мм.

На рис. 27 схематически представлены устройство ионизационной камеры и простейшая принципиальная схема для измерения ионизационного тока. Источник рентгеновских лучей находится в точке F. Исследуемый ионизационный объем заштрихован. Корпус камеры изолирован и находится под напря-

жением нескольких сот вольт относительно земли. Средний измерительный электрод заземлен через высокоомное сопротивление R (порядка 10^8 — 10^{11} ом). Защитные электроды заземлены непосредственно. Собираемые измерительным электродом заряды, стекая в землю через сопротивление R , создают на этом сопротивлении некоторую разность потенциалов, которая может быть измерена, например, струнным электрометром, как это показано на рис. 27. Если ионизационный объем в $см^3$ обозначим через v , то количество зарядов, собираемое измерительным электродом в единицу времени, будет, очевидно, равно Pv .

Так как мощность дозы P измеряется в электростатических единицах заряда в секунду, то сила тока i , текущего через сопротивление R , будет в электростатических единицах равна

$$i = Pv,$$

а в амперах

$$i = \frac{Pv}{3 \cdot 10^9}.$$

Создаваемая этим током на сопротивлении R разность потенциалов ΔV , измеряемая непосредственно электрометром, будет равна в вольтах

$$\Delta V = iR = \frac{PvR}{3 \cdot 10^9},$$

если R выражено в омах. Отсюда мощность дозы равна

$$P = \frac{\Delta V}{vR} \cdot 3 \cdot 10^9.$$

Интенсивность рентгеновских лучей может быть определена через мощность дозы по формуле (2,2).

Обычно для измерения интенсивности пользуются простыми ионизационными камерами, которые градуируются по нормальным дозиметрам.

В абсолютной системе единиц интенсивность определяется в $эрг/см^2 \text{ сек}$. Для того чтобы, зная интенсивность в $r \cdot см/сек$, перейти к абсолютным единицам, нужно знать величину рентгена в этих единицах. Согласно определению физической дозы называется поглощенная воздухом объемная плотность энергии лучей. Последняя равна произведению числа созданных ионов одного знака на энергию, затраченную на образование каждой пары ионов. Если физическая доза равна одному рентгену, то заряд всех ионов одного знака в $1 см^3$ равен одной электростатической единице заряда (CGSE). Заряд каждого иона равен $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Число ионов одного знака будет равно $\frac{1}{e} \approx 2,08 \cdot 10^9$. Как уже было указано выше, на образование

одной пары ионов в воздухе в среднем затрачивается около 33 эв. Вся энергия, затрачиваемая на создание одной электростатической единицы заряда, будет равна $33 \cdot 2,08 \cdot 10^9 \approx 6,9 \cdot 10^{10}$ эв/см³. Так как $1 \text{ эв} = 1,60 \cdot 10^{-12}$ эрг, то

$$I_p \approx 6,9 \cdot 10^{10} \text{ эв/см}^3 \approx 0,11 \text{ эрг/см}^3.$$

Относительные измерения интенсивности рентгеновских лучей производятся ионизационными камерами, счетными трубками или фотографическим путем с последующим фотометрированием почернения, вызванного рентгеновскими лучами на фотопленке. Точное определение относительной интенсивности требует учета зависимости измеряемого прибором эффекта от интенсивности рентгеновских лучей, что рассматривается в соответствующих курсах (см. литературу [1, 2, 3] к главе 2).

II. ИНТЕНСИВНОСТЬ НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА [3,4,5]

1. Распределение энергии по спектру

Теория непрерывного спектра разработана Крамерсом (1923 г.) и дополнена Вентцелем (1924 г.). Крамерс [7] рассматривает сначала классическую теорию непрерывного спектра, а

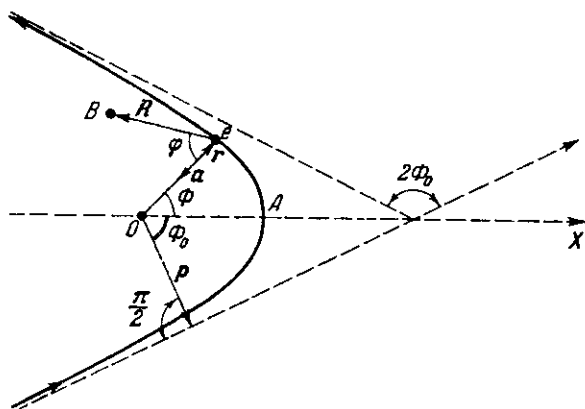


Рис. 28. Движение электрона катодного пучка в поле сил атома.

затем, пользуясь принципом соответствия, вводит квантовые представления.

Рассмотрим движение электрона катодного пучка вблизи атома анода рентгеновской трубки. Движение это в общем случае происходит по гиперболе, но для упрощения задачи Крамерс заменил гиперболу параболой. На рис. 28 представлено

движение электрона e по параболе, в фокусе O которой находится атом. OX —ось параболы, r — радиус-вектор движущегося электрона, Φ — полярный угол, p — кратчайшее расстояние от атома O до направления первоначального движения электрона. Величина p является параметром, определяющим форму параболы. Полярный угол между направлением p и осью OX обозначим Φ_0 . Угол отклонения электрона равен $2\Phi_0$.

Если первоначальное направление движения электрона проходит вне электронной оболочки атома, т. е. p больше радиуса внешних электронов атома, то угол отклонения $2\Phi_0$ близок к нулю. По мере уменьшения параметра p и проникновения электрона катодного пучка внутрь электронной оболочки атома угол отклонения $2\Phi_0$ растет. Если p меньше радиуса K -электронов, то электрон катодного пучка претерпевает значительное отклонение и движение его в первом приближении можно описать как движение в поле центральных сил ядра атома с зарядом Ze . В этом случае электрону катодного пучка сообщается ускорение a , равное

$$a = \frac{Ze^2}{mr^2}, \quad (2,3)$$

где e — заряд, m — масса электрона.

Под влиянием полученного ускорения электрон излучает электромагнитную энергию; напряженности электрического и магнитного полей этого излучения в точке B (рис. 28) численно равны:

$$H = E = \frac{ea}{c^2 R} \sin \varphi, \quad (2,4)$$

где φ — угол между направлением ускорения a и радиусом-вектором R , проведенным из электрона в точку B , в которой значения напряжений поля H и E определяются по (2,4).

Интенсивность этого излучения определяется величиной вектора Умова—Пойнтинга I :

$$I = \frac{c}{4\pi} EH = \frac{e^2}{4\pi c^3 R^2} a^2 \sin^2 \varphi. \quad (2,5)$$

Полная энергия, излучаемая в единицу времени по всем направлениям, будет равна

$$\frac{dW}{dt} = \int_0^\pi I \cdot 2\pi R \sin \varphi \cdot R d\varphi = \frac{2e^2 a^2}{3c^3}. \quad (2,6)$$

Разложим ускорение a электрона на две составляющие: перпендикулярную к оси параболы $a_\perp = -a \sin \Phi$ и параллельную этой оси $a_\parallel = -a \cos \Phi$.

Согласно классической теории частота электромагнитного излучения определяется частотой колебаний излучающего осциллятора, т. е. электрона, гармонически колеблющегося около некоторого центра под влиянием силы, притягивающей электрон к этому центру. Такой осциллятор мы будем в дальнейшем называть «классическим осциллятором».

Для того чтобы найти распределение по частоте энергии, излучаемой движущимся по параболе электроном, разложим составляющие ускорения a_{\perp} и a_{\parallel} по частотам условных осцилляторов, совокупность которых, т. е. интеграл Фурье, дает тот же эффект, что и рассматриваемый нами электрон:

$$a_{\perp}(t) = \int_0^{\infty} X(\gamma) \sin \gamma t d\gamma, \quad a_{\parallel}(t) = \int_0^{\infty} \Psi(\gamma) \cos \gamma t d\gamma; \quad (2,7)$$

здесь

$$X(\gamma) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} a_{\perp}(\tau) \sin \gamma \tau d\tau, \quad \Psi(\gamma) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} a_{\parallel}(\tau) \cos \gamma \tau d\tau, \quad (2,8)$$

где τ и t — время, $\gamma = 2\pi\nu$ — круговая частота колебаний осцилляторов.

В случае сильного отклонения, когда справедлива формула (2,3), расстояние OA перигелия A параболы от фокуса O равно

$$OA = \frac{m}{2Ze^2} p^2 v^2,$$

где v — начальная скорость электрона. Рассмотрим частный случай параболы, когда OA численно равно $\frac{1}{2}$ и параметр p равен $\frac{1}{v}$. В этом случае

$$\frac{m}{Ze^2} = 1 \quad (2,9)$$

и ускорение по (2,3) равно

$$a = \frac{1}{r^2}.$$

Так как

$$a^2 = a_{\perp}^2 + a_{\parallel}^2,$$

то полная энергия W , излучаемая за все время отклонения, может быть найдена по (2,6):

$$W = \frac{2e^2}{3c^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (a_{\perp}^2 + a_{\parallel}^2) dt. \quad (2,10)$$

В случае сильного отклонения из уравнений движения электрона по параболе можно найти W :

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dW}{dt} dt = \frac{2\pi Z^4 e^{10}}{c^3 m^4 p^5 v^6}. \quad (2,11)$$

Для рассмотренной выше частной параболы по (2,9), а также при условии $p = \frac{1}{v}$ получим:

$$W = \frac{2\pi e^2}{c^3}. \quad (2,12)$$

Сравнивая (2,10) и (2,12), найдем:

$$\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} (a_{\perp}^2 + a_{\parallel}^2) dt = \pi. \quad (2,13)$$

С другой стороны, как показал Крамерс:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (a_{\perp}^2 + a_{\parallel}^2) dt = \pi \int_0^{\infty} [X^2(\gamma) + \Psi^2(\gamma)] d\gamma,$$

что дает по (2,10) и (2,12):

$$W = \frac{2\pi e^2}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{1}{3} [X^2(\gamma) + \Psi^2(\gamma)] d\gamma. \quad (2,14)$$

Обозначим функцию распределения энергии по круговым частотам γ через W_{γ} . Тогда

$$W = \int_0^{\infty} W_{\gamma} d\gamma. \quad (2,15)$$

Сравнивая (2,14) и (2,15), найдем:

$$W_{\gamma} = \frac{2\pi e^2}{3c^3} [X^2(\gamma) + \Psi^2(\gamma)]. \quad (2,16)$$

Введем функцию $P(\gamma)$:

$$P(\gamma) = \frac{1}{3} [X^2(\gamma) + \Psi^2(\gamma)] = \frac{c^3}{2\pi e^2} W_{\gamma} = \frac{W_{\gamma}}{W}. \quad (2,17)$$

Тогда получим по (2,12) и (2,14):

$$W = \frac{2\pi e^2}{c^3} \int_0^{\infty} P(\gamma) d\gamma = \frac{2\pi e^2}{c^3}, \quad (2,18)$$

откуда

$$\int_0^{\infty} P(\gamma) d\gamma = 1. \quad (2,19)$$

Функция $P(\gamma)$ определяет по (2,17) распределение энергии по частоте в случае рассмотренной выше частной параболы. Можно показать, что в общем случае движения по любой параболе при сильном отклонении функция $P(\gamma)$ сохранит прежнее выражение, если параметр γ , имевший ранее значение круговой частоты, заменить следующим значением:

$$\gamma = 2\pi\nu \frac{m^2 p^3 v^3}{Z^2 e^4}. \quad (2,20)$$

В результате каждого столкновения электрона с атомом электрон излучает энергию $W_\gamma d\gamma$ внутри интервала значений параметра γ от γ до $\gamma + d\gamma$ (по 2,17):

$$W_\gamma d\gamma = WP(\gamma) d\gamma. \quad (2,21)$$

Заменим функцию распределения $P(\gamma)$ функцией $P'(\nu)$, связанной условием

$$P(\gamma) d\gamma = P'(\nu) d\nu,$$

откуда по (2,20)

$$P'(\nu) = P(\gamma) \frac{d\gamma}{d\nu} = 2\pi \frac{m^2 p^3 v^3}{Z^2 e^4} P(\gamma). \quad (2,22)$$

В случае большого количества s столкновений с одним и тем же параметром p энергия электромагнитного излучения в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$ будет равна

$$sW_\nu d\nu = sW_\gamma d\gamma = 2\pi s \frac{m^2 p^3 v^3}{Z^2 e^4} WP \left(2\pi\nu \frac{m^2 p^3 v^3}{Z^2 e^4} \right) d\nu. \quad (2,23)$$

Проинтегрируем теперь полученное выражение (2,23) по всем направлениям параметра p и по всем величинам этого параметра в пределах $0 < p < \infty$. Это даст всю энергию $E_\nu d\nu$, излученную при s столкновениях в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Дальнейший расчет приводит к следующему выражению:

$$E_\nu d\nu = s \frac{32\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{c^3 m^2 v^2} d\nu. \quad (2,24)$$

В случае слабого отклонения получается аналогичное выражение, отличающееся от (2,24) только численным множителем, близким к единице.

Перейдем теперь к квантовым представлениям. В результате столкновения электрона с атомом излучается фотон с частотой ν и энергией $h\nu$. Обозначим через $q(\nu) d\nu$ вероятность такого столкновения, при котором энергия фотона $h\nu$ находится в пределах от $h\nu$ до $h(\nu + d\nu)$. Тогда при большом количестве s столкновений вся энергия, излученная в спектральном интервале от ν до $\nu + d\nu$, будет равна

$$E_\nu d\nu = sq(\nu) h\nu d\nu. \quad (2,25)$$

Пользуясь принципом соответствия, приравняем квантовое выражение (2,25) классическому (2,24). Это позволяет найти выражение для вероятности $q(\nu) d\nu$:

$$q(\nu) d\nu = \frac{32\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{h\nu c^3 m^2 v^2} d\nu. \quad (2,26)$$

Вероятность $q(\nu) d\nu$ по квантовым представлениям определяет переход с одной параболы на другую; обе параболы не квантованы. В результате такого перехода происходит изменение энергии электрона по отношению к атому на величину $h\nu$, которая и излучается в виде фотона. То обстоятельство, что обе параболы не квантованы, приводит к непрерывному изменению энергии фотонов $h\nu$, а следовательно, и частоты ν . Однако, поскольку энергия перехода во всяком случае не может превосходить кинетической энергии электрона, постольку энергия излученного фотона также не может превосходить кинетической энергии электрона. Таким образом, согласно квантовым представлениям распределение интенсивности непрерывного спектра по частотам должно иметь резкую границу со стороны больших частот (или малых длин волн). Этот результат, хорошо подтвержденный многочисленными экспериментами, не может быть объяснен классической теорией.

Обозначим частоту коротковолновой границы спектра через ν_0 . Тогда получим:

$$h\nu_0 = eV,$$

так как кинетическая энергия электрона зависит от напряжения V на рентгеновской трубке по формуле

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV.$$

Подставляя отсюда значение v в (2,24), найдем:

$$E_\nu d\nu = s \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{c^3 m} \frac{1}{V} d\nu. \quad (2,27)$$

Если в 1 сек. на 1 см^2 поверхности анода попадает n электронов, то плотность j электронного тока равна

$$j = ne.$$

Обозначим через \mathfrak{N} число атомов, приходящихся на 1 см^2 очень тонкого анода, т. е. такого анода, в толщине которого не происходит заметного уменьшения скорости электронов. Число столкновений электронов с атомами будет пропорционально как n , так и \mathfrak{N} .

Примем произведение $n\mathfrak{N}$ равным s . Тогда спектральная интенсивность i_ν непрерывного спектра, излучаемого очень тонким анодом, будет равна по (2,24) и (2,27)

$$i_\nu = \frac{32\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6 n \mathfrak{N}}{c^3 m^2 \nu^2} = \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^5}{c^3 m} \frac{n \mathfrak{N}}{\nu}. \quad (2,28)$$

Как видно из этой формулы, i_ν не зависит от частоты ν и обратно пропорциональна напряжению V на рентгеновской трубке. При данном напряжении V формула (2,28) справедлива в пределах частот $0 < \nu < \nu_0$, где ν_0 равно

$$\nu_0 = \frac{eV}{h},$$

а при данном значении ν формула (2,28) справедлива при напряжениях $V > V_0$, где V_0 равно

$$V_0 = \frac{h\nu}{e}.$$

Графики зависимости i_ν от ν и от V представлены на рис. 29. График зависимости i_ν от V называется изохроматой. Экспе-

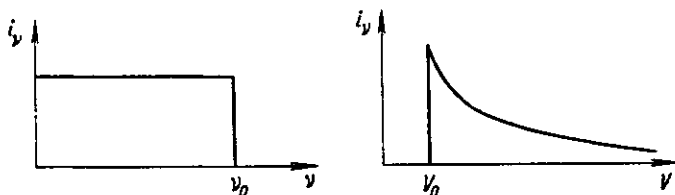


Рис. 29. Зависимость спектральной интенсивности i_ν для бесконечно тонкого анода от частоты ν и напряжения V .

рименты, проведенные с очень тонкими никелевыми анодами (порядка $0,02 \mu$), хорошо подтверждают найденные зависимости [25].

Найдем теперь спектральную интенсивность I_ν для массивного анода. При этом необходимо учесть изменение скоростей

v электронов с глубиной x . Эта зависимость определяется по закону Уиддингтона:

$$\frac{dv^4}{dx} = -b, \quad (2,29)$$

где постоянная b по Бору равна

$$b = \frac{16\pi e^4 L}{m^2} \sum_{i=1}^Z 1g \frac{kv_i^3 m}{4\pi v_i e^2}.$$

Здесь L — число атомов в 1 см^3 анода, $k = 1, 1$, v_i — частота движения электрона вокруг ядра, v_i — скорость этого электрона. Сумма берется по всем электронам i атома. Взяв некоторое среднее значение частоты v_i , которое мы обозначим \bar{v}_i , найдем:

$$\sum_{i=1}^Z 1g \frac{kv_i^3 m}{4\pi v_i e^2} = Z 1g \frac{kv^3 m}{4\pi \bar{v}_i e^2} = Zl.$$

Величина l принимает значения от 5,5 до 7,3. Отсюда получим:

$$b = \frac{16\pi e^4 LZl}{m^2} \approx 1,957 \cdot 10^{12} \frac{L}{N} Zl, \quad (2,30)$$

где N — число Авогадро. Для l можно принять среднее значение $l = 6$.

Принтегрируем i_v по глубине x в пределах от нуля до такого x_v , которому соответствует скорость v_v , определяемая из условия

$$hv = \frac{1}{2} mv_v^2;$$

очевидно, что при дальнейшем возрастании x скорость v уменьшится, и кинетическая энергия электрона не будет достаточна для излучения фотона с частотой ν . Получаем:

$$I_v = \int_0^{x_v} i_v dx = \int_{v_0}^{v_v} i_v \frac{dx}{dv} dv,$$

где v_0 — начальная скорость электронов при $x = 0$. Подставляя сюда $\frac{dx}{dv}$ из (2,29):

$$dx = -\frac{4v^3}{b} dv,$$

найдем:

$$I_v = -\frac{4}{b} \int_{v_0}^{v_v} i_v v^3 dv. \quad (2,31)$$

Заменим здесь i_ν по (2,28). Принимая во внимание, что (2,31) определяет интенсивность объемного излучения массивного анода, заменим в (2,28) число \mathfrak{N} атомов на 1 см^2 поверхности анода числом L атомов на 1 см^3 объема анода. Тогда получим:

$$I_\nu = n \frac{4\pi e^2 Z}{3\sqrt{3} l c^3} (\nu_0^2 - \nu^2) = n \frac{8\pi}{3\sqrt{3} l} \frac{e^2 h}{c^3 m} Z (\nu_0 - \nu), \quad (2,32)$$

где $h\nu_0 = \frac{1}{2} m\nu_0^2$. Определив численный коэффициент для $l = 6$, найдем:

$$I_\nu = n \cdot 4,95 \cdot 10^{-50} Z (\nu_0 - \nu). \quad (2,33)$$

Экспериментально было найдено:

$$I_\nu = C [Z (\nu_0 - \nu) + Z^2 a], \quad (2,34)$$

где C не определено, $a = 2,5 \cdot 10^{15}$, если ν выражена в сек^{-1} .

Сравнивая формулы (2,33) и (2,34), мы видим, что если $\nu_0 - \nu \gg Za$, то формулы практически совпадают. При ν , близком к ν_0 , теория Крамерса недостаточно хорошо объясняет ход экспериментально найденной зависимости.

Заменяя в (2,33) ν_0 через $\frac{eV}{h}$ и ν через $\frac{eV_0}{h}$, получим зависимость I_ν от напряжения V на рентгеновской трубке:

$$I_\nu = \text{const } nZ (V - V_0). \quad (2,35)$$

Формула (2,32) позволяет найти интегральную интенсивность I_i непрерывного спектра:

$$\begin{aligned} I_i &= n \frac{8\pi}{3\sqrt{3} l} \frac{e^2 h}{c^3 m} Z \int_0^{\nu_0} (\nu_0 - \nu) d\nu = \\ &= n \frac{4\pi}{3\sqrt{3} l} \frac{e^2 h}{c^3 m} Z \nu_0^2 = \frac{\pi n}{3\sqrt{3} l} \frac{e^2 m}{c^3 h} Z \nu_0^4. \end{aligned}$$

Заменив ne плотностью тока j и выразив ее в ма/см^2 , найдем интегральную интенсивность непрерывного спектра в $\text{эрг/см}^2 \text{ сек}$ на расстоянии R см от источника:

$$\frac{I_i}{4\pi R^2} = 0,72 \frac{ZjV^2}{R^2},$$

где V выражено в кВ.

Разделив I_i на кинетическую энергию возбуждающих электронов $n \frac{m\nu_0^2}{2}$, найдем коэффициент K полезного действия

рентгеновской трубки для непрерывного спектра:

$$K = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}l} \frac{e^2}{ch} Z \left(\frac{v}{c} \right)^3 = 2,34 \cdot 10^{-4} Z \left(\frac{v}{c} \right)^2 = 9,12 \cdot 10^{-7} ZV,$$

где V также выражено в кв.

Калориметрические определения коэффициента K для суммы непрерывного и характеристического спектров дали следующую зависимость:

$$K = 2,54 \cdot 10^{-4} A \left(\frac{v}{c} \right)^2,$$

где A — атомный вес. Так как $A \approx 2Z$, то, по-видимому, интенсивность характеристического спектра — того же порядка, что и интенсивность непрерывного спектра. Следует, однако, отметить, что этот последний вывод Крамерса основан на слишком большом доверии к развитой им теории.

Перейдем теперь к уточнению теории Крамерса, сделанному Вентцелем [8]. Как известно, принцип соответствия применяется для сопоставления отдельных членов разложения в ряд Фурье интенсивности излучения электрона, движущегося по эллипсу вокруг ядра водородоподобного атома, с энергиями фотонов, которым соответствуют различные частоты. Однако при таком сопоставлении любые частоты классического разложения в ряд Фурье заменяются определенными частотами по Бору. Вентцель распространяет это соответствие на неперIODические гиперболические орбиты, заменяя ряды Фурье интегралами Фурье.

Проведя вычисления, более или менее аналогичные вычислениям Крамерса, Вентцель получает выражение для спектральной интенсивности i_p бесконечно тонкого анода, усредняя по параметрам различных возможных гиперболических орбит отклоняющихся электронов. Переходя к вычислению спектральной интенсивности I_p для массивного анода, Вентцель вводит в рассмотрение эффективное поперечное сечение Q атома, в которое электрон попадает с любым параметром p , и наибольшее эффективное сечение Q_a атома, при котором электрон захватывается атомом на стационарную орбиту. Очевидно, $Q > Q_a$. Излучение непрерывного спектра может иметь место, если параметр p находится в пределах между радиусами сечений Q_a и Q . Вероятность этого события равна $\frac{Q - Q_a}{Q}$, а следовательно, вероятность того, что электрон пройдет вблизи n атомов, испуская каждый раз рентгеновское излучение, прежде чем он будет захвачен $(n + 1)$ -м атомом, равна

$$\left(\frac{Q - Q_a}{Q} \right)^n.$$

Начальная энергия электрона $eV = h\nu_0$, где ν_0 — граница спектра, возникающего в поверхностном слое анода. После каждого из n столкновений энергия электрона уменьшается каждый раз на некоторую величину, среднее значение которой обозначим δW . После n столкновений энергия электрона уменьшится на $n\delta W$. В этом случае граница спектра будет уже определяться не частотой ν_0 , а некоторой меньшей частотой, которую обозначим ν'_0 :

$$\nu'_0 = \frac{eV - n\delta W}{h}.$$

Если

$$n > \frac{eV - h\nu}{\delta W} = m,$$

то $\nu'_0 < \nu$, и электрон не может излучать в интервале частот от ν до $1 + d\nu$.

Найдем среднюю интенсивность \bar{I}_ν , излучаемую электроном до полного торможения, написав I_ν как функцию от ν'_0 и просуммировав по всему возможному количеству столкновений отдельного электрона

$$\bar{I}_\nu = \sum_{n=1}^m \left(1 - \frac{Q_a}{Q}\right)^n I_\nu \left(\frac{eV}{h} - \frac{n\delta W}{h}\right). \quad (2,36)$$

§ Вентцель указывает, что Крамерс в своем выводе ограничил предельным случаем, когда m мало, что совершенно не оправдано.

В другом предельном случае, в котором m велико, можно разложить I_ν в (2,36) в ряд и просуммировать по n в пределах от 0 до ∞ . Это, как показал Вентцель, дает:

$$\bar{I}_\nu = \frac{Q}{Q_a} I_\nu \left(\frac{eV}{h} - \frac{\delta W}{h} \frac{Q}{Q_a}\right). \quad (2,37)$$

Если первый из рассмотренных предельных случаев ограничивается чрезвычайно узкой областью вблизи коротковолновой границы спектра, то второй граничный случай (2,37) можно распространить на весь остальной спектр.

Приняв второй граничный случай за исходный и полагая по экспериментальным данным Ленарда

$$Q_a = \text{const } Z\nu_0^{-2},$$

Вентцель получает окончательное выражение для спектральной

интенсивности \bar{I}_ν :

$$\begin{aligned} \bar{I}_\nu &= \frac{16\pi^2}{3\sqrt{3}} \frac{e^6}{mc^3h} \frac{1}{Q_\alpha} \frac{Z^2}{\nu_0^2} \left(\frac{\nu}{2}\right)^{2/3} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)^{-2/3} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 + 0,218 \left[Z \bar{R} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right) \right]^{-2/3} + \dots \right\} = \\ &= \text{const } Z\nu^{2/3} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right)^{-2/3} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 + 0,218 \left[Z\sqrt{R} \left(\frac{1}{\sqrt{\nu_0-\nu}} - \frac{1}{\sqrt{\nu_0}}\right) \right]^{-2/3} + \dots \right\}, \quad (2,38) \end{aligned}$$

где R — постоянная Ридберга.

Как видно из (2,38), \bar{I}_ν прямо пропорциональна атомному номеру Z , так же как и по теории Крамерса (2,33), но зависи-

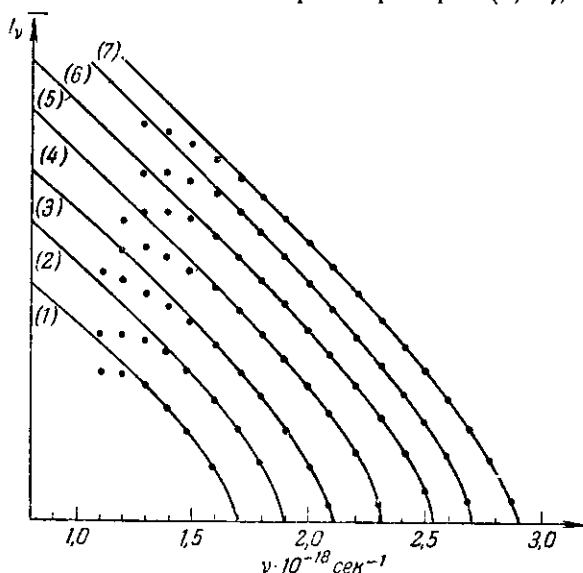


Рис. 30. Зависимость спектральной интенсивности \bar{I}_ν для массивного анода от частоты ν для 78 Pt при разных напряжениях V : (1) — 7 кВ; (2) — 7,85 кВ; (3) — 8,75 кВ; (4) — 9,60 кВ; (5) — 10,47 кВ; (6) — 11,20 кВ; (7) — 11,98 кВ.

мость от частоты более сложная. Экспериментальная проверка формулы (2,38) может быть проведена двумя способами: 1) построением зависимости \bar{I}_ν от ν для одного и того же Z , но при разных V , а следовательно и при разных ν_0 , и 2) построением той же зависимости \bar{I}_ν от ν для одного и того же V , а следовательно и для одного и того же ν_0 , но при разных Z .

Вентцель приводит сопоставление результатов, вычисленных по формуле (2,38), с экспериментальными данными. На рис. 30 приведены кривые, вычисленные Вентцелем для платины ($Z = 78$) при разных напряжениях V (от 7 до 11,98 кв). Точками показаны экспериментальные данные.

В области малых частот измеренная интенсивность оказалась меньше теоретической, что, как показано в более поздней работе [38], обусловлено обратной диффузией электронов из анода (см. рис. 34), благодаря чему замедленные электроны частично теряются и не участвуют в испускании спектра.

На рис. 31 приведены кривые, вычисленные для одного напряжения $V = 10,47$ кв для разных элементов от $Z = 13$ до $Z = 78$. Точками показаны экспериментальные данные, полученные ионизационным методом по зарядке конденсатора за время t , указанное под рисунком для каждого элемента. Как видно из рис. 30 и 31, экспериментальные данные хорошо подтверждают теорию Вентцеля.

При сравнении экспериментальных результатов с теорией Крамерса, приводящей к значительно более простому выражению для I_ν (2,33), мы видим, что линейная зависимость I_ν от $(\nu_0 - \nu)$ действительно наблюдается, за исключением узкой области спектра, вблизи коротковолновой границы непрерывного спектра. Эмпирическая формула (2,34) отличается от формулы Крамерса (2,33) лишь малым членом $Z^2 a$.

Исследуем зависимость спектральной интенсивности I_λ от длины волны λ , положив:

$$I_\lambda d\lambda = - I_\nu d\nu.$$

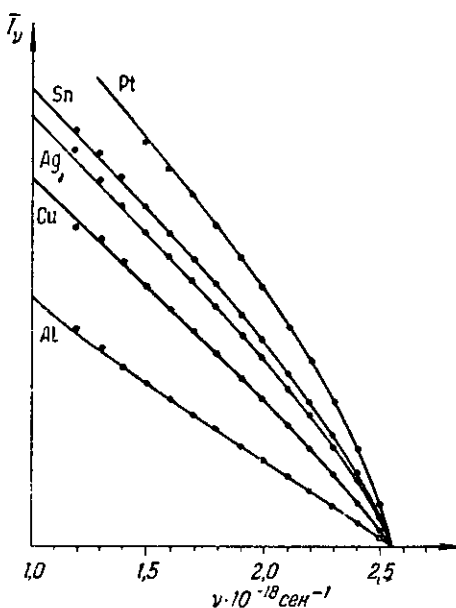


Рис. 31. Зависимость спектральной интенсивности I_ν для массивного анода от частоты ν при напряжении $V = 10,47$ кв для различных элементов. Время t зарядки конденсатора: 78 Pt — 12 сек.; 50 Sn — 15 сек.; 47 Ag — 15 сек.; 29 Cu — 20 сек. и 13 Al — 30 сек.

Так как $\nu = \frac{c}{\lambda}$, то $\frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}$, откуда получаем:

$$I_{\lambda} = \frac{c}{\lambda^2} I_{\nu}.$$

Воспользовавшись для I_{ν} эмпирическим выражением (2,34), получим:

$$I_{\lambda} = Cc \frac{Z}{\lambda^2} \left[c \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda \lambda_0} + aZ \right], \quad (2,39)$$

где λ_0 определяется из условия

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}, \quad h\nu_0 = eV,$$

откуда

$$\lambda_0 (\text{Å}) = \frac{hc}{eV} = \frac{12,3954}{V(\text{кВ})}, \quad (2,40)$$

если λ_0 выражена в Å, а напряжение V на рентгеновской трубке — в кВ. Если λ_0 выражена в единицах kX , а V — по-прежнему в кВ, то формула (2,40) заменяется следующей:

$$\lambda_0 (kX) = \frac{12,3704}{V(\text{кВ})}. \quad (2,41)$$

Коэффициент в формуле (2,40) может быть определен непосредственно по изохромате, снятой для массивного анода. Так, например, при помощи счетной трубки была найдена [26] зависимость интенсивности I_{λ} от напряжения V на рентгеновской трубке. Счетная трубка устанавливалась на максимум интенсивности какой-либо спектральной линии ($Ag L\alpha_1$, $Sa K\alpha_1$, $Ti K\alpha_1$, $V K\alpha_1$), что позволяло точно знать длину волны λ , регистрируемую счетной трубкой. Эта длина волны, известная по предыдущим измерениям в единицах kX , должна быть выражена в Å, для чего ее следует умножить на 1,00202. Затем анод заменялся вольфрамовым анодом, дававшим интенсивный непрерывный спектр, после чего напряжение на рентгеновской трубке изменялось небольшими скачками. При каждом значении напряжения измерялась интенсивность непрерывного спектра (при постоянной длине волны). Такие изохроматы приведены [27] на рис. 138 (стр. 377).

Построив изохромату (зависимость I_{λ} от V), можно экстраполировать ее до нуля интенсивности, т. е. определить то значение напряжения V , при котором $I_{\lambda} = 0$; для этого напряжения, очевидно, взятая длина волны λ является как раз коротковолновой границей непрерывного спектра, т. е. в этом случае $\lambda = \lambda_0$. Найдя значение $\lambda_0 V$, можно непосредственно

определить коэффициент в формуле (2,40). Для того чтобы этот коэффициент вычислить в абсолютных единицах, нужно выразить напряжение в абсолютных электростатических единицах ($1 \text{ CGSE} = 0,29976$ международного киловольта) и длину волны в сантиметрах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$). Это даст величину $\frac{hc}{e} = \lambda_0 V$, разделив которую на скорость света ($c = 2,9978 \cdot 10^{10} \text{ см/сек}$), получим отношение $\frac{h}{e}$. Изложенный метод является в настоящее время наиболее точным методом определения этого отношения. Умножив $\frac{h}{e}$ на заряд электрона ($e = 4,8025 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$), можно найти наиболее точное значение постоянной Планка h . По последним наиболее точным измерениям указанным выше методом получено значение $h = 6,6242 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}$.

Пренебрегая малым членом aZ в формуле (2,39), получим выражение

$$I_\lambda = \frac{Cc^2Z}{\lambda_0 \lambda^3} (\lambda - \lambda_0), \quad (2,42)$$

справедливое почти во всей области спектра, кроме участка его вблизи коротковолновой границы λ_0 . Воспользовавшись выражением (2,42) для I_λ , найдем значение $\lambda_{\text{макс}}$, при котором I_λ имеет максимум. Приравняв $\frac{dI_\lambda}{d\lambda}$ нулю и решив полученное уравнение относительно λ , найдем:

$$\lambda_{\text{макс}} = \frac{3}{2} \lambda_0. \quad (2,43)$$

При $\lambda = \lambda_0$ и при $\lambda = \infty$ $I_\lambda = 0$.

На рис. 32 представлены кривые зависимости I_λ от λ для вольфрамового анода при разных напряжениях на рентгеновской трубке. Кривые эти, полученные по данным эксперимента, хорошо удовлетворяют формулам (2,40), (2,42) и (2,43). Как видно из этих кривых, распределение интенсивности по непрерывному спектру массивного анода имеет резкую коротковолновую границу.

Линейная зависимость I_λ от Z также хорошо подтверждается экспериментом.

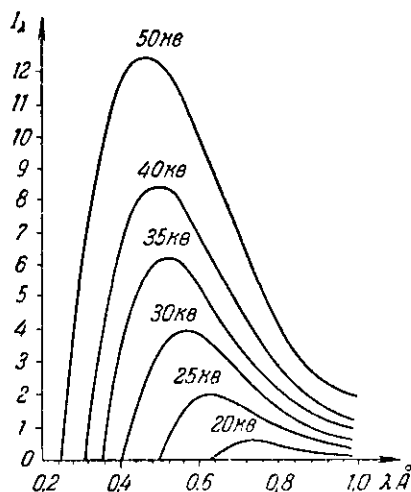


Рис. 32. Зависимость спектральной интенсивности I_λ для массивного вольфрамового анода от длины волны λ при разных напряжениях V .

Изложенные теории интенсивности непрерывного спектра не могут претендовать на хорошее согласование экспериментальных данных в большом интервале частот и атомных номеров, так как в основу этих теорий положены некоторые указанные выше предположения, имеющие характер лишь первого приближения. Кроме того, при расчете интенсивности непрерывного спектра массивного анода не учитывается уменьшение с глубиной числа электронов, проходящих сквозь единицу площади слоя анода, параллельного его поверхности. Теория Крамерса учитывает движение электрона катодного пучка в поле ядра атома, пренебрегая его электронами. Само применение принципа соответствия не может быть проведено достаточно строго. Тем не менее при экспериментальной проверке теории Крамерса и Вентцеля в общих чертах оправдываются. Квантовомеханическая теория Зоммерфельда [10], как показано в ряде других работ [28-32], в общем подтверждает справедливость результатов теории Крамерса, за исключением случая очень быстрых электронов, а также в области длин волн, малых по сравнению с длиной волны K -края поглощения.

В теории Зоммерфельда катодный пучок представляется в виде падающей на анод электронной волны с импульсом $mv_1 = \hbar k_1$, где k_1 — волновой вектор электронов. В результате взаимодействия с атомами анода появляется рассеянная электронная волна с импульсом $mv_2 = \hbar k_2$. Излученный в результате торможения электрона фотон будет характеризоваться частотой $\nu = \Delta E / h$ где ΔE равно

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{mv_1^2}{2} - \frac{mv_2^2}{2} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} = h\nu.$$

Здесь E_1 и E_2 — начальная и конечная энергии электрона. Коротковолновая граница спектра ν_0 характеризуется полной потерей энергии электрона: $E_2 = 0$, откуда $h\nu_0 = E_1$. Теория Зоммерфельда предполагает, что $E_1 \gg E_K$ — энергии ионизации K -уровня. При рассеянии на одном атоме катодного пучка с числовой плотностью, равной одному электрону в секунду на 1 см^2 , интенсивность $i_\nu d\nu$, излучаемая тонким анодом в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$, равна

$$i_\nu d\nu = i_0 \sqrt{\frac{\nu_0}{\nu_0 - \nu}} \frac{1}{1 - \exp\left(-2\pi \sqrt{\frac{\nu_K}{\nu_0 - \nu}}\right)} \ln \frac{2\nu_0 - \nu + 2\sqrt{\nu_0(\nu_0 - \nu)}}{\nu} d\nu, \quad (2,44)$$

где ν_K — частота K -края поглощения без учета экранирования, т. е. $\nu_K = RcZ^2$; i_0 от ν не зависит и определяется только энер-

гией падающего электрона:

$$i_0 = \frac{32\pi}{3} \frac{e^2 h^2}{m^2 c^3} \left(\frac{\nu_K}{\nu_0}\right)^2 \exp\left(1 - 2\pi \sqrt{\frac{\nu_K}{\nu_0}}\right).$$

С учетом только кулоновского поля ядра расчет по формуле (2,44) дает постепенное возрастание i_ν с уменьшением частоты от некоторого конечного значения i_{ν_0} при $\nu = \nu_0$; с дальнейшим уменьшением частоты скорость увеличения i_ν растет и при $\nu \rightarrow 0$ интенсивность $i_\nu \rightarrow \infty$.

Дальнейшее уточнение теории Зоммерфельда [10] с учетом экранирования ядра атома электронной оболочкой дано в работе [32]. Найденные точные решения были использованы для численных расчетов [33], показавших, что при $\nu = 0$ неограниченного возрастания интенсивности не происходит, i_ν имеет конечное значение. Для тяжелых элементов с уменьшением частоты (начиная от границы спектра) происходит сначала некоторое уменьшение интенсивности, кривая проходит минимум и после некоторого возрастания стремится к своему конечному значению при $\nu = 0$.

Эти результаты хорошо подтверждаются экспериментом [34], проведенным с очень тонкими анодами. Интенсивность непрерывного спектра таких анодов столь слаба, что вместо разложения лучей в спектр спектрографом с кристаллом была применена регистрация лучей пропорциональным счетчиком. Затем проведена статистическая обработка результатов: было найдено распределение числа сосчитанных импульсов по амплитуде. С помощью обычного спектрографа амплитуды проградуированы по частотам. Полученные кривые исправлены на поглощение и на конечную разрешающую силу метода. Это позволило найти распределение энергии по спектру в хорошем соответствии с теорией [33].

Исследованные в работе [34] металлы были нанесены испарением в вакууме на коллодиевую пленку толщиной 0,08—0,09 μ . Толщина нанесенного таким образом слоя алюминия составляла около 0,03 μ , никеля — около 0,007 μ и олова — около 0,004 μ . Поскольку электроны проходили пленку под углом 45° к ее поверхности, эффективная толщина слоя металла была в $\sqrt{2}$ раз больше.

В этой же работе [34] показано, что в области частот от коротковолновой границы ν_0 до $0,4\nu_0$ спектральная интенсивность i_ν обратно пропорциональна напряжению V , приложенному к рентгеновской трубке, что следует из классической теории Крамерса (см. формулу (2,28)). Наблюдаемая в той же работе [34] зависимость i_ν от атомного номера Z выражается в уменьшении доли фотонов малой энергии при возрастании Z , что связано с увеличением экранировки ядра.

2. Пространственное распределение энергии

Рассмотрим, как распределяется излученная тормозящимися электронами энергия в зависимости от направления распространения электромагнитной волны по отношению к направлению катодного пучка.

Излучение движущегося с ускорением \mathbf{a} заряда e на расстоянии R от него характеризуется напряженностями электрического \mathbf{E} и магнитного \mathbf{H} полей, определяющимися по формуле (2,4). На рис. 33 φ — угол между направлением ускорения \mathbf{a} и радиусом-вектором \mathbf{R} точки B , в которой имеет место соотношение (2,4). Эта формула справедлива в случае, когда ускорение \mathbf{a} направлено в ту же сторону, что и скорость \mathbf{v} движения заряда e . Если ускорение \mathbf{a} направлено в сторону, противоположную \mathbf{v} , то имеет место торможение, \mathbf{a} отрицательно; угол φ отсчитывается всегда от положительного направления, за которое принимается направление начальной скорости \mathbf{v} заряда. Кроме того, формула (2,4) справедлива лишь при $v \ll c$ или $\beta \ll 1$, где $\beta = \frac{v}{c}$.

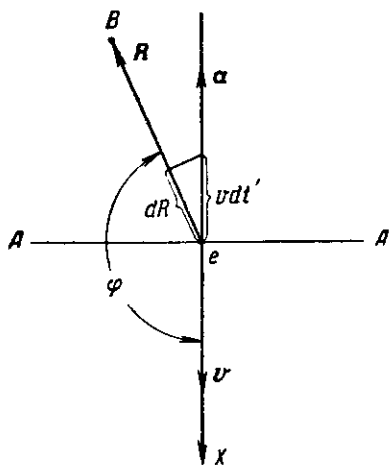


Рис. 33. Схема к расчету пространственного распределения интенсивности непрерывного спектра.

При больших скоростях движения заряда учет теории относительности приводит к следующему соотношению:

$$E = H = \frac{ae}{Rc^2} \frac{\sin \varphi}{(1 - \beta \cos \varphi)^3}, \quad (2,45)$$

где a и R относятся к моменту излучения, а E и H — к моменту, когда электромагнитная волна прошла путь R и дошла до точки B . При $\beta \ll 1$ эта формула переходит в (2,4).

В теории, развитой Зоммерфельдом [9, 10], предполагается, что ускорение \mathbf{a} электрона катодного пучка направлено в сторону, прямо противоположную его начальной скорости. Однако при движении электрона вокруг ядра атома по гиперболе, очевидно, это предположение не оправдывается, а в перигелии гиперболы ускорение направлено в сторону, перпендикулярную к скорости. Поэтому от теории Зоммерфельда нельзя ожидать большой точности, хотя она дает достаточно хорошую интерпретацию экспериментальных данных.

Пусть электрон e движется по направлению оси X , перпендикулярной к поверхности анода AA (рис. 33). Найдем интенсивность излучения в точке B , удаленной от электрона на расстояние R . Если мы примем, что анод настолько тонок, что существенного рассеяния электронов в его толщине не происходит, то интегральная интенсивность i_i может быть найдена по формуле

$$i_i = \frac{c}{4\pi} E^2. \quad (2,46)$$

Подставляя в (2,46) выражение для E по (2,45), найдем интегральную интенсивность излучения для одного тормозящегося электрона:

$$i_i = \frac{a^2 e^2}{4\pi R^2 c^3} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 - \beta \cos \varphi)^5}; \quad (2,47)$$

при $\beta \ll 1$ эта формула переходит в (2,5).

В случае массивного анода происходит большее или меньшее рассеяние электронов по мере их прохождения в глубь анода. Направление скорости их начинает все больше отклоняться от первоначального направления, и распределение (2,47) смазывается все больше и больше. Для того чтобы судить о роли указанного рассеяния электронов в материале анода, можно воспользоваться экспериментальными данными по измерению долей p тех электронов катодного пучка, которые в результате рассеяния в аноде выходят обратно через его поверхность по всевозможным направлениям, т. е. при углах рассеяния в пределах от $\frac{\pi}{2}$ до π .

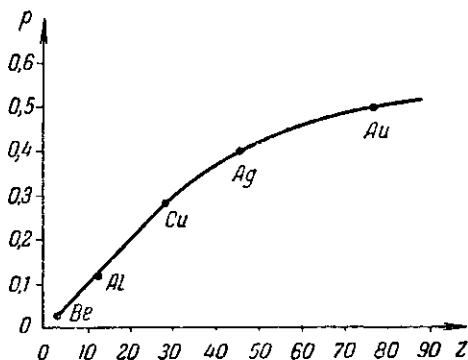


Рис. 34. Зависимость коэффициента p обратной диффузии электронов от атомного номера Z для массивного анода.

Такая кривая, по данным Шонланда и Негера, представлена на рис. 34. Указанная доля электронов p , называемая «коэффициентом обратной диффузии», отложена по ординате; атомный номер Z вещества анода нанесен по абсциссе.

Как видно из этого рисунка, с возрастанием атомного номера Z от 4 Ве до 29 Си происходит быстрое возрастание коэффициента p обратной диффузии. При дальнейшем возрастании

атомного номера Z коэффициент p продолжает расти, но скорость его возрастания постепенно уменьшается. Таким образом, если в случае массивного анода из легкого элемента можно пренебречь изменением начального направления движения электронов, то в случае массивного анода из тяжелого элемента этим изменением направления движения электронов пренебрегать нельзя.

Зоммерфельд развил далее теорию пространственного распределения интенсивности непрерывного спектра, распространив ее на случай массивного анода. Однако изменением начального направления движения электронов Зоммерфельд пренебрег. Таким образом, эта теория может быть с успехом применена лишь к анодам из легких элементов.

Для того чтобы найти в точке B интегральную интенсивность излучения I_i массивного анода, на единицу поверхности которого в единицу времени попадает большое количество n электронов, нужно просуммировать интенсивности излучения i_i отдельных электронов по всем электронам, принимая во внимание, что разные электроны находятся одновременно в разных стадиях торможения, т. е. интенсивность I_i будет пропорциональна интегралу от i_i по различным моментам торможения электрона:

$$I_i = \text{const} \int i_i dt, \quad (2,48)$$

где интегрирование распространяется на все время до полной остановки электрона.

Если t' — момент времени, когда ускорение электрона равно a , а t — момент времени, когда излученная им электромагнитная волна дойдет до точки B , пройдя путь R , то

$$t = t' + \frac{R}{c}, \quad dt = dt' + \frac{dR}{c}.$$

За время dt' , в течение которого электрон переместится на $v dt'$, расстояние R до точки B увеличится на dR , равное согласно рис. 33

$$dR = -v \cos \varphi dt' = -\beta c \cos \varphi dt',$$

откуда

$$dt = (1 - \beta \cos \varphi) dt'.$$

Для определения dt' воспользуемся соотношением

$$a = \frac{dv}{dt} = c \frac{d\beta}{dt'}, \quad dt' = \frac{c}{a} d\beta.$$

Отсюда находим:

$$dt = \frac{c}{a} (1 - \beta \cos \varphi) d\beta.$$

Подставив это значение dt в (2,48), а также взяв для i_i выражение (2,47), найдем:

$$\begin{aligned} I_i &= \text{const} \frac{|a|e^2}{4\pi R^2 c^2} \sin^2 \varphi \int_0^\beta \frac{d\beta}{(1 - \beta \cos \varphi)^5} = \\ &= \text{const} \frac{|a|e^2}{16\pi R^2 c^2} \frac{\sin^2 \varphi}{\cos \varphi} \left[\frac{1}{(1 - \beta \cos \varphi)^4} - 1 \right]. \end{aligned}$$

Переходя к угловому распределению спектральной интенсивности I_λ для массивного анода, следует учесть, что излучение данной длины волны может появляться при торможении электрона не до полной остановки, а только до такой скорости, при которой кинетическая энергия его равна

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mc^2\beta^2}{2} \cong \frac{hc}{\lambda},$$

где $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}$.

Обозначим предельную относительную скорость электрона через β_λ :

$$\beta_\lambda = \sqrt{\frac{2hc}{mc\lambda}}.$$

Таким образом, для определения характера распределения I_λ по углам φ следовало бы интегрирование проводить в пределах от β_λ до β . Зоммерфельд упрощает задачу, ограничиваясь вместо такого интегрирования простым усреднением β в выражении (2,47) между указанными пределами интегрирования, т. е. заменяя β через $\bar{\beta}_\lambda$, где

$$\bar{\beta}_\lambda = \frac{\beta + \beta_\lambda}{2} = \frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\hbar}{2mc\lambda}}. \quad (2,49)$$

При таком способе определения β получим следующее приближенное выражение для спектральной интенсивности I_λ :

$$I_\lambda = \text{const} \frac{\sin^2 \varphi}{(1 - \bar{\beta}_\lambda \cos \varphi)^6}. \quad (2,50)$$

Ввиду того, что $\bar{\beta}_\lambda$ по (2,49) зависит от длины волны λ , очевидно, что и I_λ будет зависеть не только от направления, но и от длины волны.

Формула (2,50) будет тем точнее, чем уже пределы усреднения, определяющие $\bar{\beta}_\lambda$ по (2,49). Вполне точной формула (2,50) будет только для коротковолновой границы спектра, т. е. вблизи длины волны λ_0 , при которой $\beta = \beta_{\lambda_0} = \bar{\beta}_{\lambda_0}$.

Отсюда следует, что характер распределения спектральной интенсивности I_λ или I_ν по углам φ будет зависеть от выбранной длины волны λ или частоты ν ; точно так же распределение спектральной интенсивности I_λ или I_ν , исследованное в предыдущем разделе, будет искажено, если ограничиться исследованием этого распределения по одному направлению, характеризующему углом φ . С изменением угла φ будет наблюдаться и некоторое перераспределение интенсивности непрерывного спектра по длинам волн.

Найдем направление $\varphi_{\text{макс}}$ распространения наибольшей интенсивности $(I_\lambda)_{\text{макс}}$; воспользовавшись формулой (2,50), приравняем нулю производную от I_λ по φ :

$$\frac{dI_\lambda}{d\varphi} = 0.$$

Решая это уравнение относительно $\cos \varphi_{\text{макс}}$, найдем:

$$\cos \varphi_{\text{макс}} = \frac{1}{4\beta} \left\{ \sqrt{1 + 24\bar{\beta}_\lambda^2} - 1 \right\}. \quad (2,51)$$

Из формулы (2,51) следует, что при $\beta = 0$ $\varphi_{\text{макс}} = \frac{\pi}{2}$, т. е. наибольшая интенсивность излучения будет наблюдаться в плоскости, перпендикулярной к направлению катодного пучка. Из формулы (2,50) следует, что при $\varphi = 0$ или $\varphi = \pi$, т. е. в направлении катодного пучка или в прямо противоположном направлении, интенсивность $I_\lambda = 0$, если $\bar{\beta} < 1$. Если же $\beta = 1$, то вблизи границы спектра можно считать $\bar{\beta}$ также равным единице и по (2,51) $\varphi_{\text{макс}} = 0$, т. е. излучение распространяется в направлении катодного пучка.

При $0 < \beta < 1$ $\varphi_{\text{макс}}$ находится в пределах $0 < \varphi_{\text{макс}} < \frac{\pi}{2}$. Так как кинетическая энергия электронов катодного пучка определяется напряжением V на рентгеновской трубке:

$$\frac{mc^2\beta^2}{2} = eV,$$

то с увеличением V растет и β , а следовательно, направление $I_{\text{макс}}$ смещается в сторону катодного пучка.

Дальнейшее уточнение теории Зоммерфельда проведено [85] с учетом членов, содержащих β^2 , которыми Зоммерфельд [10] пренебрегал. Результаты более точных расчетов приведены [85] в форме, удобной для непосредственного сравнения с экспериментальными данными [36]:

$$\frac{i_\nu(\varphi)}{i_\nu(90^\circ)} = F(\varphi) + [1 - P(\nu)] G(\varphi), \quad (2,52)$$

где $i_*(\varphi)$ —спектральная интенсивность, измеренная в направлении, образующем угол φ с направлением катодного пучка; $P(\nu)$ —коэффициент поляризации, рассмотренный ниже (см. (2,53), (2,54) и рис. 44); функции $F(\varphi)$ и $G(\varphi)$ равны

$$F(\varphi) = \frac{\sin^2 \varphi}{(1 - \beta \cos \varphi)^4};$$

$$G(\varphi) = \frac{1}{(1 - \beta \cos \varphi)^2} \left(1 - \frac{\sin^2 \varphi}{(1 - \beta \cos \varphi)^2} \right).$$

Были проведены расчеты спектрального и пространственного распределения интенсивности для элементов 13 Al, 47 Ag и 79 Au применительно к условиям эксперимента [36]. Согласно теории с экспериментом значительно лучше, чем в первоначальной теории Зоммерфельда [10], особенно в области малых углов φ .

При сравнении теории с экспериментом наилучшего соответствия можно ожидать для очень тонких анодов, либо для массивных анодов из самых легких элементов вблизи коротковолновой границы спектра. В этой области частот спектр возникает прежде, чем электроны сколько-нибудь значительно потеряют свою энергию, следовательно, до заметного рассеяния их, когда большинство электронов еще движется в своем первоначальном направлении. Это имеет место лишь в очень тонком поверхностном слое массивных анодов.

Спектральное и пространственное распределение интенсивности непрерывного рентгеновского спектра тонких анодов изучено экспериментально в ряде работ [11-13, 36]. Для исследования спектра тонкой алюминиевой фольги толщиной $0,025\mu$ в работе [36] построен специальный прибор, схема которого представлена на рис. 35. Прибор представлял собой плоскую вакуумную латунную коробку, помещенную между полюсами электромагнита. Катод K создавал электронный пучок, который ускорялся под напряжением 34 кв, выходил через щель \mathcal{C} и, двигаясь далее по окружности, проходил через диафрагму D и исследуемую фольгу Φ и улавливался изолированным электродом \mathcal{E} ,

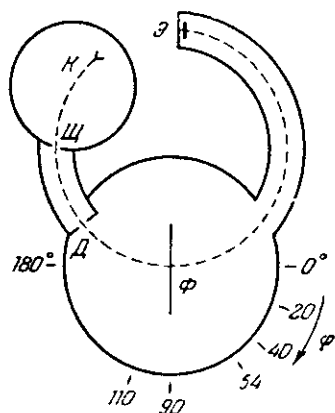


Рис. 35. Прибор для исследования непрерывного рентгеновского спектра тонких фольг [36].

служившим для контроля катодного пучка. Этот электрод был расположен в глубине изогнутого бокового отростка, благодаря чему испускаемые им лучи не мешали эксперименту. Вдоль боковой поверхности цилиндрической ко-

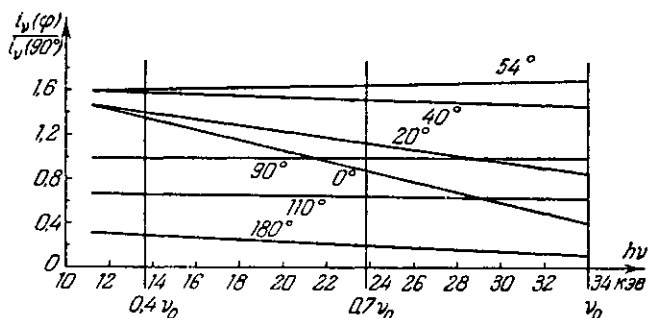


Рис. 36. Распределение спектральной интенсивности по энергиям $h\nu$ фотонов для Al при $V = 34$ кВ для разных направлений, образующих угол φ (φ указан на кривых) с направлением катодного пучка. Толщина алюминиевой фольги $0,025 \mu$.

робки, в центре которой находилась фольга Φ , имелась прорезь шириной 5 мм, закрытая алюминиевой фольгой, обеспечивавшей вакуумное уплотнение. Прорезь позволяла выпус-

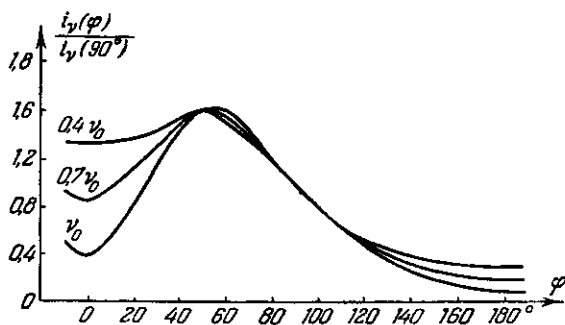


Рис. 37. Пространственное распределение интенсивности непрерывного спектра алюминиевой фольги толщиной $0,025 \mu$ при $V = 34$ кВ для трех различных участков спектра с частотами $\nu = \nu_0, 0,7 \nu_0$ и $0,4 \nu_0$.

кать лучи под углами φ от -5° до $+185^\circ$. Распределение интенсивности по спектру измерялось пропорциональным счетчиком так же, как и в описанной выше работе [34].

На рис. 36 представлены кривые распределения энергии по спектру тонкой алюминиевой фольги, полученные под разными углами φ к направлению рентгеновских лучей. Как видно

из этого рисунка, все графики оказались прямыми линиями. Наклон их возрастает при увеличении или уменьшении угла φ по сравнению с 90° . По этим данным, проведя сечение кривых ординатами при $\nu = \nu_0$, $0,7 \nu_0$ и $0,4 \nu_0$, авторы [36] построили кривые пространственного распределения энергии для

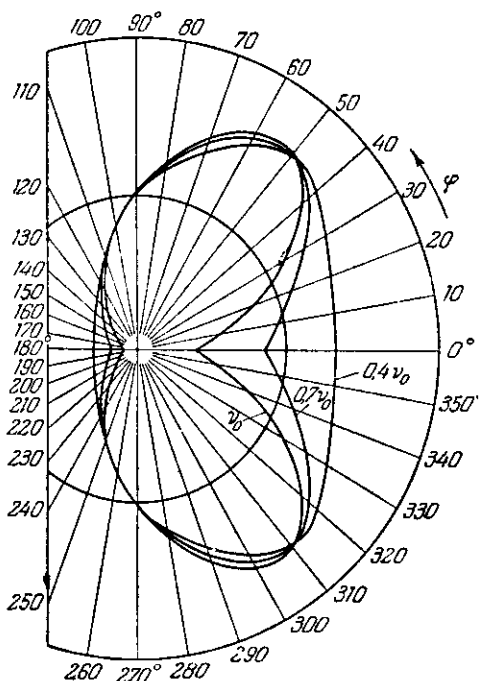


Рис. 38. Полярная диаграмма пространственного распределения интенсивности, соответствующая условиям рис. 37.

алюминиевой фольги при тех же экспериментальных условиях. Эти кривые представлены на рис. 37 и 38. Из этих кривых следует, что в направлениях $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$ интенсивность непрерывного спектра даже вблизи коротковолновой границы не равна нулю, но имеет в этих направлениях резко выраженные минимумы, глубина которых с удалением от границы спектра

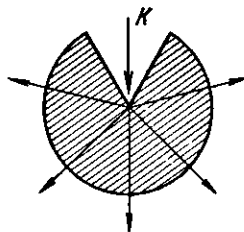


Рис. 39. Форма массивного анода для изучения распределения интенсивности по направлениям распространения.

уменьшается, и кривые заметно выравниваются. Перейдем теперь к исследованиям спектра массивных анодов. На рис. 39 представлена форма анода, служащего для таких исследований: анод имеет форму части сферы (или цилиндра), в центр которой направляют пучок K катодных лучей. При таком устройстве анода лучи, выходящие по разным направлениям, испытывают одинаковое поглощение, и результаты могут быть непосредственно сравнены друг с другом. Очевидно, что провести такое исследование для обратных направлений, т. е. при азимутах, близких к 180° , не представляется возможным.

На рис. 40 представлено [14] пространственное распределение интегральной интенсивности непрерывного спектра берил-

ливого анода при напряжении $V = 140$ кв. Из этого рисунка видно, что, несмотря на то, что исследование выполнено на одном

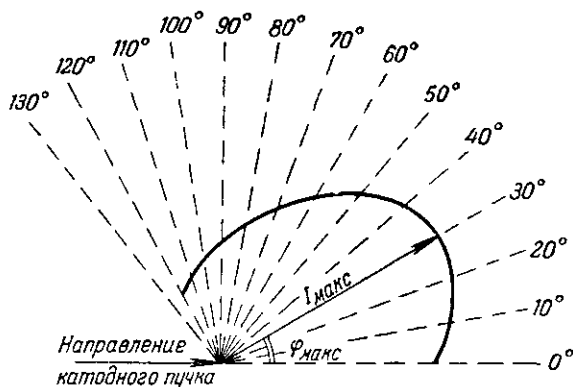


Рис. 40. Пространственное распределение интегральной интенсивности непрерывного спектра массивного бериллиевого анода при $V = 140$ кв.

из самых легких элементов, благодаря рассеянию электронов в массивном аноде наблюдается значительное выравнивание кривой распределения интенсивности. При $\varphi = 0^\circ$, т. е. в направлении распространения катодного пучка, интенсивность не только не равна нулю, но даже превосходит интенсивность в перпендикулярном направлении и лишь не намного менее максимальной интенсивности.

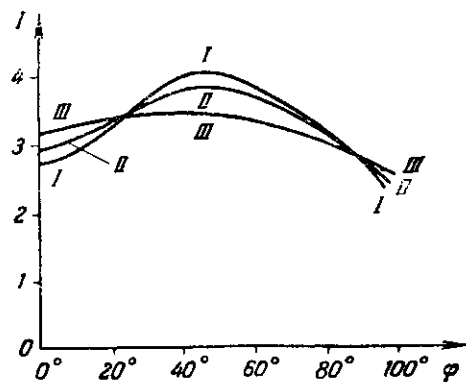


Рис. 41. Пространственное распределение интенсивности непрерывного спектра массивного алюминиевого анода при $V = 60$ кв при разной степени фильтрации лучей: кривая I соответствует наибольшей фильтрации, кривая III получена при наименьшей фильтрации.

140 кв, и направление распространения лучей наибольшей интенсивности приближается к направлению катодного пучка.

Детерманн^[14] нашел зависимость угла $\varphi_{\text{макс}}$ распространения максимальной интенсивности $I_{\text{макс}}$ от напряжения V на рентгеновской трубке. В соответствии с теорией, развитой выше, с увеличением V угол $\varphi_{\text{макс}}$ уменьшается от 70° при 20 кв до 30° при

Исследовались [15] массивные алюминиевый и вольфрамовый аноды при разной степени фильтрации лучей. На рис. 41 представлены результаты, полученные для алюминия. Как видно из этого рисунка, интенсивность лучей в направлении $\varphi = 0^\circ$ достигает значительной величины. Кривая I , полученная при выделении наиболее жесткой области спектра вблизи коротковолновой границы, обнаруживает наименьшее значение интенсивности I в направлении $\varphi = 0^\circ$ и наибольшую амплитуду изменений интенсивности по направлениям. С уменьшением фильтрации лучей кривая распределения интенсивности по направлениям значительно выравнивается. У вольфрамового анода при 60 кВ и небольшой фильтрации лучей кривая распределения интенсивности настолько выравнивается, что отношение $I_{\text{макс}}/I_{90^\circ}$ приближается к единице и лишь в жесткой области спектра это отношение достигает 1,25.

Детальное исследование спектрального и пространственного распределения энергии непрерывного рентгеновского спектра массивного вольфрамового анода запаянной электронной трубки проведено в работе [39]. Спектральная интенсивность измерялась сцинтилляционным счетчиком с одноканальным амплитудным анализатором импульсов при семи различных напряжениях в пределах от 10 до 100 кВ и силе анодного тока около 0,01 мкА. Столь малая сила тока применена ввиду высокой эффективности регистрирующего устройства. Полученные результаты сопоставлялись с теоретическими, полученными путем пересчета теоретических кривых для тонкого анода в предположении изотропности распределения скоростей электронов по направлениям в массивном аноде. Учтены также обратная диффузия электронов из анода и поглощение лучей в аноде при выходе из него. Экспериментальные кривые в общем сходятся с теоретическими, однако обнаруживают значительное расхождение с ними в области энергий фотонов 10—15 кэВ, где обнаружено резкое падение интенсивности. Это объясняется избирательным поглощением лучей L -уровнями вольфрама. На всех кривых в области около 30 кэВ наблюдается резко выраженный максимум.

3. Поляризация непрерывного спектра

Рассмотрим электромагнитное поле в точке B (рис. 33, стр. 92), создаваемое электроном e , движущимся с ускорением \mathbf{a} .

Как известно из электродинамики, в точке B вектор \mathbf{E} напряженности электрического поля направлен перпендикулярно к \mathbf{R} и расположен в плоскости, содержащей векторы \mathbf{R} и \mathbf{a} . Вектор \mathbf{H} напряженности магнитного поля направлен перпендикулярно к этой плоскости.

Ограничимся случаем, когда угол $\varphi = \frac{\pi}{2}$, причем отсчет углов φ производится от оси X , характеризующей направление начальной скорости v_1 электронов катодного пучка (рис. 33).

Если перпендикуляр, опущенный из ядра атома A (рис. 42) на направление начальной скорости v_1 электрона (т. е. параметр p , введенный Крамерсом), мал, то, двигаясь по параболе или гиперболе, электрон подойдет очень близко к ядру. Угол отклонения, т. е. угол между направлениями начальной скорости v_1 и конечной скорости v_2 , будет в этом случае близок к π . При движении по такой орбите электрон испускает излучение с наибольшей частотой ν в момент прохождения перигелия, т. е. в точке e на рис. 42. Чем меньше параметр p и чем

больше угол отклонения (v_1, v_2) , тем ближе подойдет электрон к ядру A в перигелии своей орбиты и тем более коротковолновое излучение будет им испущено. Отсюда следует (рис. 42, *a*), что коротковолновая граница спектра, т. е. частота ν_0 , испускается электроном, ускорение которого a направлено почти параллельно начальной скорости v_1 (в сторону, прямо противоположную v_1).

Наоборот, в случае большого параметра p отклонение

электрона мало, электрон проходит в перигелии на большом расстоянии от ядра атома A и испускает излучение с большой длиной волны. Как видно из рис. 42, *б*, с увеличением параметра p ускорение a в перигелии стремится стать перпендикулярным к направлению начальной скорости v_1 .

При сделанном выше ограничении ($\varphi = \frac{\pi}{2}$), т. е. для луча, распространяющегося в направлении, перпендикулярном к начальной скорости электронов, вектор E будет параллелен направлению катодного пучка в момент прохождения электрона через перигелий, в случае сильного отклонения, т. е. вблизи коротковолновой границы спектра. С возрастанием длины волны ускорение a стремится стать перпендикулярным к v_1 . При этом, если направления a и R совпадают, то по формуле (2,4) $E = 0$. Максимум величины E достигается при условии,

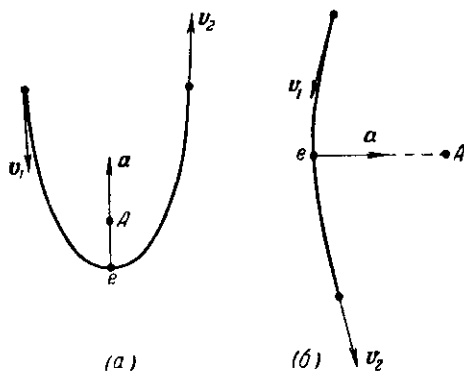


Рис. 42. Направление ускорения a электрона в перигелии гиперболической орбиты: a — при большом угле рассеяния и b — при малом угле рассеяния.

когда \mathbf{a} перпендикулярно к \mathbf{R} . В этом случае вектор \mathbf{E} будет перпендикулярен к направлению катодного пучка.

Таким образом, при $\nu \approx \nu_0$ вектор $\mathbf{E} \parallel \mathbf{v}_1$; при $\nu \approx 0$ вектор $\mathbf{E} \perp \mathbf{v}_1$. В обоих случаях лучи полностью поляризованы. При $\nu_0 > \nu > 0$ поляризация будет лишь частичная.

Некоторые уточнения [28–31] теории Зоммерфельда и распространение ее на быстрые электроны показали, что квантово-механическая теория в общем подтверждает справедливость результатов теории Крамерса, за исключением случая очень быстрых электронов, а также в области длин волн, малых по сравнению с длиной волны K -края поглощения.

Экспериментальная проверка поляризации непрерывного спектра возможна, если воспользоваться в качестве анализатора каким-либо рассеивающим рентгеновские лучи веществом, например графитом. Схема такого опыта представлена на рис. 43. Электрон e_1 , движущийся с начальной скоростью \mathbf{v}_1 , излучает в направлении оси X рентгеновский луч непрерывного спектра. \mathbf{v}_1 перпендикулярна к оси X . На расстоянии R по этой оси луч встречает электрон e_2 , принадлежащий рассеивающему телу. Этот электрон под влиянием электрического вектора \mathbf{E} приходит в колебательное движение, направление которого совпадает с направлением \mathbf{E} . Рассмотрим рассеянное излучение, испускаемое электроном e_2 в плоскости, перпендикулярной к оси X .

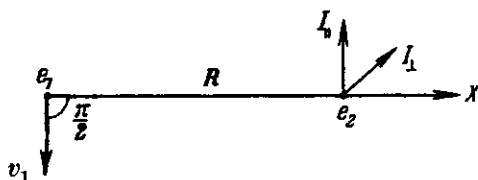


Рис. 43. Рассеяние электроном e_2 рентгеновских лучей, испущенных электроном e_1 .

Ограничимся двумя направлениями в этой плоскости: параллельным \mathbf{v}_1 и перпендикулярным к \mathbf{v}_1 . Интенсивность первого из этих лучей обозначим через I_{\parallel} , интенсивность второго луча — через I_{\perp} .

Как было показано выше, если $\nu \approx \nu_0$, вектор $\mathbf{E} \parallel \mathbf{v}_1$ и колебания электрона e_2 происходят в направлении луча I_{\parallel} (рис. 43). В этом же направлении расположено и ускорение \mathbf{a} электрона e_2 . Согласно формуле (2,5) интенсивность $I_{\parallel} = 0$, $I_{\perp} = I_{\text{макс}}$.

Если $\nu \approx 0$, вектор $\mathbf{E} \perp \mathbf{v}_1$, колебания электрона e_2 происходят в направлении луча I_{\perp} . Рассуждение, аналогичное предыдущему, показывает, что в этом случае $I_{\perp} = 0$, $I_{\parallel} = I_{\text{макс}}$.

Для характеристики степени поляризации введем так называемый коэффициент поляризации P , равный

$$P = \frac{I_{\perp} - I_{\parallel}}{I_{\perp} + I_{\parallel}}. \quad (2,53)$$

Очевидно, что в случае очень тонкого анода из очень легкого элемента $P = 100\%$ при $\nu = \nu_0$ и $P = -100\%$ при $\nu = 0$.

Зоммерфельд [10] дал квантовомеханическую теорию поляризации рентгеновских лучей, в результате которой он получил следующую формулу для коэффициента поляризации P :

$$P = \frac{(k_1^2 - 3k_2^2) \lg \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} + 6k_1 k_2}{(3k_1^2 - k_2^2) \lg \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} + 2k_1 k_2}. \quad (2,54)$$

Зависимость P от частоты ν для Al представлена на рис. 44.

Для того чтобы результаты теории можно было сравнивать с экспериментом, следует при проведении эксперимента по возможности избегать рассеяния электронов в толщине анода. Поэтому результаты теории будут соответствовать эксперименту только в случае очень тонких анодов из легкого материала либо в случае массивного анода — только вблизи коротковолновой границы спектра, возникающей в самом верхнем слое анода, в котором начальные направления электронов катодного пучка еще не успевают заметно измениться.

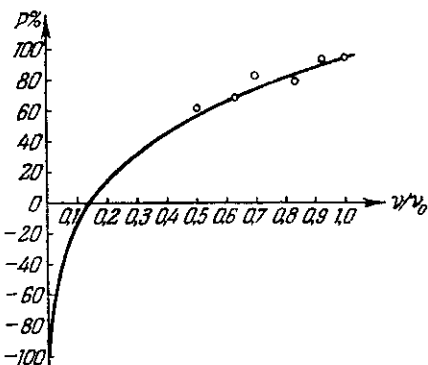


Рис. 44. Теоретическая зависимость коэффициента поляризации P от частоты ν для алюминия [35]. Кружками показаны экспериментальные точки [37].

Экспериментальные исследования поляризации непрерывного спектра были проведены [16] на тонкой алюминиевой фольге путем измерения интенсивности рассеянных лучей в двух направлениях: параллельном катодному пучку и перпендикулярном к нему (по схеме рис. 43). В этой работе не удалось избежать ряда экспериментальных ошибок, вследствие которых совпадение измеренного коэффициента поляризации с теоретическим значением его имело место только вблизи коротковолновой границы спектра. По мере удаления от границы коэффициент поляризации все больше отклонялся (в сторону уменьшения) от теоретической кривой. Это указывает, в частности, на то, что некоторое рассеяние электронов в толще алюминиевой фольги уменьшило коэффициент поляризации.

В более поздней работе [37] коэффициент поляризации рентгеновских лучей очень тонкого алюминиевого анода измерялся по величине анизотропии углового распределения фотоэлек-

тронов, выбитых этими лучами из K -оболочки атомов аргона. Энергия фотонов определялась по длине следа фотоэлектронов в камере Вильсона, наполненной аргоном. Лучи возбуждались при напряжении 34 кв. Направления фотоэлектронов устанавливались по стереоскопическим снимкам камеры. Последующая стереограмметрическая обработка снимков позволила установить истинные направления фотоэлектронов по отношению к пучку рентгеновских лучей и катодному пучку. Подсчитывалось количество фотоэлектронов N_{\parallel} , выброшенных внутри конуса с угловым раствором $2\Delta\varphi$ и осью, параллельной катодному пучку, а также количество фотоэлектронов N_{\perp} , выброшенных внутри такого же конуса с осью, перпендикулярной к катодному пучку. Обе оси расположены в плоскости, перпендикулярной к направлению рентгеновских лучей. Теория показывает, что эти данные позволяют определить коэффициент поляризации лучей по формуле

$$P = \frac{2\Delta\varphi}{\sin(2\Delta\varphi)} \frac{N_{\parallel} - N_{\perp}}{N_{\parallel} + N_{\perp}}.$$

Угол $\Delta\varphi$ был выбран [37] равным $26^{\circ}34'$ ($\operatorname{tg} \Delta\varphi = 1/2$); измерены направления 673 следов фотоэлектронов, которые были разбиты на шесть групп со средними частотами ν от $0,97 \nu_0$ до $0,5 \nu_0$. Определенный таким образом коэффициент поляризации P в пределах этих частот изменялся от 0,93 до 0,61, в хорошем согласии с теорией Зоммерфельда (рис. 44).

Ряд других экспериментальных работ показал, что степень поляризации непрерывного спектра массивного анода вдали от коротковолновой границы спектра значительно меньше теоретической и уменьшается с увеличением напряжения на рентгеновской трубке, т. е. с увеличением глубины проникновения электронов в анод и, следовательно, с возрастанием рассеяния электронов. С приближением к коротковолновой границе непрерывного спектра степень поляризации лучей, испущенных массивным анодом, быстро возрастает и приближается к теоретической.

III. ИНТЕНСИВНОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО СПЕКТРА (3, 4, 5)

В случае очень тонкого анода интенсивность I линии характеристического спектра определяется вероятностью F_i ионизации внутреннего уровня i атома, статистическим весом g_i этого уровня, вероятностью p_{if} перехода атома из состояния i в состояние f и энергией испущенного в результате перехода $i \rightarrow f$ фотона, т. е. его частотой ν_{if} :

$$I_{if} \sim F_i g_i p_{if} \nu_{if}. \quad (2,55)$$

В случае массивного анода интенсивность линии будет еще зависеть от материала анода, угла φ падения катодного пучка на поверхность анода и угла ψ выхода рентгеновского луча сквозь эту поверхность.

Вероятность ионизации F_i определяет зависимость интенсивности линии очень тонкого анода от напряжения V на рентгеновской трубке. В случае массивного анода появляется еще дополнительная зависимость интенсивности линии от напряжения V , обусловленная потерей скорости электронов катодного пучка в толщине анода, а также поглощением рентгеновских лучей при выходе из глубины анода.

Произведение $F_i g_i$ определяет вероятность возбуждения всей группы линий, возникающих при ионизации уровня i . В случае K -уровня $F_K g_K$ определяет вероятность возбуждения всей K -серии. В случае K -уровней мы будем иметь три значения произведения $F_i g_i$ для каждого из трех подуровней L_I , L_{II} и L_{III} . Каждое из этих произведений определяет вероятность возбуждения всей группы линий L -серии, возникающей при переходах атома с одного соответствующего подуровня на все уровни f атома, на которые правила отбора разрешают такие переходы.

Произведение $p_{if} v_{if}$ определяет относительную интенсивность отдельных линий, возникающих при возбуждении уровня i в результате всех возможных переходов с уровней f .

Рассмотрим более детально отдельные факторы, от которых зависит интенсивность линий характеристического спектра.

1. Зависимость интенсивности линии от напряжения

Зависимость интенсивности линии от напряжения V на рентгеновской трубке определяется, как указано выше, вероятностью ионизации F_i уровня i , потерей скорости электронов в толще анода и, наконец, поглощением рентгеновских лучей при выходе из глубины анода. С увеличением напряжения V глубина проникновения электронов в анод возрастает, все большее количество атомов испускает данную линию спектра и интенсивность ее возрастает. Однако при дальнейшем возрастании напряжения V роль поглощения рентгеновских лучей при выходе из анода начинает преобладать и интенсивность уменьшается.

Зависимость интенсивности линий рентгеновского спектра от напряжения исследована в ряде теоретических работ. Одна из первых работ была выполнена Дэвисом [17] в 1918 г.

Рассмотрим прохождение электрона e катодного пучка в толще анода AA (рис. 45). Обозначим через N число столкновений электрона с атомами анода на единицу пути электрона.

Когда n электронов в секунду проходят через слой площадью 1 см^2 и толщиной dx , расположенный на глубине x под поверхностью анода, они вызывают $\frac{nN dx}{\sin \varphi}$ ионизаций, где φ — угол падения электронов на поверхность анода. Величина $\frac{dx}{\sin \varphi}$ представляет собой длину пути катодного пучка в слое dx . Найденное выше число ионизаций представляет собой сумму всех возможных ионизаций атомов, т. е. сумму K -, L_I -, L_{II} -, L_{III} -, M_I -, ... ионизаций атомов анода. Умножив это суммарное число ионизаций на вероятность ионизации F_i уровня i , мы получим число атомов на 1 см^2 в слое dx , переходящих ежесекундно в состояние i -ионизации.

Дэвис произвольно принял в качестве вероятности ионизации F_i относительный избыток энергии электронов над энергией, необходимой для i -ионизации, положив

$$F_i = \frac{V_x - V_i}{V_x};$$

если уровень i обладает статистическим весом g_i , то, очевидно, F_i нужно еще умножить на g_i . Здесь eV_x — энергия электронов на глубине x внутри анода, eV_i — энергия удаления электрона с уровня i . Таким образом, число атомов, возбужденных за одну секунду на уровень i в 1 см^2 слоя dx , будет равно

$$\frac{nN}{\sin \varphi} F_i g_i dx = \frac{nN}{\sin \varphi} g_i \frac{V_x - V_i}{V_x} dx. \quad (2,56)$$

Найденное количество атомов, возвращаясь в нормальное состояние, излучает целую группу линий в зависимости от того, какие именно переходы заполняют уровень i . Если p_{if} — вероятность перехода атома из состояния i в состояние f , а $h\nu_{if}$ — испущенная при этом энергия, то вся энергия, излучаемая в одну секунду в 1 см^2 слоя dx с частотой ν_{if} по всем направлениям, будет равна

$$\frac{nN}{\sin \varphi} g_i \frac{V_x - V_i}{V_x} p_{if} h\nu_{if} dx.$$

Определим теперь интенсивность луча, выходящего под углом φ к поверхности анода в точке X , удаленной от места

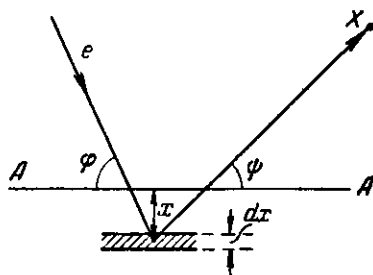


Рис. 45. Схема к расчету интенсивности характеристического спектра.

возникновения этого луча на расстояние $R \gg x$. Этот луч при выходе из анода проходит путь $\frac{x}{\sin \varphi}$ и благодаря поглощению в веществе анода ослабевает в $e^{-\frac{\mu x}{\sin \varphi}}$ раз (см. гл. 4). Согласно определению интенсивность на расстоянии R от источника лучей представляет собой энергию, проходящую в 1 сек. через поверхность в 1 см^2 , расположенную перпендикулярно к лучу. Отсюда находим искомую интенсивность dI_{if} :

$$dI_{if} = \frac{e^{-\frac{\mu x}{\sin \varphi}}}{4\pi R^2} \frac{nN}{\sin \varphi} g_i p_{if} h\nu_{if} \frac{V_x - V_i}{V_x} dx.$$

Вся интенсивность I_{if} может быть найдена интегрированием dI_{if} по x в пределах от нуля до такого x_i , при котором $V_x = V_i$. При дальнейшем увеличении глубины проникновения электронов в анод энергия их уже не достаточна для ионизации уровня i . Таким образом,

$$I_{if} = \frac{nN p_{if} h\nu_{if} g_i}{4\pi R^2 \sin \varphi} \int_0^{x_i} \frac{V_x - V_i}{V_x} e^{-\frac{\mu x}{\sin \varphi}} dx. \quad (2,57)$$

Для того чтобы найти зависимость V_x от x , воспользуемся законом Уиддингтона (2,29), заменив скорость v электронов через потенциал V по формуле

$$\frac{mv_x^2}{2} = eV_x,$$

откуда по (2,29) получим:

$$dV_x^2 = -\frac{a dx}{\sin \varphi}, \quad (2,58)$$

где a — новая постоянная, равная $\frac{4e^2 b}{m^2}$, и dx заменено через $\frac{dx}{\sin \varphi}$. Интегрируя (2,58) в пределах от нуля до x , найдем:

$$\int_{V_x^2}^{V_i^2} dV_x^2 = -\frac{a}{\sin \varphi} \int_0^x dx,$$

откуда

$$x = \frac{\sin \varphi}{a} (V_i^2 - V_x^2).$$

Подставляя найденное значение x в (2,57), получим:

$$I_{if} = -\frac{nN p_{if} h\nu_{if} g_i}{2\pi R^2 a} \int_{V_i}^{V_x} (V_x - V_i) e^{-\frac{\mu}{a} \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi} (V_i^2 - V_x^2)} dV_x. \quad (2,59)$$

Обозначим:

$$\frac{\mu \sin \varphi}{a \sin \psi} = \alpha^2, \quad \frac{nNp_{if} h\nu_{if} g_i}{4\pi R^2 a} = A,$$

и вынесем $e^{-\alpha^2 V^2}$ за знак интеграла:

$$\begin{aligned} I_{if} &= -2Ae^{-\alpha^2 V^2} \left\{ \int_V^{V_i} V_x e^{\alpha^2 V_x^2} dV_x - V_i \int_1^{V_i} e^{\alpha^2 V_x^2} dV_x \right\} = \\ &= A \left\{ \frac{1}{\alpha^2} \left[1 - e^{-\alpha^2 (V^2 - V_i^2)} \right] - \frac{2V_i}{\alpha} e^{-\alpha^2 V^2} \int_{\alpha V_i}^{\alpha V} e^{y^2} dy \right\}, \quad (2,60) \end{aligned}$$

где $y = \alpha V_x$.

Ввиду того, что последний интеграл не может быть выражен в элементарных функциях, найдем разложение формулы (2,60) в ряд:

$$\begin{aligned} I_{if} &= A \left[(V - V_i)^2 - \frac{\alpha^2}{6} (3V^4 - 8V^3 V_i + 6V^2 V_i^2 - V_i^4) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^4}{30} (5V^6 - 16V^5 V_i + 15V^4 V_i^2 - 5V^2 V_i^4 + V_i^6) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha^6}{840} (35V^8 - \dots) + \dots \right]. \quad (2,61) \end{aligned}$$

Если ограничиться первым членом этого разложения, то окажется, что интенсивность линий характеристического спектра должна быть линейной функцией от квадрата избытка напряжения. Ряд исследователей [18-20] указывает, что в пределах до $V = 3V_i$ справедлива формула

$$I_{if} = \text{const} (V^2 - V_i^2). \quad (2,62)$$

Однако с дальнейшим ростом напряжения этот закон нарушается, так как интенсивность растет с напряжением медленнее, чем это следует по (2,62). Другие исследователи [20-22] указывают, что интенсивность в области напряжений до $V = 3V_i$ ближе следует закону

$$I_{if} = \text{const} (V - V_i)^n, \quad (2,63)$$

где n имеет значения от 1,5 до 2.

Изложенная выше теория Дэвиса имеет существенный недостаток: выбор в качестве вероятности ионизации относительного избытка напряжения не обоснован. Россланд [23] для нахождения вероятности ионизации F_i воспользовался классической теорией Максвелла для соударения электрона с атомом. Пренебрегая движением электронов в атоме вокруг ядра и полагая, что силы взаимодействия между электроном катодного

пучка и электроном i -уровня атома обратно пропорциональны квадрату расстояния, Максвелл рассмотрел движение электрона катодного пучка по орбите с параметром p , представляющим собой кратчайшее расстояние от ядра до направления начальной скорости электрона.

Ионизация i -уровня атома происходит только в том случае, если параметр p меньше некоторого предельного значения p_i , определяемого формулой

$$p_i^2 = e^2 \frac{V_x - V_i}{V_x^2 V_i}.$$

Если на 1 см^3 анода приходится L атомов, то в слое площадью 1 см^2 и толщиной dx будет $L dx$ атомов.

Вырывание электронов с i -уровня атомов может происходить только в том случае, если электрон катодного пучка пройдет внутри круга радиуса p_i с центром в ядре атома, т. е. через площадь πp_i^2 , называемую эффективным поперечным сечением атома для i -ионизации. Общая площадь всех эффективных поперечных сечений атомов в рассматриваемом объеме будет равна $\pi p_i^2 L dx$. Отношение этой площади ко всей площади, занимаемой рассматриваемыми атомами, т. е. к 1 см^2 , дает вероятность ионизации i -уровней $L dx$ атомов. Вероятность ионизации i -уровня отдельного атома будет в $L dx$ раз меньше.

Таким образом, мы приходим к выводу, что вероятность ионизации i -уровня атома численно равна эффективному поперечному сечению атома для i -ионизации, т. е.

$$F_i = \pi p_i^2 = \pi e^2 \frac{V_x - V_i}{V_x^2 V_i}.$$

Воспользовавшись этим выражением для вероятности ионизации, Россланд вычислил интенсивность линии характеристического спектра, применяя в основном те же рассуждения, что и приведенные выше при выводе формулы Дэвиса (2,59), но пренебрегая поглощением рентгеновских лучей в веществе анода:

$$I_{if} = \text{const} \left(\frac{V - V_i}{V_i} - \lg \frac{V}{V_i} \right). \quad (2,64)$$

Этот результат в дальнейшем был уточнен [24] введением поправки на поглощение в аноде:

$$I_{if} = \text{const} e^{-a^2 v^2} \left[\frac{1}{V_i} \int_{V_i}^V \epsilon^{\alpha^2 y^2} dy - \int_{V_i}^V \frac{e \alpha^2 y^2}{y} dy \right], \quad (2,65)$$

где α и γ имеют прежние значения, введенные при выводе формул (2,59) и (2,60).

Разложив (2,65) в ряд, получим:

$$I_{if} = \text{const } e^{-\alpha^2 V^2} \left[\frac{V - V_i}{V_i} - \lg \frac{V}{V_i} + \frac{\alpha^2}{6V_i} (2V^3 - 3V^2V_i + V_i^2) + \right. \\ \left. + \frac{\alpha^4}{40V_i} (4V^5 - 5V^4V_i + V_i^5) + \frac{\alpha^6}{252V_i} (6V^7 - 7V^6V_i + V_i^7) + \dots \right]. \quad (2,66)$$

Формула (2,66) дает правильную зависимость I_{if} от V до $V = 10V_i$, как это видно на рис. 46. Максимум интенсивности линии $K\alpha_{1,2}$ алюминия наступает при $V = 11V_i$, после чего роль поглощения рентгеновских лучей в аноде начинает преобладать и интенсивность линии падает.

Все приведенные выше теории не могут считаться точными не только потому, что они основаны на классических представлениях, но и потому, что все эти теории не учитывают ряда факторов, как, например, рассеяния электронов в толще анода, благодаря чему часть электронов выходит обратно из анода, не потеряв своей энергии на ионизацию атомов. Далее, теории эти не учитывают того, что часть энергии электронов расходуется на возбуждение непрерывного спектра. Последний в свою очередь возбуждает вторичные характеристические лучи атомов анода. Опыты с палладиевым анодом показали, что при напряжениях от 40 до 180 кВ интенсивность вторичного характеристического спектра анода, возбуждаемого непрерывным спектром, возникающим в самом аноде, всего в два раза меньше интенсивности первичного характеристического спектра, возбуждаемого непосредственно катодным пучком.

Влияние рассеяния электронов в аноде может быть охарактеризовано коэффициентом обратной диффузии p (рис. 34). Действия обоих рассмотренных факторов компенсируют друг друга. Этим объясняется сравнительно хорошее согласие между результатами теории и эксперимента, как это видно из рис. 46.

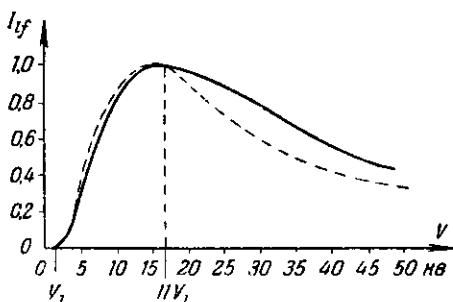


Рис. 46. Зависимость интенсивности I_{if} линии $K\alpha_{1,2}$ алюминия от напряжения V . Сплошная кривая получена экспериментально, пунктирная — расчетом по формуле (2,66).

2. Относительная интенсивность линий

а) Классическая теория

Согласно классической теории совокупность отдельных линий испускания атома приписывается наличию в атоме набора электронных осцилляторов с различными частотами колебаний. Электромагнитное излучение, испускаемое осциллятором, определяется периодическим ускорением электрона, которое он имеет в результате колебаний около положения равновесия.

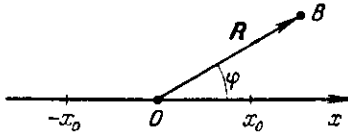


Рис. 47. Схема к расчету излучения классического диполя.

Электромагнитное поле и интенсивность I излучения зависят от ускорения a электрона по формулам (2,4) и (2,5).

Если колебания электрона гармонические и совершаются по оси x с амплитудой x_0 (рис. 47), то можно написать:

$$x = x_0 \cos \omega t = x_0 \cos 2\pi \nu t,$$

где ω — круговая частота, а ν — частота колебаний. Отсюда находим ускорение a :

$$a = \ddot{x} = -4\pi^2\nu^2 x.$$

Подставляя это выражение для ускорения a в (2,5), получим для интенсивности I_1 излучения в точке B , удаленной от центра O колебаний на расстояние R , следующее выражение:

$$I_1(x) = \frac{4\pi^3 e^2}{c^3} \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} \nu^4 x^2. \quad (2,67)$$

Если в единице объема имеется большое количество N_ν осцилляторов с частотой колебаний ν и амплитудой x_0 , то общая интенсивность в точке B излучения всех N_ν осцилляторов получится умножением $I_1(x)$ на N_ν и усреднением по всем возможным направлениям:

$$I(x) = N_\nu \frac{\int_0^\pi I_1(x) \cdot 2\pi R \sin \varphi \cdot R d\varphi}{4\pi R^2},$$

откуда находим:

$$I(x) = N_\nu \frac{8\pi^3 e^2}{3c^3 R^2} \nu^4 x^2. \quad (2,68)$$

Обозначим среднюю за период величину x^2 через \bar{x}^2 . Тогда, усредняя интенсивность колебаний $I(x)$ по периоду колебаний T , получим:

$$\overline{I(x)} = N_{\nu} \frac{8\pi^3 e^2}{3c^3 R^2} \nu^4 \bar{x}^2, \quad (2,69)$$

где \bar{x}^2 равно

$$\bar{x}^2 = \frac{\oint x_0^2 \cos^2 2\pi\nu t dt}{\oint dt};$$

$$\oint x_0^2 \cos^2 2\pi\nu t dt = 4x_0^2 \int_0^{T/4} \cos^2 2\pi\nu t dt = \frac{x_0^2}{2\nu};$$

$$\oint dt = T = \frac{1}{\nu},$$

откуда $\bar{x}^2 = \frac{x_0^2}{2}$. Подставляя это значение \bar{x}^2 в (2,69), получим:

$$\overline{I(x)} = N_{\nu} \frac{4\pi^3 e^2}{3c^3 R^2} \nu^4 x_0^2. \quad (2,70)$$

Переходя к более общему случаю, когда колебания диполя с частотой ν совершаются по некоторому направлению $\mathbf{r}(x, y, z)$ с амплитудой $r_0(x_0, y_0, z_0)$, вместо (2,69) и (2,70) получим:

$$\overline{I(x, y, z)} = N_{\nu} \frac{8\pi^3 e^2}{3c^3 R^2} \nu^4 (\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2) = N_{\nu} \frac{4\pi^3 e^2}{3c^3 R^2} \nu^4 r_0^2, \quad (2,71)$$

где

$$r_0^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2 = 2(\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2). \quad (2,72)$$

Для того чтобы объяснить различную относительную интенсивность отдельных линий характеристического спектра, классическая теория прибегает к понятию «силы осцилляторов». Под этим термином понимается отношение интенсивности линии с частотой ν , излучаемой одним атомом, к интенсивности излучения одного осциллятора, колеблющегося с той же частотой ν . Таким образом, по классическим представлениям сила осциллятора должна быть равна числу осцилляторов атома, колеблющихся с частотой ν .

б) Квантовая теория

В курсах квантовой теории приводится строгий вывод выражения, определяющего вероятность $p(i, f)$ перехода атома из состояния i с большей энергией E_i в состояние f с меньшей

энергией E_f , в результате чего атом излучает линию с частотой $\nu_{if} = \frac{E_i - E_f}{h}$.

Для того чтобы уяснить физический смысл этого выражения, применим для вычисления вероятности перехода $p(i, f)$ принцип соответствия между классическими и квантовыми представлениями, хотя такой вывод и не может быть строгим. Кроме того, в этом выводе нам придется вместо \bar{x}^2 взять $(\bar{x})^2$, что является существенным нарушением строгости вывода. Тем не менее результат этого вычисления соответствует результату, к которому приходит и строгий вывод выражения для вероятности перехода.

Воспользовавшись выражением (2,71), заменим классическую частоту ν колебаний диполя (осциллятора) квантовой частотой ν_{if} фотонов с энергией $h\nu_{if}$, излучаемых при переходах атома из состояния i в состояние f . Кроме того, заменим амплитуду r_0 колебаний диполя матричным элементом $r_0(i, f)$ амплитуды такого осциллятора, который дает линию с частотой ν_{if} . Для этого в (2,72) заменим классические средние величины квадратов координат колеблющегося электрона квадратами квантовомеханических средних величин координат электрона.

Последние могут быть найдены умножением каждой координаты x , y и z на статистический вес этой координаты, т. е. на вероятность того, что электрон имеет координаты x , y и z . Эта вероятность определяется квадратом волновой функции электрона $|\psi(x, y, z)|^2 = \psi\psi^*$. Проинтегрировав $x\psi\psi^*$ по всему пространству и разделив на интеграл от ψ^* по всему пространству, мы найдем среднее значение координаты:

$$\bar{x} = \frac{\int \int \int x \psi \psi^* dx dy dz}{\int \int \int \psi \psi^* dx dy dz}.$$

Волновая функция $\psi(x, y, z)$ нормируется так, чтобы интеграл от $\psi\psi^*$ по всему пространству был равен единице. Заменяя $dx dy dz$ через элемент объема $d\tau$, получим:

$$\bar{x} = \int x \psi \psi^* d\tau. \quad (2,73)$$

Излучение фотона происходит при переходе электрона с уровня f атома, где электрон характеризуется волновой функцией $\psi_f(x, y, z)$, на другой уровень i атома, где электрон характеризуется волновой функцией $\psi_i(x, y, z)$. В этом случае по аналогии с (2,73) \bar{x} определяется выражением

$$\bar{x} = \int x \psi_i \psi_f^* d\tau.$$

Подставляя это выражение в (2,72), а также аналогичные выражения для \bar{y} и \bar{z} , получим:

$$r_0^2(i, f) = 2 \left\{ \left| \int x \psi_i \psi_f^* d\tau \right|^2 + \left| \int y \psi_i \psi_f^* d\tau \right|^2 + \left| \int z \psi_i \psi_f^* d\tau \right|^2 \right\}. \quad (2,74)$$

Используя это значение $r_0^2(i, f)$, найдем вместо (2,71) выражение для интенсивности I_{if} :

$$I_{if} = N_i \frac{4\pi^2 e^2}{3c^3 R^2} \nu_{if}^4 r_0^2(i, f). \quad (2,75)$$

Обозначим через r_{if} вероятность перехода атома в 1 сек. из состояния i в состояние f . Вся энергия W , излучаемая в единицу времени по всем направлениям N_i атомами, находящимися в единице объема в начальном состоянии i , при переходе этих атомов в состояние f равна

$$W_{if} = N_i p_{if} h \nu_{if}.$$

Интенсивность этого излучения на расстоянии R будет равна

$$I_{if} = \frac{h}{4\pi R^2} N_i \nu_{if} p_{if}. \quad (2,76)$$

Сравнивая (2,75) и (2,76), находим:

$$p_{if} = \frac{16\pi^4 e^2}{3hc^3} \nu_{if}^3 r_0^2(i, f) = \frac{16\pi^4}{3hc^3} \nu_{if}^3 P_0^2(i, f), \quad (2,77)$$

где $P_0(i, f) = e r_0(i, f)$ — матричный элемент амплитуды электрического дипольного момента P .

Формулы (2,76) и (2,77) написаны без учета мультиплетной структуры уровня i , определяемой статистическим весом g_i этого уровня.

В общем случае интенсивность линии определяется формулой (2,55), где для массивного анода F_i заменяется более сложными функциями от напряжения V , рассмотренными выше.

Формула (2,77) определяет вероятность электрического дипольного излучения. Для вероятности p'_{if} электрического квадрупольного излучения справедлива аналогичная формула:

$$p'_{if} = \frac{8\pi^6}{5hc^5} \nu_{if}^5 P'_0(i, f),$$

где $P'_0(i, f)$ — матричный элемент амплитуды электрического квадрупольного момента P' . Аналогично этому вероятность p''_{if} магнитного дипольного излучения определяется формулой

$$p''_{if} = \frac{16\pi^4}{3hc^3} \nu_{if}^3 M_0(i, f),$$

где $M_0(i, f)$ — матричный элемент амплитуды магнитного дипольного момента M .

в) Относительная интенсивность линий мультиплета

Мультиплетом рентгеновского спектра называется группа линий, начальные состояния i которых имеют общие квантовые числа n и l , но могут отличаться только направлением спина, а конечные состояния f имеют общие квантовые числа n' и l' и также могут отличаться только направлением спина.

Примеры мультиплетов рентгеновского спектра представлены на рис. 48. Для близких линий одного мультиплета можно

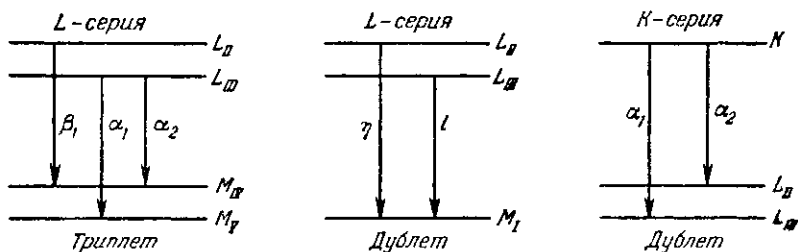


Рис. 48. Примеры мультиплетов рентгеновского спектра.

считать одинаковыми фактор ν^4 и фактор, определяющий зависимость интенсивности линии от напряжения V . Таким образом, согласно (2,55) относительная интенсивность линий мультиплета определяется двумя факторами:

$$I_{if} \sim g_i r_0^2(i, f).$$

Для нахождения отношения интенсивностей линий одного мультиплета применяется эмпирическое правило Бургера и Доргело: если расщеплением начальных (или конечных) уровней мультиплета пренебречь, то суммы величин $g_i r_0^2(i, f)$ тех линий, частоты которых окажутся одинаковыми, будут пропорциональны статистическим весам конечных (или соответственно начальных) уровней.

Применим это правило к дублету $K\alpha_1\alpha_2$. Здесь один уровень уже общий:

$$\frac{g_K r_0^2(\alpha_1)}{g_K r_0^2(\alpha_2)} = \frac{g_{L_{III}}}{g_{L_{II}}} = \frac{4}{2},$$

так как

$$\text{для уровня } L_{III} \quad J = \frac{3}{2},$$

$$\text{для уровня } L_{II} \quad J = \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad g = 2J + 1.$$

Отсюда находим:

$$\frac{I_{\alpha_1}}{I_{\alpha_2}} = \frac{r_0^2(\alpha_1)}{r_0^2(\alpha_2)} = \frac{2}{1},$$

что очень хорошо подтверждается экспериментом.

Применим теперь дважды правило Бургера и Доргело к триплету $L\beta_1, \alpha_1, \alpha_2$ (рис. 48). Пренебрегая расщеплением уровней M_{IV} и M_V , найдем:

$$\frac{g_{L_{III}}r_0^2(\alpha_1) + g_{L_{III}}r_0^2(\alpha_2)}{g_{L_{II}}r_0^2(\beta_1)} = \frac{g_{L_{III}}}{g_{L_{II}}} = \frac{2}{1}. \quad (2,78)$$

Пренебрегая же расщеплением уровней L_{II} и L_{III} , найдем:

$$\frac{g_{L_{III}}r_0^2(\alpha_2) + g_{L_{II}}r_0^2(\beta_1)}{g_{L_{III}}r_0^2(\alpha_1)} = \frac{g_{M_{IV}}}{g_{M_V}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}, \quad (2,79)$$

так как для уровня M_{IV} $J = \frac{3}{2}$, а для уровня M_V $J = \frac{5}{2}$.

Из уравнений (2,78) и (2,79) находим:

$$\left. \begin{aligned} I_{\alpha_1} + I_{\alpha_2} &= 2I_{\beta_1}, \\ 3(I_{\alpha_1} + I_{\beta_1}) &= 2I_{\alpha_2}. \end{aligned} \right\} \quad (2,80)$$

Решая систему уравнений (2,80), примем условно $I_{\alpha_2} = 1$. Тогда найдем:

$$I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} = 9 : 1 : 5 = 100 : 11 : 56,$$

что довольно близко к экспериментальным данным. Так, например, для тантала найдено $I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} = 100 : 11 : 57$, для серебра $100 : 12 : 59$, для урана $100 : 11 : 49$, для молибдена $100 : 13 : 62$ и т. д.

г) Вероятности переходов атомов, находящихся в поле излучения

Рассмотрим N атомов в единице объема в поле действия рентгеновских лучей. Под влиянием этого воздействия атомы будут возбуждены на различные уровни энергии.

Рассмотрим два таких состояния атома: i с энергией E_i и f с меньшей энергией E_f .

Между этими двумя уровнями энергии возможны три типа переходов: 1) самопроизвольный переход $i \rightarrow f$, сопровож-

даемый излучением; вероятность такого перехода в единицу времени обозначим p_{if} ; 2) индуцированный переход $i \rightarrow f$, сопровождаемый излучением; такой переход совершает атом, находящийся в i -состоянии, под влиянием излучения (с частотой ν_{if}), в поле которого находится атом; вероятность такого перехода в единицу времени обозначим q_{if} ; 3) переход $f \rightarrow i$, сопровождаемый поглощением; такой переход совершает атом, находящийся в состоянии f под влиянием излучения (с частотой ν_{if}); вероятность такого перехода обозначим p_{fi} .

Произведения вероятностей перехода p_{if} , q_{if} и p_{fi} на соответствующие статистические веса уровней представляют собой числа соответствующих переходов, совершаемых одним атомом в единицу времени (1 сек.), причем вероятности q_{if} и p_{fi} , вызываемые излучением, относятся к единице плотности излучения $u(\nu_{if})$.

Обозначим через N_i и N_f числа атомов в единице объема, находящихся в состояниях i и f соответственно. Число самопроизвольных переходов атомов в 1 сек. из состояния i в состояние f равно $N_i p_{if} g_f$. Число таких индуцированных переходов равно $N_i q_{if} g_f u(\nu_{if})$. Число обратных переходов в 1 сек. из состояния f в состояние i равно $N_f p_{fi} g_i u(\nu_{if})$.

При термодинамическом равновесии N_i и N_f остаются постоянными во времени, откуда следует, что общее число переходов $i \rightarrow f$ должно быть равно числу обратных переходов $f \rightarrow i$:

$$N_i p_{if} g_f + N_i q_{if} g_f u(\nu_{if}) = N_f p_{fi} g_i u(\nu_{if});$$

отсюда находим:

$$u(\nu_{if}) = \frac{p_{if}}{\frac{N_f}{N_i} \frac{g_i}{g_f} p_{fi} - q_{if}}. \quad (2,81)$$

При равновесии все N атомов распределяются по отдельным состояниям возбуждения пропорционально фактору Больцмана $e^{-\frac{E}{kT}}$, где E — энергия отдельного состояния. Кроме того, число атомов в определенном состоянии будет тем больше, чем больше мультиплетность этого состояния, т. е. статистический вес g уровня.

Таким образом, для атомов в состояниях i и f можно написать:

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{g_f e^{-\frac{E_f}{kT}}}{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{g_f}{g_i} e^{\frac{h\nu_{if}}{kT}},$$

так как

$$E_i - E_f = h\nu_{if}.$$

Подставляя найденное отношение $\frac{N_j}{N_i}$ в (2,81), получим:

$$u(\nu_{if}) = \frac{p_{if}}{\frac{h\nu_{if}}{kT} - q_{if}}. \quad (2,82)$$

Как известно из классической теории электромагнитного излучения, в замкнутом пустом пространстве плотность излучения u_ν определяется по формуле Релея—Джинса:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} kT. \quad (2,83)$$

Квантовая формула (2,82) должна перейти в классическую (2,83) при $h\nu \ll kT$. В этом случае будет справедлива следующая приближенная формула:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}.$$

Подставив это выражение для $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ в (2,82), приравняем $u(\nu_{if})$ и u_ν , положив $\nu = \nu_{if}$:

$$\frac{p_{if}}{(p_{if} - q_{if}) + p_{if} \frac{h\nu_{if}}{kT}} = \frac{8\pi\nu_{if}^3}{c^3} kT.$$

Приравняем обратные величины обеих частей последнего равенства:

$$\left(\frac{p_{if}}{p_{if}} - \frac{q_{if}}{p_{if}} \right) + \frac{p_{if}}{p_{if}} h\nu_{if} \frac{1}{kT} = \frac{c^3}{8\pi\nu_{if}^3} \frac{1}{kT}.$$

Для осуществления этого равенства при любом значении kT должно быть:

$$\frac{p_{if}}{p_{if}} - \frac{q_{if}}{p_{if}} = 0, \quad \frac{p_{if}}{p_{if}} h\nu_{if} = \frac{c^3}{8\pi\nu_{if}^3}.$$

Из этих двух соотношений находим:

$$\left. \begin{aligned} p_{if} &= q_{if}, \\ p_{if} &= \frac{8\pi h\nu_{if}^3}{c^3} p_{if} = \frac{8\pi h\nu_{if}^3}{c^3} q_{if}. \end{aligned} \right\} \quad (2,84)$$

Уравнения (2,84) были найдены Эйнштейном.

Энергия рентгеновских лучей $W(\nu_{if})$, излученная единицей объема вещества в единицу времени, при равновесии равна

энергии, поглощенной тем же веществом за тот же промежуток времени. Эта энергия равна

$$W(\nu_{if}) = N_i [p_{if} + q_{if} u(\nu_{if})] g_i h\nu_{if} = N_f p_{fi} g_i u(\nu_{if}) h\nu_{if}.$$

Подставляя сюда вместо p_{fi} его выражение через p_{if} по (2,84), получим:

$$W(\nu_{if}) = \frac{c^3}{8\pi\nu_{if}^2} N_f g_i p_{if} u(\nu_{if}). \quad (2,85)$$

Найдем классическую аналогию выражения (2,85) для энергии, излучаемой или поглощаемой в единицу времени n_ν электронами, колеблющимися с частотой ν . Число n_ν относится к единице объема вещества, подвергающегося воздействию рентгеновских лучей.

Под влиянием излучения, в поле которого находятся электроны атома, они поглощают энергию этого излучения и приходят в гармоническое колебательное движение, образуя классический осциллятор. Последний испускает накопленную энергию в виде электромагнитного излучения той же частоты ν . Время τ , в течение которого осциллятор излучает, будет определено в следующей главе. Согласно (3,14) можно τ принять равным

$$\tau = \frac{3mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu^2}.$$

Если среднюю энергию w_ν , излучаемую одним осциллятором, выразить через плотность излучения u_ν по формуле, выведенной Планком:

$$w_\nu = 3kT = \frac{3c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu,$$

а затем разделить эту энергию на время τ , мы получим среднюю энергию \bar{w}_ν , излучаемую одним осциллятором в единицу времени. Умножив эту величину на число n_ν осцилляторов в единице объема, получим:

$$\bar{W}_\nu = n_\nu \bar{w}_\nu = n_\nu \frac{w_\nu}{\tau} = \frac{\pi e^2}{m} n_\nu u_\nu. \quad (2,86)$$

Приравняем квантовое выражение (2,85) классическому (2,86), т. е. положим $W(\nu_{if}) = \bar{W}_\nu$, и вычислим n_ν :

$$n_\nu = \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{if}^2} N_f g_i p_{if}. \quad (2,87)$$

Потребуем теперь, чтобы классический осциллятор, колеблющийся с частотой ν_{if} , излучал или поглощал в единицу времени такую же энергию, как весь атом при испускании или

поглощению той же частоты. Для этого придется приписать такому осциллятору некоторую «силу» s_{if} при которой действие одного этого осциллятора будет эквивалентно действию всего атома.

Если принять излучение или поглощение одного электрона за единицу, то сила осциллятора s_{if} будет выражать некоторое эффективное число электронов атома, колеблющихся с частотой ν_{if} . Тогда число n_{ν} таких электронов в единице объема будет равно

$$n_{\nu} = N_f s_{if}, \quad (2,88)$$

где N_f — число атомов в состоянии f .

Приравняв правые части (2,87) и (2,88), получим:

$$s_{if} = \frac{mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{if}^2} g_i p_{if}.$$

Подставив вместо p_{if} его выражение (2,77), найдем:

$$s_{if} = \frac{2\pi^2 m}{3h} \nu_{if} g_i r_0^2(i, f). \quad (2,89)$$

Таким образом, применение принципа соответствия показывает, что совокупность большого количества атомов ведет себя при поглощении или испускании (рассеянии) в поле электромагнитного излучения так же, как набор s_{if} классических осцилляторов, частоты которых соответствуют всем возможным квантовым переходам атома между различными парами состояний i и f .

Рассмотрим еще переходы атома из состояния i в область непрерывных значений энергии. Такие переходы можно учесть, если ввести силу осцилляторов ds_{if} , соответствующую интервалу энергии $dw(\nu_{if})$ вблизи частоты ν_{if} :

$$\frac{ds_{if}}{dw(\nu_{if})} = \frac{2\pi^2 m}{3h} \nu_{if} g_i \frac{dr_0^2(i, f)}{d\nu(\nu_{if})}. \quad (2,90)$$

Если просуммировать силы осцилляторов по всем возможным переходам атома из состояния i на любые состояния f и прибавить интеграл по ds_{if} по всей области непрерывных значений энергии, то получится число z_i электронов атома на уровне i :

$$z_i = \sum_f s_{if} + \int ds_{if}. \quad (2,91)$$

Однако, как будет показано в главе 4, число электронов z_i на уровне i оказывается всегда больше суммы сил осцилляторов, определенной экспериментально.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ФОРМА И ШИРИНА ЛИНИЙ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА

В этой главе будут рассмотрены форма и ширина линий, возникающих при переходах между внутренними уровнями атома. Вопрос о форме и ширине рентгеновских эмиссионных полос, связанных с переходами на наружные уровни атома, будет рассмотрен в главе 8.

1. Классическая теория

Исследуем характер излучения классического осциллятора, т. е. электрона, колеблющегося около некоторого центра. Пусть эти колебания совершаются по оси x . Обозначим силу, с которой электрон притягивается к центру колебаний, через $F(x)$. Если колебания гармонические, то зависимость координаты x электрона от времени t может быть представлена в комплексной форме:

$$x = x_0 e^{i\omega_0 t}, \quad (3,1)$$

где x_0 — амплитуда колебаний, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ — начальная круговая частота колебаний.

При отсутствии сил торможения колебания продолжают неограниченное время и совершаются по строго гармоническому закону (3,1). В этом случае сила $F(x)$ определяется по закону Ньютона:

$$F(x) = m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x. \quad (3,2)$$

Однако, как было показано в предыдущей главе, классический осциллятор излучает за 1 сек. электромагнитную энергию, величина которой определяется по (2,6). Очевидно, что это количество энергии каждую секунду теряется осциллятором. Таким образом, потеря энергии осциллятора \dot{W} за единицу времени будет равна с обратным знаком электромагнитной энер-

гии, излучаемой осциллятором за это же время:

$$\dot{W} = -\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}^2. \quad (3,3)$$

Благодаря тому, что осциллятор теряет энергию на излучение, амплитуда колебаний постепенно уменьшается, как если бы колебания тормозились некоторой силой трения. Обозначим фиктивную силу торможения через Φ . Потеря энергии за единицу времени равна работе силы на пути, численно равном скорости \dot{x} :

$$\dot{W} = \Phi \dot{x}.$$

Проинтегрируем обе части последнего равенства в пределах от t_1 до t_2 . Моменты времени t_1 и t_2 выберем такие, в которых ускорение $\ddot{x} = 0$. Очевидно, что при колебательном движении это всегда возможно. С учетом (3,3) имеем:

$$\int_{t_1}^{t_2} \dot{W} dt = \int_{t_1}^{t_2} \Phi \dot{x} dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \int_{t_1}^{t_2} \ddot{x}^2 dt.$$

Интегрируя по частям, найдем:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Phi \dot{x} dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \left[\dot{x} \ddot{x} - \int \dot{x} \ddot{x} dt \right]_{t_1}^{t_2}.$$

Так как $\ddot{x} = 0$ при $t = t_1$ и $t = t_2$, то получим:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Phi \dot{x} dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x} \right) \dot{x} dt.$$

Сравнивая левую и правую части последнего равенства, мы видим, что оно удовлетворяется при условии

$$\Phi = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}. \quad (3,4)$$

Таким образом, на электрон как бы действуют две силы: $F(x)$ — «привязывающая» его к центру колебаний и $\Phi(\ddot{x})$ — вызывающая затухание этих колебаний. По закону Ньютона должно быть:

$$m\ddot{x} = F(x) + \Phi(\ddot{x}).$$

Подставляя значение сил по (3,2) и (3,4), найдем:

$$m\ddot{x} = -m\omega_0^2 x + \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}. \quad (3,5)$$

Решение дифференциального уравнения (3,5) будем искать в форме колебаний с затухающей амплитудой. Заменяем в (3,1) амплитуду x_0 через экспоненциально убывающую амплитуду $x_0 e^{-bt}$:

$$x = x_0 e^{-bt} e^{i\omega_0 t} = x_0 e^{(i\omega_0 - b)t}. \quad (3,6)$$

Для нахождения b подставим (3,6) в (3,5). Это даст:

$$\kappa (i\omega_0 - b)^3 - (i\omega_0 - b)^2 - \omega_0^2 = 0, \quad (3,7)$$

где обозначено:

$$\kappa = \frac{2e^2}{3c^3 m} = 6,3 \cdot 10^{-24}.$$

Разделив в (3,7) вещественную и мнимую части, получим:

$$(3\kappa\omega_0 b^2 + 2\omega_0 b - \kappa\omega_0^3) i - \kappa b^3 - b^2 + 3\kappa\omega_0^2 b = 0.$$

Разделим это уравнение на ω_0^3 :

$$\left[3\kappa \left(\frac{b}{\omega_0}\right)^2 + \frac{2}{\omega_0} \frac{b}{\omega_0} - \kappa \right] i - \kappa \left(\frac{b}{\omega_0}\right)^3 - \frac{1}{\omega_0} \left(\frac{b}{\omega_0}\right)^2 + 3\kappa \frac{b}{\omega_0} = 0.$$

Ограничимся случаем, когда затухание мало, т. е. амплитуда падает постепенно. В этом случае $b \ll \omega_0$, $\frac{b}{\omega_0} \ll 1$, и мы можем пренебречь членами, содержащими $\frac{b}{\omega_0}$ в степени выше первой:

$$\left(\frac{2}{\omega_0} \frac{b}{\omega_0} - \kappa\right) i + 3\kappa \frac{b}{\omega_0} = 0.$$

Это последнее равенство может иметь место, если равны нулю порознь мнимая и вещественная части. Так как численное значение κ очень мало и $\frac{b}{\omega_0} \ll 1$, то вещественная часть будет всегда близка к нулю. Приравнявая мнимую часть нулю, получим:

$$b = \frac{\kappa\omega_0^2}{2} = \frac{e^2}{3c^3 m} \omega_0^2. \quad (3,8)$$

Величина b называется логарифмическим декрементом затухания. При длине волны рентгеновских лучей $\lambda = 1 \text{ \AA}$ круговая частота $\omega_0 = 1,8 \cdot 10^{19}$ и $\frac{b}{\omega_0} = \frac{1}{2} \kappa\omega_0 = = 5,7 \cdot 10^{-4}$, т. е. наше допущение, что $\frac{b}{\omega_0} \ll 1$, вполне оправдано.

Лишь для γ -лучей с длиной волны $\lambda < 1 \text{ X}$ величина $\frac{b}{\omega_0}$ приближается к единице.

Найдем теперь интенсивность I , излучаемую осциллятором при затухающих колебаниях. Согласно (2,4)

$$E = \frac{e\ddot{x}}{c^2R} \sin \varphi \quad (3,9)$$

в точке B (рис. 47), характеризуемой радиусом-вектором R и полярным углом φ . По (2,46) интенсивность I равна

$$I = \frac{c}{4\pi} E^2. \quad (3,10)$$

Найдем \ddot{x} по (3,6):

$$\ddot{x} = (i\omega_0 - b)^2 x_0 e^{i(\omega_0 - b)t}.$$

Принимая по-прежнему $\frac{b}{\omega_0} \ll 1$, найдем приближенное значение $(i\omega_0 - b)^2$:

$$(i\omega_0 - b)^2 = -\omega_0^2 - 2i\omega_0 b + b^2 = -\omega_0^2 \left[1 + 2i \frac{b}{\omega_0} - \left(\frac{b}{\omega_0} \right)^2 \right] \approx -\omega_0^2,$$

откуда

$$\ddot{x} \approx -\omega_0^2 x_0 e^{i\omega_0 t}.$$

Подставляя найденное значение \ddot{x} в (3,9), учтем время распространения электромагнитной волны от центра колебаний осциллятора до точки B (рис. 47). Очевидно, что в момент времени t электромагнитное поле в точке B определяется состоянием осциллятора, в котором он был на $\frac{R}{c}$ секунд ранее,

т. е. в момент времени $t - \frac{R}{c}$:

$$E = -\frac{e\omega_0^2 x_0 \sin \varphi}{c^2 R} e^{i\omega_0(t - \frac{R}{c})}.$$

Если мы будем наблюдать за напряженностью электрического поля E в фиксированной точке B , то величина E_0 , определяемая выражением

$$E_0 = -\frac{e\omega_0^2 x_0 \sin \varphi}{c^2 R} e^{\frac{bR}{c}},$$

будет постоянна. Отсюда E равно

$$E = E_0 e^{-bt} e^{i\omega_0(t - \frac{R}{c})}. \quad (3,11)$$

Таким образом, напряженность электрического поля может быть представлена периодической функцией в комплексной форме с амплитудой $|E|$, равной

$$|E| = E_0 e^{-bt}$$

и, следовательно, затухающей во времени с логарифмическим декрементом затухания b .

Интенсивность I по (3,10) определяется квадратом напряженности электрического поля E^2 . Для нахождения интенсивности в случае, когда E определяется комплексным выражением, в формулу (3,10) необходимо подставить вместо E^2 квадрат модуля $|E|^2$:

$$I(t) = I_0 e^{-\gamma t}, \quad (3,12)$$

где обозначено:

$$I_0 = \frac{c}{4\pi} E_0^2, \\ \gamma = 2b = \frac{2e^2}{3mc^3} \omega_0^2 = \frac{8\pi^2 e^2}{3mc\lambda_0^3}. \quad (3,13)$$

Из уравнения (3,12) следует, что в момент времени $t = 0$ $I(0) = I_0$. Найдем такой момент времени $t = \tau$, в который интенсивность уменьшится в e раз (где e — основание натуральных логарифмов). Согласно этому условию

$$I(\tau) = I_0 e^{-\gamma\tau} = I_0 e^{-1},$$

откуда следует:

$$\gamma\tau = 1.$$

Определим величину τ , воспользовавшись значением γ по (3,13):

$$\tau = \frac{1}{\gamma} = \frac{3mc}{8\pi^2 e^2} \lambda_0^3 = 4,7 \cdot \lambda_0^3, \quad (3,14)$$

если λ_0 выражена в сантиметрах. Для гамма-лучей с длиной волны 10 \AA $\tau = 4,7 \cdot 10^{-20}$ сек.; для рентгеновских лучей с длиной волны, равной 1 \AA , $\tau = 4,7 \cdot 10^{-16}$ сек.; для видимых лучей с длиной волны, равной 5000 \AA , $\tau = 1,2 \cdot 10^{-8}$ сек.

Величина τ называется эффективным временем жизни осциллятора.

Поскольку напряженность электрического поля E пульсирует во времени с затухающей амплитудой $|E|$, мы можем представить $E(t)$ в виде наложения непрерывного ряда простых гармонических колебаний, т. е. в виде интеграла Фурье. Будем считать, что при условии $-\infty < t < \infty$

$$E(t) = 0,$$

а при $0 < t < \infty$

$$E(t) = E_0 e^{-bt} e^{i\omega_0(t - \frac{R}{c})} \quad (3,15)$$

в соответствии с (3,11).

Тогда при $t > 0$

$$E(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (3,16)$$

где функция $f(\omega)$ определяется интегралом

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t') e^{i\omega t'} dt'.$$

Здесь переменная t' выпадает после интегрирования и подстановки пределов. Так как, по условию, при $t < 0$ функция $E(t) = 0$, то можно написать:

$$f(\omega) = \int_0^{\infty} E(t') e^{-i\omega t'} dt'. \quad (3,17)$$

Для нахождения $f(\omega)$ подставим в (3,17) вместо $E(t')$ его выражение согласно (3,15):

$$\begin{aligned} f(\omega) &= E_0 \int_0^{\infty} e^{-bt'} e^{i\omega_0(t' - \frac{R}{c})} e^{-i\omega t'} dt' = \\ &= E_0 e^{-i\omega_0 \frac{R}{c}} \int_0^{\infty} e^{-[i(\omega - \omega_0) + b]t'} dt' = \frac{E_0}{i(\omega - \omega_0) + b} e^{-i\omega_0 \frac{R}{c}}. \end{aligned}$$

Подставляя это значение $f(\omega)$ в (3,16), найдем:

$$E(t) = \frac{1}{\pi} E_0 e^{-i\omega_0 \frac{R}{c}} \int_0^{\infty} [i(\omega - \omega_0) + b]^{-1} e^{i\omega t} d\omega.$$

Последнее выражение показывает, что напряженность электрического поля $E(t)$ классического осциллятора может быть представлена в виде непрерывной совокупности простых гармонических колебаний следующего вида:

$$E_* = \frac{1}{\pi} E_0 [i(\omega - \omega_0) + b]^{-1} e^{i(\omega t - \omega_0 \frac{R}{c})}. \quad (3,18)$$

Отсюда следует, что интенсивность I также может быть представлена непрерывным рядом простых гармонических колебаний, распределенных по всему спектру частот, с амплитудами I_* , представляющими спектральную интенсивность. Согласно (3,10) с учетом того, что E_* комплексно, спектральная интенсивность определится по формуле

$$I_* = \frac{c}{4\pi} |E_*|^2. \quad (3,19)$$

Найдем модуль $|E_{\bullet}|$. Для этого преобразуем выражение (3,18). Множитель $[i(\omega - \omega_0) + b]^{-1}$ может быть преобразован следующим образом:

$$\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + b} = \frac{b}{(\omega - \omega_0)^2 + b^2} - i \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + b^2} = A[\cos \varphi + i \sin \varphi],$$

где A — модуль, φ — аргумент. Отсюда находим:

$$A = [b^2 + (\omega - \omega_0)^2]^{-1/2}, \quad \operatorname{tg} \varphi = -\frac{\omega - \omega_0}{b}.$$

Это дает:

$$[i(\omega - \omega_0) + b]^{-1} = [b^2 + (\omega - \omega_0)^2]^{-1/2} e^{-i \operatorname{arctg} \frac{\omega - \omega_0}{b}}.$$

Подставляя это выражение в (3,18), получим:

$$E_{\bullet} = \frac{1}{\pi} \frac{E_0}{\sqrt{b^2 + (\omega - \omega_0)^2}} e^{i \left[\omega t - \omega_0 \frac{R}{c} - \operatorname{arctg} \frac{\omega - \omega_0}{b} \right]}.$$

Следовательно, амплитуда $|E_{\bullet}|$ равна

$$|E_{\bullet}| = \frac{1}{\pi} \frac{E_0}{\sqrt{b^2 + (\omega - \omega_0)^2}}.$$

Подставляя найденное значение $|E_{\bullet}|$ в (3,19), получим:

$$I_{\bullet} = \frac{c}{4\pi^2} \frac{E_0^2}{b^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \quad (3,20)$$

Это выражение имеет максимум при $\omega = \omega_0$:

$$(I_{\bullet})_{\max} = I_{\bullet_0} = \frac{cE_0^2}{4\pi^2 b^2}.$$

Взяв отношение I_{\bullet} к I_{\bullet_0} , найдем:

$$I_{\bullet} = \frac{I_{\bullet_0}}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{b}\right)^2}. \quad (3,21)$$

Мы получили распределение интенсивности излучения осциллятора, колеблющегося с круговой частотой ω_0 ; такой осциллятор излучает непрерывный спектр с симметричным относительно ω_0 распределением спектральной интенсивности I_{\bullet} , спадающей с увеличением разности $(\omega - \omega_0)$ по закону (3,21). Этот закон распределения интенсивности по частоте называется дисперсионной формулой и характеризует дисперсионную форму спектральной линии. Зависимость I_{\bullet} от ω представлена графически на рис. 49. Дисперсионная форма линий

хорошо подтверждается экспериментальными исследованиями, за исключением некоторых специальных случаев, которые будут рассмотрены в п. 6 настоящей главы.

Исследуем дисперсионную формулу (3,21). Найдем такое значение $\omega = \omega_{1/2}$, при котором $I_{\omega_{1/2}} = \frac{1}{2} I_{\omega_0}$:

$$I_{\omega_{1/2}} = \frac{I_{\omega_0}}{1 + \left(\frac{\omega_{1/2} - \omega_0}{b}\right)^2} = \frac{I_{\omega_0}}{2},$$

откуда следует:

$$|\omega_{1/2} - \omega_0| = b.$$

Найденная зависимость дает нам физическую интерпретацию логарифмического декремента затухания b : он представляет

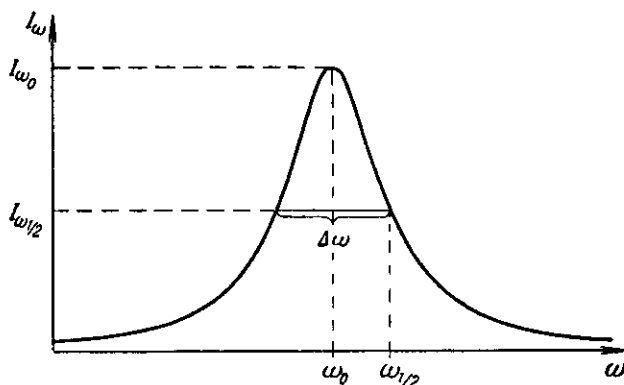


Рис. 49. Дисперсионная форма спектральной линии.

собой полуширину спектральной линии на середине максимальной интенсивности. Обозначим полную ширину линии на середине максимальной интенсивности через $\Delta\omega$ (рис. 49). Ввиду симметрии дисперсионной формы линии очевидно, что

$$\Delta\omega = 2b = \gamma = \frac{8\pi^2 e^2}{3mc\lambda_0^3}, \quad (3,22)$$

где значение γ взято по (3,14).

Найдем полную ширину линии $\Delta\lambda$ в единицах длин волн.

Так как $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, то

$$|\Delta\omega| = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \Delta\lambda.$$

При $\lambda = \lambda_0$ получим:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} |\Delta\omega|.$$

Подставляя $\Delta\omega$ по (3,22), найдем:

$$\Delta\lambda = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} = 0,118 \text{ X}.$$

Таким образом, классическая теория излучения приводит к заключению, что полная ширина линии на середине ординаты максимума интенсивности является универсальной постоянной, не зависящей от длины волны λ_0 , соответствующей максимуму интенсивности линии.

Этот вывод классической теории излучения атома не оправдывается при экспериментальной проверке. Так, например, полная ширина линий $K\alpha_1$ на середине максимальной интенсивности меняется в пределах от 1,50 X у 20 Ca ($\lambda_0 = 3,35 \text{ \AA}$) до 0,15 X у 74 W ($\lambda_0 = 0,209 \text{ \AA}$); ширина линий $L\alpha_1$ меняется в пределах от 4,5 X у 47 Ag ($\lambda_0 = 4,15 \text{ \AA}$) до 0,88 X у 92 U ($\lambda_0 = 0,909 \text{ \AA}$); ширина линий $M\alpha_1$ у элементов 74 W—79 Au (λ_0 от 6,97 до 5,84 \AA) меняется в пределах от 5,8 до 7,7 X и т. д. Таким образом, ширина различных линий колеблется в широких пределах и ни в коем случае не представляет собой универсальной постоянной.

Согласно (3,22) и (3,14) полная ширина линии $\Delta\omega$ на середине ординаты максимума интенсивности равна

$$\Delta\omega = \frac{1}{\tau}, \quad (3,23)$$

где τ — эффективное время жизни излучающего осциллятора. Выражая ширину линии в единицах частоты ν , получим:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \Delta\omega = \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (3,24)$$

Соотношения (3,23) и (3,24) указывают на то, что ширина линии обратно пропорциональна времени жизни осциллятора. Физический смысл этого вывода ясен: если время жизни $\tau = \infty$, то колебания осциллятора не затухают; они представляют собой простое гармоническое колебание с одной единственной частотой $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$. Очевидно, спектральная ширина линии в этом случае равна нулю: $\Delta\nu = 0$.

Чем быстрее затухает осциллятор, т. е. чем меньше время жизни τ , тем больше отступают колебания осциллятора от простого гармонического закона и тем, следовательно, больше «размазана» по частотам интенсивность излучения. Соответственно этому ширина линии возрастает.

Подводя итоги классическому рассмотрению вопроса о форме и ширине линии, следует указать на то, что эта теория

дает правильную форму линий по дисперсионной кривой (за некоторыми, правда весьма многочисленными, исключениями), правильное соотношение между шириной линии и временем жизни τ , но не дает количественно правильной величины для ширины отдельных линий спектра.

2. Квантовая теория

Согласно квантовым представлениям ширина линии обусловлена наличием «естественной» ширины энергетических уровней атома. В настоящей главе мы ограничимся рассмотрением только таких линий рентгеновского спектра, происхождение которых не связано с наружными уровнями атома, т. е. с «валентными» электронами. Этот последний вопрос будет рассмотрен в главе 8.

Как было указано в главе 1, под состоянием i атома понимается такое его состояние, когда на уровне i не хватает одного электрона. Такой атом стремится вернуться в свое нормальное состояние путем перехода в одно из состояний f с меньшей энергией. Вероятность такого перехода p_{if} рассмотрена в главе 2. Обозначим через P_i полную вероятность для атома выйти любым способом из состояния i в единицу времени путем перехода в любое другое состояние f :

$$P_i = \sum_f p_{if}. \quad (3,25)$$

Обозначим среднюю длительность пребывания атома в состоянии i через τ_i , называемую «эффективным временем жизни» состояния i атома. Так как величина P_i нормирована так, чтобы быть непосредственно равной вероятности выйти из состояния i в 1 сек., то очевидно, что

$$\tau_i = \frac{1}{P_i}. \quad (3,26)$$

Таким образом, состояние i атома ограничено по времени некоторым средним промежутком времени τ_i .

Согласно соотношению неопределенностей в этом случае энергия уровня i может принимать любые значения внутри некоторого интервала энергий ΔE_i , величина которого обратно пропорциональна τ_i :

$$\Delta E_i \propto \frac{1}{\tau_i} = P_i, \quad (3,27)$$

т. е. энергетическая ширина уровня будет тем больше, чем больше вероятность для атома выйти из состояния i в единицу времени.

Указанная неопределенность имеет статистический смысл: если один и тот же атом много раз возбуждается на уровень i , то его энергия E_i может принимать отдельные значения внутри некоторого интервала ΔE_i . Точно так же, если одновременно много атомов возбуждено на уровень i , то энергии E_i отдельных атомов будут иметь значения внутри того же интервала энергий ΔE_i .

Очевидно, что чем ближе к ядру атома расположены i -электроны, тем больше число возможных переходов, при помощи которых атом может выйти из состояния i ; согласно (3,25) тем больше будет и вероятность P_i . Таким образом, по условию (3,27), внутренние уровни атома характеризуются, в общем,

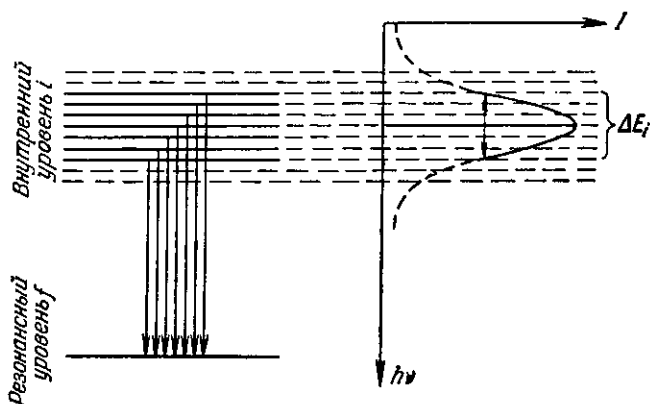


Рис. 50. Схема к расчету формы уровня.

большой энергетической шириной, чем уровни, более удаленные от ядра. Оптические уровни атома по сравнению с внутренними рентгеновскими уровнями можно считать вполне резкими, благодаря чему их иногда называют «резонансными» уровнями.

Рассмотрим линию, возникающую при переходе атома с внутреннего уровня i на резонансный уровень f . В этом случае (рис. 50) ширина и форма линии будут целиком определены шириной и формой внутреннего уровня i . Применяя принцип соответствия между классическими и квантовыми представлениями, мы можем воспользоваться дисперсионной формулой (3,21) для того, чтобы выразить распределение энергии по ширине уровня i . Это распределение энергии мы будем характеризовать вероятностью $w(E) dE$ того, что энергия i -уровня находится в пределах от E до $E + dE$.

Приведенная ниже теория ширины и формы линии развита Вейскопфом и Вигнером [1, 2]. Найдем по дисперсионной формуле (3,21) интегральную интенсивность линии I_i . Так как

эта формула симметрична относительно ω_0 , то

$$I_i = 2 \int_{\omega_0}^{\infty} I_{\omega} d\omega = 2I_{\omega_0} \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{d\omega}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{b}\right)^2} = \pi b I_{\omega_0},$$

откуда

$$I_{\omega_0} = \frac{1}{\pi b} I_i.$$

Заменив в (3,21) I_{ω_0} через I_i , получим:

$$I_{\omega} d\omega = \frac{1}{\pi b} \frac{I_i}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{b}\right)^2} d\omega.$$

Перейдем к частоте ν , положив $\omega = 2\pi\nu$:

$$I_{\nu} d\nu = I_{\omega} d\omega = \frac{\gamma I_i}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2} d\nu, \quad (3,28)$$

где $\gamma = 2b$ согласно (3,13).

Вероятность $w(\nu) d\nu$ того, что частота ν излученного фотона находится между ν и $\nu + d\nu$, определяется, очевидно, отношением $I_{\nu} d\nu$ к интегральной интенсивности линии:

$$w(\nu) d\nu = \frac{I_{\nu} d\nu}{I_i} = \frac{\gamma d\nu}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2}.$$

Приравняем вероятность $w(\nu) d\nu$ вероятности $w(E) dE$:

$$w(E) dE = w(\nu) d\nu.$$

Заменяя ν через $\frac{E}{h}$, получим:

$$w(E) dE = \frac{1}{h} w(\nu) dE = \frac{\gamma_i}{h \left[\left(\frac{\gamma_i}{2}\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - E_i)^2 \right]} dE, \quad (3,29)$$

где γ_i согласно (3,14) и (3,26) представляет собой вероятность P_i для атома выйти из состояния i любыми переходами:

$$\gamma_i = \frac{1}{\tau_i} = P_i = \sum_f p_{if}. \quad (3,30)$$

Кроме того, по (3,22) γ_i характеризует ширину уровня i в единицах круговой частоты. Переходя от ω к E по формуле $\omega = \frac{2\pi E}{h}$, получим:

$$\gamma_i = \Delta\omega = \frac{2\pi}{h} \Delta E,$$

где ΔE — полная ширина уровня на середине наибольшего значения $w(E)$:

$$[w(E)]_{\text{макс}} = w(E_i) = \frac{4}{h\gamma_i}.$$

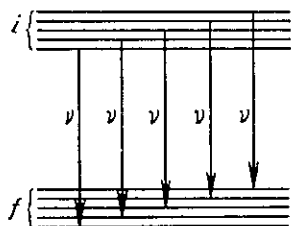
В этом можно убедиться и непосредственно, заменив в (3,29) E через $E_{1/2}$, такое, что

$$w(E_{1/2}) = \frac{1}{2} [w(E)]_{\text{макс}},$$

и положив $\Delta E = 2(E_{1/2} - E_i)$. Это даст:

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma_i. \quad (3,31)$$

Рассмотрим теперь переход атома из одного состояния i в другое состояние f , причем оба уровня i и f являются внутренними, для которых справедливо распределение (3,29). Обозначим энергию уровня f через E' . Тогда для этого уровня получим:



$$w(E') dE' = \frac{\gamma_i}{h \left[\left(\frac{\gamma_i}{2} \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E' - E_i)^2 \right]} dE'. \quad (3,32)$$

Рис. 51. Схема к расчету формы спектральной линии.

Линия с частотой ν , заключенной в пределах от ν до $\nu + d\nu$, может возникнуть при различных переходах между уровнями i и f (рис. 51). Если энергия атома в состоянии i находилась в пределах от E до $E + dE$, а в состоянии f после перехода энергия атома находится в пределах от E' до $E' + dE'$, то энергия излученного фотона будет заключена в пределах от $h\nu = E - E' - dE'$ до $h(\nu + d\nu) = E - E' + dE$, откуда

$$d\nu = \frac{dE + dE'}{h}.$$

Найдем вероятность такого сложного события, при котором излучается линия с частотой в пределах от ν до $\nu + d\nu$:

$$w(E) w(E') dE dE' = \frac{\gamma_i \gamma_f}{h^2} \frac{dE dE'}{\left[\left(\frac{\gamma_i}{2} \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - E_i)^2 \right] \left[\left(\frac{\gamma_f}{2} \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E' - E_f)^2 \right]}.$$

Заменим в этом выражении E' через E и ν :

$$E' = E - h\nu, \quad (3,33)$$

и проинтегрируем по всем возможным значениям начальной энергии атома в состоянии i , т. е. по E . В результате такого интегрирования мы получим вероятность того, что энергия фотона заключена в пределах от $h\nu$ до $h(\nu + d\nu)$, т. е. найдем отношение $I_\nu d\nu$ к интегральной интенсивности линии I_i :

$$\frac{I_\nu d\nu}{I_i} = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} w(E) w(E - h\nu) dE \right\} dE'. \quad (3,34)$$

Подставив в (3,34) $w(E)$ и $w(E - h\nu)$, по (3,29) и (3,32) найдем:

$$\frac{I_\nu d\nu}{I_i} = \frac{\gamma_i \gamma_f}{h^2} dE' \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{\left[\left(\frac{\gamma_i}{2} \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - E_i)^2 \right] \left[\left(\frac{\gamma_f}{2} \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - h\nu - E_f)^2 \right]}.$$

После интегрирования по E будем считать, что ν зависит только от E' ; заменим dE' через $h d\nu$ согласно (3,33). Введем следующие обозначения:

$$\frac{2\pi}{h} (E - E_i) = \Omega, \quad \frac{2\pi}{h} [h\nu - (E_i - E_f)] = \Omega_0, \quad \frac{\gamma_i}{2} = b_i, \quad \frac{\gamma_f}{2} = b_f.$$

Кроме того, обозначим ν_{if} частоту перехода между максимумами распределений уровней i и f :

$$h\nu_{if} = E_i - E_f,$$

откуда следует также:

$$\Omega_0 = 2\pi (\nu - \nu_{if}), \quad d\Omega_0 = 2\pi d\nu = \frac{2\pi}{h} dE'.$$

После всех подстановок получим:

$$\begin{aligned} \frac{I_\nu d\nu}{I_i} &= \frac{b_i b_f}{\pi^2} d\Omega_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{(\Omega^2 + b_i^2) [(\Omega - \Omega_0)^2 + b_f^2]} = \\ &= \frac{b_i b_f}{\pi^2} d\Omega_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{(\Omega + ib_i)(\Omega - ib_i)(\Omega - \Omega_0 + ib_f)(\Omega - \Omega_0 - ib_f)}. \end{aligned}$$

Применим теорию вычетов, интегрируя вдоль действительной оси, обходя в положительном направлении особые точки, в которых подынтегральная функция расходится ($\Omega = ib_i$ и $\Omega = \Omega_0 + ib_f$):

$$\begin{aligned} \frac{I_\nu d\nu}{I_i} &= \frac{b_i b_f}{\pi^2} d\Omega_0 2\pi i \left\{ \left[\frac{1}{(\Omega + ib_i)(\Omega - \Omega_0 + ib_f)(\Omega - \Omega_0 - ib_f)} \right]_{\Omega = ib_i} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{1}{(\Omega + ib_i)(\Omega - ib_i)(\Omega - \Omega_0 + ib_f)} \right]_{\Omega = \Omega_0 + ib_f} \right\} = \frac{b_i + b_f}{\pi} \frac{d\Omega_0}{(b_i + b_f)^2 + \Omega_0^2}. \end{aligned}$$

Перейдем к прежним обозначениям, положив:

$$\gamma_{if} = \gamma_i + \gamma_f = \frac{2\pi}{h} [(\Delta E)_i + (\Delta E)_f]. \quad (3,35)$$

Тогда получим:

$$I_\nu d\nu = \frac{\gamma_{if} I_i}{\left(\frac{\gamma_{if}}{2}\right)^2 + 4\pi^2 (\nu - \nu_{if})^2} d\nu. \quad (3,36)$$

Мы снова получили дисперсионную формулу (3,28), в которой полная ширина линии на середине ординаты максимума интенсивности определяется величиной γ_{if} :

$$(\Delta\nu)_{if} = \frac{(\Delta\omega)_{if}}{2\pi} = \frac{\gamma_{if}}{2\pi}.$$

Переходя к энергии фотонов, мы можем выразить ширину линии величиной $(\Delta E)_{if}$:

$$(\Delta E)_{if} = h (\Delta\nu)_{if} = (\Delta E)_i + (\Delta E)_f. \quad (3,37)$$

Таким образом, ширина линии равна сумме ширин верхнего и нижнего уровней атома.

Строгий вывод по теории Дирака также приводит [2] к подтверждению правильности исходного распределения (3,29).

3. Оже-эффект

Полученные результаты указывают на то, что ширина линии определяется ширинами уровней атома, а согласно (3,31) и (3,30) ширина уровня определяется вероятностями p_{if} всех возможных переходов атома из состояния i в любые другие состояния f .

В ряде случаев переход между двумя состояниями атома сопровождается испусканием электрона, а не фотона. При этом электрон выбрасывается с одного из более удаленных уровней атома. Это — так называемый оже-эффект, который будет более подробно рассмотрен в главе 6, п. 2.

Примером оже-эффекта является переход $L_I \rightarrow L_{III}$. Для некоторых элементов изменение энергии атома в результате такого перехода достаточно для выбрасывания из атома электрона с уровня M_{IV} или M_V . Для того чтобы оценить возможность такой «внутренней конверсии» атома, сравним разность энергий уровней L_I и L_{III} атома с энергиями уровня M_{IV} или M_V . При таком сравнении необходимо учесть, что при выбрасывании M_{IV} или M_V электрона атом останется в состоянии двойной ионизации, так как после перехода $L_I \rightarrow L_{III}$ уровень

L_{III} остается с одной вакансией. При удалении в результате такого перехода электрона с уровня M_{IV} или M_V энергия ионизации этого уровня будет больше, чем у нормального атома с атомным номером Z , так как экранировка ядра для этого уровня уменьшилась. Если для грубой оценки мы будем считать, что изменение эффективного заряда ядра для уровня M_{IV} (или M_V) равно единице, то энергия вырывания электрона с этого уровня будет равна энергии того же уровня у нормального атома с атомным номером, равным $Z + 1$.

Таким образом, оже-эффект в случае переходов $L_I \rightarrow L_{III}$ возможен при условиях

$$L_I(Z) - L_{III}(Z) > M_{IV}(Z + 1),$$

$$L_I(Z) - L_{III}(Z) > M_V(Z + 1),$$

где символами уровней обозначены энергии термов этих уровней в ридбергах, т. е. единицах $\frac{T}{R}$.

Зависимость соответствующих величин от атомного номера Z представлена на рис. 52. Как видно из этого рисунка, пере-

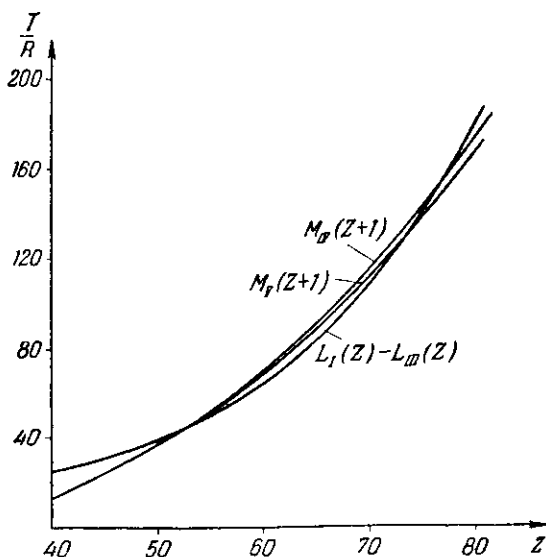


Рис. 52. Диаграмма к расчету оже-эффекта.

ход $L_I \rightarrow L_{III}$ возможен с выбрасыванием M_{IV} -электрона при условии $Z < 50$ или $Z > 77$, тогда как при $50 < Z < 77$ оже-эффект данного типа не имеет места. Точно так же для выбрасывания электрона с уровня M_V при переходе $L_I \rightarrow L_{III}$ необходимо условие $Z < 50$ или $Z > 73$.

Для тех элементов, для которых такой оже-эффект имеет место, вероятность перехода $L_I \rightarrow L_{III}$ очень велика, следовательно, время жизни атома в состоянии L_I мало, а ширина этого уровня велика.

Мы приходим к выводу, что переходы, определяющие ширину уровня, могут быть подразделены на два существенно различных типа: переходы, связанные с излучением фотонов, — так называемые «радиационные» переходы, и переходы, связанные с выбрасыванием электрона, т. е. с оже-эффектом, — так называемые «безрадиационные» переходы. В соответствии с этим принято относить часть ширины уровня к переходам первого типа («радиационная ширина»), а остальную часть ширины уровня — к переходам второго типа («оже-ширина»).

Вычисления ширин уровней [3] для атома золота ($Z = 79$) дали результаты, приведенные в таблице 14.

Таблица 14

Ширины уровней атома золота

Уровень	Ширина теоретическая, эв			Ширина экспериментальная, эв
	радиационная	оже-ширина	полная	
K	66,38	0,772	67,15	54
L_I	1,0—1,78	5,5—11,91	6,5—13,69	8,7
L_{II}	0,9	2,2	3,1	3,7
L_{III}	1,6	2,6	4,2	4,4
M_I	0,078	10,234	10,31	15,5
M_{II}	0,09	11,49	11,58	10,7
M_{III}	0,05	4,45	4,50	12,1
N_I	0,003	13,601	13,60	11,7

Из таблицы видно, что ширина K -уровня золота в основном зависит от радиационных переходов, тогда как ширина более удаленных от ядра уровней определяется безрадиационными переходами.

На рис. 53 представлена зависимость ширин некоторых линий L -серии от атомного номера [4]. Из этих линий β_4 , β_3 , γ_2 и γ_3 возникают при переходах атома из начального L_I -состояния, остальные линии — β_2 , γ_1 и β_1 возникают при переходах атома из начальных L_{II} - или L_{III} -состояний. Как видно из рис. 53, ширины линий β_2 , γ_1 и β_1 мало зависят от атомного номера Z в пределах $70 < Z < 81$. Ширины же линий β_4 , β_3 , γ_2 и γ_3 , начиная с $Z = 73$, резко возрастают.

Это возрастание ширин группы L_I -линий связано с возрастанием ширины L_I -уровня как раз для указанной области элементов ($Z > 73$) благодаря описанному выше оже-эффекту.

В случаях, когда такого рода «избирательный» оже-эффект не имеет места, зависимость ширины уровней от атомного номера Z определяется [3] вероятностями радиационных переходов, которые для K -уровня пропорциональны Z^4 . Поэтому и ширина уровней ΔE должна быть пропорциональна Z^4 . Однако это правило соблюдается далеко не всегда. Как было показано [5], ширина K -уровней элементов переходной группы железа практически постоянна, но, начиная с $Z = 32$ (германий), наблюдается возрастание ширины пропорционально Z^4 .

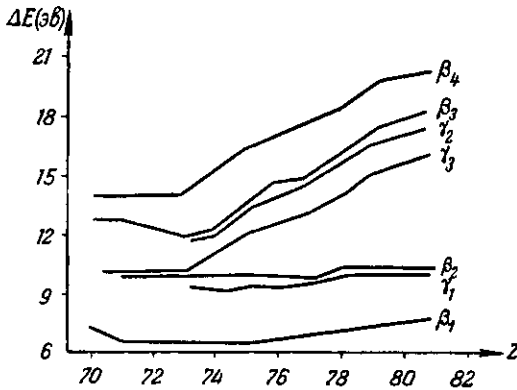
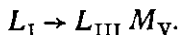


Рис. 53. Зависимость ширины ΔE линий L -серии от атомного номера Z .

Многочисленные случаи оже-переходов нарушают зависимость $\Delta E \propto Z^4$. В таблице 15 дана полная сводка возможных оже-переходов по другой работе [6]. В этой таблице оже-переходы атома записаны в обычной символике, принятой в рентгеновской спектроскопии. Так, например, для разобранного выше случая оже-эффекта при переходе атома из состояния L_I в состояние L_{III} с одновременным выбрасыванием M_V -электрона начальным состоянием является L_I , а конечным состоянием — $L_{III}M_V$, т. е. атом в состоянии двойной ионизации с двумя отсутствующими электронами (на уровнях L_{III} и M_V). Такой оже-переход обычно записывают следующим образом:



В таблице 15 указаны области атомных номеров Z , для которых имеет место данный оже-эффект.

В ряде случаев аномальный ход зависимости ΔE от Z удалось объяснить, пользуясь приведенной таблицей оже-переходов.

По расчетам Пинкерле [7] оже-ширина K -уровня не зависит от Z . Таким образом, полная ширина K -уровня ΔE_K

Таблица 15

Возможные оже-переходы и элементы, для которых они имеют место

Переход	Z	Переход	Z	Переход	Z
$L_I \rightarrow L_{II} N_I$	<70	$M_{II} \rightarrow M_{III} N_{IV}$	>65	$N_I \rightarrow N_{III} N_{VI}$	<92
N_{II}	<75		<48	N_V	<53
N_{III}	<81	N_V	>65	N_{IV}	<53
N_{IV}	<92		<48	$N_{IV} N_V$	<84
$L_{III} M_I$	<31	$M_{IV} N_I$	<88	N_{IV}	<80
M_{II}	<36	M_V	<35	$N_V N_V$	<87
M_{III}	<37	M_{IV}	<35	$N_{II} \rightarrow N_{III} O_{III}$	>66
M_{IV}	>73	$M_{III} \rightarrow M_{IV} N_V$	<85		<55
	<50		N_{IV}	<84	<86
M_V	>77	N_{III}	<71	O_{II}	>66
	<50	N_{II}	<65		<55
$L_{II} \rightarrow L_{III} M_{IV}$	<30	N_I	<55	N_{VII}	<80
M_V	<30	M_V	<36	N_{VI}	<80
	>90	M_{IV}	<36	$N_{IV} N_V$	<60
$M_I \rightarrow M_{II} N_{VII}$	<91	$M_V N_V$	<91	N_{IV}	<60
N_{VI}	<91	N_{IV}	<89	$N_V N_V$	<62
N_V	<72	N_{III}	<77	$N_{III} \rightarrow N_{IV} O_I$	<87
N_{IV}	<71	N_{II}	<70	N_{VII}	<86
N_{III}	<53	N_I	<57	N_{VI}	<85
N_{II}	<53	M_V	<37	N_V	<57
N_I	<47	$M_{IV} \rightarrow M_V O_{III}$	<85	N_{IV}	<56
M_V	<34		O_{II}	<82	$N_V O_I$
M_{IV}	<34	$N_I \rightarrow N_{II} O_{III}$	<88	N_{VII}	<87
$M_{III} N_V$	<87		O_{II}	<85	N_{VI}
N_I	<50	O_I	<79	N_V	<57
M_V	<34	N_{VII}	<80	$N_{IV} \rightarrow N_V O_{IV}, V$	<81
M_{IV}	<34	N_{VI}	<80	$N_V \rightarrow N_{VI} N_{VII}$	<91
$M_{IV} M_V$	<44	N_V	<53	N_{VI}	<91
M_{IV}	<43	N_{IV}	<53	$N_{VII} N_{VII}$	<91
$M_V M_V$	<45				

пропорциональна выражению

$$\Delta E_K \propto Z^4 + A, \quad (3,38)$$

где $A = \text{const} (Z)$.

На рис. 54 представлена зависимость ширины ΔE_K уровня K от атомного номера Z по работе В. П. Саченко (Ростовский государственный университет), использовавшего формулу (6,22) и кривую отдачи флуоресценции K -уровня (см. рис. 91).

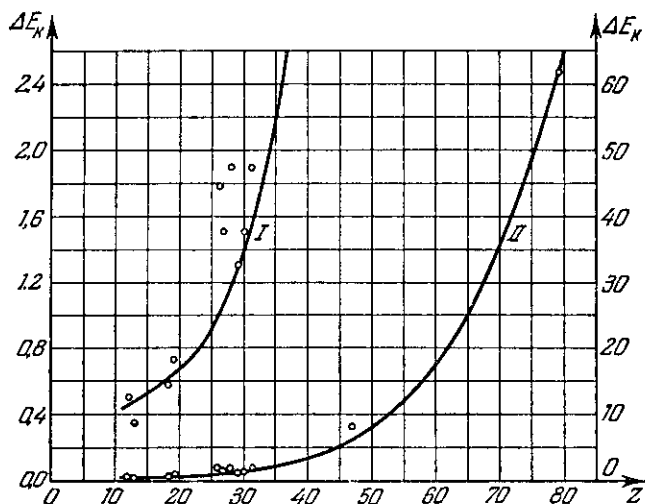


Рис. 54. Зависимость ширины ΔE_K (в эВ) K -уровня от атомного номера Z . Для кривой I масштаб по ординате — слева, для кривой II — справа. Точками обозначены экспериментальные данные.

4. Мультиплетная структура линий

Как указывает А. З. Жмудский [8], ширина линий во многих случаях определяется не только так называемой «естественной шириной», т. е. суммой ширин начального и конечного уровней, но и тонкой структурой этих уровней. Действительно, если мы рассмотрим для примера линию $K\alpha_1$ ($K - L_{III}$), то эта линия возникает при переходе атома с одиночного уровня K на сложный уровень L_{III} . Как было показано в главе 1, на уровне L_{III} находятся четыре электрона, образующих две пары с противоположными спинами. Каждой паре электронов должен соответствовать особый подуровень. Таким образом, уровень L_{III} следует рассматривать как очень тесный дублет. В соответствии с этим линия $K\alpha_1$ также должна быть тесным дублетом.

И действительно, как показал А. И. Красников [9], применяя спектрограф с очень большой разрешающей силой, линия $K\alpha_1$ хрома в Cr_2O_3 является двойной. Эта линия состоит из двух очень близких линий равной интенсивности. Однако, по данным Красникова, линия $K\alpha_2$ ($K - L_{II}$) также оказалась двойной, хотя уровень L_{II} одиночный, так как содержит только два спаренных электрона.

Удвоение линии $K\alpha_2$ Жмудский пытается объяснить тем, что на уровне L_{II} в некоторых случаях могут быть и неспаренные электроны; впрочем, такая интерпретация является сомнительной. Другое объяснение удвоения линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ хрома в Cr_2O_3 дает Э. Е. Вайнштейн [10], считающий, что энергия уровней L_{II} и L_{III} зависит от обменного взаимодействия спинов электронов этих уровней с валентными электронами атома. Поэтому энергия уровней L_{II} и L_{III} несколько меняется при изменении химических связей соединений, в которые вступает данный атом, что и приводит к небольшому смещению линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Если вещество не однородно и содержит атомы в нескольких различных валентных состояниях, то каждому из этих состояний будет соответствовать особая линия, и в результате каждая из линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ получит мультиплетную структуру. В частности, Вайнштейн предполагает, что Cr_2O_3 содержит два различных валентных состояния атомов хрома примерно в равных соотношениях, что и объясняет наблюдавшееся Красниковым удвоение линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$. Однако такая интерпретация неприменима к чистым металлам. Между тем Жмудский наблюдал расщепление линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ цинка.

Независимо от того, какая из изложенных выше интерпретаций правильна, мультиплетная структура отдельных линий рентгеновского спектра несомненна. Таким образом, ширина линий составляется, как указывает Жмудский, из естественных ширин отдельных составляющих этих мультиплетов и промежутков между ними. Жмудский дает полуэмпирическую формулу, позволяющую достаточно хорошо вычислить ширину спектральных линий. При помощи этой формулы Жмудский показал на ряде примеров, что естественная ширина отдельных составляющих мультиплетной структуры линий совпадает с классической шириной линий, излучаемых осциллятором.

5. Экспериментальное определение ширин уровней

Экспериментальный метод непосредственного определения ширин уровней по спектрам поглощения рассмотрен ниже в главе 9. Этот метод позволяет найти ширины лишь некоторых уровней. Ширины остальных уровней находят по ширинам эмиссионных линий, пользуясь соотношением (3,37).

Так, например, экспериментальные данные для ^{79}Au , приведенные в последней колонке таблицы 14, получены следующим образом. По спектрам поглощения с наибольшей достоверностью может быть определена ширина уровня L_{III} , которая оказалась равной 4,4 эв.

Далее, двукристалльным спектрометром были определены ширины эмиссионных линий (см. гл. 10). При этом было найдено, что ширина линии $K\alpha_1$ ($K \rightarrow L_{III}$) составляет около 58 эв. По разности находим ширину K -уровня: 54 эв. Для нахождения ширины уровня L_{II} можно воспользоваться двумя линиями: $L\alpha_2$ ($L_{III} \rightarrow M_{IV}$) и $L\beta_1$ ($L_{II} \rightarrow M_{IV}$), так как очевидно,

Т а б л и ц а 16

Ширинь уровней атома золота

Уровень	Ширина, эв	Уровень	Ширина, эв
K	54	N_I	11,7
		N_{II}	8,5
		N_{III}	6,5
L_I	8,7	N_{IV}	6,6—7,1
L_{II}	3,7	N_V	5,9
L_{III}	4,4	$N_{VI, VII}$	5,4
M_I	15,5	O_I	5,8—8,7
M_{II}	10,7	O_{II}	9,9
M_{III}	12,1	O_{III}	9,9
M_{IV}	4,2	O_{IV}	4,4
M_V	3,6	O_V	3,2

что разность ширин этих линий равна разности ширин уровней L_{III} и L_{II} . Та же линия $L\alpha_2$ позволяет найти ширину уровня M_{IV} . Зная ширины уровней K , L_{II} , L_{III} и M_{IV} и ширины целого ряда других линий разных серий, можно найти ширины всех остальных уровней атома золота.

Ширинь некоторых уровней могут быть найдены несколькими различными комбинациями уровней и линий. При этом оказалось, что в ряде случаев получается очень хорошее согласие таких значений, но в некоторых случаях получились расходящиеся значения, причем эти расхождения лежали вне пределов возможных ошибок эксперимента. Отсюда можно сделать вывод, что формула (3,37) является лишь первым приближением.

В таблице 16 приведен полный список полученных таким образом ширин уровней атома золота [11].

Ширины линий, по имеющимся в литературе данным, приведены в таблице V в Приложениях.

6. Асимметрия линий

Теоретическая форма линий описывается дисперсионной формулой (3,36), симметричной относительно максимума интенсивности, имеющего место при $\nu = \nu_{if}$. Однако в ряде случаев форма линий оказывается несимметричной. Асимметрию линий принято характеризовать отношением длинноволнового отрезка α ширины линии к коротковолновому ее отрезку β . Оба отрезка α и β отсчитываются на середине максимальной интенсивности $I_{\text{макс}}$ от контура линии до ординаты, соответствующей $I_{\text{макс}}$, т. е. при $\nu = \nu_{if}$ (или $\lambda = \lambda_{if}$). Индекс асимметрии a равен

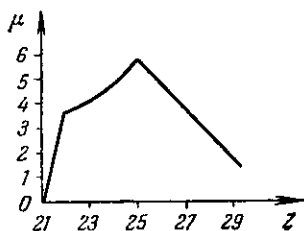
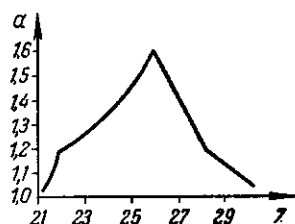
$$a = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Обычно $a \geq 1$, хотя в некоторых случаях наблюдается и $a < 1$.

Экспериментально было установлено, что для элементов переходной группы железа с недостроенной $3d$ -оболочкой (21 Sc — 28 Ni) индекс асимметрии линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ имеет максимум у 26 Fe и спадает до единицы к краям этой области элементов. На рис. 55 показана зависимость индекса асимметрии a от атомного номера Z . Как показал Вайнштейн [12], такой ход индекса асимметрии с изменением атомного номера этих элементов может быть объяснен, если учесть обменную энергию взаимодействия $2p$ -электронов со всеми остальными электронами атома.

Рис. 55. Зависимость от атомного номера Z индекса асимметрии a линий $K\alpha_1$ (верхняя кривая) и магнитного момента μ (в магнетонах Бора) для двухвалентных ионов (нижняя кривая).

Линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ возникают при переходах атома из состояния $1s$ в состояние $2p$. Между тем энергия уровня $2p$, как было показано в главе 1, зависит от взаимодействия спинов электронов этого уровня. Если, кроме того, ввести поправку на взаимодействие спинов электронов уровня $2p$ со спинами электронов других уровней, то для всех замкнутых оболочек это взаимодействие равно нулю, так как суммарный момент таких оболочек равен нулю. Остается учесть взаимодействие спинов $2p$ -электронов со спинами электронов не-



заполненных $3d$ - и $4s$ -оболочек. При этом оказывается, что поправка, вызываемая $4s$ -электронами, на два с лишним порядка менее поправки, вызываемой $3d$ -электронами.

Энергия обменного взаимодействия $2p$ - и $3d$ -электронов зависит от направления спинов $3d$ -электронов. Если из этих последних электронов n_1 имеют спины одного направления и n_2 — спины другого направления, то каждая из этих подгрупп электронов дает свою поправку к энергии $2p$ -электронов, и в результате уровень $2p$ расщепляется на два очень близких подуровня. Величина расщепления этого уровня меньше ширины каждого из подуровней. Поэтому линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ не удваиваются, а лишь несколько расширяются и дисперсионная форма их нарушается.

Если $n_1 = n_2$, т. е. все электроны $3d$ -уровня спарены, то интенсивности каждой компоненты линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ равны и обе эти линии будут иметь симметричную форму. Если $n_1 \neq n_2$, т. е. на $3d$ -уровне имеются неспаренные электроны, то интенсивности обеих компонент разные и линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ будут асимметричны.

Отсюда следует, что индекс асимметрии определяется теми же факторами, как и атомный магнитный момент: количеством неспаренных электронов на уровне $3d$.

На рис. 55 дана также для сравнения зависимость магнитных моментов μ тех же элементов от атомного номера. Точного соответствия обеих кривых нельзя ожидать, так как кривая магнитных моментов дана для двухвалентных ионов, для которых имеется непрерывный ряд измерений. Кроме того, магнитные моменты зависят не только от $3d$ -электронов, но и от $4s$ -электронов. Тем не менее сходство обеих кривых указывает на правильность приведенной выше интерпретации.

В дальнейшем Вайнштейн [10] пришел к выводу, что учет взаимодействия $2p$ -электронов с валентными электронами может объяснить замеченную уже ранее зависимость индекса асимметрии от характера химических связей, что и было им подтверждено на ряде сплавов и соединений никеля. Так, например, индекс асимметрии линии $K\alpha_1$ металлического Ni равен 1,26, у NiS он равен 0,72, у Ni_2O_3 в зависимости от условий получения этого окисла a меняется от 0,85 до 1,37. В сплавах Ni-Cu разного состава индекс асимметрии линии Ni $K\alpha_1$ меняется от 1,03 до 1,67, для линии Cu $K\alpha_1$ — от 1,02 до 2,15. При этом ширина линии также меняется, но в меньших пределах (до 47%). Сплав Ni-Cu, содержащий 19% меди, был исследован при разных температурах выше и ниже точки Кюри. При этом оказалось, что ширина линий меняется незначительно, а индекс асимметрии претерпевает значительные изменения. Так, для линий $K\alpha_1$

при переходе из парамагнитного состояния в ферромагнитное индекс асимметрии у никеля уменьшается от 2,12 до 1,32, в то время как у меди он увеличивается от 0,92 до 1,61.

Более строгой теории, которая могла бы объяснить все эти конкретные изменения, пока не существует. Экспериментальные данные по измерениям индекса асимметрии приведены в таблице VI в Приложениях.

----->

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ИСТИННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ [1]

1. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом

При прохождении направленного пучка рентгеновских лучей через вещество интенсивность пучка вдоль начального направления ослабляется двумя различными путями: 1) путем исчезновения фотона — так называемого истинного поглощения и 2) путем изменения первоначального направления фотона — так называемого рассеяния. Вопрос о рассеянии будет рассмотрен в главе 7.

Исчезновение фотона в процессе истинного поглощения происходит в результате фотоэффекта, когда энергия фотона затрачивается на ионизацию атома. Появляющийся при этом фотоэлектрон движется с кинетической энергией, полученной им в момент вырывания из атома. По истечении некоторого промежутка времени τ атом возвращается в свое нормальное состояние путем целого каскада различных переходов. Так, например, если из атома был вырван K -электрон, первым переходом может быть $K \rightarrow L_{III}$ с излучением фотона $K\alpha_1$. В результате этого процесса атом остается в состоянии L_{III} и может совершить переход $L_{III} \rightarrow M_V$ с излучением фотона $L\alpha_1$; следующим переходом может быть $M_V \rightarrow N_{VII}$ с излучением $M\alpha_1$, затем $N_{VII} \rightarrow O_V$ и т. д. В других случаях возврат атома из K -состояния в нормальное состояние может происходить путем иных каскадов.

Однако не всегда такой каскад сопровождается испусканием фотонов. Если, например, в процессе фотоэффекта из атома вырван L_I -электрон, может иметь место переход $L_I \rightarrow L_{III}$, сопровождаемый выбрасыванием M_V -электрона, т. е. оже-эффект, частично рассмотренный в предыдущей главе. Атом остается в состоянии двойной ионизации и возвращается в нормальное состояние более сложной цепочкой переходов.

Таким образом, в результате истинного поглощения энергия первичного фотона преобразуется в кинетическую энергию фотоэлектронов и оже-электронов и в «лучевую» энергию

вторичных фотонов. Очевидно, что сумма энергий всех вторичных фотонов и всех оже-электронов одного каскада равна энергии ионизации атома, затраченной первичным фотоном в процессе фотоэффекта.

Более подробно фотоэффект и оже-эффект рассмотрены в главе 6.

Рассмотрим ослабление интенсивности I пучка рентгеновских лучей, идущего через вещество по направлению оси x . На поверхности вещества положим $x = 0$ и $I = I_0$. Обозначим интенсивность пучка на глубине x через I_x . Определим изменение интенсивности dI_x рентгеновского луча на пути dx между точками с координатами x и $x + dx$.

Очевидно, что относительное уменьшение интенсивности $\frac{dI_x}{I_x}$ будет пропорционально dx :

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu dx, \quad (4,1)$$

где коэффициент пропорциональности μ называется линейным коэффициентом ослабления и зависит от поглощающего вещества и длины волны рентгеновского луча.

Из формулы (4,1) следует, что размерность линейного коэффициента ослабления равна

$$[\mu] = \text{см}^{-1}.$$

По той же формуле можно выяснить физический смысл μ :

$$\mu = -\frac{dI_x}{I_x dx},$$

т. е. линейный коэффициент ослабления представляет собой относительное изменение интенсивности на единице пути.

Проинтегрировав (4,1) по x в пределах от нуля до x , получим:

$$\mu = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I_x}, \quad (4,2)$$

откуда следует:

$$\frac{I_x}{I_0} = e^{-\mu x}. \quad (4,3)$$

Формула (4,2) используется при измерениях величины коэффициента ослабления μ при прохождении пучка рентгеновских лучей через слой вещества толщиной x . При помощи ионизационной камеры измеряют интенсивность пучка монохроматических лучей I_0 ; затем на пути лучей устанавливают поглотитель

известной толщины x и снова измеряют интенсивность ослабленного пучка I_x . По формуле (4,3) может быть определена относительная интенсивность луча после прохождения слоя x вещества, если известен линейный коэффициент ослабления μ .

Рассмотрим пучок рентгеновских лучей сечением 1 см^2 . Энергия этого пучка численно равна интенсивности I . Найдем ослабление такого пучка после прохождения единицы массы вещества. Если ρ — плотность вещества, то на путь dx приходится масса $dm = \rho dx$. Относительное изменение интенсивности $\frac{dI_x}{I_x}$ на пути dx , т. е. при прохождении массы dm , будет пропорционально величине этой массы:

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu_m dm = -\mu_m \rho dx, \quad (4,4)$$

где коэффициент пропорциональности μ_m называется **массовым коэффициентом ослабления**. Сравнивая (4,4) с (4,1), мы видим, что

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}, \quad (4,5)$$

откуда находим размерность μ_m :

$$[\mu_m] = \text{см}^2 \text{г}^{-1}.$$

Соотношение (4,4) позволяет установить физический смысл массового коэффициента ослабления:

$$\mu_m = -\frac{dI_x}{I_x} \cdot \frac{1}{dm}.$$

Таким образом, μ_m представляет собой относительное ослабление интенсивности единицей массы вещества.

Обозначим интенсивность луча после прохождения массы m через I_m и проинтегрируем (4,4) в пределах от нуля до m . Это даст:

$$\frac{I_m}{I_0} = e^{-\mu_m m}, \quad (4,6)$$

где m — поверхностная плотность в $\text{г}/\text{см}^2$.

Формула (4,6) позволяет найти относительную интенсивность рентгеновского луча после прохождения вещества, содержащего m граммов на 1 см^2 , если известен массовый коэффициент ослабления μ_m . Характерной особенностью массового коэффициента ослабления является независимость его от физического состояния вещества.

Определим теперь ослабление, приходящееся на один атом вещества. Если пучок лучей сечением 1 см^2 проходит слой с массой dm , то на своем пути в этом слое он встречает dn атомов. Это количество атомов имеет общую массу dm ; масса каждого атома равна $\frac{A}{N}$, где A — атомный вес, численно равный массе одного грамм-атома, а N — число Авогадро, равное числу атомов в грамм-атоме ($N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). Отсюда находим dn :

$$dn = \frac{dm}{\frac{A}{N}} = \frac{\rho dx}{\frac{A}{N}}$$

Относительное ослабление интенсивности при прохождении пути dx пропорционально числу атомов dn , заключающихся в этом слое:

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\mu_a dn = -\frac{\rho N}{A} \mu_a dx, \quad (4,7)$$

где μ_a — коэффициент пропорциональности, называемый атомным коэффициентом ослабления. Размерность этого коэффициента равна

$$[\mu_a] = \text{см}^2,$$

так как dn есть число атомов на 1 см^2 слоя вещества.

Таким образом, μ_a имеет размерность площади. Сравнивая (4,7) и (4,1), находим:

$$\mu_a = \frac{A}{\rho N} \mu = \frac{A}{N} \mu_m. \quad (4,8)$$

Согласно (4,7) атомный коэффициент ослабления представляет собой относительное ослабление пучка лучей сечением 1 см^2 , приходящееся на один атом.

Обозначим через s_a эффективное сечение атома для поглощения или рассеяния рентгеновских лучей. Под эффективным сечением s_a мы будем понимать такое сечение атома, проходя через которое фотон будет непременно поглощен или рассеян. Так как на пути dx пучок рентгеновских лучей сечением 1 см^2 встречает dn атомов, то общая эффективная площадь этих атомов для поглощения или рассеяния фотонов равна $s_a dn$.

Вероятность поглощения или рассеяния для каждого фотона рассматриваемого пучка рентгеновских лучей равна отношению эффективной площади $s_a dn$ ко всей площади поперечного сечения пучка, т. е. к 1 см^2 , и следовательно, эта вероятность численно равна $s_a dn$. Умножив интенсивность I_x пучка, подходящего к слою dx , на вероятность $s_a dn$, мы найдем, очевидно,

изменение dI_x этой интенсивности на пути dx , т. е. после прохождения dn атомов

$$dI_x = -I_x s_a dn.$$

Сравнивая полученное соотношение с (4,7), мы видим, что $\mu_a = s_a$, т. е. атомный коэффициент ослабления представляет собой площадь эффективного сечения атома для поглощения или рассеяния рентгеновских лучей. Если на 1 см^2 сечения рентгеновского луча приходится один фотон в секунду, а на единицу площади слоя вещества приходится один атом, то вероятность поглощения или рассеяния этого фотона в единицу времени будет численно равна μ_a .

Считая акты поглощения или рассеяния независимыми, мы можем положить атомный коэффициент ослабления μ_a равным сумме атомных коэффициентов истинного поглощения τ_a и рассеяния σ_a :

$$\mu_a = \tau_a + \sigma_a.$$

Аналогично можно представить и массовые или линейные коэффициенты ослабления суммой массовых или, соответственно, линейных коэффициентов истинного поглощения и ослабления:

$$\mu_m = \tau_m + \sigma_m,$$

$$\mu = \tau + \sigma.$$

Разделив атомный коэффициент истинного поглощения τ_a на число Z электронов в атоме, получим так называемый электронный коэффициент истинного поглощения $(\tau_e)_K$:

$$(\tau_e)_K = \frac{\tau_a}{Z} = \frac{A}{NZ} \tau_m = \frac{A}{NZ\rho} \tau. \quad (4,9)$$

Индекс K указывает здесь на то, что определенный по (4,9) электронный коэффициент истинного поглощения представляет собой среднее значение для всех электронов атома, включая самые внутренние K -электроны. Формула (4,9) справедлива, если $\lambda < \lambda_K$, т. е. если могут поглощать все электроны атома.

Как будет показано в главе 7, σ_m является универсальной постоянной. С другой стороны, τ_m быстро возрастает с возрастанием длины волны λ рентгеновского луча и атомного номера Z поглотителя (см. следующий параграф). Поэтому в случае рентгеновских лучей с малой длиной волны λ и легких поглотителей с малым Z рассеяние играет существенную роль в общем ослаблении лучей. С возрастанием λ и Z растет роль поглощения, и, например, уже для хрома ($Z = 24$) при длине волны $\lambda = 0,9 \text{ \AA}$ поглощение превосходит рассеяние в 350 раз. Для более длинных

волн и более тяжелых элементов при измерении коэффициента истинного поглощения можно пренебречь рассеянием, считая $\mu = \tau$.

Атомный коэффициент истинного поглощения τ_a можно рассматривать как сумму частичных атомных коэффициентов истинного поглощения τ_q для отдельных уровней q атома:

$$\tau_a = \sum_q \tau_q, \quad (4,10)$$

где τ_q определяется фотоэффектом только одного q -уровня атома. Частичный атомный коэффициент истинного поглощения уровнем q атома представляет собой, таким образом, площадь эффективного сечения атома для ионизации q -уровня путем захвата фотона.

Аналогично предыдущему частичный атомный коэффициент поглощения τ_q представляет собой вероятность захвата фотона q -уровнем атома; τ_q имеет ряд значений для каждого из уровней q атома: K , L_I , L_{II} , L_{III} , M_I и т. д. Соответственно этому мы будем писать: τ_K , τ_{L_I} , $\tau_{L_{II}}$, $\tau_{L_{III}}$, τ_{M_I} и т. д. Распределение величин τ_q по уровням q определяется вероятностями захвата фотона этими уровнями.

Если известны атомные коэффициенты поглощения для отдельных атомов, входящих в состав некоторого химического соединения, то можно найти так называемый молекулярный коэффициент истинного поглощения $\tau_{\text{мол}}$ для молекулы этого вещества. Коэффициент $\tau_{\text{мол}}$ связан с массовым коэффициентом поглощения τ_m рассматриваемого вещества формулой, аналогичной формуле (4,8) для простого вещества:

$$\tau_{\text{мол}} = \frac{M}{N} \tau_m, \quad (4,11)$$

где M — молекулярный вес.

Обозначим химическую формулу сложного вещества следующим образом:

$$(Q_1)_{n_1} (Q_2)_{n_2}, \dots,$$

где Q_i — символы элементов, n_i — число атомов Q_i в молекуле. Кроме того, обозначим атомный вес элемента Q_i через A_i , атомный коэффициент истинного поглощения через $(\tau_a)_i$ и массовый коэффициент поглощения для элемента Q_i через $(\tau_m)_i$.

Считая процессы поглощения отдельными атомами молекулы независимыми друг от друга и, следовательно, допуская справедливость закона аддитивности для атомных коэффициентов

поглощения, найдем молекулярный коэффициент поглощения:

$$\tau_{\text{мол}} = \sum_i n_i (\tau_a)_i = \frac{1}{N} \sum_i n_i A_i (\tau_m)_i.$$

Справедливость закона аддитивности, в общем, подтверждается экспериментом. Отступления от этого закона сказываются лишь на тонкой структуре спектров поглощения (см. гл. 9).

По (4,11) находим τ_m :

$$\tau_m = \frac{1}{M} \sum_i n_i A_i (\tau_m)_i. \quad (4,12)$$

Формула (4,12) служит для нахождения массового коэффициента поглощения сложного вещества, если известны массовые коэффициенты поглощения для отдельных элементов, входящих в состав этого вещества.

Эта формула может быть преобразована путем введения весовых концентраций C_i элементов Q_i :

$$C_i = \frac{n_i A_i}{M}.$$

Подставляя C_i в (4,12), найдем:

$$\tau_m = \sum_i C_i (\tau_m)_i.$$

Формула эта удобна для расчета массовых коэффициентов поглощения газовых смесей, сплавов, твердых и жидких растворов и т. д.

Если известен удельный вес ρ сложного вещества, то после определения массового коэффициента поглощения τ_m можно найти по (4,5) и линейный коэффициент поглощения τ :

$$\tau = \rho \tau_m.$$

Экспериментальные исследования показали, что атомный коэффициент поглощения τ_a всеми уровнями атома зависит от атомного номера Z и длины волны λ (в см) по формуле

$$\tau_a = 2,64 \cdot 10^{-2} Z^{3,94} \lambda^3, \quad (4,13)$$

если длина волны $\lambda < \lambda_K$, т. е. энергия фотона достаточна для вырывания электронов с наиболее глубокого K -уровня атома. При $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$

$$\tau_a = 8,52 \cdot 10^{-4} Z^{4,30} \lambda^3.$$

Последняя формула справедлива в том случае, когда энергия

фотона достаточна для вырывания из атома всех электронов, кроме электронов K -уровня.

Таким образом, приближенно справедлива формула

$$\tau_a \approx CZ^4\lambda^3, \quad (4,14)$$

где коэффициент C зависит от области длин волн λ и меняется при переходе через значения λ_K , λ_{L_I} , $\lambda_{L_{II}}$ и т. д., относящиеся к определенным длинам волн, при которых еще происходит ионизация соответствующих уровней:

$$\lambda_K = \frac{ch}{E_K}, \quad \lambda_{L_I} = \frac{ch}{E_{L_I}}, \dots,$$

где E_K , E_{L_I} , ... — энергии уровней K , L_I , ...

Мы можем определить электронный коэффициент поглощения $(\tau_e)_K$ по формуле (4,9), справедливой для области длин волн $\lambda < \lambda_K$. Тогда по приближенной формуле (4,14) получим:

$$(\tau_e)_K = C(Z\lambda)^3. \quad (4,15)$$

Ввиду того, что по (4,9)

$$\tau_m = \frac{Z}{A} N (\tau_e)_K, \quad (4,16)$$

мы можем написать:

$$\lg [N (\tau_e)_K] = 3 \lg (Z\lambda) + \lg (CN).$$

Если $\lambda < \lambda_K$, то по (4,13) примем $C = 2,64 \cdot 10^{-26}$, если λ выражена в Å . Так как $N = 6,023 \cdot 10^{23}$, то

$$\lg [N (\tau_e)_K] = 3 \lg (Z\lambda) - 1,78.$$

Формула эта позволяет построить линейный график зависимости $N(\tau_e)_K$ от $Z\lambda$ для случая, когда $\lambda < \lambda_K$.

Однако эта формула является приближенной, и в действительности наблюдается некоторое отступление выражаемой ею зависимости от линейного закона. Ионссон табулировал значения $N(\tau_e)_K$ в зависимости от значений $(Z\lambda)$. Эта таблица приведена в приложении (таблица VII).

Определив по таблице Ионссона $N(\tau_e)_K$, можно по формуле (4,16) найти массовый коэффициент поглощения τ_m для случаев, когда $\lambda < \lambda_K$.

Рассмотрим теперь, как найти коэффициент поглощения в случаях, когда $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$, т. е. когда рентгеновские лучи не могут ионизировать K -уровень и все поглощение происходит только в остальных уровнях атома. Очевидно, что в этом

случае коэффициент поглощения будет меньше, чем для случая $\lambda < \lambda_K$. При постепенном возрастании длины волны λ от нуля до λ_K атомный коэффициент поглощения возрастает по формуле (4,14) с постоянным значением C , но при $\lambda = \lambda_K$ происходит внезапный скачок поглощения, коэффициент C уменьшается до некоторой новой величины C' . Далее, при $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ атомный коэффициент поглощения τ_a снова возрастает с увеличением длины волны, следуя той же формуле (4,14) с новой постоянной C' . Аналогичные скачки поглощения наблюдаются и при $\lambda = \lambda_{L_I}, \lambda_{L_{II}}, \lambda_{L_{III}}, \lambda_{M_I}$ и т. д.

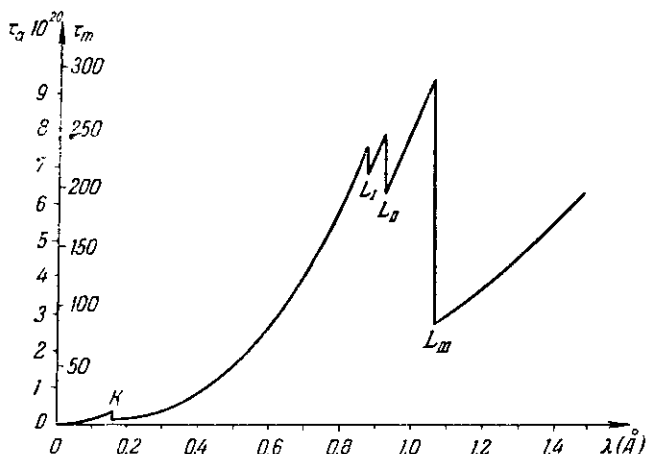


Рис. 56. Зависимость атомного τ_a и массового τ_m коэффициентов поглощения платины от длины волны λ в Å.

На рис. 56 представлена зависимость коэффициентов поглощения τ_a и τ_m от длины волны λ для поглощения в платине ($Z = 78$). В области длин волн $\lambda < \lambda_K$ атомный коэффициент поглощения τ_a равен сумме всех частичных коэффициентов поглощения:

$$\tau_a = \tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots$$

В области длин волн $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ имеем:

$$\tau_a = \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \dots$$

и т. д. В области длин волн $\lambda_{L_{III}} < \lambda < \lambda_{M_I}$ имеем:

$$\tau_a = \tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \dots$$

При неизменной длине волны λ с увеличением атомного номера Z поглощающего элемента τ_a будет возрастать по

формуле (4,14). Если лучи с данной длиной волны λ могут возбуждать K -уровни всех легких элементов до некоторого значения Z , при котором λ становится больше λ_K для этого элемента, то при этом значении Z коэффициент C резко уменьшится, и будет наблюдаться скачок кривой, выражающей зависимость τ_a от Z . Далее τ_a снова будет возрастать с увеличением Z до нового скачка при таком Z , когда перестают поглощать уровни L_I , и т. д. Зависимость атомного коэффициента поглощения τ_a от атомного номера Z для постоянной длины волны $\lambda = 1 \text{ \AA}$ представлена на рис. 57.

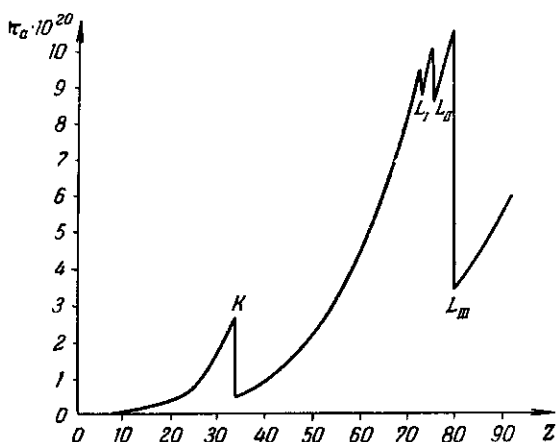


Рис. 57. Зависимость атомного коэффициента поглощения τ_a от атомного номера Z поглощающего элемента для постоянной длины волны $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

Если мы исследуем зависимость коэффициента поглощения $\tau_m(\lambda)$ для какого-либо одного элемента от длины волны λ , то на границе поглощения для q -уровня атома (« q -край поглощения» по установившейся терминологии) мы можем получить два значения τ_m по обе стороны от этой границы. Обозначим массовый коэффициент поглощения с коротковолновой стороны от λ_q через $\tau_m(\lambda_q)$, а с длинноволновой стороны от λ_q — через $\tau'_m(\lambda_q)$. Очевидно,

$$\tau_m(\lambda_q) > \tau'_m(\lambda_q).$$

Отношение

$$S_q = \frac{\tau_m(\lambda_q)}{\tau'_m(\lambda_q)} > 1 \quad (4,17)$$

называется скачком поглощения q -уровня. Измеряя экспериментально зависимость τ_m от λ , можно определить

по формуле (4,17) величины S_q для различных уровней разных элементов.

Зная по экспериментальным данным зависимость массового коэффициента поглощения τ_m от длины волны λ и скачок поглощения S_q уровня q , можно найти соответствующую зависимость для частичного массового коэффициента поглощения $(\tau_m)_q$ уровня q . Очевидно, можно разложить $\tau_m(\lambda_q)$ и $\tau'_m(\lambda_q)$ в ряд по частичным массовым коэффициентам поглощения:

$$\begin{aligned}\tau_m(\lambda_q) &= [\tau_m(\lambda_q)]_q + [\tau_m(\lambda_q)]_{q+1} + [\tau_m(\lambda_q)]_{q+2} + \dots, \\ \tau'_m(\lambda_q) &= [\tau_m(\lambda_q)]_{q+1} + [\tau_m(\lambda_q)]_{q+2} + \dots,\end{aligned}$$

а следовательно,

$$\tau_m(\lambda_q) = \tau'_m(\lambda_q) + [\tau_m(\lambda_q)]_q,$$

откуда находим согласно (4,17):

$$S_q = \frac{\tau'_m(\lambda_q) + [\tau_m(\lambda_q)]_q}{\tau'_m(\lambda_q)} = 1 + \frac{[\tau_m(\lambda_q)]_q}{\tau'_m(\lambda_q)}.$$

Определим отсюда $[\tau_m(\lambda_q)]_q$, снова воспользовавшись (4,17):

$$[\tau_m(\lambda_q)]_q = (S_q - 1) \tau'_m(\lambda_q) = \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_m(\lambda_q).$$

Считая, что частичный и полный массовые коэффициенты поглощения зависят от λ^3 , получим при $\lambda < \lambda_q$:

$$[\tau_m(\lambda)]_q = \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_m(\lambda). \quad (4,18)$$

Аналогичная формула получается и для атомных коэффициентов поглощения:

$$\tau_q(\lambda) = \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_a(\lambda). \quad (4,18a)$$

Заменяя в (4,17) τ_m через τ_a по (4,9) и подставляя вместо τ_a его выражение по (4,14), получим:

$$S_q = \frac{C}{C'}, \quad (4,19)$$

где постоянная C относится к области длин волн $\lambda_{q-1} < \lambda < \lambda_q$, а C' — к области длин волн $\lambda_q < \lambda < \lambda_{q+1}$.

В случае L -скачков поглощения мы имеем три близких скачка, соответствующих границам поглощения L_I , L_{II} и L_{III} . Обозначим постоянную C для области длин волн $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ через C_{L_I} , для области длин волн $\lambda_{L_I} < \lambda < \lambda_{L_{II}}$ через $C_{L_{II}}$ и т. д.

Тогда мы можем записать:

$$S_{L_I} = \frac{C_{L_I}}{C_{L_{II}}}, \quad S_{L_{II}} = \frac{C_{L_{II}}}{C_{L_{III}}}, \quad S_{L_{III}} = \frac{C_{L_{III}}}{C_{M_I}}. \quad (4,20)$$

Из практических соображений целесообразно ввести так называемые сложные скачки поглощения: $S_{L_I M_I}$ для перехода от области длин волн $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ сразу к области длин волн $\lambda_{L_{III}} < \lambda < \lambda_{M_I}$, а также $S_{L_{II} M_I}$ для перехода от области длин волн $\lambda_{L_I} < \lambda < \lambda_{L_{II}}$ сразу к области длин волн $\lambda_{L_{III}} < \lambda < \lambda_{M_I}$. По (4,19) получим:

$$S_{L_I M_I} = \frac{C_{L_I}}{C_{M_I}}, \quad S_{L_{II} M_I} = \frac{C_{L_{II}}}{C_{M_I}}.$$

Пользуясь (4,20), можем написать:

$$\left. \begin{aligned} S_{L_I M_I} &= \frac{C_{L_I}}{C_{L_{II}}} \frac{C_{L_{II}}}{C_{L_{III}}} \frac{C_{L_{III}}}{C_{M_I}} = S_{L_I} S_{L_{II}} S_{L_{III}}, \\ S_{L_{II} M_I} &= \frac{C_{L_{II}}}{C_{L_{III}}} \frac{C_{L_{III}}}{C_{M_I}} = S_{L_{II}} S_{L_{III}}. \end{aligned} \right\} \quad (4,21)$$

По формулам (4,21) и экспериментальным значениям S_{L_I} , $S_{L_{II}}$ и $S_{L_{III}}$ можно вычислить сложные скачки поглощения для L -уровней.

В таблице 17 даны средние значения скачков поглощения S_q для K - и L -уровней по данным различных авторов. Указанное усреднение в ряде случаев привело к цифрам, не вполне удовлетворяющим уравнениям (4,21).

Как показал Ионссон чисто эмпирически, скачки поглощения S_q могут быть с достаточной точностью найдены по формулам*)

$$\left. \begin{aligned} S_K &= \frac{\lambda_{L_I}}{\lambda_K} = \frac{E_K}{E_{L_I}}, \\ S_{L_I M_I} &= \frac{\lambda_{M_I}}{\lambda_{L_I}} = \frac{E_{L_I}}{E_{M_I}}, \end{aligned} \right\} \quad (4,22)$$

где λ_K , λ_{L_I} , λ_{M_I} — длины волн краев поглощения K , L_I , M_I , а E_K , E_{L_I} , E_{M_I} — энергии соответствующих уровней, которые можно найти по таблице I в Приложениях.

*) О пределах применимости формулы (4,22) и следующих (4,23) и (4,24) см. ниже, в конце п. За настоящей главы.

Таблица 17

Скачки поглощения S_q для K - и L -уровней

Элемент	S_K	S_{L_I}	$S_{L_{II}}$	$S_{L_{III}}$	$S_{L_I M_I}$	$S_{L_{II} M_I}$
13 Al	12,6					
16 S	11,0					
17 Cl	10,4					
18 A	10,0					
26 Fe	8,8					
28 Ni	8,3					
29 Cu	8,3					
30 Zn	7,9					
32 Ge	6,3					
35 Br	7,3					
38 Sr	7,4					
42 Mo	7,5					
46 Pd	6,8					
47 Ag	7,0	1,23	1,47	3,55	5,80	4,80
50 Sn	6,6					
53 J	5,5					
56 Ba	5,2	1,12	1,33	3,06	4,64	4,01
57 La					4,25	
58 Ce		1,13	1,39	2,84	4,53	3,92
73 Ta	4,2					
74 W	5,65	1,15	1,36	2,48	4,74	3,45
78 Pt	6,0	1,18	1,58	2,5	4,79	3,82
79 Au	5,65	1,16	1,39	2,53	4,21	3,37
80 Hg		1,18	1,39	2,45	4,02	3,40
81 Tl		1,15	1,33	2,36	3,64	3,15
82 Pb	5,40	1,12	1,40	2,38	3,70	3,21
90 Th		1,12	1,35	2,27	3,68	3,19
92 U	2,9	1,11	1,31	2,22	3,52	3,05

Пользуясь величинами скачков поглощения S_q по таблице 17 или по формуле (4,22), можно найти значения τ_m по методу Ионссона для области длин волн $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$ и $\lambda_{L_{III}} < \lambda < \lambda_{M_I}$. Для этого определяем непосредственно по таблице Ионссона (таблица VII в Приложениях) величину $N(\tau_e)_K$, далее по формуле (4,16) находим τ_m и, наконец, если $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_I}$, делим результат на скачок поглощения S_K :

$$\tau_m = \frac{Z}{A} \frac{1}{S_K} N(\tau_e)_K = \frac{Z}{A} \frac{E_{L_I}}{E_K} N(\tau_e)_K. \quad (4,23)$$

Аналогично для области длин волн $\lambda_{L_{III}} < \lambda < \lambda_{M_I}$:

$$\tau_m = \frac{Z}{A} \frac{1}{S_K \cdot S_{L_I M_I}} N(\tau_e)_K = \frac{Z}{A} \frac{E_{M_I}}{E_K} N(\tau_e)_K. \quad (4,24)$$

Таблицы Ионссона дают ошибки до 10%, в некоторых случаях даже до 20% [2]. Новые экспериментальные исследования массовых коэффициентов поглощения показали, что таблицы Ионссона дают хорошие результаты в области значений $Z\lambda$ от 100 до 160, тогда как в области $5 < Z\lambda < 100$ лучшие результаты дает формула [2]

$$N(\tau_e)_K = 0,023 (Z\lambda)^{2,78},$$

где λ выражена в \AA .

Принимая следующую эмпирическую зависимость между атомным весом A и атомным номером Z

$$A \approx 1,40 Z^{1,13}$$

и воспользовавшись формулой (4,16), можно получить:

$$\frac{\tau}{\rho} = 0,0165 Z^{2,65} \lambda^{2,78}$$

при $0,1\text{\AA} < \lambda < \lambda_K$.

При помощи этой зависимости для области $5 < Z\lambda < 100$ и таблиц Ионссона для области $100 < Z\lambda < 160$ была построена номограмма [2] (приложение VIII в конце книги), позволяющая найти массовый коэффициент поглощения $\tau_m = \frac{\tau}{\rho}$ для области $5 < Z\lambda < 160$. На этой номограмме имеются три вертикальные шкалы: на левой отложены длины волн λ в \AA , на средней — атомные номера Z поглощающих элементов, на правой — массовые коэффициенты поглощения $\frac{\tau}{\rho}$. Соединяя прямой линией (натягивая нить) длину волны λ с атомным номером поглотителя Z , продолжают эту прямую до пересечения с осью $\frac{\tau}{\rho}$, где и прочитывают непосредственно значение массового коэффициента поглощения в случае, если $\lambda < \lambda_K$.

В случае же, если $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L\Gamma}$, поправку на K -скачок поглощения вводят следующим образом. Величина этой поправки отложена от оси Z вправо по горизонтальному направлению для каждого элемента с атомными номерами Z в пределах $10 \leq Z \leq 90$.

Измерив длину поправки, откладывают ее вверх по оси $\frac{\tau}{\rho}$ от той точки, которая найдена указанным выше приемом. Истинное значение $\frac{\tau}{\rho}$ получают в верхней точке отложенной таким образом поправки.

В качестве примера такого построения на номограмме (приложение VIII) показано нахождение $\frac{\tau}{\rho}$ для случая поглощения линии $K\beta_1$ железа в меди. Длина волны этой линии $\lambda = 1,753 \text{ \AA}$, длина волны K -края поглощения меди $\lambda_K = 1,377 \text{ \AA}$, длина волны L_1 -края, поглощения меди $\lambda_{L_1} \approx 12 \text{ \AA}$; таким образом, в данном случае $\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_1}$. Атомный номер меди $Z_{Cu} = 29$. Соединяя точку на оси $\lambda = 1,753 \text{ \AA}$ с точкой 29 на оси Z и продолжая эту прямую до пересечения с осью $\frac{\tau}{\rho}$, находят $\frac{\tau}{\rho} = 600$. Измерив по горизонтали от точки 29 по оси Z длину отрезка V , откладывают этот отрезок по оси $\frac{\tau}{\rho}$ от точки 600 вверх и прочитывают истинное значение $\frac{\tau}{\rho} = 75$. Экспериментальное определение этого коэффициента дало значение $\frac{\tau}{\rho} = 76$. Определение $\frac{\tau}{\rho}$ по таблицам Ионссона дает значение $\frac{\tau}{\rho} = 80,4$, т. е. с ошибкой около 6%.

2. Классическая теория поглощения

а) Первое приближение

Рассмотрим поглощение рентгеновских лучей электроном q -оболочки атома. Сила, удерживающая этот электрон в положении равновесия, согласно (3,2) равна

$$F(x) = -4\pi^2 m \nu_q^2 x, \quad (4,25)$$

где ν_q — частота собственных колебаний поглощающего электрона. Если атом находится в поле действия рентгеновских лучей с длиной волны λ , то электрон получает ускорение под влиянием пульсирующей напряженности электрического поля $E = E_0 \sin \frac{2\pi}{T} t$, где T — период пульсаций.

Это ускорение равно

$$\ddot{x} = -\frac{eE}{m}.$$

Обозначим среднее за половину периода значение ускорения $\bar{\ddot{x}}$, а среднюю за половину периода напряженность поля \bar{E} . Тогда

$$\bar{\ddot{x}} = -\frac{e\bar{E}}{m}.$$

Путь, пройденный электроном за первую половину периода,

когда $E > 0$, можно найти, считая движение электрона равноускоренным со значением ускорения \bar{x} . Этот путь будет равен

$$\frac{1}{2} \bar{x} \left(\frac{T}{2}\right)^2 = -\frac{1}{8} \frac{e\bar{E}}{m} \frac{1}{v^2} = -\frac{1}{8} \frac{e\bar{E}}{mc^2} \lambda^2.$$

Если волновой импульс имеет протяженность целой длины волны, то в течение второй половины периода сила $-eE$ направлена в противоположную сторону. Так как электрон к концу первой половины периода успел набрать скорость, то во вторую половину периода он будет продолжать двигаться в прежнем направлении, но с замедлением и к концу всего периода остановится. В результате электрон пройдет во вторую половину периода такой же путь, как и за первую половину периода. Обозначим через x_T полный путь, пройденный электроном за весь период. Этот путь равен

$$x_T = -\frac{e\lambda^2}{4mc^2} \bar{E}. \quad (4,26)$$

Теперь мы можем вычислить работу силы $F(x)$, определяемой по (4,25). Работа этой силы будет равна с обратным знаком энергии W , поглощенной электроном. Найдем величину W_T этой энергии за полный период T , т. е. работу силы $F(x)$ на пути x_T :

$$W_T = -\int_0^{x_T} F(x) dx = 2\pi^2 m v_q^2 x_T^2.$$

Подставляя сюда x_T по (4,26), получим:

$$W_T = \frac{\pi^2 \lambda^4 e^2}{8mc^2 \lambda_q^2} (\bar{E})^2,$$

где $\lambda_q = \frac{c}{\nu_q}$ соответствует длине волны q -края поглощения.

Энергия \dot{W} , поглощаемая электроном за 1 сек., равна

$$\dot{W} = \frac{W_T}{T} = \frac{W_T c}{\lambda} = \frac{\pi^2 e^2 \lambda^3}{8mc \lambda_q^2} (\bar{E})^2. \quad (4,27)$$

Энергия рентгеновских лучей, проходящая через 1 cm^2 перпендикулярного к лучу сечения за 1 сек., равна интенсивности I лучей. Согласно (3,10) имеем:

$$I = \frac{c}{4\pi} \bar{E}^2,$$

откуда находим электронный коэффициент поглощения τ_e как

отношение поглощенной в единицу времени энергии \dot{W} к интенсивности I :

$$\tau_e = \frac{\dot{W}}{I} = \frac{\pi^2 e^2 \lambda^3}{2mc^2 \lambda_{\text{к}}^3} \frac{(\bar{E})^2}{E^2}. \quad (4,28)$$

Найдем теперь $(\bar{E})^2$ и \bar{E}^2 . Так как $E(t) = E_0 \sin \frac{2\pi}{T} t$, то

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int_0^{T/4} E(t) dt}{\frac{T}{4}} = \frac{2}{\pi} E_0, \\ (\bar{E})^2 &= \frac{4}{\pi^2} E_0^2, \\ \bar{E}^2 &= \frac{4}{T} \int_0^{T/4} [E(t)]^2 dt = \frac{1}{2} E_0^2, \end{aligned}$$

откуда находим отношение

$$\frac{(\bar{E})^2}{E^2} = \frac{8}{\pi^2} (\approx 0,81).$$

Подставляя в (4,28), получим:

$$\tau_e = \frac{4\pi e^2}{mc^2 \lambda_{\text{к}}^3} \lambda^3. \quad (4,29)$$

Если на уровне q имеется z_q электронов, то частичный коэффициент поглощения τ_q равен

$$\tau_q = z_q \tau_e = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \lambda^3 \frac{z_q}{\lambda_{\text{к}}^3}. \quad (4,30)$$

Полный атомный коэффициент поглощения τ_a равен

$$\tau_a = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \lambda^3 \sum_{q=1}^Z \frac{z_q}{\lambda_{\text{к}}^3}. \quad (4,31)$$

Найдем частичный коэффициент поглощения τ_K для уровня K . В этом случае $z_K = 2$. Кроме того, в первом приближении можно положить согласно (1,6) энергию E_q уровня q равной

$$E_q = Rhc \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n_{\text{к}}^2}.$$

В случае K -уровня $n_q = 1$ и $\sigma_1 = 0$. Тогда E_K равно

$$E_K = RhcZ^2.$$

Выразим длину волны λ_K K -края поглощения через энергию K -уровня:

$$\lambda_K = \frac{c}{\nu_K} = \frac{hc}{E_K} = \frac{1}{RZ^2}.$$

Подставляя это значение λ_K в (4,30), найдем:

$$\tau_K = \frac{8\pi e^2 R^2}{mc^3} Z^4 \lambda^3 = 8,6 \cdot 10^{-2} Z^4 \lambda^2. \quad (4,32)$$

Найденные формулы дают, в общем, правильный характер зависимости коэффициентов поглощения от атомного номера Z и длины волны λ . Однако численный коэффициент в (4,32) слишком велик; он больше, чем экспериментально найденный даже для полного атомного коэффициента поглощения (см. (4,13)). В этом нет ничего удивительного, так как приведенный выше вывод следует рассматривать лишь как приближенный: мы пренебрегли влиянием фиктивной силы торможения поглощающего электрона. Действительно, под влиянием электромагнитного поля рентгеновских лучей поглощающий электрон приходит в вынужденное колебательное движение и начинает сам излучать, возвращая электромагнитному полю часть поглощенной энергии. Поэтому истинное значение коэффициента поглощения должно быть меньше найденного выше. Ниже мы рассмотрим классический вывод Лоренца, учитывающий все действующие на электрон силы.

б) Второе приближение

Рассмотрим электромагнитную волну, распространяющуюся вдоль оси y и поляризованную в плоскости xy . Электрический вектор \mathbf{E} такой волны будет направлен параллельно оси x . Если эта волна встречает атом, расположенный на оси y в точке, удаленной от начала координат на y , то электроны атома приходят в вынужденные полем колебания и начинают сами излучать. Первичная волна, складываясь с рассеянной волной, дает результирующую электромагнитную волну, распространяющуюся с затухающей по оси y амплитудой и с измененной фазовой скоростью. Найдя логарифмический декремент затухания квадрата амплитуды результирующего электрического вектора, мы тем самым найдем по (4,3) искомый коэффициент поглощения. Этот путь предложен Лоренцем.

Если в момент времени $t = 0$ в точке $y = 0$ напряженность электрического поля равна E_0 , то в момент времени t в той же точке $E = E_0 e^{i\omega t}$, а в точке с ординатой y в момент времени t E будет равно тому значению, которое имела напряженность

электрического поля в точке $y = 0$ на $\frac{y}{c}$ секунд ранее, т. е.

$$E(y, t) = E_0 e^{i\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)}. \quad (4,33)$$

Под влиянием этого поля электрон q -оболочки атома испытывает силу $-eE(y, t)$, вызывающую колебательные движения электрона. В предыдущей главе мы рассмотрели другие силы, действующие на электрон: квазиупругую силу $F(x)$, удерживающую электрон в положении равновесия и определяемую по (3,2), и силу фиктивного торможения $\Phi(\ddot{x})$, учитывающую потерю энергии электрона через излучение и определяемую по (3,4).

Учтя все три силы, действующие на электрон, мы можем написать уравнение движения по Ньютону:

$$m\ddot{x}_q = F(x_q) + \Phi(\ddot{x}_q) - eE(y, t).$$

Подставляя указанные выше значения сил, найдем:

$$\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}_q - m\ddot{x}_q - m\omega_q^2 x_q - eE_0 e^{i\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)} = 0. \quad (4,34)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде колебаний с частотой и фазой вынуждающего эти колебания электрического поля:

$$x_q = x_0 e^{i\omega\left(t - \frac{y}{c}\right)}.$$

Подставляя это выражение для x_q в (4,34), определим x_0 :

$$x_0 = - \frac{eE_0}{m(\omega_q^2 - \omega^2) + \frac{2e^2\omega^3}{3c^3} i},$$

откуда находим x_q :

$$x_q = - \frac{eE}{m(\omega_q^2 - \omega^2) + \frac{2e^2\omega^3}{3c^3} i}. \quad (4,34a)$$

Величина x_q представляет собой смещение электрона под действием поля, т. е. характеризует поляризацию. Так как электрон имеет отрицательный заряд, то направление вектора поляризации противоположно направлению смещения. Если число q -электронов в единице объема обозначим n_q , то объемная поляризация среды равна

$$P_q = -n_q e x_q.$$

Как известно из электродинамики, диэлектрическая проницаемость среды ϵ выражается через поляризацию P по формуле

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}.$$

Полная поляризация среды P определяется поляризацией всех электронов атомов в единице объема вещества:

$$P = \sum_q P_q,$$

откуда

$$\frac{4\pi}{E} \sum_q P_q = \epsilon - 1 = \sum_q (\epsilon_q - 1), \quad (4,35)$$

где через ϵ_q обозначена так называемая частичная диэлектрическая постоянная среды:

$$\epsilon_q = 1 + \frac{4\pi}{E} P_q = 1 - 4\pi n_q e \frac{x_q}{E}.$$

Подставляя сюда x_q по (4,34а), найдем:

$$\epsilon_q = 1 + \frac{4\pi n_q e^2}{m(\omega_q^2 - \omega^2) + \frac{2e^2 \omega^3}{3c^3} i}. \quad (4,36)$$

Умножив числитель и знаменатель дроби в (4,36) на разность членов, стоящих в знаменателе, получим:

$$\epsilon_q = 1 + \frac{4\pi n_q e^2 m (\omega_q^2 - \omega^2)}{m^2 (\omega_q^2 - \omega^2)^2 + \frac{4e^4 \omega^6}{9c^6}} - \frac{8\pi n_q e^4 \omega^3 i}{3c^3 m^2 (\omega_q^2 - \omega^2)^2 + \frac{4e^4 \omega^6}{3c^3}}.$$

Введем следующие обозначения:

$$\delta_q = \frac{2\pi n_q e^2 m (\omega^2 - \omega_q^2)}{m^2 (\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \frac{4e^4 \omega^6}{9c^6}}, \quad (4,37)$$

$$\beta_q = \frac{4\pi n_q e^4 \omega^3}{3c^3 m^2 (\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \frac{4e^4 \omega^6}{3c^3}}. \quad (4,38)$$

В этих обозначениях

$$\epsilon_q = 1 - 2\delta_q - 2\beta_q i. \quad (4,39)$$

В результате сложения первичной электромагнитной волны с электромагнитными волнами, излучаемыми пришедшими в вынужденные колебания q -электронами, через среду распространяется результирующая волна, фазовую скорость v кото-

рой (при $\mu = 1$) можно найти по формуле, известной из электромагнитной теории света:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

Поскольку ε_q комплексно, фазовая скорость v_q также будет комплексна. Найдем фазовую «медленность» v_q^{-1} :

$$v_q^{-1} = \frac{\sqrt{\varepsilon_q}}{c} = \frac{1}{c} [1 - 2(\delta_q + \beta_q i)]^{1/2}.$$

Так как величины δ_q и β_q очень малы (порядка 10^{-6}), то можно применить приближенную формулу

$$\sqrt{1 - 2a} \approx 1 - a.$$

Тогда получим:

$$v_q^{-1} = \frac{1}{c} (1 - \delta_q - \beta_q i) = \frac{1 - \delta_q}{c} - \frac{\beta_q}{c} i.$$

Введя обозначения

$$v_{r,q}^{-1} = \frac{1 - \delta_q}{c}, \quad v_{i,q}^{-1} = \frac{\beta_q}{c},$$

найдем:

$$v_q^{-1} = v_{r,q}^{-1} - v_{i,q}^{-1} i.$$

Результирующая волна может быть представлена выражением, аналогичным (4,33), где скорость света c в пустоте должна быть заменена фазовой скоростью v_q :

$$E_q(y, t) = E_{0,q} e^{i\omega(t - v_q^{-1} y)} = E_{0,q} e^{-\omega v_{i,q}^{-1} y} e^{i\omega(t - v_{r,q}^{-1} y)}.$$

Амплитуда этой волны равна

$$|E_q| = E_{0,q} e^{-\omega v_{i,q}^{-1} y}.$$

Согласно (3,19) интенсивность результирующей электромагнитной волны определяется квадратом амплитуды электрического вектора:

$$I_q(y) = I_{0,q} e^{-2\omega v_{i,q}^{-1} y}, \quad (4,40)$$

т. е. интенсивность падает по мере углубления падающего луча в вещество. Согласно (4,3) для поглощения можем написать:

$$I_q(y) = I_{0,q} e^{-(\tau)_q y},$$

где $(\tau)_q$ — частичный линейный коэффициент поглощения для q -электронов.

Сравнивая последнее выражение с (4,40), находим:

$$(\tau)_q = 2\omega v_{i,q}^{-1} = \frac{2\omega\beta_q}{c} = \frac{4\pi}{\lambda} \beta_q. \quad (4,41)$$

Подставляя значение β_q по (4,38), получим:

$$(\tau)_q = \frac{8\pi n_q e^4 \omega^4}{3c^4 m^2 (\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \frac{4e^4 \omega^8}{3c^2}}.$$

Преобразуем это выражение:

$$(\tau)_q = \frac{6\pi n_q c^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + \frac{(\omega - \omega_q)^2 (\omega + \omega_q)^2}{4b_0^2 \omega^2}}, \quad (4,42)$$

где b_0 равно

$$b_0 = \frac{e^2}{3m c^2} \omega^2. \quad (4,43)$$

В области значений ω , близких к ω_q , в формуле (4,42) можно заменить ω через ω_q везде, кроме разности $(\omega - \omega_q)$:

$$(\tau)_q \approx \frac{6\pi n_q c^2}{\omega_q^2} \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_q}{b}\right)^2}.$$

В этой области значений ω величина b_0 имеет прежнее значение b по (3,8).

Сравнивая это выражение с исследованным ранее выражением (3,21) для распределения интенсивности излучения осциллятора, мы видим, что развитая выше классическая теория приводит к линейчатому поглощению с шириной $\Delta\omega$ на середине максимума поглощения, равной по (3,22) $\Delta\omega = 2b = \gamma$.

Однако, как мы видели выше, эксперимент не подтверждает наличия линейчатого поглощения. В действительности по достижении круговой частоты ω_q коэффициент поглощения сразу резко возрастает, и в дальнейшем, при $\omega > \omega_q$, поглощение носит непрерывный характер. При $\omega < \omega_q$ q -электроны не поглощают.

Исправим развитую выше теорию в соответствии с экспериментом, распределив q -электроны по всем частотам ω_j в пределах $\omega_q < \omega_j < \infty$. При этом каждой частоте ω_j сопоставим некоторую долю $s_q(\omega_j)$ классических осцилляторов — так называемую силу осциллятора (см. гл. 2, III, п. 2г). Общее число осцилляторов на уровне q атомов обозначим через z_q . Это число должно удовлетворять условию

$$z_q = \int_{\omega_q}^{\infty} s_q(\omega_j) d\omega_j. \quad (4,44)$$

Число атомов в 1 см^3 найдем, разделив число электронов n_q в 1 см^3 на число электронов z_q в одном атоме. Таким образом, число атомов в 1 см^3 равно $\frac{n_q}{z_q}$. Если теперь мы разделим частичный линейный коэффициент поглощения $(\tau)_q$ на число атомов в 1 см^3 , то найдем частичный атомный коэффициент поглощения τ_q :

$$\tau_q = \frac{z_q}{n_q} (\tau)_q = \frac{6\pi c^2}{\omega^2} \frac{z_q}{1 + \frac{(\omega - \omega_q)^2 (\omega + \omega_q)^2}{4b_q^2 \omega^2}}, \quad (4,45)$$

где $(\tau)_q$ подставлено по (4,42). Заменяя z_q по (4,44) и помня о том, что q -осцилляторы распределены по частотам ω_j , заменим ω_q через ω_j и введем знаменатель формулы (4,45) под знак интеграла (4,44):

$$\tau_q = \frac{6\pi c^2}{\omega^2} \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{s_q(\omega_j) d\omega_j}{1 + \frac{(\omega - \omega_j)^2 (\omega + \omega_j)^2}{4b_q^2 \omega^2}}.$$

В этом выражении подынтегральная функция имеет резко выраженный максимум при ω_j , близком к ω , поэтому мы не сделаем большой ошибки, если под знаком интеграла заменим ω_j через ω везде, кроме разности $(\omega - \omega_j)$. Кроме того, в этой же узкой области значений ω_j , определяющей наиболее существенную часть интеграла, можно считать $s_q(\omega_j)$ постоянной и равной $s_q(\omega)$.

Тогда получим:

$$\begin{aligned} \tau_q &= \frac{6\pi c^2}{\omega^2} s_q(\omega) \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{d\omega_j}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_j}{b_q}\right)^2} = \\ &= \frac{6\pi c^2 b_q}{\omega^2} s_q(\omega) \left[\operatorname{arctg} \frac{\omega - 1}{\frac{b_q}{\omega_q}} + \frac{\pi}{2} \right]. \end{aligned} \quad (4,46)$$

Так как согласно (3,8) в рентгеновской области спектра $\frac{b_q}{\omega_q}$ очень мало, то при ω , не очень близком к ω_q , можно положить:

$$\frac{\omega - 1}{\frac{b_q}{\omega_q}} \approx \infty, \quad \operatorname{arctg} \frac{\omega - 1}{\frac{b_q}{\omega_q}} \approx \frac{\pi}{2}.$$

Подставляя это значение в (4,46) и заменяя b_{ω} по (4,43), получим:

$$\tau_q = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} s_q(\omega). \quad (4,47)$$

Если мы теперь вновь учтем распределение s_q по круговым частотам ω и проинтегрируем (4,47) по всем ω в пределах от ω_q до ∞ , то найдем:

$$\int_{\omega_q}^{\infty} \tau_q d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} \int_{\omega_q}^{\infty} s_q(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} z_q,$$

согласно определению (4,44). Отсюда находим z_q :

$$z_q = \frac{mc}{2\pi^2 e^2} \int_{\omega_q}^{\infty} \tau_q d\omega = \frac{mc}{\pi e^2} \int_{\nu_q}^{\infty} \tau_q d\nu.$$

Заменяя частичный атомный коэффициент поглощения τ_q через частичный линейный коэффициент поглощения $(\tau)_q$ по (4,9):

$$\tau_q = \frac{A}{N\rho} (\tau)_q. \quad (4,48)$$

получим:

$$z_q = \frac{A}{N\rho} \frac{mc}{\pi e^2} \int_{\nu_q}^{\infty} (\tau)_q d\nu = \frac{A}{N\rho} \frac{mc^2}{\pi e^2} \int_0^{\lambda_q} (\tau)_q \frac{d\lambda}{\lambda^2}. \quad (4,49)$$

Формула (4,49) позволяет по экспериментальным данным о зависимости $(\tau)_q$ от λ найти z_q — число электронов уровня q , участвующих в поглощении рентгеновских лучей. Интегрирование выполняется либо графически, либо путем экспериментального определения коэффициента C_q (зависимости $(\tau)_q$ от λ) по закону

$$(\tau)_q = \rho (\tau_m)_q = \rho \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_m = \rho C_q \lambda^3, \quad (4,50)$$

установленному эмпирически, а также следующему из (4,30) по теории первого приближения. Подставляя (4,50) в (4,49), найдем формулу для определения z_q :

$$z_q = \frac{A}{N} \frac{mc^2}{\pi e^2} C_q \int_0^{\lambda_q} \lambda d\lambda = \frac{A}{2N} \frac{mc^2}{\pi e^2} C_q \lambda_q^2. \quad (4,51)$$

Найдем C_q из (4,51):

$$C_q = \frac{2N\pi e^2}{A mc^2} \frac{z_q}{\lambda_q^2}.$$

Подставим это значение C_q в (4,50) и по (4,48) найдем τ_q :

$$\tau_q = \frac{2\pi e^2}{mc^2} \lambda^3 \frac{z_q}{\lambda_q^3}. \quad (4,52)$$

Сравнивая (4,52) с (4,30), мы видим, что учет потери энергии осциллятора через излучение уменьшает в два раза значение коэффициента поглощения.

По (4,10) найдем атомный коэффициент поглощения:

$$\tau_a = \frac{2\pi e^2}{mc^2} \lambda^3 \sum_q \frac{z_q}{\lambda_q^3} = 1,76 \cdot 10^{-12} \lambda^3 \sum_q \frac{z_q}{\lambda_q^3}. \quad (4,53)$$

Экспериментально было найдено:

$$\tau_a = 1,71 \cdot 10^{-12} \lambda^3 \sum_q \frac{z_q}{\lambda_q^3},$$

где λ , так же как в (4,53), выражена в см.

Подставляя (4,52) в (4,47), найдем выражение для силы осцилляторов:

$$s_q(\lambda) = \frac{mc^2}{\pi e^2 \lambda^2} \tau_q = 2 \frac{z_q}{\lambda_q^2} \lambda, \quad s_q(\omega) = 2 \frac{\omega_q^2}{\omega^3} z_q, \quad (4,54)$$

где положено:

$$s_q(\lambda) d\lambda = -s_q(\omega) d\omega,$$

откуда

$$s_q(\lambda) = -s_q(\omega) \frac{d\omega}{d\lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda^2} s_q(\omega).$$

Согласно (4,44) интегральная сила осцилляторов для непрерывной области поглощения определяется формулой

$$\int_0^{\lambda_q} s_q(\lambda) d\lambda = z_q,$$

что находится в соответствии с (4,54).

В главе 2 мы рассматривали силу осцилляторов s_f для линейчатого излучения или поглощения атома. Общая сила осцилляторов для линейчатого и непрерывного поглощения определяется по (2,91). Чтобы судить о распределении сил осцилляторов q -уровня по различным возможным в процессе поглощения переходам электронов этого уровня на все другие уровни атома с меньшими энергиями и в область непрерывного распределения энергий, приведем (табл. 18) данные [3] теоретического расчета по (2,89) и (2,74) сил осцилляторов для отдельных переходов с K -уровня одноэлектронного атома на различные уровни f .

Согласно принципу вакансий Паули (гл. 1) следует ожидать, что цифры, приведенные в таблице 18, будут более или менее справедливы для случая поглощения K -электронами в рентгеновской области спектра. Однако в этом случае [4] переходы K -электрона на уровни с квантовыми числами $n_f = 2, 3, 4, \dots$ у тяжелых атомов не могут иметь места, так как эти уровни заполнены электронами.

Таким образом, фактически осуществляются лишь переходы на внешний, частично заполненный уровень атома, на оптические уровни и в область непрерывного спектра энергий.

Таблица 18

Силы осцилляторов K -уровня для одноэлектронного атома

Главное квантовое число n_f	s_{Kf}	Главное квантовое число n_f	s_{Kf}
2	0,4162	$\sum_{f=2}^{\infty} s_{Kf}$	0,5641
3	0,0791		
4	0,0290		
5	0,0139		
6	0,0078		
7	0,0048	$\int_{\omega_K}^{\infty} s(\omega) d\omega$	0,437
8	0,0032		
9	0,0022		
$\sum_{f=10}^{\infty} s_{Kf}$	0,0079	$\sum_{f=2}^{\infty} s_{Kf} + \int_{\omega_K}^{\infty} s(\omega) d\omega$	1,001

Как видно из таблицы 18, силы осцилляторов, соответствующие переходам на внешние уровни атома, очень малы, а потому интегральная сила осцилляторов K -оболочки тяжелых атомов близка к силе осцилляторов непрерывного поглощения. Квантовомеханический расчет последней [3] привел к следующему выражению для плотности силы осцилляторов K -уровня, рассчитанной на единицу круговой частоты ω_j :

$$s^0(\omega_j) = \frac{2^7}{3} z_K \frac{(\omega_K^0)^3}{\omega_j^4} g(\omega_j),$$

где $g(\omega_j)$ равно

$$\left\{ \omega_K^0 \left[1 - \exp \left(- 2\pi \sqrt{\frac{\omega_K^0}{\omega_j - \omega_K^0}} \right) \right] \exp \left(4 \sqrt{\frac{\omega_K^0}{\omega_j - \omega_K^0}} \arctg \sqrt{\frac{\omega_j - \omega_K^0}{\omega_K^0}} \right) \right\}^{-1}.$$

Хенль [5] упростил эту функцию, найдя с достаточным приближением в пределах $\omega_K^0 < \omega_j < 4\omega_K^0$:

$$g(\omega_j) = \frac{e^{-4}}{3\omega_K^0} (4\omega_j - \omega_K^0),$$

откуда получаем:

$$s^0(\omega_j) = \frac{2^7 e^{-4}}{9} z_K \frac{(\omega_K^0)^3}{\omega_j^4} (4\omega_j - \omega_K^0).$$

В этих формулах верхний индекс «0» отмечает применимость только к одноэлектронному атому.

Найдем интегральную силу осцилляторов непрерывного поглощения для K -уровня, учитывая наличие двух электронов на этом уровне ($z_K = 2$):

$$\begin{aligned} s_K^0 &= \int_{\omega_K^0}^{\infty} s^0(\omega_j) d\omega_j = \frac{2^8 e^{-4}}{9} (\omega_K^0)^2 \left[4 \int_{\omega_K^0}^{\infty} \frac{d\omega_j}{\omega_j^3} - \omega_K^0 \int_{\omega_K^0}^{\infty} \frac{d\omega_j}{\omega_j^4} \right] = \\ &= \frac{2^8 e^{-4}}{9} (\omega_K^0)^2 \left[\frac{2}{(\omega_K^0)^2} - \frac{1}{3(\omega_K^0)^2} \right] = \frac{5 \cdot 2^8 \cdot e^{-4}}{27} \approx 0,87. \end{aligned}$$

Между тем экспериментальные исследования кривых поглощения и расчеты по формуле (4,51) приводят к значительно большим значениям s_K (табл. 19), откуда следует, что приближение одноэлектронного атома недостаточно.

В главе 1 мы приняли (на основании принципа вакансий Паули) для энергии внутренних уровней атома формулу (1,6), выведенную из формулы (1,5) для водородоподобных атомов путем введения постоянных экранирования. Для K -уровня с достаточной точностью можно положить $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,3$. По формуле (1,6), принимая $n = 1$ и $j = \frac{1}{2}$, получим:

$$E_K^0 = Rhc \left[(Z - \sigma)^2 + \frac{\alpha^2}{4} (Z - \sigma)^4 \right].$$

Для учета действия внешних электронов на K -уровень Хенль [5] вводит малую поправку на потенциал V внешних электронов атома в области K -оболочки, полагая

$$E_K = E_K^0 - eV.$$

Если ν_K — частота границы поглощения K -уровня, то

$$h\nu_K = E_K = E_K^0 (1 - \Delta_K),$$

где Δ_K равно

$$\begin{aligned} \Delta_K &= \frac{eV}{E_K^0} = 1 - \frac{E_K}{E_K^0} = 1 - \frac{1}{\lambda_K R \left[(Z - \sigma)^2 + \frac{\alpha^2}{4} (Z - \sigma)^4 \right]} = \\ &= 1 - \frac{911}{\lambda_K [(Z - 0,3)^2 + 1,33 \cdot 10^{-5} (Z - 0,3)^4]}. \end{aligned} \quad (4,54a)$$

Здесь $\lambda_K = \frac{c}{\nu_K}$ и должна быть взята в Å. По полученной формуле могут быть рассчитаны поправки Δ_K к энергии E_K^0 . Так как

$$\omega_K = 2\pi \frac{E_K}{h}, \quad \omega_K^0 = 2\pi \frac{E_K^0}{h},$$

то имеем:

$$\omega_K^0 = \frac{\omega_K}{1 - \Delta_K}.$$

Заменяя в выражении для $s^0(\omega_j)$ величину ω_K^0 найденной здесь зависимостью ее от ω_K , получим:

$$s(\omega_j) = \frac{2^7 e^{-4}}{9} z_K \frac{\omega_K^2}{(1 - \Delta_K)^2 \omega_j^4} \left[4\omega_j - \frac{\omega_K}{1 - \Delta_K} \right]. \quad (4,55)$$

Введем новую переменную $\Omega_j = \frac{\omega_j}{\omega_K}$. Тогда $s(\Omega_j)$ будет равно

$$s(\Omega_j) = \frac{2^7 e^{-4}}{9 \omega_K} z_K \left[\frac{4}{(1 - \Delta_K)^2} \frac{1}{\Omega_j^3} - \frac{1}{(1 - \Delta_K)^3} \frac{1}{\Omega_j^4} \right].$$

Повторим вычисление интегральной силы осцилляторов непрерывного поглощения для двух электронов K -уровня с новым видом функции $s(\omega_j)$, выражающей плотность распределения осцилляторов по Хенлю (полагая $z_K = 2$):

$$\begin{aligned} s_K &= \int_{\omega_K}^{\infty} s(\omega_j) d\omega_j = \omega_K \int_1^{\infty} s(\Omega_j) d\Omega_j = \\ &= \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left[\frac{4}{(1 - \Delta_K)^2} \int_1^{\infty} \frac{d\Omega_j}{\Omega_j^3} - \frac{1}{(1 - \Delta_K)^3} \int_1^{\infty} \frac{d\Omega_j}{\Omega_j^4} \right] = \\ &= \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left[\frac{2}{(1 - \Delta_K)^2} - \frac{1}{3(1 - \Delta_K)^3} \right] = \\ &= 0,525 \left[\frac{2}{(1 - \Delta_K)^2} - \frac{1}{3(1 - \Delta_K)^3} \right]. \end{aligned} \quad (4,55a)$$

Последняя формула позволяет вычислить интегральные силы осцилляторов, которые приведены в таблице 19 вместе с экспериментальными данными [6,7]. В этой же таблице приведены результаты аналогичных расчетов $s_{L_{II, III}}$ для уровня $L_{II, III}$ и экспериментальные данные для этого уровня [8]; $s_{L_{II}}$ и $s_{L_{III}}$ найдены по правой части формулы (4,51).

Из таблицы 19 следует, во-первых, что теория Хенля довольно хорошо соответствует эксперименту и, во-вторых, что инте-

гральная сила осцилляторов непрерывного поглощения значительно меньше числа электронов z_q на соответствующем уровне q . Так, $z_K = 2$, $z_{L_{II, III}} = 6$, тогда как силы осцилляторов s_K

Т а б л и ц а 19

Силы осцилляторов непрерывного поглощения s_K и $s_{L_{II, III}}$

Элемент	$\lambda_K \text{ \AA}$	$1 - 4_K$	s_K теорет.	s_K экспер.	$s_{L_{II, III}}$ теорет.	$s_{L_{II, III}}$ экспер.
13 Al	7,94	0,710	1,58	1,40	—	—
29 Cu	1,38	0,795	1,31	1,35	—	—
42 Mo	0,618	0,818	1,24	1,25	—	—
46 Pd	—	—	—	—	4,70	—
47 Ag	0,485	0,835	1,20	1,19	—	4,01
50 Sn	0,424	0,844	1,18	1,15	—	—
60 Nd	0,285	0,846	1,17	—	3,93	—
74 W	0,178	0,857	1,15	—	3,55	—
78 Pt	—	—	—	—	—	3,82
79 Au	0,153	0,890	1,07	1,02	—	3,89
92 U	0,107	0,911	1,02	—	3,22	—

и $s_{L_{II, III}}$ в 1,5 — 2 раза меньше. Это расхождение может быть объяснено [4] тем, что в процессе поглощения переходы отдельных электронов данного уровня нельзя считать независимыми.

3. Квантовая теория поглощения

В п. 1 настоящей главы было показано, что атомный коэффициент поглощения τ_a можно рассматривать как вероятность поглощения атомом фотона из пучка рентгеновских лучей сечением 1 см^2 . Однако непосредственное определение такой вероятности представляет большие теоретические трудности, благодаря чему были развиты теории косвенного определения указанной вероятности.

Под влиянием излучения некоторое количество атомов поглощает, оказывается ионизированным и само излучает. Вероятность этого излучения связана с вероятностью захвата фотона, т. е. поглощения, по формуле (2,84). Таким образом, для нахождения атомного коэффициента поглощения достаточно решить обратную задачу: определить вероятности излучения фотона при переходе атома между теми же состояниями, при которых атом поглощает фотон, но в противоположном направлении, т. е. при излучении фотона.

В процессе поглощения атом увеличивает свою энергию за счет энергии поглощенного фотона, выбрасывая один из внутренних электронов.

Если энергия фотона $\varepsilon = h\nu$, энергия атома в начальном состоянии — нуль (нормальный атом), а в конечном состоянии E_q , где E_q — энергия уровня q , то избыток энергии фотона сверх энергии, необходимой для ионизации q -уровня, идет на сообщение вырванному фотоэлектрону кинетической энергии $E_{кин}$, определяемой по закону

$$E_{кин} = h\nu - E_q.$$

Интересующий нас обратный процесс можно себе представить следующим образом: электрон катодного пучка с кинетической энергией $E_{кин} = eV$ захватывается предварительно ионизированным атомом на свободный уровень q . При этом излучается фотон с частотой ν , определяемой законом сохранения энергии: энергия фотона $\varepsilon = h\nu$ будет равна сумме кинетической энергии электрона и энергии q -уровня атома, так как после захвата электрона атом окажется в нормальном состоянии и потеряет свою энергию, накопленную в результате предварительной ионизации:

$$h\nu = E_{кин} + E_q. \quad (4,56)$$

При рассмотрении вопроса о распределении энергии непрерывного спектра по длинам волн (гл. 2) мы познакомились с излучением электронов при их взаимодействии с атомами вещества анода рентгеновской трубки. При этом предполагалось, что коротковолновая граница спектра определяется полным превращением всей кинетической энергии электрона единым актом в энергию фотона непрерывного спектра. Граница спектра определялась из условия

$$h\nu_0 = E_{кин},$$

т. е. предполагалось, что энергии фотонов непрерывного спектра удовлетворяют условию

$$h\nu \leq E_{кин}.$$

При этом исключалась возможность захвата электронов на свободные уровни атома. Действительно, вероятность такого захвата очень мала, так как для этого необходимо, во-первых, предварительно ионизировать атом электронным ударом и, во-вторых, этому атому захватить следующий электрон катодного пучка до того, как атом успеет излучить. При обычных плотностях электронного тока в рентгеновской трубке вероятность такого процесса ничтожна. Этот процесс должен привести к появлению линейчатого излучения далеко за пределами коротковолновой границы спектра. Ввиду малой вероятности такого сложного явления интенсивность соответствующих линий столь мала, что экспериментально они не были обнаружены. Лишь

вблизи коротковолновой границы непрерывного спектра обнаружена тонкая структура, которая будет рассмотрена в главе 8.

Таким образом, непосредственная экспериментальная проверка теоретических расчетов вероятностей переходов указанного выше типа оказывается невозможной. Ниже мы рассмотрим результаты расчетов вероятностей этих переходов по работам Крамерса и Штоббе.

а) Первое приближение

Для определения вероятностей рассмотренных выше эмиссионных переходов Крамерс [9] воспользовался чисто классической теорией возникновения непрерывного спектра при огибании ядра атома тормозящимся электроном катодного пучка.

Эта теория была изложена в главе 2. При этом по принципу соответствия были введены квантовые представления и спектр искусственно оборван на частоте $\nu_0 = \frac{eV}{h}$. Если довести классическое рассмотрение до конца, то распределение энергии получается непрерывным и соответствует сплошной кривой, представленной на рис. 58, а.

Крамерс предположил, что в интересующем нас случае применение принципа соответствия может быть осуществлено следующим образом. При $0 < \nu < \nu_0$ сохраняется классическое распределение (рис. 58, б). При $\nu > \nu_0$ имеет место линейчатое излучение, появляющееся в результате связывания электрона катодного пучка на предварительно освобожденном уровне q атома с главным квантовым числом n и энергией E_q . В первом приближении, ограничиваясь первым членом выражения (1,6) для энергии уровня и опуская постоянную экранирования, можно положить E_q равным

$$E_q = Rhc \frac{Z^2}{n^2}.$$

Кинетическую энергию электрона определим по напряжению V на рентгеновской трубке:

$$E_{кин} = eV.$$

Тогда по (4,56) получим:

$$\nu = \frac{eV}{h} + Rc \frac{Z^2}{n^2}. \quad (4,57)$$

Уравнение (4,57) позволяет сопоставить каждому численному значению частоты ν некоторое условное значение главного квантового числа n («условное» так как n , по существу,

может быть только целым). С возрастанием частоты ν величина n убывает.

Линейчатое излучение, которое должно наблюдаться в области частот $\nu > \nu_0$, представлено на рис. 58, б. Абсциссам максимума дисперсионного распределения интенсивности этих линий соответствуют по (4,56) целочисленные значения n .

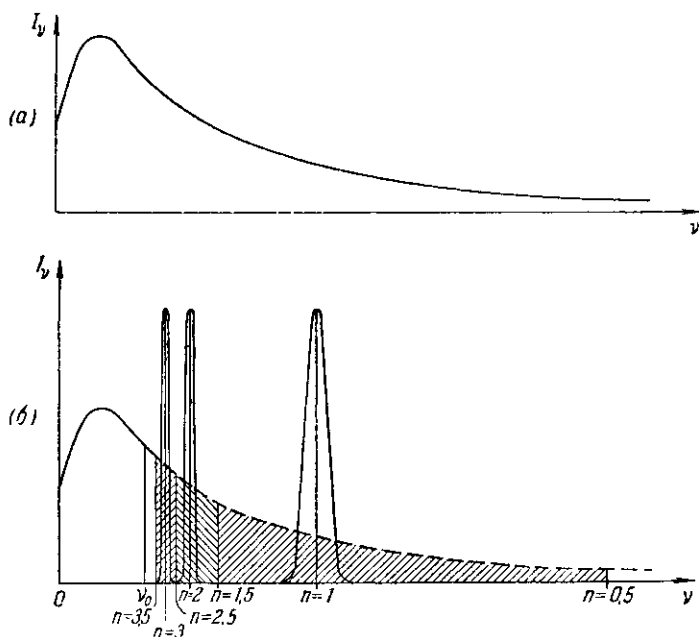


Рис. 58. а — распределение энергии вдоль спектра при движении электрона по гиперболе вокруг ядра атома; б — применение принципа соответствия к переходу от классического распределения энергии вдоль спектра к квантовому распределению энергии.

Крамерс предположил, что интенсивность таких линий равна интегральной интенсивности близлежащего участка классической кривой распределения интенсивности.

В качестве границ участка этой кривой, соответствующего линии, характеризуемой главным квантовым числом n , Крамерс принял ординаты частот ν , определяемых по (4,57) при значениях n , равных $(n + \frac{1}{2})$ и $(n - \frac{1}{2})$, как это показано на рис. 58, б для $n = 1$ и 2 .

Вероятности переходов, соответствующие отдельным линиям, могут быть, таким образом, найдены как отношения площадей заштрихованных участков кривой распределения интенсивности.

ностей к интегральной интенсивности всего классического распределения.

Определив вероятности эмиссионных переходов, можно по уравнениям (2,84) найти вероятности обратных переходов, соответствующих захвату атомом фотона в процессе поглощения, а следовательно, найти и частичный атомный коэффициент τ_q для уровня q с главным квантовым числом n . Таким путем Крамерс получил для z_n электронов q -уровня:

$$\tau_q = g \frac{64\pi^4 e^{10} m}{3\sqrt{3} c^4 h^6} \frac{Z^4 \lambda^3}{n^4 (n+1)} z_n = g \cdot 0,0104 \frac{Z^4 \lambda^3}{n^4 (n+1)} z_n,$$

где λ выражена в см, g — численный коэффициент порядка единицы (за исключением очень длинных волн): $g = 1,1 - 1,2$. Для K -уровня при $n = 1$ и $z_n = 2$ получим:

$$\tau_K = g \cdot 0,0104 Z^4 \lambda^3,$$

тогда как экспериментально было найдено:

$$\tau_K = (0,018 - 0,024) Z^4 \lambda^3.$$

Сравним этот результат с классической теорией. По формуле (4,52) для K -уровня при $z_K = 2$ получим:

$$\tau_K = \frac{4\pi e^2}{mc^2} \frac{\lambda^3}{\lambda_K^3}.$$

Выразим λ_K через Z по приближенной формуле

$$\frac{1}{\lambda_K} = \frac{\nu_K}{c} = \frac{E_K}{hc} = RZ^2, \quad (4,58)$$

тогда

$$\tau_K = \frac{4\pi e^2 R^2}{mc^2} Z^4 \lambda^3 = 0,042 Z^4 \lambda^3.$$

Как видно, во всех этих формулах зависимость τ_q от $Z^4 \lambda^3$ сохраняется, но численный коэффициент, даваемый классической формулой, слишком велик.

Согласно теории Крамерса атомный коэффициент поглощения τ_a равен

$$\tau_a = \sum_q \tau_q = g \cdot 0,0104 Z^4 \lambda^3 \sum_n \frac{z_n}{n^4 (n+1)},$$

где сумма взята по всем уровням q , энергия которых $E_q \ll h\nu$. Последняя формула для τ_a позволяет найти скачок поглощения K -уровня. Так, например, для алюминия ($z_1 = 2$, $z_2 = 8$, $z_3 = 3$)

Получим:

$$S_K = \frac{\sum_{n=1}^3 \frac{z_n}{n^4 (n+1)}}{\sum_{n=2}^3 \frac{z_n}{n^4 (n+1)}} = \frac{1 + \frac{1}{6} + \frac{1}{108}}{\frac{1}{6} + \frac{1}{108}} \approx 7.$$

Аналогично получим для криптона ($z_1 = 2$, $z_2 = 8$, $z_3 = 18$, $z_4 = 8$):

$$S_K = \frac{\sum_{n=1}^4 \frac{z_n}{n^4 (n+1)}}{\sum_{n=2}^4 \frac{z_n}{n^4 (n+1)}} = \frac{1 + \frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{1}{160}}{\frac{1}{6} + \frac{1}{18} + \frac{1}{160}} \approx 5,5.$$

Для более тяжелых элементов получаем:

$$S_K \approx \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{z_n}{n^4 (n+1)}}{\sum_{n=2}^{\infty} \frac{z_n}{n^4 (n+1)}} \approx 5,5.$$

Таким образом, согласно теории Крамерса для элементов от 13 Al до 92 U величина S_K должна изменяться в сравнительно узких пределах: для тяжелых элементов она равна около 5,5 и лишь несколько увеличивается при переходе к легким элементам. Однако из таблицы 17 сразу видно, что у легких элементов скачок поглощения K -уровня резко возрастает. Это расхождение между теорией Крамерса и экспериментом получило следующее объяснение в работе Вайнштейна, Баринского и Нарбутта [16]: теоретические рассуждения Крамерса при выводе коэффициента поглощения и его K -скачка могут быть сопоставлены с переходами электрона в процессе поглощения с K -уровня в область непрерывного распределения энергий вне электронной оболочки атома. Между тем именно у легких атомов имеется значительная вероятность перехода K -электрона на узкие оптические уровни атома, благодаря чему непосредственно с коротковолновой стороны от начала поглощения K -уровнем наблюдаются резкие «селективные линии» поглощения большой интенсивности. Измерения величины S_K скачка поглощения K -уровней легких элементов, приведенные в таблице 17, относятся, таким образом, к совершенно другому механизму поглощения и характеризуют не «истинный» скачок поглощения, а лишь «интенсивность» первой селективной линии поглощения, после которой коэффициент поглощения снова падает. Отсюда следует, что эмпирические формулы (4,23) и (4,24) могут быть справедливы лишь для узкой области длин волн вблизи начала поглощения K -уровнем.

б) Второе приближение

Вероятности эмиссионных переходов с внутреннего уровня q на оптические уровни атома определены Штоббе [10, 11] по методам квантовой механики. Вычисление этих вероятностей может быть осуществлено по формулам (2,77) и (2,75).

В качестве приближения, дающего возможность довести вычисления до конца, Штоббе воспользовался водородоподобными волновыми функциями. Кроме того, в этой работе не приняты во внимание влияние плотности излучения, запаздывающие потенциалы, релятивистские и спиновые поправки. Пренебрежение спиновым членом в выражении для энергии (1,4) не позволило разделить эффекты L_{II} - и L_{III} -уровней. Наконец, Штоббе пренебрег экранированием электрона q -уровня другими электронами того же уровня, положив

$$\tau_q = z_q (\tau_e)_q,$$

где z_q — число электронов на уровне q , а $(\tau_e)_q$ — электронный коэффициент поглощения для q -уровня. После определения вероятностей эмиссионных переходов по уравнениям (2,84) были определены вероятности поглощения отдельными уровнями q , что и дало значения $(\tau_e)_q$. Для частичного коэффициента поглощения K -уровня Штоббе получил:

$$\tau_K \approx \frac{256\pi e^2}{3mc} \frac{\nu_K^2}{\nu^4} (1 - e^{-2\pi\zeta_K})^{-1} e^{-4\zeta_K \arctg \zeta_K}, \quad (4,59)$$

где ζ_K определяется из условия

$$\zeta_K^2 = \frac{\nu_K}{\nu - \nu_K},$$

ν_K — частота K -края поглощения, ν — частота поглощаемого излучения, e — заряд электрона.

Заменяя в (4,59) ν через c/λ и ν_K через RcZ^2 по (4,58), получим следующие предельные выражения:

1) при ν , близком к ν_K , т. е. при $\zeta_K \gg 1$:

$$1 - e^{-2\pi\zeta_K} \approx 1, \quad \arctg \zeta_K = \arctg \zeta_K^{-1} \approx \zeta_K^{-1},$$

$$\tau_K \approx \frac{256\pi e^2 R^3 c^4}{3mc^2} \cdot Z^6 \lambda^4 \approx 1820 Z^6 \lambda^4, \quad (4,60)$$

где λ выражена в cm ;

2) при $\nu \gg \nu_K$, т. е. при $\zeta_K \ll 1$:

$$1 - e^{-2\pi\zeta_K} \approx 2\pi\zeta_K \approx 2\pi \left(\frac{\nu_K}{\nu}\right)^{1/2}, \quad e^{-4\zeta_K \arctg \zeta_K} \approx 1,$$

$$\tau_K \approx \frac{128\pi e^2 R^3 c^4}{3mc^2} Z^6 \lambda^{7/2} \approx 47,8 Z^6 \lambda^{7/2}. \quad (4,61)$$

Для L_I -уровня Штоббе получил:

$$\tau_{L_I} \approx \frac{2048\pi e^2}{3mc} \frac{\nu_L^2}{\nu^4} \left(1 + 3\frac{\nu_L}{\nu}\right) (1 - e^{4\pi\zeta_L})^{-1} e^{-8\zeta_L \operatorname{arccotg} \zeta_L}, \quad (4,62)$$

где ν_L — частота L -края поглощения (средняя частота L_I -, L_{II} -, L_{III} -краев), ζ_L определяется из условия

$$\zeta_L^2 = \frac{\nu_L}{\nu - \nu_L}.$$

Заменяя в (4,62) ν через $\frac{c}{\lambda}$ и ν_L через $\frac{RcZ^2}{2a}$ (так как для L -уровня главное квантовое число $n = 2$), получим следующие предельные выражения:

1) при ν , близком к ν_L , т. е. при $\zeta_L \gg 1$:

$$\begin{aligned} \tau_{L_I} &\approx \frac{32\pi e^2 R^3 e^{-8}}{3mc^2} Z^6 \lambda^4 \left(1 + \frac{3}{4} RZ^2 \lambda\right) \approx \\ &\approx 4,17 Z^6 \lambda^4 (1 + 8,25 \cdot 10^4 \cdot Z^2 \lambda); \end{aligned} \quad (4,63)$$

2) при $\nu \gg \nu_L$, т. е. при $\zeta_L \ll 1$:

$$\tau_{L_I} \approx \frac{16e^2 R^{1/2}}{3mc^2} Z^5 \lambda^{1/2} \approx 5,98 Z^5 \lambda^{1/2}. \quad (4,64)$$

Для L_{II}, L_{III} -уровней Штоббе получил:

$$\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} \approx \frac{4096\pi e^2}{3mc} \frac{\nu_L^4}{\nu^5} \left(3 + 8\frac{\nu_L}{\nu}\right) (1 - e^{-4\pi\zeta_L})^{-1} e^{-8\zeta_L \operatorname{arccotg} \zeta_L}. \quad (4,65)$$

Полагая $\nu = \frac{c}{\lambda}$ и $\nu_L = Rc \frac{Z^2}{2a}$, получим следующие предельные выражения:

1) при ν , близком к ν_L , т. е. при $\zeta_L \gg 1$:

$$\begin{aligned} \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} &\approx \frac{16\pi e^2 R^4 e^{-8}}{3mc^2} Z^8 \lambda^5 (3 + 2RZ^2 \lambda) \approx \\ &\approx 2,29 \cdot 10^5 Z^8 \lambda^5 (3 + 2,20 \cdot 10^5 Z^2 \lambda); \end{aligned} \quad (4,66)$$

2) при $\nu \gg \nu_L$, т. е. при $\zeta_L \ll 1$:

$$\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} \approx \frac{8e^2 R^{1/2}}{mc^2} Z^7 \lambda^{1/2} \approx 9,84 \cdot 10^5 Z^7 \lambda^{1/2}, \quad (4,67)$$

где λ выражена в см.

Таким образом, уравнения Штоббе показывают, что частичные атомные коэффициенты поглощения τ_q не следуют закону $Z^4 \lambda^3$, а выражаются более сложной зависимостью от Z и λ . Лишь полный атомный коэффициент τ_a довольно хорошо

удовлетворяет закону $Z^4\lambda^3$. Из уравнений Штоббе следует также, что соотношения между коэффициентами поглощения K -, L_I - и $L_{II,III}$ -уровней нельзя считать постоянными для данного элемента: они зависят от длины волны λ . Так, например, при $\lambda \approx \lambda_L$, т. е. вблизи L -краев поглощения (но при $\lambda < \lambda_L$!), разделив выражение (4,63) на (4,66) и принимая $Z^2 = \frac{4}{R\lambda_L}$, а также $\frac{\lambda}{\lambda_L} \approx 1$, получим:

$$\frac{\tau_{L_I}}{\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}} \approx \frac{1}{5,5}, \quad (4,68)$$

т. е. поглощение в основном происходит в $L_{II,III}$ -уровнях.

При $\lambda \ll \lambda_L$, разделив выражение (4,64) на (4,67), также полагая $Z^2 = \frac{4}{R\lambda_L}$, получим:

$$\frac{\tau_{L_I}}{\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}} \approx \frac{1}{6} \frac{\lambda_L}{\lambda}. \quad (4,69)$$

Если $\lambda_L = 6\lambda$, то уровень L_I поглощает столько же, сколько оба уровня L_{II} и L_{III} . При дальнейшем убывании λ поглощение в основном переходит к уровню L_I . Если $\lambda \ll \lambda_K$, то соотношение (4,69) во всяком случае сохраняется, а соотношение между τ_K и τ_{L_I} получим, разделив (4,61) на (4,64). Это даст:

$$\tau_K \approx 8\tau_{L_I} \approx \frac{4}{3} \frac{\lambda_L}{\lambda} (\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}) \gg \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}. \quad (4,70)$$

Отсюда видно, что при $\lambda \ll \lambda_K$ поглощение в основном происходит в K -уровне, в небольшой части — в L_I -уровне, а уровни L_{II} и L_{III} поглощают весьма мало.

При исследовании эмиссионных спектров L -серии применяют обычно двух-, трех-, четырехкратный потенциал возбуждения этой серии. Если возбуждается спектр флуоресценции L -серии, длину волны первичных лучей подбирают по возможности близкой к L -краю поглощения, так как при этом условии интенсивность линий флуоресценции будет наибольшей (см. гл. 6). Из изложенного выше следует, что при таких условиях возбуждения число атомов с возбужденным L_I -уровнем будет в несколько раз меньше числа атомов с возбужденными L_{II} - и L_{III} -уровнями. В предыдущей главе был рассмотрен оже-эффект типа $L_I \rightarrow L_{III}M_V$, приводящий для ряда элементов к заполнению возбужденного L_I -уровня без лучеиспускания. Оба рассмотренных здесь эффекта приводят к резкому ослаблению L_I -группы линий по сравнению с L_{II} - и L_{III} -группами линий. И действительно, относительная интенсивность линий L_I -группы по экспериментальным измерениям значительно

ниже L_{II} - и L_{III} -групп. Так, например, у вольфрама общая интенсивность всей L_I -группы линий составляет только 9% от общей интенсивности L_{II} - и L_{III} -групп линий.

Между тем, как это следует из теории Штоббе, с уменьшением длины волны возбуждающего первичного излучения относительное число атомов с возбужденным L_I -уровнем будет возрастать, а число атомов с возбужденными L_{II} - и L_{III} -уровнями будет уменьшаться.

Этот вывод подтверждается экспериментально [12, 13]. При $\lambda \ll \lambda_L$ наиболее интенсивными линиями L -серии спектра флуоресценции являются линии L_I -группы. Между тем при обычных условиях возбуждения интенсивность наиболее яркой линии (β_3) L_I -группы составляет только 8% от интенсивности линии $L\alpha_1$.

Аналогичный эффект был наблюден при возбуждении первичных спектров катодным пучком [14]. Возбуждалась L -серия вольфрама при превышении потенциала возбуждения рентгеновской трубки в 1,35 и в 3,6 раза. При этом оказалось, что отношение интенсивностей $\frac{I_{L\beta_3}}{I_{L\beta_2}}$ во втором случае возросло на 30% по сравнению с первым случаем. Линия $L\beta_3$ возникает при переходе атома ($L_I \rightarrow M_{III}$), линия $L\beta_2$ — при переходе ($L_{III} \rightarrow N_{IV}$).

Таким образом, эффект, полученный Штоббе для случая возбуждения атома первичными рентгеновскими лучами, по видимому, имеет место и при возбуждении катодным пучком.

Как будет показано в главе 6, измерения относительных количеств фотоэлектронов, выбитых рентгеновскими лучами из атомов, вполне подтверждают полученные выше результаты.

Для численного определения коэффициентов поглощения по формулам (4,59), (4,62) и (4,65) необходимо найти частоты ν_K и ν_L (или соответствующие длины волн λ_K и λ_L) для K - и L -краев поглощения. Для этого можно воспользоваться полуэмпирическим методом Слейтера [15], заключающимся в следующем. Энергия атома или иона равна (с обратным знаком) энергии, необходимой для полного отрыва от атома (или иона) всех его электронов, т. е. для удаления их в бесконечность. Энергию $(E_e)_i$ отрыва отдельного электрона i -уровня от атома можно приближенно найти по формуле для водородоподобного атома:

$$(E_e)_i = Rhc \left(\frac{Z}{n} \right)^2.$$

Можно найти такие $Z_{эфф} = Z - \sigma_i$ (см. стр. 24) и n_i^* , при которых $(E_e)_i$ определяется с большой точностью. Переходя к ридбергам, выразим энергию отрыва отдельного электрона сле-

дующей формулой:

$$\left(\frac{T_e}{R}\right)_i = \left(\frac{Z - \sigma_i}{n_i^*}\right)^2.$$

Если в группе i электронов атома или иона находится z_i электронов, то энергия атома (или иона) в ридбергах может быть найдена по формуле

$$\frac{T}{R} = \sum_i \frac{T_i}{R} = \sum_i z_i \left(\frac{T_e}{R}\right)_i = \sum_i z_i \left(\frac{Z - \sigma_i}{n_i^*}\right)^2, \quad (4,71)$$

где сумма берется по всем группам электронов атома или иона. Значение $\frac{R}{T}$ для нормального атома обозначим $\left(\frac{T}{R}\right)_0$; значение $\frac{T}{R}$ для иона при отсутствии на уровне q одного электрона обозначим $\left(\frac{R}{T}\right)_q$. Тогда энергия q -уровня $\frac{T_q}{R}$ получится в результате перехода атома из начального нормального состояния в конечное состояние, в котором отсутствует один электрон на уровне q :

$$\frac{T_q}{R} = \left(\frac{T}{R}\right)_q - \left(\frac{T}{R}\right)_0, \quad (4,72)$$

откуда длина волны λ_q для q -края поглощения найдется по формуле

$$\lambda_q = -\frac{1}{R} \left(\frac{T_q}{R}\right)^{-1}. \quad (4,73)$$

Значения n_i^* для уровней i с главным квантовым числом n_i могут быть найдены по таблице 20.

Т а б л и ц а 20

Значения эффективных главных квантовых чисел [15]

n_i	1	2	3	4	5	6
n_i^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Прежде всего необходимо отметить, что Слейтер пренебрегает экранирующим действием внешних электронов, благодаря чему предложенный им метод дает так называемую постоянную внутреннего экранирования σ_i . В этом — существенный недостаток метода Слейтера. Тем не менее, несмотря на неточность этого метода, благодаря своей исключительной простоте он нашел довольно широкое применение.

Слейтер учитывает действие всех внутренних электронов по отношению к отрываемому от атома электрону, а также действие всех остальных электронов того же уровня на отрываемый электрон. При этом каждому электрону приписывается некоторая доля $\Delta\sigma_j$ постоянной экранирования, суммируя по которым можно определить σ_i :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{i-1} z_j \Delta\sigma_j + (z_i - 1) \Delta\sigma_i = \left(\sum_{j=1}^i z_j \Delta\sigma_j \right) - \Delta\sigma_i, \quad (4,74)$$

где j — порядковый номер групп электронов, на которые Слейтер разбивает всю электронную оболочку атома:

$$1s; 2s,p; 3s,p; 3d; 4s,p; 4d; 4f; 5s,p; 5d; \dots \quad (4,75)$$

Значения долей $\Delta\sigma_j$ постоянной внутреннего экранирования выписываются по таблице 21.

Число z_j электронов в группе j для свободного атома в нормальном состоянии может быть найдено по таблице 12.

В качестве примера рассмотрим атом олова ($Z = 50$). Свободный атом олова имеет следующее распределение электронов по группам Слейтера:

$$1s^2 2(s, p)^8 3(s, p)^8 3d^{10} 4(s, p)^8 4d^{10} 5(s, p)^4.$$

Таблица 21

Доли $\Delta\sigma_j$ постоянной внутреннего экранирования σ_i электронов группы i с главным квантовым числом n_i

Электроны группы i		Электроны внутренних уровней j		
$i = 1s$	$i \neq 1s$	$i = s, p$		$i = d \text{ и } f$
$n_j = n_i$	$n_j = n_i$	$n_j = n_i - 1$	$n_j \leq n_i - 2$	$n_j \leq n_i - 1$
$\Delta\sigma_j = 0,30$	0,35	0,85	1,00	1,00

Определим постоянные экранирования для отдельных групп электронов атома олова:

$$\sigma_{1s} = 1 \cdot 0,30 = 0,30,$$

$$\sigma_{2s,p} = 7 \cdot 0,35 + 2 \cdot 0,85 = 4,15,$$

$$\sigma_{3s,p} = 7 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1,00 = 11,25,$$

$$\sigma_{3d} = 9 \cdot 0,35 + 18 \cdot 1,00 = 21,15,$$

$$\sigma_{4s,p} = 7 \cdot 0,35 + 18 \cdot 0,85 + 10 \cdot 1,00 = 27,75,$$

$$\sigma_{4d} = 9 \cdot 0,35 + 36 \cdot 1,00 = 39,15,$$

$$\sigma_{5s,p} = 3 \cdot 0,35 + 18 \cdot 0,85 + 28 \cdot 1,00 = 44,35.$$

В таблице 22 даны значения $Z_{эфф} = Z - \sigma_i$, n_i^* , z_i и отдельные слагаемые $\frac{T_i}{R}$ суммы (4,71).

Т а б л и ц а 22

Расчет энергии нормального состояния свободного атома 50 Sn по Слейтеру

Группа	$Z - \sigma_i$	n_i^*	z_i	$\left(\frac{T_i}{R}\right)_0$
1s	49,70	1	2	4940
2s,p	45,85	2	8	4200
3s,p	38,75	3	8	1336
3d	28,85	3	10	925
4s,p	22,25	3,7	8	289
4d	10,85	3,7	10	86
5s,p	5,65	4,0	4	8

$$\left(\frac{T}{R}\right)_0 = \sum_i \left(\frac{T_i}{R}\right)_0 = 11\,784$$

Ион олова при отсутствии на уровне K одного электрона имеет следующее распределение электронов по группам Слейтера:

$$1s^1 2(s, p)^8 3(s, p)^8 3d^{10} 4(s, p)^8 4d^{10} 5(s, p)^4.$$

Произведя аналогичный расчет в этом случае, получим $\left(\frac{T}{R}\right)_K = 9683$, откуда находим энергию K -уровня атома олова:

$$\frac{T_K}{R} = \left(\frac{T}{R}\right)_K - \left(\frac{T}{R}\right)_0 = 9683 - 11\,784 = -2101.$$

По (4,73) определяем λ_K :

$$\lambda_K = (2101 \cdot 1,097 \cdot 10^8)^{-1} \text{ см} = 0,434 \text{ \AA},$$

тогда как экспериментально найдено: $\lambda_K = 0,424 \text{ \AA}$, т. е. относительная погрешность менее 2,5%.

Чтобы в своих расчетах пошел по упрощенному пути, взяв постоянную внутреннего экранирования для K -уровня нормального атома $\sigma_K = 0,3$ и определив энергию K -уровня в ридбергах по формуле

$$-\frac{T_K}{R} = -\frac{(50 - 0,3)^2}{1^2} = 2475,$$

откуда $\lambda_K = 0,368 \text{ \AA}$, т. е. с ошибкой на 13%. Поэтому на кривой, построенной Штоббе (рис. 59), граница K -края не совпадает с экспериментальной.

Для вычисления по Слейтеру средней энергии L -уровней выпишем распределение электронов по группам Слейтера

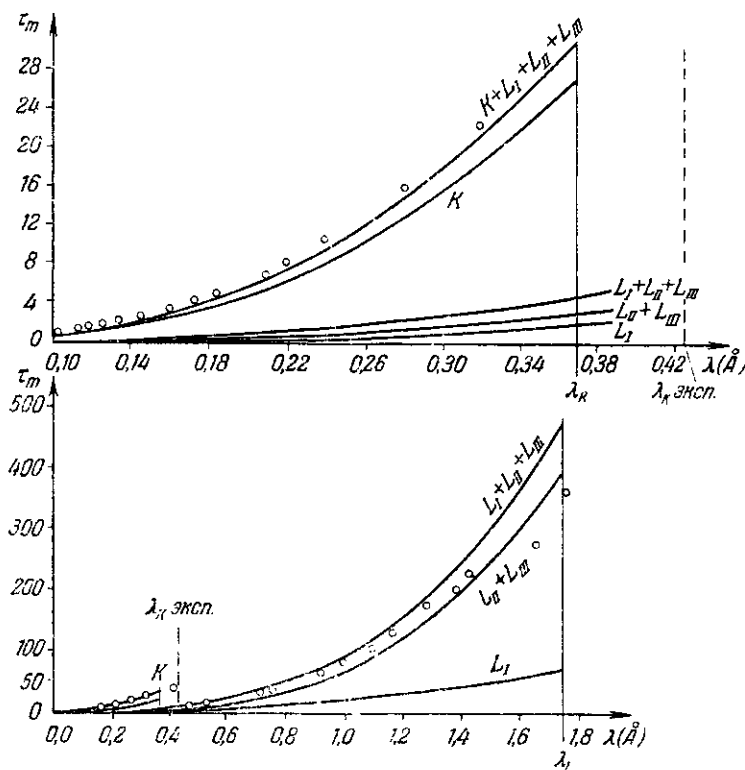


Рис. 59. Зависимость частичных и полного массовых коэффициентов поглощения для 50 Sn от длины волны λ по Штоббе. Кружками показаны данные эксперимента. На верхнем рисунке представлена коротковолновая область в увеличенном масштабе.

для иона олова при отсутствии одного электрона в группе $2s, p$:

$$1s^2 2(s, p)^7 3(s, p)^8 3d^{10} (4s, p)^8 4d^{10} 5(s, p)^4.$$

Аналогично предыдущему найдем значение $\left(\frac{T}{R}\right)_L = 11\,489$, откуда получим среднюю энергию L -уровня:

$$\frac{T_L}{R} - \left(\frac{T}{R}\right)_L - \left(\frac{T}{R}\right)_0 = 11\,489 - 11\,784 = -295.$$

Это дает для средней длины волны L -края поглощения значение $\lambda_L = 3,09 \text{ \AA}$, тогда как экспериментально найдено: $\lambda_{L_I} = 2,77 \text{ \AA}$, $\lambda_{L_{II}} = 2,98 \text{ \AA}$, $\lambda_{L_{III}} = 3,15 \text{ \AA}$; как видно, согласие хорошее.

Между тем Штоббе для простоты взял постоянную экранирования для L -уровня нормального атома $\sigma_L = 4,15$ и определил энергию L -уровня в ридбергах по формуле

$$-\frac{T_L}{R} = \frac{(50 - 4,15)^2}{2^8} = 525,$$

откуда $\lambda_L = 1,74 \text{ \AA}$, т. е. в резком противоречии с опытом. Поэтому Штоббе довел свои кривые только до длины волны $1,74 \text{ \AA}$, но, как видно из рис. 59, уже при длине волны $1,3 \text{ \AA}$ начинаются заметные отступления теоретической кривой от экспериментальных точек. В коротковолновой части спектра экспериментальные точки систематически расположены несколько выше теоретической кривой, так как в результаты измерений включено не только поглощение, но и рассеяние.

Из уравнений Штоббе можно определить скачок поглощения K -электронов по формуле

$$S_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II, III}} + \tau_M + \dots}{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II, III}} + \tau_M + \dots}.$$

Пренебрегая постоянными экранирования, что допустимо для больших Z , и ограничиваясь только поглощениями в K - и L -уровнях, получим:

$$S_K = \frac{32}{17} e^{\left(\frac{8}{17} \arctg \sqrt{3-4}\right)} + 1 = 5,35.$$

Сравнивая с таблицей 17, видим, что для тяжелых элементов S_K близко к этому значению.

Учитывая постоянные экранирования, полагая $\sigma_K = 0,3$ и $\sigma_L = 4,15$ и также ограничиваясь только поглощением в K - и L -уровнях, получим:

$$\ln(S_K - 1) = \ln 8 + \ln \frac{Z - \sigma_K}{Z - \sigma_L} - 4 \frac{(1 - e^{-4\pi\zeta}) e^{8\zeta \arctg \zeta}}{1 + \frac{9}{4} \left(\frac{Z - \sigma_K}{Z - \sigma_L}\right)^2 + \left(\frac{Z - \sigma_K}{Z - \sigma_L}\right)^4},$$

где ζ равно

$$\zeta = \left[4 \left(\frac{Z - \sigma_K}{Z - \sigma_L}\right)^4 - 1\right]^{-1/2}.$$

При $78 < Z < 92$ эта формула дает значения S_K около 5,4, для $74W$ $S_K = 7,6$, для $47Ag$ $S_K = 8,3$, для $26Fe$ $S_K = 10,5$.

Эти цифры по порядку величины соответствуют эксперименту, хотя без учета поглощения M -электронами большой точности ожидать нельзя. Грубая оценка поглощения M -электронов вблизи длины волны K -края поглощения показала, что у вольфрама ($Z = 74$) M -электроны поглощают примерно в четыре раза меньше L -электронов, а у железа ($Z = 26$) — в 6 — 6,5 раза меньше.

С поправкой на поглощение M -электронами получим для вольфрама $S_K = 6,3$, для серебра $S_K = 7,4$, для железа $S_K = 9,3$, что лучше сходится с экспериментальными данными (табл. 17).

ГЛАВА ПЯТАЯ

ОПТИКА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

1. Классическая теория дисперсии

а) Первое приближение

При прохождении рентгеновских лучей через границу раздела двух сред направление падающего луча изменяется. При этом падающий и преломленный лучи расположены в одной плоскости с нормалью к поверхности раздела в точке падения. Угол скольжения между падающим лучом и касательной плоскостью к поверхности раздела в точке падения обозначим φ_0 . Угол между преломленным лучом и той же плоскостью обозначим φ_1 . Угол между преломленным лучом и той же плоскостью обозначим φ_2 . Отношение косинусов этих углов называется относительным показателем преломления $\mathfrak{N}_{1,2}$ второй среды по отношению к первой:

$$\mathfrak{N}_{1,2} = \frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} \quad (5,1)$$

Если луч входит из вакуума в среду под углом φ_0 к касательной плоскости и распространяется внутри среды под углом φ к этой плоскости, то величина

$$\mathfrak{N} = \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi} \quad (5,2)$$

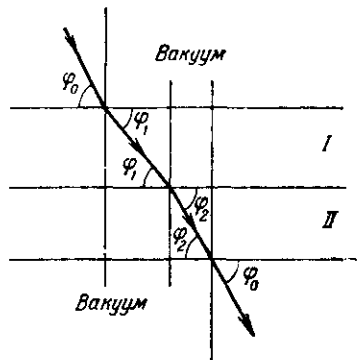


Рис. 60. Прохождение рентгеновских лучей из вакуума через слой двух сред.

называется абсолютным показателем преломления среды. Отношение абсолютных показателей преломления двух сред равно их относительному показателю прелом-

ления, как это следует из рис. 60:

$$\mathfrak{N}_{1,2} = \frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} = \frac{\cos \tau_0}{\cos \varphi_2} : \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi_1} = \frac{\mathfrak{N}_2}{\mathfrak{N}_1}. \quad (5,3)$$

Зависимость показателя преломления \mathfrak{N} от длины волны λ или частоты ν называется *дисперсией*.

Согласно электромагнитной теории света под влиянием электромагнитной волны, проникающей из первой среды во вторую, электроны атомов второй среды приходят в вынужденные колебания, благодаря которым через вторую среду распространяется индуцированная волна. Наложение индуцированной волны на первичную дает результирующую волну, распространяющуюся через вторую среду с измененным направлением. Это и приводит к тому, что показатель преломления отличен от единицы. Скорость распространения результирующей волны называется *фазовой скоростью*. Как известно, отношение фазовых скоростей v_1 и v_2 равно относительному показателю преломления:

$$\mathfrak{N}_{1,2} = \frac{v_1}{v_2}.$$

Если луч входит в среду из вакуума, то абсолютный показатель преломления равен

$$\mathfrak{N} = \frac{c}{v}. \quad (5,4)$$

Из электромагнитной теории света известно также, что абсолютный показатель преломления связан простым соотношением с диэлектрической проницаемостью ϵ среды:

$$\mathfrak{N} = \sqrt{\epsilon}. \quad (5,5)$$

Так как при прохождении луча из одной среды в другую период T колебаний не меняется, а следовательно, не меняется и частота ν колебаний, то длина волны $\lambda = \frac{v}{\nu}$ изменяется по закону

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{v_1}{v_2} = \mathfrak{N}_{1,2}.$$

Для случая, когда луч входит в среду из вакуума, получим:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \mathfrak{N}, \quad (5,6)$$

где λ_0 — длина волны в вакууме, λ — длина волны в среде, \mathfrak{N} — абсолютный показатель преломления среды.

В предыдущей главе при рассмотрении теории Лоренца мы получили выражение (4,39) для комплексной частичной диэлектрической проницаемости ϵ_q электронов q -уровня:

$$\epsilon_q = 1 - 2\delta_q - 2\beta_q i.$$

Суммируя по всем уровням атома, найдем:

$$\mathfrak{N}^2 = \epsilon.$$

Согласно обозначению (4,35), введенному в предыдущей главе:

$$\epsilon = 1 + \sum_q (\epsilon_q - 1) = 1 - 2 \sum_q \delta_q - 2i \sum_q \beta_q,$$

откуда получаем:

$$\mathfrak{N} = (1 - 2 \sum_q \delta_q - 2i \sum_q \beta_q)^{1/2} \approx 1 - \sum_q \delta_q - i \sum_q \beta_q, \quad (5,7)$$

так как $\delta_q \ll 1$ и $\beta_q \ll 1$.

Назовем частичным показателем преломления q -электронов величину \mathfrak{N}_q , определяемую по формуле

$$\mathfrak{N}_q = 1 - \delta_q - \beta_q i; \quad (5,8)$$

тогда

$$\mathfrak{N} - 1 = \sum_q (\mathfrak{N}_q - 1) = -\delta - i\beta, \quad (5,9)$$

где обозначено:

$$\delta = \sum_q \delta_q, \quad \beta = \sum_q \beta_q. \quad (5,10)$$

Согласно формуле (4,41) величина β_q непосредственно связана с частичным коэффициентом истинного поглощения τ_q . В первом приближении Лоренц пренебрег поглощением и разработал теорию для прозрачных сред. Положив β_q равным нулю, получим по (5,8) вещественный частичный показатель преломления:

$$\mathfrak{N}_q = 1 - \delta_q. \quad (5,11)$$

Таким образом, величина δ_q определяет частичный показатель преломления прозрачных сред и называется единичным декрементом частичного показателя преломления. Аналогично по (5,9) найдем вещественный показатель преломления:

$$\mathfrak{N} = 1 - \delta, \quad (5,12)$$

где δ называется единичным декрементом показателя преломления.

В предыдущей главе была уже найдена зависимость единичного декремента δ_q частичного показателя преломления от круговой частоты ω луча, энергии связи q -электронов в атоме E_q

$$E_q = h\nu_q = \frac{h}{2\pi} \omega_q$$

и числа n_q q -электронов в единице объема среды. Эта зависимость определяется формулой (4,37):

$$\delta_q = \frac{2\pi e^2 m n_q (\omega^2 - \omega_q^2)}{m^2 (\omega^2 - \omega_q^2)^2 + \frac{4e^4 \omega^6}{9c^6}}. \quad (5,13)$$

Преобразуем это выражение:

$$\delta_q = \frac{2\pi e^2 n_q}{m} \frac{\omega^2 - \omega_q^2}{(\omega^2 - \omega_q^2)^2 + 4b_\omega^2 \omega^2}, \quad (5,14)$$

где b_ω определяется по (4,43). В области значений ω , близких к ω_q , b_ω определяется по (3,8) и характеризует затухание. В этом случае первый член знаменателя в (5,14) может стать меньше второго члена.

Если исключить область значений ω , близких к ω_q , то $(\omega^2 - \omega_q^2)^2$ будет значительно больше, чем $4b_\omega^2 \omega^2$. Действительно, пусть, например, рентгеновские лучи с длиной волны $\lambda = 1 \text{ \AA}$ проходят из вакуума в кристалл кварца (SiO_2). Наибольшее значение ω_q будет иметь место для K -электронов кремния:

$$\omega_{\text{SiK}} = \frac{2\pi c}{\lambda_{\text{SiK}}} = 2,8 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1},$$

так как $\lambda_{\text{SiK}} = 6,73 \text{ \AA}$. Для этих электронов $(\omega^2 - \omega_q^2)$ будет иметь, следовательно, наименьшее значение. Для выбранной длины волны λ имеем:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = 18,9 \cdot 10^{18} \text{ сек}^{-1},$$

откуда

$$(\omega^2 - \omega_{\text{SiK}}^2)^2 = 1,2 \cdot 10^{77}.$$

С другой стороны,

$$b_\omega = \frac{e^2}{3mc^3} \omega^2 = 3,12 \cdot 10^{-28} \omega^2 = 1,12 \cdot 10^{11},$$

откуда

$$4b_\omega^2 \omega^2 = 1,8 \cdot 10^{61},$$

следовательно, даже для K -электронов кремния имеет место соотношение

$$(\omega^2 - \omega_q^2)^2 \gg 4b_\omega^2 \omega^2.$$

Это соотношение будет во всяком случае справедливо и для всех остальных электронов атомов кварца.

Пренебрегая затуханием, т. е. вторым членом в знаменателе выражения (5,14), найдем:

$$\delta_q = \frac{2\pi e^2}{m} \frac{n_q}{\omega^2 - \omega_q^2} = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{n_q}{\nu^2 - \nu_q^2}, \quad (5,15)$$

откуда

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m} \sum_q \frac{n_q}{\nu^2 - \nu_q^2}. \quad (5,16)$$

Если $\lambda < \lambda_q$, что имеет место именно в рентгеновской области спектра, то $\nu > \nu_q$ и $\delta > 0$. Следовательно, в рентгеновской области спектра показатель преломления $\mathfrak{N} < 1$, тогда как с увеличением длины волны и переходом в оптическую область мы получим для большинства электронов атомов $\lambda > \lambda_q$, $\nu < \nu_q$, $\delta < 1$ и $\mathfrak{N} > 1$.

Таким образом, в рентгеновской области спектра всякая среда оптически менее плотна, чем вакуум. При $\lambda \ll \lambda_q$, пренебрегая ν_q по сравнению с ν , получим:

$$\delta \approx \frac{e^2}{2\pi m \nu^2} \sum_q n_q = \frac{e^2 n}{2\pi m \nu^2} = \frac{e^2 n}{2\pi m c^2} \lambda^2, \quad (5,17)$$

где n — все число электронов в единице объема среды. Формула (5,17) позволяет легко вычислить единичный декремент показателя преломления для коротковолновой части спектра вдали от всех краев поглощения атомов среды. Так, для чистых элементов $n = \frac{ZN\rho}{A}$ (где N — число Авогадро, A — атомный вес, Z — атомный номер и ρ — плотность). Подставив это значение n в (5,17), получим:

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} \frac{Z\rho \lambda^2}{A} = 2,70 \cdot 10^{10} \frac{Z\rho}{A} \lambda^2, \quad (5,17a)$$

где λ выражена в см.

Так, например, если $\lambda = 0,708 \text{ \AA}$ ($K\alpha_1$ молибдена), то для алюминия ($Z = 13$, $A = 27$, $\rho = 2,7$) получим: $\delta = 1,74 \cdot 10^{-6}$, тогда как экспериментально было найдено: $\delta = 1,68 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, теория Лоренца вполне удовлетворительна для случаев, когда $\lambda \ll \lambda_K$, где λ_K — край поглощения K -электронов. В рентгеновской области спектра δ очень мало и показатель преломления всегда близок к единице.

Как видно из выражения (5,17), для данного вещества имеет место соотношение

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{e^2 n}{2\pi m c^2} = \text{const.}$$

Эта формула также хорошо подтверждается экспериментом вдали от K -края, с коротковолновой стороны от него. Однако ввиду того, что теорией Лоренца не учитываются эффекты затухания и поглощения вблизи от краев поглощения атомов среды, следует ожидать существенных отклонений не только от формулы (5,17), но и от формулы (5,16). Исследуем эту последнюю формулу. Выразив частоты ν и ν_q через длины волн λ и λ_q , подставим в (5,16):

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m c^2} \lambda^2 \sum_q \frac{n_q \lambda_q^3}{\lambda_q^2 - \lambda^2},$$

откуда

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{e^2}{2\pi m c^2} \sum_q \frac{n_q \lambda_q^3}{\lambda_q^2 - \lambda^2}. \quad (5,18)$$

Выразим число q -электронов в единице объема через физические постоянные среды:

$$n_q = \frac{N \rho}{M} z_q;$$

здесь M — молекулярный вес, остальные обозначения прежние.

Вблизи K -края поглощения одного из атомов молекулы ($\lambda \approx \lambda_K$) сумму в (5,18) удобно разбить на два слагаемых, выделив член, соответствующий K -уровню:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{e^2 N \rho}{2\pi m M c^2} \left[\frac{z_K \lambda_K^3}{\lambda_K^2 - \lambda^2} + \sum_{q \neq K} \frac{z_q \lambda_q^3}{\lambda_q^2 - \lambda^2} \right]. \quad (5,18a)$$

При условии $\lambda \approx \lambda_K$ длина волны $\lambda < \lambda_q$ для всех остальных электронов молекулы. В этом случае выражение под знаком суммы в последнем уравнении можно упростить:

$$\frac{z_q \lambda_q^3}{\lambda_q^2 - \lambda^2} = \frac{z_q}{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_q}\right)^2} \approx z_q.$$

Кроме того,

$$\sum_{q \neq K} z_q = Z_M - z_K,$$

где Z_M — число всех электронов молекулы. Теперь мы можем записать (5,18a) в окончательном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\lambda^2} &= \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} \frac{\rho}{M} \left[\frac{z_K \lambda_K^3}{\lambda_K^2 - \lambda^2} + Z_M - z_K \right] = \\ &= 2,68 \cdot 10^{-6} \frac{\rho}{M} \left[Z_M + \frac{2}{\left(\frac{\lambda_K}{\lambda}\right)^2 - 1} \right], \end{aligned}$$

где положено: $z_K = 2$, λ — в \AA .

Применим полученную формулу к кальциту (CaCO_3) (в этом случае $\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$, $M = 100$, $Z_M = 50$, $\lambda_K = 3,06 \text{ \AA}$) и получим:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = 0,073 \cdot 10^{-6} \left[50 + \frac{2}{\frac{9,3}{\lambda^2} - 1} \right]. \quad (5,19)$$

Выражение в квадратных скобках при очень малых λ стремится к значению $Z_M = 50$, а при очень больших λ — к значению

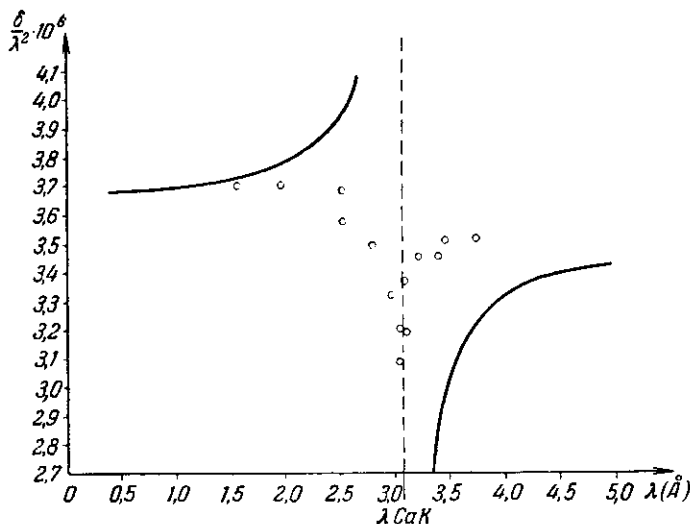


Рис. 61. Зависимость $\frac{\delta}{\lambda^2}$ от λ для кальцита (λ в \AA). Сплошной линией дана зависимость по теории Лоренца (5,19); кружками показаны экспериментальные значения^[1].

$Z_M - z_K = 48$. Соответственно этому $\frac{\delta}{\lambda^2}$ для кальцита будет асимптотически стремиться при малых λ к значению $3,65 \cdot 10^{-6}$, а при больших λ — к значению $3,50 \cdot 10^{-6}$. При приближении λ к λ_K со стороны коротких волн $\frac{\delta}{\lambda^2}$ стремится к $+\infty$, а со стороны длинных волн $\frac{\delta}{\lambda^2}$ стремится к $-\infty$. На рис. 61 представлено сравнение теоретической кривой, построенной по (5,19), с экспериментальными данными^[1]. Как видно из этого рисунка, теория Лоренца лучше всего удовлетворяет эксперименту вдали от K -края поглощения кальция со стороны коротких волн, хуже согласуется со стороны длинных волн, где сказывается влияние других краев поглощения, и совершенно неудовлетворительна вблизи K -края поглощения кальция.

б) Второе приближение

Более точная теория дисперсии [²⁻⁴] учитывает поглощение ($\beta_p \neq 0$), но также пренебрегает затуханием ($b \approx 0$). Напишем выражение для δ_q по (5,14), положив $b = 0$:

$$\delta_q = \frac{2\pi e^2 n_q}{m(\omega^2 - \omega_q^2)}. \quad (5,20)$$

Выражение для β_q напишем по (4,38), пренебрегая затуханием, т. е. вторым членом в знаменателе этой формулы:

$$\beta_q = \frac{4\pi e^4 n_q \omega^3}{3c^3 m^2 (\omega^2 - \omega_q^2)^2}. \quad (5,21)$$

Подставляя (5,20) и (5,21) в (5,8), получим:

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}_q &= 1 - \frac{2\pi e^2 n_q}{m(\omega^2 - \omega_q^2)} - i \frac{4\pi e^4 n_q \omega^3}{3c^3 m^2 (\omega^2 - \omega_q^2)^2} = \\ &= 1 - \frac{2\pi e^2 n_q}{m} (\omega^2 - \omega_q^2)^{-2} [\omega^2 - \omega_q^2 + 2b_\omega \omega i], \end{aligned} \quad (5,22)$$

где b_ω имеет прежнее значение по (4,43) и при ω , близком к ω_q , переходит в b и характеризует затухание согласно (3,8).

Квадратные скобки в (5,22) содержат комплексное выражение. Умножим (5,22) на сопряженное комплексное выражение, а затем разделим на него же:

$$\mathfrak{N}_q = 1 - \frac{2\pi e^2 n_q}{m} (\omega^2 - \omega_q^2)^{-2} \frac{(\omega^2 - \omega_q^2)^2 + 4b_\omega^2 \omega^2}{\omega^2 - \omega_q^2 - 2b_\omega \omega i}. \quad (5,23)$$

При ω , не очень близком к ω_q , в числителе выражения (5,23) снова можно отбросить второй член ввиду малости затухания, характеризуемого величиной b_ω . Это даст следующее выражение для комплексного частичного показателя преломления:

$$\mathfrak{N}_q = 1 - \frac{2\pi e^2 n_q}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_q^2 - 2b_\omega \omega i}. \quad (5,24)$$

Как показано было в предыдущей главе, теория Лоренца может быть приведена в соответствие с экспериментом путем замены q -электронов осцилляторами, распределенными по круговым частотам ω_j в пределах $\omega_q < \omega_j < \infty$. Для каждого такого осциллятора согласно (5,24)

$$\mathfrak{N}_j = 1 - \frac{2\pi e^2 n_q}{m} \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2 - 2b_\omega \omega i}. \quad (5,25)$$

Каждому из осцилляторов мы по-прежнему припишем силу $s_q(\omega_j)$, удовлетворяющую условию (4,44).

Определим через $s'_q(\omega_j)$ функцию распределения сил осцилляторов непрерывного поглощения, рассчитанную на один электрон:

$$s'_q(\omega_j) = \frac{s_q(\omega_j)}{z_q}.$$

Тогда будет иметь место равенство

$$\mathfrak{N}_q = \int_{\omega_q}^{\infty} \mathfrak{N}_j s_q(\omega_j) d\omega_j. \quad (5,26)$$

Подставляя \mathfrak{N}_j по (5,25), найдем:

$$\mathfrak{N}_q = \frac{1}{z_q} \int_{\omega_q}^{\infty} s_q(\omega_j) d\omega_j - \frac{2\pi e^2 n_a}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{s_q(\omega_j)}{\omega^2 - \omega_j^2 - 2b_\omega \omega i} d\omega_j,$$

где $n_a = \frac{n_q}{z_q}$ есть число атомов в единице объема среды.

Принимая во внимание (4,44), получим:

$$\mathfrak{N}_q = 1 + \frac{2\pi e^2 n_a}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{s_q(\omega_j)}{\omega_j^2 - \omega^2 + 2b_\omega \omega i} d\omega_j. \quad (5,27)$$

Подставляя в (5,27) значение $s_q(\omega_j)$ по (4,54), найдем:

$$\mathfrak{N}_q = 1 + \frac{4\pi e^2 n_q \omega_q^2}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{d\omega_j}{\omega^2 (\omega_j^2 - \omega^2 + 2b_\omega \omega i)}. \quad (5,28)$$

Разлагая подынтегральную функцию на элементарные дроби и интегрируя, получим:

$$\int \frac{d\omega_j}{\omega^2 (\omega_j^2 - \omega^2 + 2b_\omega \omega i)} = \\ = -\frac{1}{2(2b_\omega i - \omega)} \left[\frac{1}{\omega_j^2} + \frac{1}{\omega(2b_\omega i - \omega)} \ln \frac{\omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + 2b_\omega \omega i} \right].$$

При $\omega_j = \infty$ этот интеграл равен нулю. Отсюда находим \mathfrak{N}_q :

$$\mathfrak{N}_q = 1 - \frac{2\pi e^2 n_q}{m} \frac{\omega_q^2}{\omega(\omega - 2b_\omega i)} \left[\frac{1}{\omega_q^2} + \frac{1}{\omega(\omega - 2b_\omega i)} \ln \frac{\omega_q^2 - \omega^2 + 2b_\omega \omega i}{\omega_q^2} \right].$$

С другой стороны, \mathfrak{N}_q определяется по (5,8), откуда

$$\delta_q + i\beta_q = \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2} \frac{1}{\omega \left(\frac{\omega}{\omega_q} - \frac{2b_\omega}{\omega_q} i \right)} \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{1}{\frac{\omega}{\omega_q} \left(\frac{\omega}{\omega_q} - \frac{2b_\omega}{\omega_q} i \right)} \ln \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_q} \right)^2 + \frac{2b_\omega}{\omega_q} \frac{\omega}{\omega_q} i \right] \right\}.$$

Введем обозначения:

$$\frac{\omega}{\omega_q} = \Omega, \quad \frac{2b_\omega}{\omega_q} = \frac{2e^2}{3mc^3} \frac{\omega^2}{\omega_q^2} = B, \quad (5,29)$$

где B характеризует затухание.

В этих обозначениях получим:

$$\delta_q + i\beta_q = \frac{2\pi e^2 n q}{m\omega_q^2} \frac{\ln(1 - \Omega^2 + i\Omega B) + \Omega^2 - i\Omega B}{(\Omega^2 - i\Omega B)^2}. \quad (5,30)$$

Для того чтобы найти δ_q , разделим вещественную и мнимую части выражения (5,30). Прежде всего сделаем это для натурального логарифма в числителе (5,30).

Обозначим:

$$\ln(1 - \Omega^2 + i\Omega B) = p + qi. \quad (5,31)$$

Допустим сначала, что $\Omega < 1$. Тогда

$$1 - \Omega^2 + i\Omega B = e^{p+qi} = e^p e^{qi} = e^p \cos q + ie^p \sin q,$$

откуда

$$1 - \Omega^2 = e^p \cos q, \quad \Omega B = e^p \sin q, \\ p = \frac{1}{2} \ln [(1 - \Omega^2)^2 + \Omega^2 B^2], \quad q = \arctg \frac{\Omega B}{1 - \Omega^2},$$

следовательно,

$$\ln(1 - \Omega^2 + i\Omega B) = \frac{1}{2} \ln [(1 - \Omega^2)^2 + \Omega^2 B^2] + i \arctg \frac{\Omega B}{1 - \Omega^2}.$$

Обозначим теперь:

$$\ln(1 - \Omega^2 + i\Omega B) + \Omega^2 - i\Omega B = c + di,$$

где обозначено:

$$c = \Omega^2 + \frac{1}{2} \ln [(1 - \Omega^2)^2 + \Omega^2 B^2], \quad d = \arctg \frac{\Omega B}{1 - \Omega^2} - \Omega B.$$

Преобразуем знаменатель (5,30):

$$(\Omega^2 - i\Omega B)^2 = e + if,$$

где обозначено:

$$e = \Omega^2 (\Omega^2 - B^2), \quad f = -2\Omega^3 B.$$

Наконец, преобразуем всю правую дробь в (5,30). Эта дробь равна

$$\frac{c + di}{e + fi} = \frac{(c + di)(e - fi)}{e^2 + f^2} = g + hi,$$

где обозначено:

$$g = \frac{ce + fd}{e^2 + f^2} = \frac{1}{\Omega^2(\Omega^2 + B^2)^2} \left\{ \frac{1}{2} (\Omega^2 - B^2) \ln [(1 - \Omega^2)^2 + \Omega^2 B^2] - \right. \\ \left. - 2\Omega B \operatorname{arctg} \frac{\Omega B}{1 - \Omega^2} + \Omega^2 (\Omega^2 + B^2) \right\}; \\ h = \frac{de - cf}{e^2 + f^2}.$$

Теперь мы можем, пользуясь формулой (5,30), найти δ_q :

$$\delta_q = \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2} \frac{1}{\Omega^2 (\Omega^2 + B^2)^2} \left\{ \frac{1}{2} (\Omega^2 - B^2) \ln [(1 - \Omega^2)^2 + \Omega^2 B^2] - \right. \\ \left. - 2\Omega B \operatorname{arctg} \frac{\Omega B}{1 - \Omega^2} + \Omega^2 (\Omega^2 + B^2) \right\}. \quad (5,32)$$

Это выражение, как указано выше, справедливо при $\Omega < 1$, т. е. с длинноволновой стороны от q -края поглощения. Если же $\Omega > 1$, то обозначим аналогично (5,31):

$$\ln [- (\Omega^2 - 1 - i\Omega B)] = p + qi.$$

Отсюда

$$\Omega^2 - 1 - i\Omega B = - e^{p+qi} = e^p e^{(q-\pi)i} = e^p \cos(q - \pi) + i e^p \sin(q - \pi)$$

так как $e^{-\pi i} = -1$. Приравнивая отдельно вещественные и мнимые части, получим:

$$p = \frac{1}{2} \ln [(\Omega^2 - 1) + \Omega^2 B^2], \quad q = \pi - \operatorname{arctg} \frac{\Omega B}{\Omega^2 - 1}.$$

Аналогично предыдущему в этом случае найдем:

$$\delta_q = \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2} \frac{1}{(\Omega^2 + B^2)^2 \Omega^2} \left\{ \frac{1}{2} (\Omega^2 - B^2) \ln [(\Omega^2 - 1)^2 + \Omega^2 B^2] + \right. \\ \left. + 2\Omega B \operatorname{arctg} \frac{\Omega B}{\Omega^2 - 1} + \Omega^2 (\Omega^2 + B^2) - 2\pi\Omega B \right\}. \quad (5,33)$$

Эта формула справедлива при $\Omega > 1$, т. е. с коротковолновой стороны от края поглощения.

Формулы (5,32) и (5,33) позволяют найти вещественный частичный показатель преломления q -электронов по обе стороны от q -края поглощения.

Ввиду малости величины b_0 квадратом постоянной затухания B можно пренебречь.

Это даст для длинноволновой области ($\lambda > \lambda_q$, $\Omega < 1$):

$$\delta_q \approx \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2} \frac{1}{\Omega^2} \left[1 + \frac{1}{\Omega^2} \ln(1 - \Omega^2) \right]. \quad (5,34)$$

Для коротковолновой области ($\lambda < \lambda_q$, $\Omega > 1$) получим, также пренебрегая членами, содержащими B^2 :

$$\delta_q \approx \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2} \frac{1}{\Omega^2} \left[1 + \frac{1}{\Omega^2} \ln(\Omega^2 - 1) - \frac{2\pi B}{\Omega^3} \right]. \quad (5,35)$$

При $\lambda \ll \lambda_q$ ($\Omega \gg 1$), т. е. с коротковолновой стороны от q -края, найдя предел выражения (5,35) при неограниченном возрастании Ω (применяя правило Лопиталя), получим:

$$\delta_q \approx \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2 \Omega^2} = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{n_q}{v^2},$$

так как $\omega_q^2 \Omega^2 = \omega^2 = 4\pi v^2$. Отсюда находим:

$$\delta = \sum_q \delta_q = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{1}{v^2} \sum_q n_q = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{n}{v^2}$$

в точном соответствии с выражением (5,17), полученным по элементарной теории Лоренца в том же приближении. Здесь n — число всех электронов в 1 см^3 среды. Последняя формула справедлива вдали от всех q -краев с коротковолновой стороны от K -края поглощения.

Рассмотренная теория существенно отличается от теории Лоренца, рассмотренной в предыдущем разделе, в области длин волн, близких к q -границам поглощения. Если вдали от q -границ справедливо согласно (5,17) постоянство отношения $\frac{\delta}{\lambda^2}$, то вблизи от q -границы этот закон нарушается и имеет место так называемая аномальная дисперсия.

Для сравнения этой теории с экспериментом можно воспользоваться формулами (5,34) и (5,35). Если пренебречь затуханием и отбросить член, содержащий B в (5,35), обе формулы дают:

$$\begin{aligned} \delta_q &\approx \frac{2\pi e^2 n_q}{m\omega_q^2} \left[1 + \frac{\omega_q^2}{\omega^2} \ln \left| 1 - \frac{\omega^2}{\omega_q^2} \right| \right] = \\ &= \frac{e^2 n_q}{2\pi m c^2} \lambda^2 \left[1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_q^2} \ln \left| 1 - \frac{\lambda_q^2}{\lambda^2} \right| \right], \end{aligned}$$

откуда получаем:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{\sum_q \delta_q}{\lambda^2} = \frac{e^2}{2\pi m c^2} \left\{ \sum_q n_q + \lambda^2 \sum_q \left[\frac{n_q}{\lambda_q^2} \ln \left| 1 - \frac{\lambda_q^2}{\lambda^2} \right| \right] \right\}.$$

Заменим, как и раньше, n_q через $\frac{N e z_q}{M}$, откуда

$$\sum n_q = \frac{N e}{M} Z_m.$$

При λ , близком к λ_K , $\lambda \ll \lambda_q$ при $q \neq K$ для всех остальных уровней атомов молекулы. Для всех этих уровней $\left(\frac{\lambda}{\lambda_q}\right)^2 \ln \left|1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_q^2}\right|$ можно положить равным нулю. Окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\lambda^2} &= \frac{e^2 N q}{2\pi m M c^2} \left[Z_M + z_K \frac{\lambda^2}{\lambda_K^2} \ln \left|1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_K^2}\right| \right] = \\ &= 2,68 \cdot 10^{-6} \frac{q}{M} \left[Z_M + 2 \frac{\lambda^2}{\lambda_K^2} \ln \left|1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_K^2}\right| \right], \end{aligned} \quad (5,36)$$

где положено: $z_K = 2$, λ — в Å.

Вычислим $\frac{\delta}{\lambda^2}$ для кальцита (CaCO_3) при значениях q , M , Z_M и λ_K , указанных в предыдущем разделе:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = 0,073 \cdot 10^{-6} \left[50 + 2 \frac{\lambda^2}{9,39} \ln \left|1 - \frac{\lambda^2}{9,39}\right| \right]. \quad (5,37)$$

Исследуем полученную формулу (5,37). При λ , далекой от λ_K со стороны коротких волн, выражение в квадратных скобках

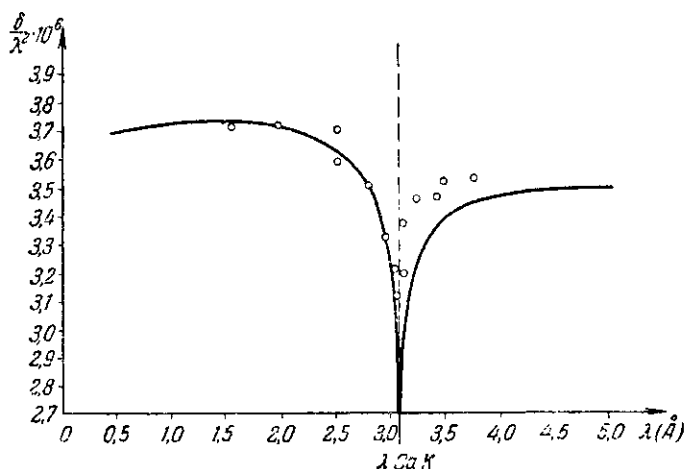


Рис. 62. Зависимость $\frac{\delta}{\lambda^2}$ от λ для кальцита. Сплошной линией дана теоретическая зависимость, кружками показаны экспериментальные значения [1].

асимптотически стремится к значению $Z_M = 50$, а $\frac{\delta}{\lambda^2}$ — к значению $3,65 \cdot 10^{-6}$. Со стороны длинных волн выражение в квадратных скобках стремится к значению $Z_M - z_K = 48$, а $\frac{\delta}{\lambda^2}$ — к значению $3,50 \cdot 10^{-6}$. В этом можно убедиться, найдя указанные пределы по правилу Лопиталья. Таким образом,

асимптотические значения $\frac{\delta}{\lambda^2}$, полученные по (5,37), совпадают со значениями, полученными по (5,19). При $\lambda \rightarrow \lambda_K$ (с обеих сторон от λ_K) $\frac{\delta}{\lambda^2}$ неограниченно уменьшается. Отсюда видно, что при λ , близком к λ_K со стороны коротких длин волн, здесь имеется существенное отличие от формулы (5,19), согласно которой в этой области $\frac{\delta}{\lambda^2}$ неограниченно возрастает. На рис. 62 дано сопоставление теоретической кривой по (5,37) с экспериментальными данными [1]. Как видно из этого рисунка, рассмотренная выше теория со стороны коротких длин волн от λ_K очень хорошо соответствует эксперименту, а со стороны длинных волн дает заниженные значения $\frac{\delta}{\lambda^2}$, хотя и ближе расположенные к экспериментальным данным, чем по теории Лоренца.

2. Квантовая теория дисперсии

Квантовую теорию дисперсии развил Хенль [5], исходящий из выражения (5,27) для показателя преломления \mathfrak{N}_q , но подставивший в это выражение значение силы осциллятора $s_q(\omega_j)$, выведенное с учетом экранирования данного уровня наружными электронами. В частности, для K -уровня $s(\omega_j)$ было вычислено в предыдущей главе, где получено выражение (4,55).

Преобразуем (5,27), разделив вещественную и мнимую части. Для этого умножим числитель и знаменатель дроби под знаком интеграла в (5,27) на $\omega_j^2 - \omega^2 - 2b_\omega \omega i$. Тогда получим:

$$\mathfrak{N}_q = 1 + \frac{2\pi\varepsilon^2 n_a}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} s(\omega_j) \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + 4b_\omega^2 \omega^2} d\omega_j - \\ - i \frac{4\pi\varepsilon^2 n_a b_\omega \omega}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{s(\omega_j) d\omega_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + 4b_\omega^2 \omega^2},$$

где ε — заряд электрона. Сравнивая это выражение с (5,8), мы видим, что δ_q равно

$$\delta_q = - \frac{2\pi\varepsilon^2 n_a}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} s(\omega_j) \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + 4b_\omega^2 \omega^2} d\omega_j.$$

Пренебрегая затуханием, т. е. отбрасывая член, содержащий

b_ω , получим:

$$\delta_q = -\frac{2\pi\varepsilon^2 n_a}{m} \int_{\omega_q}^{\infty} \frac{s(\omega_j) d\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (5,38)$$

Вычислим δ_K для K -уровня, подставив в (5,38) значение $s(\omega_j)$ по (4,55) и положив $z_K = 2$:

$$\delta_K = -\frac{4\pi\varepsilon^2 n_a}{m} \frac{2^7 e^{-4}\omega_K^2}{9(1-\Delta_K)^2} \left[4 \int_{\omega_K}^{\infty} \frac{d\omega_j}{\omega_j^2(\omega_j^2 - \omega^2)} - \frac{\omega_K}{1-\Delta_K} \int_{\omega_K}^{\infty} \frac{d\omega_j}{\omega_j^4(\omega^2 - \omega_j^2)} \right].$$

Разлагая подынтегральные функции на элементарные дроби и интегрируя, найдем:

$$\delta_K = -\frac{4\pi\varepsilon^2 n_a}{m} \frac{2^7 e^{-4}\omega_K^2}{9(1-\Delta_K)^2} \left[\frac{2}{\omega^4} \left(\ln \left| \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{\omega_j^2} \right| + \frac{\omega^2}{\omega_j^2} \right) - \right. \\ \left. - \frac{\omega_K}{(1-\Delta_K)\omega^2} \left(\frac{1}{2\omega} \ln \left| \frac{\omega - \omega_j}{\omega + \omega_j} \right| + \frac{1}{\omega_j} + \frac{\omega^2}{3\omega_j^3} \right)_{\omega_K}^{\infty} \right].$$

Подставляя пределы, вводя новую переменную

$$\Omega_K = \frac{\omega}{\omega_K} = \frac{\lambda_K}{\lambda}$$

и заменяя ω через $\frac{2\pi c}{\lambda}$, получим:

$$\frac{\delta_K}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 n_a}{2\pi m c^2} \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left[\frac{2}{(1-\Delta_K)^2} \left(\frac{1}{\Omega_K^2} \ln |\Omega_K^2 - 1| + 1 \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{(1-\Delta_K)^3} \left(\frac{1}{2\Omega_K^3} \ln \left| \frac{\Omega_K - 1}{\Omega_K + 1} \right| + \frac{1}{\Omega_K^3} + \frac{1}{3} \right) \right]. \quad (5,39)$$

При неограниченном возрастании Ω_K , т. е. в области очень коротких волн, это выражение имеет следующий предел:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\delta_K}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 n_a}{2\pi m c^2} \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left[\frac{2}{(1-\Delta_K)^2} - \frac{1}{3(1-\Delta_K)^3} \right]. \quad (5,40)$$

Сравнивая (5,40) с (4,55а), мы видим, что

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\delta_K}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 n_a}{2\pi m c^2} S_K,$$

тогда как по формуле, полученной ранее, этот предел равен

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\delta_K}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 n_a}{2\pi m c^2} z_K,$$

где $z_K = 2$.

При неограниченном возрастании λ , т. е. когда $\Omega_K \rightarrow 0$, $\frac{\delta_K}{\lambda^2} \rightarrow 0$, в чем можно убедиться, применяя правило Лопиталля к выражению (5,39). Таким образом, при возрастании длины волны в области $\lambda \gg \lambda_K$ дисперсия K -электронов выключается.

Вычислим Δ_K и s_K для кальция по (4,54a) и (4,55a):

$$1 - \Delta_K = 0,760, \quad s_K = 1,41. \quad (5,41)$$

Если λ близка к λ_K , то $\lambda \ll \lambda_q$ при $q \neq K$ для всех остальных уровней. Таким образом, для всех остальных уровней $\Omega_K \gg 1$, и мы можем положить при λ , близком к λ_K :

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \sum_q \frac{\delta_q}{\lambda^2} = \frac{\delta_K}{\lambda^2} + \sum_{q \neq K} \frac{\delta_q}{\lambda^2} = \frac{\delta_K}{\lambda^2} + \frac{\varepsilon^2 N \rho}{2\pi m M c^2} \sum_{q \neq K} s_q. \quad (5,42)$$

Если $\lambda \rightarrow 0$, то мы получим:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 N \rho}{2\pi m M c^2} \sum_q s_q,$$

где сумма распространена на все уровни атомов молекулы.

Эта сумма должна быть равна общему числу электронов молекулы, т. е. Z_M :

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 N \rho}{2\pi m M c^2} Z_M.$$

Асимптотическое значение $\frac{\delta}{\lambda^2}$ со стороны длинных волн от K -края поглощения, т. е. при выключении дисперсии K -электронов, будет равно

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2 N \rho}{2\pi m M c^2} (Z_M - s_K).$$

Однако это значение не достигается, так как при возрастании длины волны до λ_{L_I} дисперсия снова уменьшается на величину, соответствующую s_{L_I} , а затем постепенно выключаются и электроны других уровней атомов молекулы.

Здесь следует разъяснить, почему, хотя $s_K < z_K$, но $\sum_q s_q$ все же будет равна Z_M . Дело в том, что при выбрасывании одного из K -электронов в процессе поглощения на освободившееся место может перейти один из более удаленных электронов атома, после чего этот электрон может поглощать, уже будучи на K -уровне. Таким образом, происходит как бы перенос части сил осцилляторов остальных уровней атома на K -уровень; об-

шая же сила осцилляторов всего атома в целом будет равна числу всех его электронов, т. е. Z , а для всей молекулы Z_M .

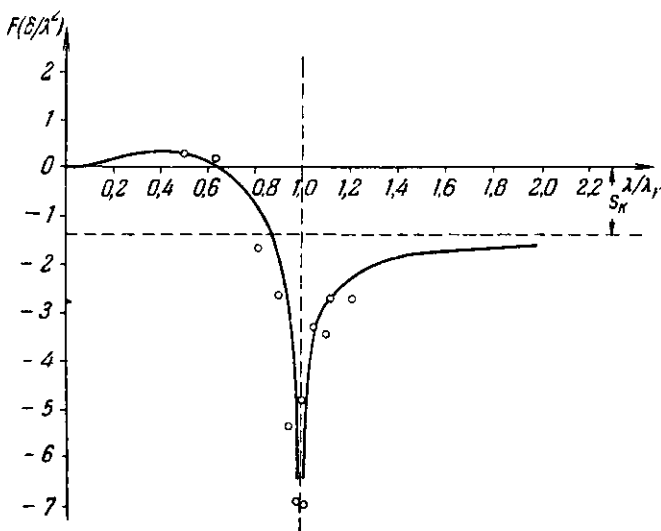


Рис. 63. Зависимость $F\left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right)$ от $\frac{\lambda}{\lambda_K} = \Omega_K^{-1}$ для кальцита. Сплошной кривой дана теоретическая зависимость по теории Хенля (5,45). Кружками показаны экспериментальные значения.

Поэтому сумма сил осцилляторов по всем уровням, кроме K -уровня, равна

$$\sum_{q \neq K} S_q = Z_M - S_K.$$

Подставляя это значение в (5,42), взяв $\frac{\delta_K}{\lambda^2}$ по (5,39) и учитывая соотношение (4,55а), получим:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{\epsilon^2 N \varrho}{2\pi m M c^2} \left\{ \frac{2^3 e^{-4}}{9} \left[\frac{2}{(1 - \Delta_K)^2} \left(\frac{1}{\Omega_K^2} \ln |\Omega_K^2 - 1| \right) - \frac{1}{(1 - \Delta_K)^3} \left(\frac{1}{2\Omega_K^2} \ln \left| \frac{\Omega_K - 1}{\Omega_K + 1} \right| + \frac{1}{\Omega_K^2} \right) \right] + Z_M \right\}. \quad (5,43)$$

Для удобства графического изображения величины $\frac{\delta}{\lambda^2}$ по формуле (5,43) введем функцию $F\left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right)$, линейно зависящую от $\frac{\delta}{\lambda^2}$:

$$F\left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right) = \frac{2\pi m M c^2}{\epsilon^2 N \varrho} \frac{\delta}{\lambda^2} - Z_M.$$

По (5,43) получим:

$$F\left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right) = \frac{2^8 e^{-4}}{9} \left[\frac{2}{(1-\Delta_K)^2} \left(\frac{1}{\Omega_K^2} \ln |\Omega_K^2 - 1| \right) - \frac{1}{(1-\Delta_K)^2} \left(\frac{1}{2\Omega_K^2} \ln \left| \frac{\Omega_K - 1}{\Omega_K + 1} \right| + \frac{1}{\Omega_K^2} \right) \right]. \quad (5,44)$$

В частности, для кальцита получим вблизи K -края поглощения кальция, принимая значение Δ_K по (5,41):

$$F\left(\frac{\delta}{\lambda^2}\right) = 1,82 \frac{1}{\Omega_K^2} \ln |\Omega_K^2 - 1| - 0,600 \frac{1}{\Omega_K^2} \ln \left| \frac{\Omega_K - 1}{\Omega_K + 1} \right| - 1,20 \frac{1}{\Omega_K^2}. \quad (5,45)$$

На рис. 63 дано сопоставление теоретической кривой, вычисленной по формуле (5,45), с экспериментальными данными [1]. Как видно из этого рисунка, теория Хенля хорошо удовлетворяет

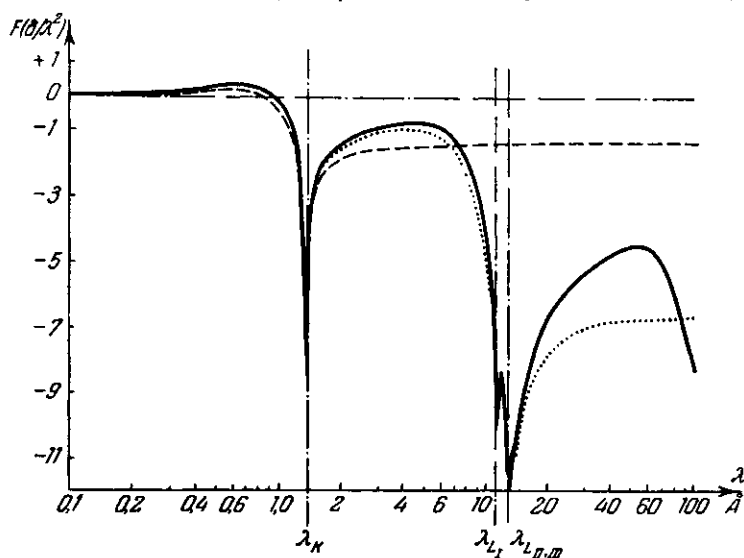


Рис. 64. Теоретическая зависимость дисперсии меди от длины волны (в логарифмическом масштабе) [19]. Штриховая кривая — результат учета только K -электронов; пунктир — учет только K - и L -электронов.

экспериментальным данным не только с коротковолновой стороны, но и с длинноволновой стороны от K -края.

Парратт и Гемпстид [19] вычислили дисперсию меди в широком интервале длин волн от 0,1 до 100 Å. Эти расчеты показали, что в областях, близких к краям поглощения, основным фактором, определяющим дисперсию, является распределение сил осцилляторов одной только (соответствующей данному краю) электронной оболочки (рис. 64). Из этого же рисунка

видно, что «нормальная дисперсия» существует только в области длин волн $\lambda \ll \lambda_K$, весь остальной интервал спектра представляет собой область аномальной дисперсии.

3. Исследование преломления рентгеновских лучей

Согласно (5,2) и (5,12) абсолютный вещественный показатель преломления равен

$$\mathfrak{N} = 1 - \delta = \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi}. \quad (5,46)$$

Выше было показано, что в рентгеновской области спектра показатель преломления \mathfrak{N} очень близок к единице, $\delta \approx 10^{-6}$. Отсюда следует, что угол φ очень мало отличается от угла φ_0 . Обозначим разность этих углов через $\Delta\varphi$. Так как $\delta > 0$, то $\varphi_0 > \varphi$:

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi > 0. \quad (5,47)$$

Таким образом, когда рентгеновские лучи входят из вакуума в среду, угол скольжения между лучом и поверхностью раздела уменьшается (рис. 65, I).

Найдем зависимость угла отклонения $\Delta\varphi$ от угла φ_0 , образуемого лучом с поверхностью раздела в вакууме.

Принимая во внимание, что $\delta \ll 1$, получим по (5,46):

$$(1 + \delta) \cos \varphi_0 = \cos \varphi;$$

раскрывая скобки, найдем:

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi = -\delta \cos \varphi_0. \quad (5,48)$$

Ввиду того, что φ_0 близко к φ , можно написать:

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi = \Delta (\cos \varphi_0) = -\sin \varphi_0 \Delta\varphi. \quad (5,49)$$

Сравнивая (5,48) с (5,49), получим:

$$\Delta\varphi = \delta \operatorname{ctg} \varphi_0. \quad (5,50)$$

Из этой формулы видно, что при $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$ угол отклонения $\Delta\varphi = 0$. С уменьшением φ_0 угол отклонения растет и достигает наибольшего значения при $\varphi = 0$ (рис. 65, II). Соответствующий этому значению φ угол φ_0 является наименьшим углом,

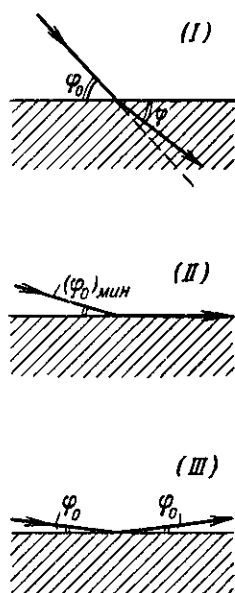


Рис. 65. Различные случаи воздействия среды на рентгеновский луч, падающий на поверхность раздела: (I) $\varphi_0 > \sqrt{2\delta}$; (II) $\varphi_0 = \sqrt{2\delta}$; (III) $\varphi_0 < \sqrt{2\delta}$.

при котором рентгеновские лучи могут входить в среду через поверхность раздела, поэтому мы обозначим этот угол $(\varphi_0)_{\min}$. При $\varphi_0 = (\varphi_0)_{\min}$ угол отклонения достигает наибольшей величины $(\Delta\varphi)_{\max}$. Согласно рис. 65, II этот угол равен

$$(\Delta\varphi)_{\max} = (\varphi_0)_{\min}. \quad (5,51)$$

Отсюда видно, что при малых углах φ_0 , близких к $(\varphi_0)_{\min}$, угол отклонения $\Delta\varphi$ близок по величине к самому углу φ_0 . Поэтому приближение, допущенное в (5,49), недостаточно при малых φ_0 , а следовательно, и формула (5,50) не будет справедлива в этом случае.

При малых углах φ_0 формула (5,48) может быть упрощена, если положить $\cos \varphi_0 = 1$:

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi = -\delta; \quad (5,52)$$

формула (5,49) должна быть заменена следующей точной формулой:

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi = -2 \sin \frac{\varphi_0 + \varphi}{2} \sin \frac{\varphi_0 - \varphi}{2} = -2 \sin \left(\varphi_0 - \frac{\Delta\varphi}{2} \right) \sin \frac{\Delta\varphi}{2},$$

где φ выражено через φ_0 по (5,47). Заменяя синусы малых углов значениями углов, получим:

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi = -\varphi_0 \Delta\varphi + \frac{(\Delta\varphi)^2}{2}.$$

Сравнивая это выражение с (5,52), найдем:

$$(\Delta\varphi)^2 - 2\varphi_0 \Delta\varphi + 2\delta = 0,$$

откуда находим $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta}, \quad (5,53)$$

где перед корнем поставлен только знак минус, так как $\Delta\varphi \leq \varphi_0$. По этой формуле при $\varphi_0 = (\varphi_0)_{\min}$ получим следующее выражение для $(\Delta\varphi)_{\max}$:

$$(\Delta\varphi)_{\max} = (\varphi_0)_{\min} - \sqrt{(\varphi_0)_{\min}^2 - 2\delta}.$$

Сравнивая это выражение с (5,51), мы видим, что они совпадают при условии $(\varphi_0)_{\min}^2 - 2\delta = 0$, откуда следует:

$$(\varphi_0)_{\min} = \sqrt{2\delta}. \quad (5,54)$$

Подставив это значение $(\varphi_0)_{\min}$ в (5,53), найдем:

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\min}^2}. \quad (5,55)$$

Чтобы оценить порядок величин углов отклонения и предельных углов $(\varphi_0)_{\min}$ и $(\Delta\varphi)_{\max}$, положим $\delta = 2 \cdot 10^{-6}$. Тогда

$(\varphi_0)_{\min} = (\Delta\varphi)_{\max} = 2 \cdot 10^{-3} \approx 7'$. При $\varphi_0 = 0,1 = 5^{\circ},73$ получим по (5,55): $\Delta\varphi = 2 \cdot 10^{-5} \approx 4''$. То же значение $\Delta\varphi$ получается и по формуле (5,50). Таким образом, при уменьшении угла φ_0 от $5^{\circ},73$ до $7'$ угол отклонения возрастает в 100 раз. При $\varphi_0 = \frac{\pi}{4} = 45^{\circ}$ находим по (5,50): $\Delta\varphi = \delta = 2 \cdot 10^{-6} \approx 0'',4$.

Из этого примера следует, что для обнаружения отклонения рентгеновских лучей при прохождении через поверхность раздела двух сред необходимо выбирать возможно меньшие углы скольжения φ_0 , близкие к предельному углу $(\varphi_0)_{\min}$. Однако и $(\Delta\varphi)_{\max}$ — очень малый угол. Таким образом, при исследовании угла отклонения необходимо пользоваться приборами, позволяющими измерять очень малые углы с достаточной точностью.

С возрастанием длины волны λ величина δ быстро растет, как это следует из формулы (5,17). В длинноволновой области спектра при $\lambda \sim 10 - 20 \text{ \AA}$, $\delta \sim 10^{-4} - 10^{-3}$, $(\varphi_0)_{\min} \sim 1 - 2^{\circ}$, следовательно, и $(\Delta\varphi)_{\max} \sim 1 - 2^{\circ}$, но в этой области спектра поглощение лучей в среде настолько велико, что исследование прохождения их через среду становится практически неосуществимым.

Изложенные ниже методы определения единичного декремента δ показателя преломления, основанные на законе Вульфа—Брэгга диффракции рентгеновских лучей в кристаллах (5,56) (см. следующий раздел), ограничены наибольшим возможным значением длины волны λ , равным $2d$, соответствующим углу $\varphi = \frac{\pi}{2}$ и первому порядку отражения ($n = 1$). Ввиду того, что для большинства кристаллов $d < 10 \text{ \AA}$, эти исследования также могут быть выполнены лишь в пределах длин волн до $5 - 20 \text{ \AA}$.

При уменьшении угла скольжения φ_0 , когда φ_0 становится меньше $\sqrt{2\delta}$, лучи уже не входят в среду, а отражаются от ее поверхности (рис. 65, III). Это явление рассмотрено в п. 5 настоящей главы.

4. Уточнение закона Вульфа—Брэгга

В главе 7 будет показано, что при диффракции рентгеновских лучей на атомах кристаллической решетки происходит как бы отражение лучей от внутренних атомных плоскостей с соблюдением равенства угла падения и угла отражения. При этом угол скольжения φ определяется длиной волны λ по закону Вульфа—Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \quad (5,56)$$

где d — расстояние между соседними атомными плоскостями, n — целое число, так называемый порядок отражения.

Уравнение (5,56) выведено без учета изменения направления лучей при вхождении в кристалл из вакуума (или воздуха, так как для воздуха $\delta = 0$). Поэтому это уравнение справедливо лишь внутри кристалла, а при подстановке в него угла φ_0 и длины волны λ_0 , измеренных в вакууме, в некоторых случаях будет соблюдаться лишь с известным приближением.

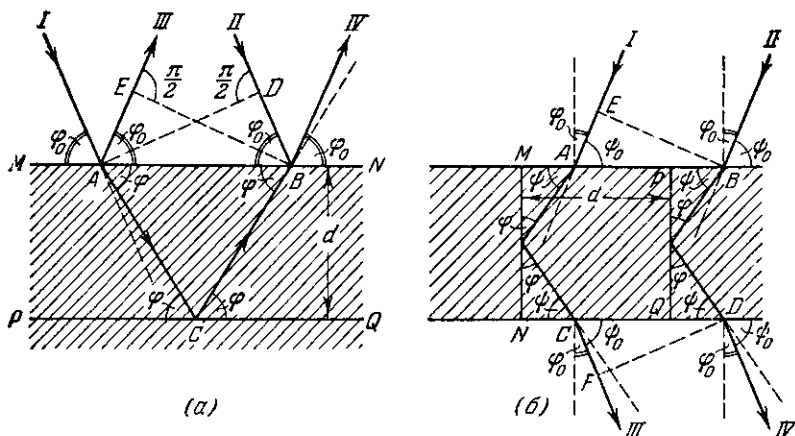


Рис. 66. Симметричное отражение рентгеновских лучей при дифракции на кристаллической решетке. *a* — атомные плоскости MN и PQ параллельны поверхности кристалла; *b* — атомные плоскости MN и PQ перпендикулярны к поверхности тонкой кристаллической пластинки.

Рассмотрим случай «симметричного отражения» рентгеновских лучей при дифракции на кристаллической решетке. Пусть атомные плоскости решетки параллельны поверхности кристалла (рис. 66, *a*). На этом рисунке два параллельных луча I и II падают на поверхность кристалла под углами φ_0 в точках A и B , частично отражаются в этих точках, частично проходят внутрь кристалла. Отраженные в точках A и B лучи, обозначенные на рис. 66, *a* III и IV , параллельны друг другу и уходят от кристалла под углами φ_0 к его поверхности. Луч I , войдя в кристалл, отражается на следующей атомной плоскости в точке C . Точка B выбрана так, чтобы отраженный в C луч как раз попал в B . Выйдя из кристалла, этот луч пойдет по направлению луча IV и будет с ним интерферировать. На рис. 66, *a* показаны волновые поверхности AD падающих лучей I , II и BE — отраженных лучей III , IV . Интерференционный максимум будет иметь место, если разность хода первого луча на пути ACB и второго луча на пути DB будет выражаться целым

числом n длин волн. Здесь следует учесть, что путь ACB первый луч проходит внутри кристалла, имея длину волны λ , тогда как второй луч проходит путь DB в воздухе, имея длину волны λ_0 . Таким образом, условием интерференционного максимума является

$$\frac{AC + CB}{\lambda} - \frac{DB}{\lambda_0} = n.$$

Из рис. 66, а следует:

$$AC + CB = \frac{2d}{\sin \varphi},$$

где d — расстояние между соседними атомными плоскостями MN и PQ :

$$DB = AB \cos \varphi_0 = 2d \operatorname{ctg} \varphi \cos \varphi_0.$$

Условие интерференционного максимума будет иметь вид:

$$n = \frac{2d}{\sin \varphi} \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\cos \varphi \cos \varphi_0}{\lambda_0} \right).$$

Заменим в этом выражении φ и λ через φ_0 и λ_0 . Связь между этими величинами дают формулы (5,6) и (5,46):

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi} = 1 - \delta. \quad (5,57)$$

Принимая во внимание, что $\delta \ll 1$, найдем:

$$\sin^2 \varphi = 1 - \frac{\cos^2 \varphi_0}{1 - 2\delta} = \frac{\sin^2 \varphi_0 - 2\delta}{1 - 2\delta},$$

где положено: $(1 - \delta)^2 \approx 1 - 2\delta$. Отсюда следует:

$$\sin \varphi = \sin \varphi_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \varphi_0}}}{\sqrt{1 - 2\delta}} \approx \sin \varphi_0 \frac{1 - \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0}}{1 - \delta}. \quad (5,58)$$

По (5,57) имеем:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 - \delta}. \quad (5,59)$$

Подставив (5,57), (5,58) и (5,59) в условие интерференционного максимума, получим:

$$\begin{aligned} n &= \frac{2d}{\lambda_0 \sin \varphi_0} \frac{(1 - \delta)^2 - \cos^2 \varphi_0}{1 - \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0}} \approx \frac{2d (\sin^2 \varphi_0 - 2\delta)}{\lambda_0 \sin \varphi_0 \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0}\right)} \approx \\ &\approx \frac{2d \sin \varphi_0}{\lambda_0} \left(1 - 2 \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0}\right) \left(1 + \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0}\right) \approx \frac{2d \sin \varphi_0}{\lambda_0} \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0}\right), \end{aligned}$$

откуда следует:

$$n\lambda_0 = 2d \left[1 - \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0} \right] \sin \varphi_0. \quad (5,60)$$

Ввиду того, что φ_0 всегда мало отличается от φ , а λ_0 от λ , можно без большой ошибки заменить в формуле (5,56) φ через φ_0 и λ через λ_0 :

$$\sin^2 \varphi_0 \approx \frac{n^2 \lambda_0^2}{4d^2}. \quad (5,61)$$

Так как $\delta \ll 1$, то, подставив во второй член в квадратных скобках выражения (5,60) вместо $\sin \varphi_0$ его приближенное значение по (5,61), мы получим с высокой степенью точности:

$$n\lambda_0 = 2d \left[1 - \frac{4d^2}{n^2} \frac{\delta}{\lambda_0^2} \right] \sin \varphi_0. \quad (5,62)$$

Принимая во внимание, что согласно (5,17) отношение δ/λ_0^2 почти не зависит от длины волны, мы видим, что выражение в квадратных скобках в (5,62) также от длины волны λ_0 почти не зависит. Это выражение для данного кристалла зависит лишь от порядка отражения n . Введем обозначение:

$$d_n = d \left[1 - \frac{4d^2}{n^2} \frac{\delta}{\lambda_0^2} \right]. \quad (5,63)$$

При $n = \infty$ получим:

$$d_\infty = d,$$

откуда

$$d_n = d_\infty \left[1 - \frac{4d_\infty^2}{n^2} \frac{\delta}{\lambda_0^2} \right], \quad (5,64)$$

где d_∞ — истинное межплоскостное расстояние, а d_n — условное межплоскостное расстояние, зависящее от порядка отражения n и позволяющее выразить уравнение (5,62) в форме обычного закона Вульфа—Брэгга:

$$n\lambda_0 = 2d_n \sin \varphi_0, \quad (5,65)$$

связывающего длину волны λ_0 с углом скольжения φ_0 , измеренными в вакууме (или в воздухе).

Заменив в формуле (5,64) величину δ/λ_0^2 по (5,17а), получим:

$$d_n = d_\infty \left[1 - 10,80 \cdot 10^{10} \frac{Z}{A} \frac{d_\infty^2 g}{n^2} \right], \quad (5,66)$$

где d выражено в см. Ввиду малости второго члена в квадратных скобках мы можем без внесения существенной ошибки положить $\frac{Z}{A} \approx 0,5$. Кроме того, выразим в (5,66) d_n и d_∞ в Å.

Это даст:

$$d_n = d_\infty \left[1 - 5,40 \frac{d_\infty^2 \rho}{n^2} \cdot 10^{-6} \right]. \quad (5,67)$$

Последняя формула может служить для определения истинной величины межплоскостного расстояния d_∞ . Для этого также без внесения большой ошибки можно во втором члене в квадратных скобках этой формулы при большом значении n заменить d_∞ через d_n :

$$d_\infty = d_n \left[1 + 5,40 \frac{d_n^2 \rho}{n^2} \cdot 10^{-6} \right]. \quad (5,68)$$

Зная длину волны λ_0 и определив угол φ_0 для отражения высокого порядка (при большом n), вычисляют по формуле (5,65) величину d_n , после чего по формуле (5,68) находят d_∞ .

Для примера приведем расчет поправки на преломление для d_n для плоскостей призмы (10 $\bar{1}0$) кристалла кварца. Для этого кристалла плотность $\rho = 2,65 \text{ г/см}^3$, $d_n \approx 4,245 \text{ \AA}$. Последнее значение d_n взято с небольшой точностью, достаточной для определения второго члена в (5,67). С изменением порядка отражения n приведенное значение d_n изменяется лишь в пределах единицы последнего знака. При этих значениях d_n и ρ получаем:

$$d_n = d_\infty \left[1 - \frac{258}{n^2} \cdot 10^{-6} \right].$$

Экспериментальные определения для кварца в области длин волн от 0,5 до 8 \AA дали:

$$\frac{\delta}{\lambda_0^2} = 3,60 \cdot 10^{-6},$$

что дает по (5,64):

$$d_n = d_\infty \left[1 - \frac{259}{n^2} \cdot 10^{-6} \right]. \quad (5,69)$$

Прецизионные измерения межплоскостного расстояния d_n в различных высоких порядках дали следующее значение d_∞ для кварца:

$$d_\infty = 4,24602 \text{ кХ};$$

отсюда по (5,69) получаются следующие значения условных межплоскостных расстояний d_n для различных порядков отражения, включая низкие порядки:

$$d_1 = 4,24492 \text{ кХ},$$

$$d_2 = 4,24574 \text{ кХ},$$

$$d_3 = 4,24590 \text{ кХ},$$

$$d_4 = 4,24595 \text{ кХ}$$

и т. д. Как видно из этих данных, поправка на преломление не имеет большого значения при расчетах с точностью до $0,001 \text{ \AA}$, но при прецизионных измерениях должна быть принята во внимание, так как эти измерения производятся в настоящее время с точностью до 10^{-5} — 10^{-6} \AA .

Если опустить поправку на преломление и вместо (5,60) написать в обычной форме закон Вульфа—Брэгга:

$$n\lambda_0 = 2d \sin \varphi_B, \quad (5,70)$$

то последняя формула определит при данных значениях n , λ_0 и d некоторый условный угол φ_B , который принято называть углом Вульфа—Брэгга. Сравнивая (5,60) с (5,70), найдем:

$$\sin \varphi_B = \left[1 - \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_0} \right] \sin \varphi_0 = \sin \varphi_0 - \frac{\delta}{\sin \varphi_0},$$

откуда получаем:

$$\sin \varphi_0 - \sin \varphi_B = \frac{\delta}{\sin \varphi_0}. \quad (5,71)$$

Ввиду того, что φ_0 мало отличается от φ_B , можно написать:

$$\sin \varphi_0 - \sin \varphi_B = \Delta(\sin \varphi_0) = \cos \varphi_0 (\Delta\varphi)_B. \quad (5,72)$$

Сравнивая (5,71) и (5,72), находим:

$$(\Delta\varphi)_B = \varphi_0 - \varphi_B = \frac{\delta}{\sin \varphi_0 \cos \varphi_0} = \frac{2\delta}{\sin 2\varphi_0} > 0. \quad (5,73)$$

Таким образом, истинный угол φ_0 , под которым луч, входя из вакуума в кристалл, претерпевает отражение по закону (5,60), больше условного угла φ_B на величину $(\Delta\varphi)_B$, определяемую по (5,73).

При φ_0 малом получим по (5,73):

$$(\Delta\varphi)_B \approx \frac{\delta}{\varphi_0}. \quad (5,74)$$

При возрастании угла φ_0 формула (5,72) уже не может быть применена, следовательно, и формула (5,73) уже несправедлива. При больших углах φ_0 , как видно из (5,71) отклонение φ_B от φ_0 уменьшается с увеличением φ_0 и достигает нуля при $\varphi = \frac{\pi}{2}$.

Таким образом, существенного отклонения от закона Вульфа—Брэгга можно ожидать лишь при очень малых углах скольжения φ_0 . Между тем для данного кристалла и определенных плоскостей в нем это условие резко ограничивает область длин волн, в которой могут быть проведены исследования дисперсии.

До сих пор мы предполагали, что отражающие плоскости параллельны поверхности раздела вакуум—кристалл. Обратимся теперь ко второму случаю симметричного отражения от атомных плоскостей, перпендикулярных к поверхности тонкой плоско-параллельной кристаллической пластинки (рис. 66, б). Два параллельных луча *I* и *II* входят в точках *A* и *B* в пластинку под углом ψ_0 к ее поверхности. Угол этих лучей по отношению к направлению отражающих атомных плоскостей по-прежнему обозначен φ_0 . Внутри пластинки оба луча изменяют свое направление, идут под углом $\psi < \psi_0$ к поверхности, отражаются от атомных плоскостей *MN* и *PQ* под углами $\varphi > \varphi_0$ и выходят из пластинки в точках *C* и *D* по параллельным направлениям *III* и *IV* под углами ψ_0 к поверхности, т. е. под углами φ_0 к направлению атомных плоскостей. На рис. 66, б показаны волновые поверхности *EB* падающих лучей и *FD* — отраженных. Расстояние между соседними атомными плоскостями *LN* и *PQ* по-прежнему обозначим *d*.

Разность хода первого и второго лучей, как видно из рис. 66, б, накапливается только в воздухе и равна $EA + CF$. Следовательно, условием интерференционного максимума будет следующее:

$$\frac{EA + CF}{\lambda_0} = n.$$

Из рисунка видно, что

$$EA = CF = AB \cos \psi_0 = d \sin \varphi_0,$$

откуда находим искомое условие:

$$n \lambda_0 = 2d \sin \varphi_0.$$

В этом случае, как видно, уравнение Вульфа—Брэгга сохраняет свой простой вид с истинным значением межплоскостного расстояния $d = d_{\infty}$.

Рассмотрим теперь случай несимметричного отражения, когда внутренние атомные плоскости, отражающие рентгеновские лучи, расположены под углом α к поверхности раздела вакуум—среда. На рис. 67 *AB* — поверхность кристалла, *CB* — направление отражающих плоскостей, *DE* — падающий луч, *EF* — преломленный луч. Обозначим угол между падающим лучом и поверхностью кристалла через φ_0 , угол между преломленным лучом и поверхностью кристалла — через φ_1 и угол между преломленным лучом и отражающими плоскостями — через φ . Кроме того, введем еще условный угол Вульфа—Брэгга φ_B , определяемый законом Вульфа—Брэгга (5,70) без поправки на преломление.

Ввиду того, что в рассматриваемом случае $\varphi_1 \neq \varphi$, формула (5,60) уже не будет справедлива, определим угол $\Delta\varphi$ между направлениями \vec{DE} падающего луча и \vec{GF} фиктивного луча, образующего с отражающими плоскостями угол φ_B . Для этого мы найдем сначала угол $(\Delta\varphi)_1 = \varphi - \varphi_B$ между направлениями \vec{EF} преломленного луча и \vec{GF} фиктивного луча. Затем определим угол $(\Delta\varphi)_0 = \varphi_0 - \varphi_1$ между направлениями \vec{DE} пада-

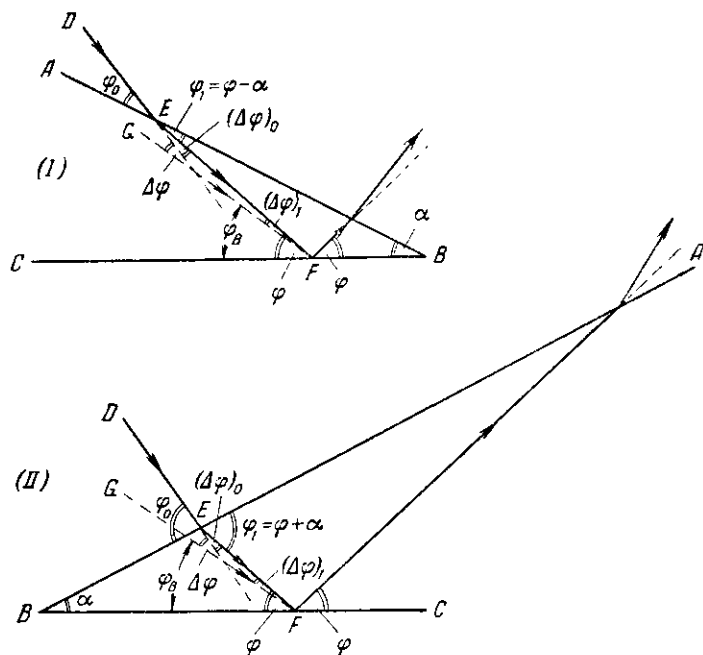


Рис. 67. Отклонение рентгеновских лучей при дифракции от кристаллической решетки. Случай несимметричного отражения.

ющего луча и \vec{EF} преломленного луча. Полное отклонение от закона Вульфа—Брэгга найдется затем по сумме этих углов:

$$\Delta\varphi = (\Delta\varphi)_1 + (\Delta\varphi)_0. \quad (5,75)$$

Найдем связь между углами φ и φ_B . Внутри кристалла угол φ определяется по формуле (5,56):

$$\sin \varphi = \frac{n\lambda}{2d} = \frac{n\lambda_0}{2d} (1 + \delta), \quad (5,76)$$

где использовано равенство (5,57) и принято во внимание, что $\delta \ll 1$. Угол φ_B , по определению, может быть найден по

формуле (5,70):

$$\sin \varphi_B = \frac{n\lambda_0}{2d}. \quad (5,77)$$

Сравнивая (5,77) с (5,76), находим:

$$\sin \varphi = \sin \varphi_B (1 + \delta), \quad (5,78)$$

откуда

$$\sin \varphi - \sin \varphi_B = \delta \sin \varphi_B. \quad (5,79)$$

С другой стороны, так как φ мало отличается от φ_B , можно написать:

$$\sin \varphi - \sin \varphi_B = \Delta (\sin \varphi_B) = \cos \varphi_B (\Delta\varphi)_1. \quad (5,80)$$

Сравнивая (5,79) с (5,80), получаем:

$$(\Delta\varphi)_1 = \varphi - \varphi_B = \delta \operatorname{tg} \varphi_B > 0. \quad (5,81)$$

Отсюда следует, что $\varphi > \varphi_B$, как это и показано на рис. 67.

Найдем теперь связь между φ_0 и φ_1 . По (5,2) и (5,12) в принятых на рис. 67 обозначениях получим:

$$\cos \varphi_0 = (1 - \delta) \cos \varphi_1,$$

откуда

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi_1 = -\delta \cos \varphi_1. \quad (5,82)$$

С другой стороны, ввиду близости углов φ_0 и φ_1 можно написать:

$$\cos \varphi_0 - \cos \varphi_1 = \Delta (\cos \varphi_1) = -\sin \varphi_1 (\Delta\varphi)_0. \quad (5,83)$$

Сравнивая (5,82) и (5,83), находим:

$$(\Delta\varphi)_0 = \varphi_0 - \varphi_1 = \delta \operatorname{ctg} \varphi_1 > 0. \quad (5,84)$$

Таким образом, $\varphi_0 > \varphi_1$, как это и показано рис. 67.

Как видно из рис. 67, I и 67, II, возможны два случая: (I) — поверхность раздела АВ вакуум—кристалл наклонена к отражающим плоскостям СВ так, что $\varphi_0 < \varphi$, и (II) — АВ наклонена к СВ так, что $\varphi_0 > \varphi$. В первом из этих случаев $\varphi_1 = \varphi - \alpha$, во втором случае $\varphi_1 = \varphi + \alpha$. В общем случае

$$\varphi_1 = \varphi \pm \alpha. \quad (5,85)$$

Подставляя (5,85) в (5,84), получим:

$$(\Delta\varphi)_0 = \delta \operatorname{ctg} (\varphi \pm \alpha). \quad (5,86)$$

Согласно (5,75), (5,81) и (5,86) находим:

$$\Delta\varphi = \delta [\operatorname{ctg} (\varphi \pm \alpha) + \operatorname{tg} \varphi_B]. \quad (5,87)$$

Принимая во внимание, что φ мало отличается от φ_B , можно с достаточной точностью заменить (5,87) следующей формулой:

$$\Delta\varphi = \lambda [\operatorname{ctg}(\varphi_B \pm \alpha) + \operatorname{tg} \varphi_B], \quad (5,88)$$

позволяющей найти $\Delta\varphi$, если известны угол α , длина волны λ_0 , порядок отражения n и межплоскостное расстояние d . В этом случае угол φ_B находим по простой формуле (5,77).

Рассмотренное выше несимметричное отражение представляет особый интерес в случае $\varphi_0 < \varphi$ (рис. 67, I), когда угол α выбран очень близким к углу φ , но так, что $\varphi > \alpha$; тогда угол $\varphi_1 = \varphi - \alpha$ очень мал, а следовательно, как было показано в п. 3 настоящей главы, отклонение будет особенно велико. Таким образом, несимметричное отражение позволяет сравнительно легко обнаружить и измерить с достаточной точностью отклонение лучей такой длины волны λ_0 , для которой угол φ велик. В этом случае нужно лишь срезать кристалл под таким углом, чтобы угол α был близок к углу φ так, чтобы падающий луч почти скользил по поверхности раздела вакуум — кристалл.

Другая возможность получения большого отклонения при большом угле φ показана на рис. 67, II. В этом случае падающий луч мало отклоняется, но выходящий из кристалла луч (если $\varphi - \alpha$ мал, но больше нуля) почти скользит вдоль поверхности кристалла и сравнительно сильно отклоняется. Очевидно, что в случае II для выходящего луча справедливы те же формулы, которые были получены для входящего луча в случае I.

5. Полное внешнее отражение рентгеновских лучей

В п. 3 настоящей главы было показано, что при уменьшении угла скольжения φ_0 луч будет входить внутрь среды лишь до некоторого наименьшего угла $(\varphi_0)_{\min}$, определяемого по (5,54). При дальнейшем уменьшении угла φ_0 (рис. 65, III) наступает явление полного внешнего отражения рентгеновских лучей: падающий луч зеркально отражается от поверхности раздела вакуум — среда и снова распространяется в вакууме под углом скольжения, равным углу φ_0 .

Таким образом, благодаря тому, что в рентгеновской области спектра показатель преломления $\mathfrak{N} < 1$ и вакуум является оптически наиболее плотной средой, явление полного отражения (в противоположность оптическим спектрам) имеет место в случае лучей, падающих на поверхность среды извне, благодаря чему это отражение и может быть названо «внешним». При увеличении угла φ_0 от нуля до предельного угла, определяемого по (5,54), будет все время наблюдаться полное внешнее

отражение. В этом случае указанный предельный угол будет являться наибольшим углом, до которого возможно полное отражение. Поэтому при изучении явления отражения от поверхности этот угол должен быть обозначен $(\varphi_0)_{\text{макс}}$:

$$(\varphi_0)_{\text{макс}} = \sqrt{2\delta}. \quad (5,89)$$

Рассмотрим зависимость интенсивности I отраженного луча от интенсивности I_0 падающего луча и угла скольжения φ_0 . При этом мы будем предполагать, что лишь часть энергии падающего из вакуума луча отражается, а остальная часть распространяется в среде в виде преломленного луча с интенсивностью I_φ под углом скольжения φ . Интенсивность каждого из этих лучей определяется квадратом амплитуды электрического вектора этих лучей:

$$\left. \begin{aligned} I_0 &\propto |E_0|^2 = |E_{0\parallel}|^2 + |E_{0\perp}|^2, \\ I &\propto |E|^2 = |E_{\parallel}|^2 + |E_{\perp}|^2, \\ I_\varphi &\propto |E_\varphi|^2 = |E_{\varphi\parallel}|^2 + |E_{\varphi\perp}|^2, \end{aligned} \right\} \quad (5,90)$$

где значки \parallel относятся к компонентам соответствующих лучей, поляризованных так, что электрический вектор их направлен параллельно плоскости падения, содержащей падающий луч и нормаль к поверхности раздела в точке падения, а следовательно, также и отраженный и преломленный лучи. Значки \perp относятся ко вторым компонентам лучей, поляризованных так, что электрический вектор их направлен перпендикулярно к плоскости падения.

Направления электрических и магнитных векторов в этих двух случаях поляризации показаны на рис. 68, где векторы, направленные за чертеж, отмечены крестиком в кружке, а векторы, направленные на наблюдателя, — точкой в кружке.

Как известно из электромагнитной теории света, для вакуума имеет место равенство

$$|H| = |E|, \quad (5,91)$$

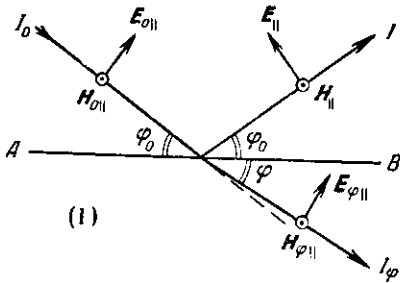
где H измерено в абсолютной электромагнитной системе единиц, а E — в электростатической системе. В среде с диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитной проницаемостью $\mu = 1$ это равенство заменится более общим:

$$|H| = \sqrt{\epsilon} |E|,$$

или по (5,5):

$$|H| = \mathfrak{R} |E|. \quad (5,92)$$

Напишем условия непрерывности на границе раздела для электрических и магнитных векторов. Для этого мы приравняем суммы проекций этих векторов на касательную плоскость AB (рис. 68) для лучей, распространяющихся по каждую сторону от поверхности раздела.



Для луча, поляризованного параллельно плоскости падения (рис. 68, I), получим:

$$E_{0\parallel} \sin \varphi_0 - E_{\parallel} \sin \varphi_0 = E_{\varphi\parallel} \sin \varphi, \quad (5,93)$$

$$H_{0\parallel} + H_{\parallel} = H_{\varphi\parallel}. \quad (5,94)$$

Принимая во внимание (5,91) и (5,92), вместо (5,94) получим:

$$E_{0\parallel} + E_{\parallel} = \mathfrak{N} E_{\varphi\parallel}. \quad (5,95)$$

Для луча, поляризованного перпендикулярно к плоскости падения (рис. 68, II), получим:

$$E_{0\perp} + E_{\perp} = E_{\varphi\perp}, \quad (5,96)$$

$$H_{0\perp} \sin \varphi_0 - H_{\perp} \sin \varphi_0 = H_{\varphi\perp} \sin \varphi. \quad (5,97)$$

Рис. 68. Отражение и преломление поляризованных лучей в случаях, когда электрический вектор падающего луча параллелен плоскости падения (I) и перпендикулярен к этой плоскости (II).

Принимая опять во внимание (5,91) и (5,92), вместо (5,97) получим:

$$E_{0\perp} \sin \varphi_0 - E_{\perp} \sin \varphi_0 = \mathfrak{N} E_{\varphi\perp} \sin \varphi. \quad (5,98)$$

Исключим из полученных уравнений составляющие векторов $E_{\varphi\parallel}$ и $E_{\varphi\perp}$, относящиеся к преломленному лучу. Определив $E_{\varphi\parallel}$ по (5,95), подставим это значение в (5,93):

$$E_{0\parallel} \sin \varphi_0 - E_{\parallel} \sin \varphi_0 = \frac{1}{\mathfrak{N}} E_{0\parallel} \sin \varphi + \frac{1}{\mathfrak{N}} E_{\parallel} \sin \varphi. \quad (5,99)$$

Определив $E_{\varphi\perp}$ по (5,96), подставим это значение в (5,98):

$$E_{0\perp} \sin \varphi_0 - E_{\perp} \sin \varphi_0 = \mathfrak{N} E_{0\perp} \sin \varphi + \mathfrak{N} E_{\perp} \sin \varphi. \quad (5,100)$$

Из уравнений (5,99) и (5,100) найдем отношения $\frac{E_{||}}{E_{o||}}$ и $\frac{E_{\perp}}{E_{o\perp}}$

$$\left. \begin{aligned} \frac{E_{||}}{E_{o||}} &= \frac{\Re \sin \varphi_0 - \sin \varphi}{\Re \sin \varphi_0 + \sin \varphi}, \\ \frac{E_{\perp}}{E_{o\perp}} &= \frac{\sin \varphi_0 - \Re \sin \varphi}{\sin \varphi_0 + \Re \sin \varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (5,101)$$

В полученных формулах, называемых формулами Френеля, заменим φ через φ_0 на основе (5,2) и (5,8):

$$\begin{aligned} \sin \varphi &= \sqrt{1 - \frac{\cos^2 \varphi_0}{\Re^2}} = \frac{1}{\Re} \sqrt{\Re^2 - 1 + \sin^2 \varphi_0} = \\ &= \frac{1}{\Re} \sqrt{\sin^2 \varphi_0 - 2\delta - 2\beta i}. \end{aligned} \quad (5,102)$$

Так как при полном внешнем отражении угол φ_0 всегда очень мал ($\varphi_0 < \sqrt{2\delta}$), то положим $\sin \varphi_0 \approx \varphi_0$. Подставляя (5,102) в (5,101), найдем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{E_{||}}{E_{o||}} &= \frac{\Re^2 \varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta - 2\beta i}}{\Re^2 \varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta - 2\beta i}}, \\ \frac{E_{\perp}}{E_{o\perp}} &= \frac{\varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta - 2\beta i}}{\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta - 2\beta i}}. \end{aligned} \right\} \quad (5,102a)$$

Полученные уравнения дают отношения электрических векторов отраженного и падающего лучей в комплексной форме. Найдем амплитуду этих комплексных функций. Для этого прежде всего преобразуем квадратный корень, встречающийся в (5,102a). Обозначим:

$$\sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta - 2\beta i} = a + bi. \quad (5,103)$$

Тогда будем иметь:

$$\varphi_0^2 - 2\delta - 2\beta i = a^2 - b^2 + 2abi.$$

Приравнивая вещественные и мнимые части этого равенства, найдем:

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{2} [\sqrt{(\varphi_0^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + (\varphi_0^2 - 2\delta)], \\ b^2 &= \frac{1}{2} [\sqrt{(\varphi_0^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\varphi_0^2 - 2\delta)]. \end{aligned} \right\} \quad (5,104)$$

Подставляя (5,103) в (5,102a) и заменяя \Re^2 через $1 - 2\delta - 2\beta i$,

получим:

$$\left. \begin{aligned} \frac{E_{||}}{E_{o||}} &= \frac{[(1-2\delta)\varphi_0 - a] - (b + 2\beta\varphi_0)i}{[(1-2\delta)\varphi_0 + a] + (b - 2\beta\varphi_0)i}, \\ \frac{E_{\perp}}{E_{o\perp}} &= \frac{(\varphi_0 - a) - bi}{(\varphi_0 + a) + bi}. \end{aligned} \right\} \quad (5,105)$$

Найдем отношения квадратов модулей комплексных выражений (5,105):

$$\left. \begin{aligned} \frac{|E_{||}|^2}{|E_{o||}|^2} &= \frac{(\varphi_0 - 2\delta\varphi_0 - a)^2 + (b + 2\beta\varphi_0)^2}{(\varphi_0 - 2\delta\varphi_0 + a)^2 + (b - 2\beta\varphi_0)^2}, \\ \frac{|E_{\perp}|^2}{|E_{o\perp}|^2} &= \frac{(\varphi_0 - a)^2 + b^2}{(\varphi_0 + a)^2 + b^2}. \end{aligned} \right\} \quad (5,106)$$

По (5,90) получим:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{|E_{||}|^2 + |E_{\perp}|^2}{|E_{o||}|^2 + |E_{o\perp}|^2}. \quad (5,107)$$

В случае неполяризованного излучения $|E_{o||}|^2 = |E_{o\perp}|^2$ и (5,107) можно переписать в виде

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{|E_{||}|^2 + |E_{\perp}|^2}{|E_{o||}|^2 + |E_{o\perp}|^2} \right\}. \quad (5,108)$$

Подставляя уравнения (5,106) в (5,108), получим:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\varphi_0 - 2\delta\varphi_0 - a)^2 + (b + 2\beta\varphi_0)^2}{(\varphi_0 - 2\delta\varphi_0 + a)^2 + (b - 2\beta\varphi_0)^2} + \frac{(\varphi_0 - a)^2 + b^2}{(\varphi_0 + a)^2 + b^2} \right\}. \quad (5,109)$$

Ввиду малости величин δ , β и φ_0 мы можем опустить члены второго порядка малости, содержащие произведения φ_0 на δ и на β :

$$\frac{I}{I_0} \approx \frac{(\varphi_0 - a)^2 + b^2}{(\varphi_0 + a)^2 + b^2}, \quad (5,110)$$

где a и b определяются по (5,104). Если пренебречь поглощением лучей в среде и положить $\beta = 0$, то получим:

$$a \approx \sqrt{\varphi_0^2 - 2\delta} = \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}, \quad b \approx 0,$$

откуда по (5,110):

$$\frac{I}{I_0} \approx \left[\frac{\varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}}{\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}} \right]^2. \quad (5,111)$$

Формулы (5,110) и (5,104) определяют зависимость интенсивности I отраженного луча от интенсивности I_0 и угла скольжения φ_0 падающего луча. Формула (5,111) применима в случае прозрачной среды, т. е. для коротких волн λ_0 и малых атомных номеров Z элементов среды.

Исследуем эти формулы. В случае прозрачной среды при $\varphi_0 = (\varphi_0)_{\text{макс}}$ формула (5,111) дает: $\frac{I}{I_0} = 1$; при $\varphi_0 \gg (\varphi_0)_{\text{макс}}$ получим асимптотическое значение отношения интенсивностей: $\frac{I}{I_0} = 0$. При постепенном возрастании φ_0 , начиная от $(\varphi_0)_{\text{макс}}$, отношение $\frac{I}{I_0}$ быстро убывает от единицы до нуля по закону

$$\frac{I}{I_0} \approx \left[\frac{1 - \sqrt{1 - \left[\frac{(\varphi_0)_{\text{макс}}}{\varphi_0} \right]^2}}{1 + \sqrt{1 - \left[\frac{(\varphi_0)_{\text{макс}}}{\varphi_0} \right]^2}} \right]^2.$$

Так, например, если $\varphi_0 = 2(\varphi_0)_{\text{макс}}$, то $\frac{I}{I_0} \approx 0,5\%$.

В области значений $\varphi_0 < (\varphi_0)_{\text{макс}}$ выражение (5,111) становится комплексным и для нахождения отношения интенсивностей нужно взять модуль этого выражения. Для нахождения модуля положим:

$$\sqrt{\frac{I}{I_0}} = \frac{\varphi_0 - \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}}{\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}} = \rho e^{i\alpha}.$$

Произведем следующие преобразования обеих частей этого равенства:

$$\frac{\varphi_0 - i \sqrt{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2}}{\varphi_0 + i \sqrt{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2}} = \rho \cos \alpha + i \rho \sin \alpha.$$

Умножив числитель и знаменатель дроби, стоящей в левой части этого равенства, на разность членов знаменателя и приравняв вещественные и мнимые части равенства, найдем:

$$\frac{I}{I_0} = \exp \left(2i \operatorname{arctg} \frac{2\varphi_0 \sqrt{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2}}{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - 2\varphi_0^2} \right).$$

Амплитуда этого отношения $\rho^2 = 1$. Таким образом, при изменении φ_0 в пределах $0 \leq \varphi_0 \leq (\varphi_0)_{\text{макс}}$ отношение интенсивностей остается постоянным и равным единице. Изменяется лишь фаза электрического вектора при отражении от поверхности среды.

Исследуем теперь случай, когда поглощением в среде нельзя пренебречь и отношение интенсивностей должно быть определено по формулам (5,110) и (5,104).

При $\varphi_0 = 0$ найдем:

$$\frac{I}{I_0} = 1.$$

При $\varphi_0 = (\varphi_0)_{\text{макс}}$

$$a = b = \sqrt{\beta},$$

откуда

$$\frac{I}{I_0} \approx \frac{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 + 2\beta - 2\sqrt{\beta}(\varphi_0)_{\text{макс}}}{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 + 2\beta + 2\sqrt{\beta}(\varphi_0)_{\text{макс}}} < 1.$$

Таким образом, при возрастании φ_0 от нуля до $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ $\frac{I}{I_0}$ убывает. Чем больше поглощение, характеризуемое величиной β , тем быстрее убывает отношение $\frac{I}{I_0}$.

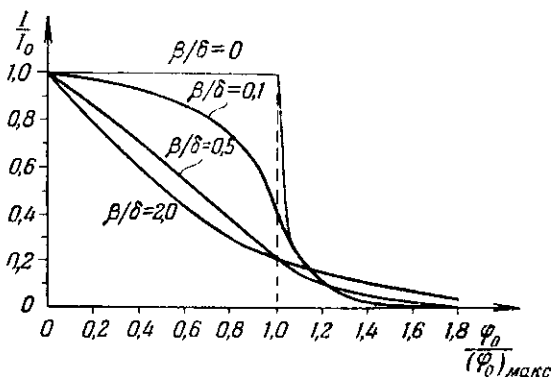


Рис. 69. Зависимость $\frac{I}{I_0}$ от $\frac{\varphi_0}{(\varphi_0)_{\text{макс}}}$ при разных значениях отношения $\frac{\beta}{\delta}$.

Асимптотическое значение величин a и b при $\varphi_0 \gg (\varphi_0)_{\text{макс}}$ равно

$$a^2 = \frac{1}{2} \varphi_0^2 \left\{ \sqrt{\left[1 - \frac{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2}{\varphi_0^2} \right]^2 + \frac{4\beta^2}{\varphi_0^4} + 1} - \frac{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2}{\varphi_0^2} \right\} \approx$$

$$\approx \frac{1}{2} \varphi_0^2 \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{\varphi_0^4} + 1} \right) \approx \varphi_0^2,$$

$$b^2 \approx \frac{1}{2} \varphi_0^2 \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta^2}{\varphi_0^4}} - 1 \right) \approx 0,$$

откуда

$$\frac{I}{I_0} \approx 0.$$

На рис. 69 показаны кривые зависимости $\frac{I}{I_0}$ от $\frac{\varphi_0}{(\varphi_0)_{\text{макс}}}$ при разных значениях отношения $\frac{\beta}{\delta}$.

Как видно из этого рисунка, достаточно резкая граница полного внешнего отражения получается лишь для прозрачных сред, когда можно положить $\frac{\beta}{\delta} = 0$. С возрастанием поглощения понятие предельного угла $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ теряет смысл: интенсивность отраженного луча плавно уменьшается, начиная от $\varphi_0 = 0$; если $\beta = 2\delta$, то при $\varphi_0 = 1,5 (\varphi_0)_{\text{макс}}$ отношение $\frac{I}{I_0} \approx 0,1$. С дальнейшим возрастанием угла φ_0 интенсивность I продолжает убывать, но уже значительно медленнее.

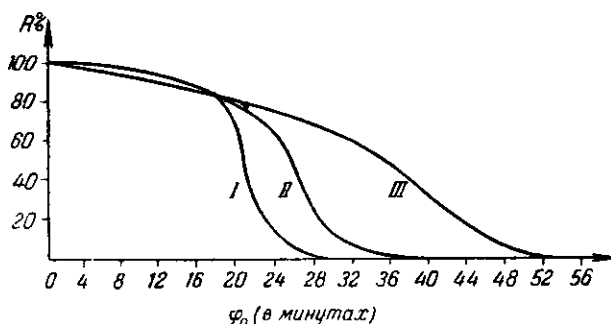


Рис. 70. Зависимость коэффициента отражения R для серебра от угла φ_0 для различных длин волн. (I) $\lambda_0 = 1,242 \text{ \AA}$; (II) $\lambda_0 = 1,537 \text{ \AA}$; (III) $\lambda_0 = 2,285 \text{ \AA}$.

При экспериментальных исследованиях отношения $\frac{I}{I_0}$ на пластинку шириной s и длиной (в направлении лучей) l под малым скользящим углом φ_0 падают лучи, интенсивность которых выше обозначена I_0 . Проекция пластинки на плоскость, перпендикулярную к лучам, имеет площадь $sl \sin \varphi_0 \approx sl\varphi_0$. Следовательно, энергия лучей, падающих на всю поверхность пластинки в единицу времени, равна $I_0 sl\varphi_0$. После отражения энергия лучей уменьшается и равна $RI_0 sl\varphi_0$, где $R \leq 1$ и называется коэффициентом отражения. Этот коэффициент равен

$$R = \frac{I}{I_0}.$$

Энергия отраженных лучей, измеряемая обычно ионизационной камерой, в условиях эксперимента равна

$$Isl\varphi_0 = RI_0sl\varphi_0.$$

Для того чтобы найти зависимость R от φ_0 , необходимо, следовательно, ввести поправку к измеренной ионизационной камерой энергии лучей, разделив эту энергию на φ_0 . Тогда мы

получим коэффициент отражения R в условных единицах. Для нахождения абсолютного значения R необходимо измерить энергию первичного пучка $I_0 s \varphi_0$.

Были сняты кривые [6] зависимости коэффициента отражения R от угла φ_0 при отражении от поверхности серебра лучей следующих длин волн λ_0 : 1,242; 1,537, 2,285 Å. Соответствующие значения δ равны $20,3 \cdot 10^{-6}$; $31,0 \cdot 10^{-6}$; $68,5 \cdot 10^{-6}$, а значения $(\varphi_0)_{\max}$ равны $6,38 \cdot 10^{-3}$ радиана = $22'$; $7,88 \cdot 10^{-3}$ радиана = $27'$; $1,17 \cdot 10^{-2}$ радиана = $40'$. Полученные кривые представлены на рис. 70. Как видно из этого рисунка, с возрастанием длины волны λ_0 благодаря возрастанию поглощения лучей резкая граница отражения исчезает, кривая становится плавной и понятие предельного угла $(\varphi_0)_{\max}$ теряет смысл.

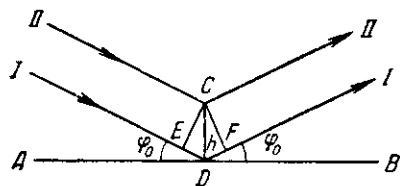


Рис. 71. Схема к расчету влияния шероховатости поверхности на полное внешнее отражение рентгеновских лучей.

До сих пор мы предполагали отражающую поверхность идеально гладкой. Найдем теперь критерий допустимой величины шероховатостей этой поверхности. На рис. 71 AB представляет отражающую плоскость, D — точка падения луча I .

Пусть на поверхности AB над точкой D имеется бугорок, высота которого $CD = h$. Тогда от вершины этого бугорка отразится уже не луч I , а другой луч II . На рис. 71 показаны волновые поверхности CE падающего луча и CF отраженного луча. Разность хода между лучами I и II после их отражения равна,

$$ED + DF = 2h \sin \varphi_0 \approx 2h \varphi_0,$$

так как угол φ_0 всегда мал. В качестве условия, определяющего достаточную четкость изображения, примем требование, чтобы разность хода не превышала четверти длины волны λ_0 :

$$2h \varphi_0 \leq \frac{\lambda_0}{4},$$

откуда получаем критерий допустимой величины шероховатостей поверхности:

$$h \leq \frac{\lambda_0}{8 \varphi_0}. \quad (5,112)$$

С увеличением угла φ_0 допустимые размеры шероховатостей уменьшаются, и для исследования интенсивности отражения вблизи предельного угла $(\varphi_0)_{\max}$ неровности поверхности не должны превышать предельной величины h_i , определяемой

условием

$$h \leq h_i = \frac{\lambda_0}{8(\varphi_0)_{\max}} = \frac{\lambda_0}{8\sqrt{2}\delta}. \quad (5,113)$$

Если соблюдено условие (5,113), то условие (5,112) всегда будет выполнено.

Подставим в (5,113) выражение для δ по (5,17):

$$h \leq h_i = \frac{\lambda_0}{8\sqrt{2C}\lambda_0^2} = \frac{1}{8\sqrt{2C}}, \quad (5,114)$$

где C равно (в прежних обозначениях, при h и λ_0 в \AA)

$$C = \frac{e^2 n}{2\pi m c^2} = \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} \varrho \frac{Z_M}{M} = 2,68 \cdot 10^{-6} \varrho \frac{Z_M}{M}, \quad (5,115)$$

откуда

$$h \leq h_i = 53,8 \sqrt{\frac{M}{Z_M \varrho}}. \quad (5,116)$$

В частности, для кальцита получаем:

$$h \leq 46 \text{ \AA}.$$

Отсюда видно, что полное внешнее отражение рентгеновских лучей можно исследовать только на идеальных оптически полированных поверхностях.

Формула (5,116) справедлива только для длин волн, значительно меньших K -края поглощения наиболее тяжелых атомов, входящих в состав отражающей среды. Как было показано в п. 2 настоящей главы, по мере увеличения длины волны λ_0 постепенно выключаются силы осцилляторов K -, L -, M -уровней и т. д. При этом C в (5,114) уже нельзя считать постоянной, определяемой по (5,115). С возрастанием длины волны при постепенном переходе через границы поглощения отдельных уровней атомов среды C каждый раз уменьшается, а допустимое предельное значение h_i увеличивается. Так, например, в видимой области спектра при полном внутреннем отражении луча с длиной волны $\lambda = 5,890 \text{ \AA}$ от поверхности стекла (легкого крона с показателем преломления $\mathfrak{N} = 1,515$) предельный угол скольжения равен $48^\circ 45'$ и h должно быть меньше $h_i = 980 \text{ \AA} \approx 0,1 \mu$. В рентгеновской области спектра при той же величине шероховатостей поверхности отражение будет четким лишь до углов φ_0 , меньших $0,05 (\varphi_0)_{\max}$, когда по формуле (5,112) h достигает той же величины (примерно $0,1 \mu$).

Таким образом, для исследований полного внешнего отражения рентгеновских лучей вблизи предельного угла $(\varphi_0)_{\max}$ качество полировки отражающей поверхности должно быть всего примерно в 20 раз выше, чем при оптических исследова-

ниях, несмотря на то, что длины волн в рентгеновской области в несколько тысяч раз меньше, чем в оптической области. Это объясняется тем, что предельный угол полного отражения в рентгеновской области в несколько сот раз меньше, чем в оптической области спектра.

Как выше было показано, в области углов скольжения $0 < \varphi_0 < (\varphi_0)_{\text{макс}}$ в прозрачных средах вся энергия падающего луча отражается от границы раздела двух сред, а в поглощающих средах лишь часть энергии отражается, часть же этой энергии поглощается средой. Рассмотрим теперь вопрос о природе этого поглощения. Как показал Эйхенвальд [7], во второй среде при полном отражении нет луча, распространяющегося от границы в глубь этой среды, но существуют электромагнитные волны переменной амплитуды, убывающей с глубиной x по закону

$$e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \alpha x} = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \varphi_0 - \mathfrak{N}^2} x}.$$

Эти волны заходят во вторую среду, движутся по криволинейному пути и через половину периода снова выходят в первую среду. «Интенсивность» этих волн определяется квадратом амплитуды, т. е. убывает с глубиной x по закону

$$e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \alpha x} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \varphi_0 - \mathfrak{N}^2} x}.$$

Заменяя в этой формуле $\cos^2 \varphi_0$ при малых φ_0 через $1 - \varphi_0^2$ и \mathfrak{N}^2 при малых δ и β по (5,9) через $1 - 2\delta - 2\beta i$, получим:

$$e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \alpha x} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{2\delta - \varphi_0^2 + 2\beta i} x}.$$

Заменим 2δ по (5,89) через $(\varphi_0)_{\text{макс}}^2$ и β по (4,41) через коэффициент поглощения τ :

$$e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \alpha x} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2 + \frac{\lambda}{2\pi} \tau i} x}. \quad (5,117)$$

Введем обозначение:

$$\alpha = \sqrt{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2 + \frac{\lambda}{2\pi} \tau i} = a + bi. \quad (5,118)$$

Возводя α в квадрат и приравнивая вещественные и мнимые части, найдем:

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{[(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2]^2 + \frac{\lambda^2}{4\tau^2} \tau^2} + (\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2 \right\} \\ b^2 &= \frac{\lambda^2}{16\tau^2} \frac{\tau^2}{a^2}. \end{aligned} \right\} \quad (5,119)$$

Подставляя (5,118) в (5,117), получим:

$$e^{-\frac{4\pi}{\lambda}ax} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda}ax} e^{-\frac{4\pi}{\lambda}bx}. \quad (5,120)$$

Найдем глубину x_e , на которой «интенсивность» электромагнитных волн убывает в e раз. Для этого приравняем амплитуду комплексного выражения (5,120) e^{-1} :

$$\frac{4\pi}{\lambda}ax_e = 1,$$

откуда находим искомую глубину проникновения волн:

$$x_e = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{\lambda}{\sqrt{\sqrt{[(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2]^2 + \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \tau^2} + (\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2}}. \quad (5,121)$$

При $\varphi_0 = (\varphi_0)_{\text{макс}}$ глубина проникновения волн равна

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\tau}} > 0. \quad (5,122)$$

При $\varphi_0 = 0$ глубина проникновения равна

$$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \frac{\lambda}{\sqrt{(\varphi_0)_{\text{макс}}^4 + \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \tau^2 + (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}} > 0,$$

т. е. волны заходят во вторую среду, несмотря на то, что вся энергия падающего луча отражается от поверхности. Если $(\varphi_0)_{\text{макс}}^2 - \varphi_0^2 \gg \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \tau^2$, т. е. среда прозрачна, то при $\varphi_0 > (\varphi_0)_{\text{макс}}$ получим по (5,119):

$$a = i \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}, \quad b = -\frac{\lambda\tau}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}} i,$$

откуда по (5,120) следует:

$$e^{-\frac{4\pi}{\lambda}ax} = \exp\left(-\frac{\tau x}{\sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2} x i\right).$$

Приравнивая амплитуду этого выражения e^{-1} при $x = x_e$, получим:

$$x_e = \frac{\sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2}}{\tau}. \quad (5,123)$$

В этом случае во второй среде распространяется преломленный луч.

По закону преломления (5,46) при малых углах φ_0 и φ связь между этими углами дается формулой

$$\varphi^2 = \frac{\varphi_0^2 - 2\delta}{1 - 2\delta} \approx \varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2. \quad (5,124)$$

Подставляя (5,124) в (5,123), получим:

$$x_e = \frac{\varphi}{\tau}. \quad (5,125)$$

В рассматриваемом случае убывание интенсивности с глубиной следует обычному закону поглощения

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau r}, \quad (5,126)$$

где r — направление распространения преломленного луча, образующего угол скольжения φ с границей раздела сред. Действительно, длина пути r , пройденного лучом от поверхности раздела в глубь второй среды, связана с глубиной x , отсчитываемой по нормали, формулой

$$r = \frac{x}{\sin \varphi} \approx \frac{x}{\varphi}. \quad (5,127)$$

Подставляя (5,127) в (5,126), получим:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\tau}{\varphi} x}. \quad (5,128)$$

Заменяя x через x_e и приравнявая (5,128) e^{-1} , получим (5,125).

Для того чтобы судить о порядке величины глубины проникновения x_e в случае $\varphi_0 = (\varphi_0)_{\text{макс}}$, приведем значение x_e для серебра при длине волны линии $M\alpha_1$ (0,708 Å). Коэффициент поглощения этой линии в серебре равен 27,8. По формуле (5,122) получаем:

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\tau}} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 200 \text{ Å}.$$

Как видно из этого примера, глубина проникновения электромагнитных волн в области полного внешнего отражения рентгеновских лучей очень мала.

Развитая выше теория полного отражения предполагала, что вторая среда не ограничена и распространяется до бесконечности. Как видно из приведенного примера, уже очень тонкие слои (порядка 0,1 μ) будут отражать так же, как и бесконечно толстые. Лишь в самых тонких слоях (порядка 10^{-6} — 10^{-7} см) можно обнаружить отклонения от найденных выше законов.

Рассмотрим отражение от тонкого слоя одного вещества, нанесенного на поверхность второго вещества (подкладку). На рис. 72 луч I падает под углом φ_0 в точку A поверхности слоя, частично преломляется на этой поверхности, идет внутри слоя под углом φ к его поверхности, отражается в точке B от границы раздела слой — подкладка и в точке C снова выходит в первую среду. Луч II , падающий в точку C , частично отражается в этой точке от верхней поверхности слоя и распространяется по тому же направлению, что и первый луч. Рассмотрим интерференцию этих лучей. Пусть AD — волновая поверхность падающего луча.

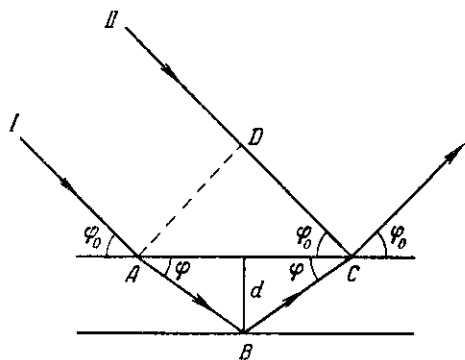


Рис. 72. Схема отражения рентгеновских лучей от тонкого слоя.

Число длин волн первого луча на пути ABC равно

$$\frac{AB + BC}{\lambda} = \frac{2d}{\sin \varphi} \frac{n}{\lambda_0},$$

где использовано соотношение (5,6). Здесь d — толщина слоя. Число длин волн второго луча на пути DC равно

$$\frac{DC}{\lambda_0} = \frac{2d}{\operatorname{tg} \varphi} \frac{\cos \varphi_0}{\lambda_0} = \frac{2d}{\sin \varphi} \frac{n}{\lambda_0} \cos^2 \varphi,$$

где использовано соотношение (5,2). Разность найденных чисел умножим на длину волны λ_0 в воздухе. Тогда мы получим разность хода интерферирующих лучей, приведенную к длине волны λ_0 в воздухе:

$$2d n \sin \varphi = 2d (1 - \delta) \sqrt{\sin^2 \varphi_0 (1 + 2\delta) - 2\delta},$$

где δ относится к слою. Пренебрегая величинами δ и 2δ по сравнению с единицей и заменяя 2δ по (5,89), $\sin \varphi$ через φ и $\sin \varphi_0$ через φ_0 , получим разность хода лучей:

$$2d\varphi \approx 2d \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\max}^2}.$$

Как известно, при полном отражении от поверхности оптически менее плотной среды фаза колебаний электрического и магнитного векторов не изменяется.

В этом случае условием максимумов интерференции будет:

$$2d \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2} = n\lambda_0, \quad (5,129)$$

где n — целое число. Условием минимумов будет:

$$2d \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_0)_{\text{макс}}^2} = (2n + 1) \frac{\lambda_0}{2}. \quad (5,130)$$

В случае отражения от оптически более плотной среды фаза меняется на π , т. е. происходит потеря половины длины волны. В этом случае условие (5,129) будет справедливо для минимумов, а условие (5,130) — для максимумов.

Формулы (5,129) и (5,130) имеют смысл лишь при $\varphi_0 > (\varphi_0)_{\text{макс}}$, т. е. вне области полного отражения. Именно в этой области и должны наблюдаться интерференционные явления.

Исследуем угловое расстояние между двумя соседними экстремумами, определяемыми по (5,129). Обозначим угол φ_0 , соответствующий данному значению n , через $(\varphi_0)_n$, а угол φ_0 , соответствующий значению $(n + 1)$, через $(\varphi_0)_{n+1}$. Тогда найдем:

$$(\varphi_0)_{n+1}^2 - (\varphi_0)_n^2 = (2n + 1) \frac{\lambda_0^2}{4d^2}.$$

Отсюда видно, что с возрастанием толщины слоя d расстояния между соседними флуктуациями интенсивности уменьшаются. С этой точки зрения исследование рассматриваемых интерференционных явлений выгоднее производить на очень тонких слоях. С другой стороны, как мы видели выше, в очень тонкий слой заходят электромагнитные волны даже при полном отражении, и такой слой не дает правильной картины, характерной для полного отражения. В последнем случае интерференционные явления будут выражены очень слабо. Таким образом, должна существовать некоторая оптимальная толщина, дающая наиболее четкую картину интерференции. Кроме того, эта толщина должна быть достаточно постоянной на всей изучаемой поверхности.

Рассмотрим более подробно условия появления интерференционной картины при отражении от тонкого слоя вещества, нанесенного на поверхность подкладки. Относительный показатель преломления на границе раздела между слоем и подкладкой $\mathcal{N}_{c,n} = 1 - \delta_{c,n}$ может быть больше или меньше единицы в зависимости от того, будет ли подкладка оптически более или менее плотной, чем слой. Действительно, по (5,3)

$$\mathcal{N}_{c,n} = \frac{\mathcal{N}_n}{\mathcal{N}_c} = \frac{1 - \delta_n}{1 - \delta_c} \approx (1 - \delta_n)(1 + \delta_c) \approx 1 - (\delta_n - \delta_c),$$

откуда следует:

$$\delta_{c,п} = \delta_{п} - \delta_c.$$

В случае оптически более плотной подкладки $\mathfrak{N}_{п} > \mathfrak{N}_c$, $\mathfrak{N}_{c,п} > 1$, и наоборот.

Для возникновения интерференционных явлений необходимым условием является частичное отражение на поверхности слоя, что имеет место при $\varphi_0 > (\varphi_{0,c})_{\max} = \sqrt{2\delta_c}$, где $\varphi_{0,c}$ — предельный угол для слоя. Кроме того, должно быть $\varphi_0 \approx (\varphi_{0,c})_{\max}$, так как в противном случае интенсивность отраженного луча будет ничтожно мала.

На границе раздела слой—подкладка условие $\varphi < (\varphi_{c,п})_{\max} = \sqrt{2\delta_{c,п}}$ обеспечивает наибольшую интенсивность отраженного на этой границе луча. Заменим в этом условии φ через φ_0 . Связь между этими углами дает основное соотношение:

$$\mathfrak{N}_c = \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi} = 1 - \delta_c,$$

откуда следует:

$$\cos^2 \varphi \approx \cos^2 \varphi_0 (1 + 2\delta_c);$$

$$\sin^2 \varphi \approx \sin^2 \varphi_0 - 2\delta_c.$$

Так как углы φ и φ_0 малы, то

$$\varphi \approx \sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_{0,c})_{\max}^2}.$$

Условие наибольшей интенсивности луча, отраженного на границе слой—подкладка, может быть теперь записано в виде:

$$\sqrt{\varphi_0^2 - (\varphi_{0,c})_{\max}^2} < (\varphi_{c,п})_{\max},$$

откуда

$$\varphi_0^2 < (\varphi_{c,п})_{\max}^2 + (\varphi_{0,c})_{\max}^2 = 2\delta_{c,п} + 2\delta_c = 2\delta_{п} = (\varphi_{0,п})_{\max}^2.$$

Присоединяя к этому неравенству условие на верхней границе слоя, получим:

$$(\varphi_{0,c})_{\max} < \varphi_0 < (\varphi_{0,п})_{\max},$$

или

$$\delta_c < \frac{\varphi_0^2}{2} < \delta_{п}.$$

Эти условия показывают, что наиболее яркую и четкую интерференционную картину можно получить в случае, когда $\delta_c < \delta_{п}$, т. е. $\mathfrak{N}_c > \mathfrak{N}_{п}$, следовательно, при отражении от оптически менее плотной среды. В случае, когда $\mathfrak{N}_{п} > \mathfrak{N}_c$, т. е. при отражении

от оптически более плотной среды, интерференционная картина также возможна, но будет значительно менее четкой и яркой, так как при этом условии луч, прошедший через слой, отразится от подкладки с частичной потерей своей интенсивности.

6. Экспериментальные методы изучения дисперсии

Единичный декремент показателя преломления δ может быть измерен по преломлению рентгеновских лучей в призме. На рис. 73 показан ход лучей при таких измерениях. Преломляющий угол — прямой, лучи падают в точку A на грани призмы

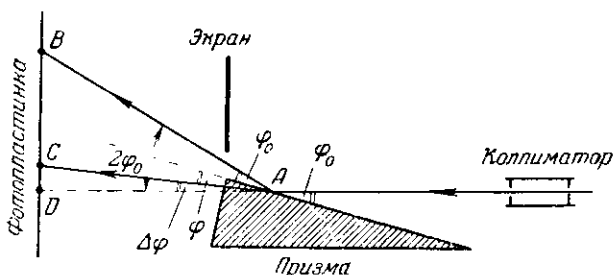


Рис. 73. Определение единичного декремента δ по преломлению в призме.

под скользющим углом φ_0 . Отраженный луч идет по направлению AB , преломленный луч — по направлению AC . При отсутствии призмы прямой луч идет по направлению AD .

Для получения возможно большего угла отклонения угол φ_0 выбирается очень малым, возможно более близким к предельному углу; тогда преломленный луч выходит из призмы почти под прямым углом ко второй грани, благодаря чему отклонением выходящего луча можно пренебречь. На большом расстоянии AD от преломляющего угла призмы устанавливают фотопластинку DB под прямым углом к падающему лучу AD .

Пропуская падающий луч через систему узких щелей, выделяют пучок очень малой расходимости. Щели устанавливают параллельно преломляющему ребру призмы. При отсутствии призмы фотографируют линию прямого пучка. Вдвигая призму так, чтобы луч прошел через самую вершину преломляющего угла (чтобы уменьшить поглощение лучей в призме), фотографируют линии преломленного и отраженного лучей. При этом отражаются лучи, имеющие большую длину волны, чем преломленный луч. Последний разлагается в спектр.

Угол скольжения преломленного луча обозначим φ ; $\angle CAD$ равен разности углов φ_0 и φ , которую обозначим $\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi$.

Измерив на пластинке расстояния DC и DB и зная расстояние AD , можно определить углы $\Delta\varphi$ и $2\varphi_0$, пользуясь тем, что эти углы очень малые, а расстояние $AD \gg DB$:

$$\Delta\varphi = \frac{DC}{AD}, \quad 2\varphi_0 = \frac{DB}{AD}. \quad (5,131)$$

Для нахождения из этих измерений единичного декремента показателя преломления воспользуемся формулой (5,46):

$$1 - \delta = \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi},$$

откуда

$$\delta = 1 - \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi} = \frac{2 \sin \left(\varphi_0 - \frac{\Delta\varphi}{2} \right) \sin \frac{\Delta\varphi}{2}}{\cos \varphi}.$$

Приравнивая синусы малых углов самим углам, а $\cos \varphi$ — единице, получим:

$$\delta \approx \left(\varphi_0 - \frac{\Delta\varphi}{2} \right) \Delta\varphi. \quad (5,132)$$

Подставляя в (5,132) значения углов $\Delta\varphi$ и φ_0 по (5,131), можно вычислить δ .

Изложенный метод был успешно применен рядом исследователей [8¹]. В дальнейшем этот метод был усовершенствован [9] применением двухкристального спектрометра с двумя кристаллами кальцита A и B , расположенными параллельно друг другу (рис. 74).

Падающий луч I , отразившись от кристалла A , проходит через узкую щель в экране S и, отразившись от второго кристалла B , идет по направлению a параллельно падающему лучу I . Луч a регистрируется ионизационной камерой со сравнительно широким входным окошком. Если теперь вдвинуть призму p преломляющим углом в пучок лучей, идущий между обоими кристаллами, то благодаря преломлению в призме пучок лучей отклонится на очень малый угол θ и не будет больше отражаться от второго кристалла B . Для того чтобы этот луч вновь отразился, кристалл B необходимо повернуть на угол θ , после чего луч пойдет по направлению b и будет снова зарегистрирован ионизационной камерой. Зная величину α преломляющего угла призмы и измерив угол θ

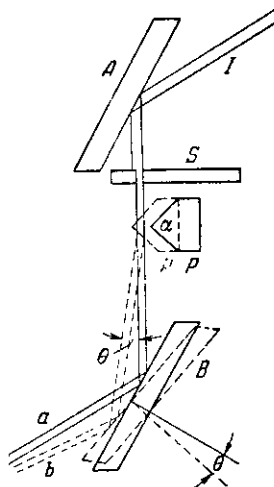


Рис. 74. Определение единичного декремента δ по преломлению в призме с помощью двухкристального спектрометра.

поворота кристалла B , определяют единичный декремент показателя преломления вещества призмы, пользуясь следующим расчетом.

Как известно из оптики, наибольшее отклонение луча при преломлении призмой имеет место при симметричном ходе лучей, как это показано на рис. 75. Луч, падающий на призму под углом скольжения φ_0 к одной из ее граней, входит внутрь призмы под углом φ к этой грани, под этим же углом подходит к другой грани и выходит через нее под углом φ_0 , равным углу падения. Угол отклонения между падающим и выходящим из призмы лучами обозначим θ , а преломляющий угол призмы α . Как видно из рисунка 75, углы θ , φ , φ_0 и α связаны следующими соотношениями:

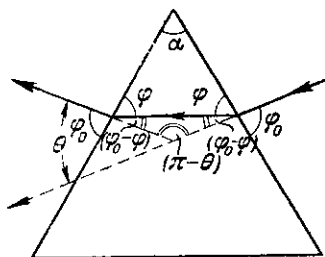


Рис. 75. Схема к расчету угла отклонения при преломлении в призме.

$$\theta = 2(\varphi_0 - \varphi), \quad \varphi = \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2},$$

откуда найдем:

$$\varphi_0 = \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha - \theta}{2}.$$

С другой стороны, показатель преломления равен

$$\mathcal{N} = 1 - \delta = \frac{\cos \varphi_0}{\cos \varphi} = \frac{\sin \frac{\alpha - \theta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}} = \cos \frac{\theta}{2} - \sin \frac{\theta}{2} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}.$$

Так как угол отклонения θ в рентгеновской области спектра очень мал, то с достаточным приближением можно положить $\cos \frac{\theta}{2}$ равным единице, а $\sin \frac{\theta}{2}$ — самому углу $\frac{\theta}{2}$. Тогда получим:

$$\delta = \frac{\theta}{2} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}.$$

Найденная формула и служит для определения δ изложенным методом. Как видно из этой формулы, угол отклонения θ равен

$$\theta = 2\delta \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2},$$

т. е. для получения возможно большего отклонения следует

брать призмы с возможно большим преломляющим углом α . Однако с увеличением этого угла растет и поглощение лучей в призме, так как увеличивается длина хода луча в поглощающей среде.

Для осуществления симметричного преломления ввиду малости углов отклонения достаточно направить падающий луч на призму перпендикулярно к бисекторной плоскости преломляющего угла. Для уменьшения поглощения лучей в призме последнюю необходимо вводить в луч только самой вершиной преломляющего угла. Тем не менее оба изложенных выше метода не могут быть применены для измерения единичного декремента δ в длинноволновой области спектра вследствие большого поглощения таких лучей в веществе призмы.

Другой метод [10, 11] измерения показателя преломления рентгеновских лучей основан на диффракции рентгеновских лучей при отражении от кристаллов. В случае симметричного отражения справедлива формула (5,60). Для двух различных порядков отражения n_1 и n_2 имеем:

$$\frac{\lambda_0}{2d} \left[1 + \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_{0,n_1}} \right] = \frac{\sin \varphi_{0,n_1}}{n_1},$$

$$\frac{\lambda_0}{2d} \left[1 + \frac{\delta}{\sin^2 \varphi_{0,n_2}} \right] = \frac{\sin \varphi_{0,n_2}}{n_2},$$

откуда находим:

$$\frac{\sin \varphi_{0,n_1}}{n_1} - \frac{\sin \varphi_{0,n_2}}{n_2} = \delta \left(\frac{\lambda_0}{2d \sin \varphi_{0,n_1}} \frac{1}{\sin \varphi_{0,n_1}} - \frac{\lambda_0}{2d \sin \varphi_{0,n_2}} \frac{1}{\sin \varphi_{0,n_2}} \right).$$

Пользуясь приближенным равенством (5,61), можем написать:

$$\frac{\lambda_0}{2d \sin \varphi_{0,n_1}} \approx \frac{1}{n_1}, \quad \frac{\lambda_0}{2d \sin \varphi_{0,n_2}} \approx \frac{1}{n_2}.$$

Подставляя полученные соотношения в предыдущее равенство, найдем:

$$\delta \approx \frac{\frac{\sin \varphi_{0,n_1}}{n_1} - \frac{\sin \varphi_{0,n_2}}{n_2}}{\frac{1}{n_1 \sin \varphi_{0,n_1}} - \frac{1}{n_2 \sin \varphi_{0,n_2}}}. \quad (5,133)$$

Точные измерения углов φ_0 в различных порядках отражения позволяют определить единичный декремент показателя преломления по формуле (5,133). Недостатком этого метода является малая точность, так как отклонения от угла Вульфа—Брэгга при симметричном отражении очень малы.

Одним из наиболее точных методов измерения показателя преломления является метод несимметричного отражения от

кристаллической решетки [12]. На рис. 76, I представлен кристаллический клин, на который падает узкий пучок рентгеновских лучей под углом φ_0 к его скошенной поверхности. Отражающие плоскости расположены под углом α к этой поверхности. Внутри кристалла лучи идут под углом φ_1 к поверхности ($\varphi_1 = \varphi - \alpha$), отражаются от внутренних атомных плоскостей под углом φ , подходят к поверхности кристалла под углом $\varphi'_1 = \varphi + \alpha$ и выходят наружу под углом φ'_0 к поверхности кристалла.

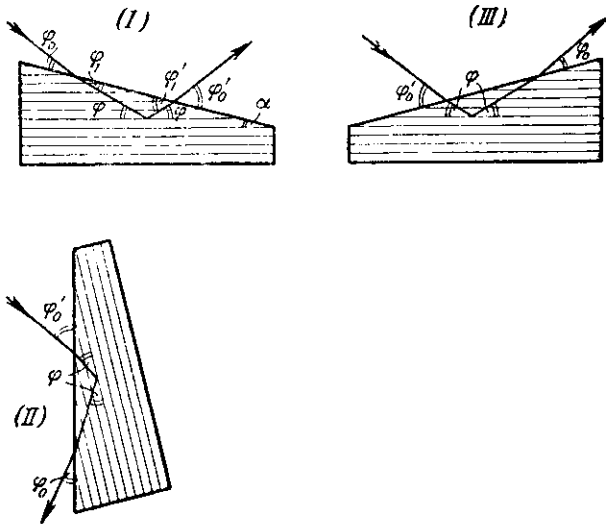


Рис. 76. Определение единичного декремента δ при несимметричном отражении от кристаллического клина.

Если кристалл повернуть в плоскости чертежа против часовой стрелки в такое положение II (рис. 76), в котором падающий луч образует с поверхностью кристалла угол φ'_0 , то отражение снова будет иметь место с обратным ходом лучей в кристалле. Выходящий из кристалла луч пойдет под углом φ_0 к поверхности. Угол β поворота кристалла может быть измерен с большой точностью. Этот угол равен

$$\beta = \pi - (\varphi_0 + \varphi'_0). \quad (5,134)$$

Обозначим, как и ранее, угол, определяемый формулой Вульфа—Брэгга, через φ_B . Отклонение входящего луча от угла φ_B обозначим $(\Delta\varphi)_a$, а отклонение выходящего луча от угла φ_B обозначим $(\Delta\varphi)'_a$. Тогда, очевидно, можно написать:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0 &= \varphi_B - \alpha + (\Delta\varphi)_a, \\ \varphi'_0 &= \varphi_B + \alpha + (\Delta\varphi)'_a. \end{aligned} \right\} \quad (5,135)$$

Подставляя эти значения φ_0 и φ'_0 в (5,134), получим:

$$\beta_\alpha = \pi - 2\gamma_\alpha, \quad (5,136)$$

где обозначено:

$$\gamma_\alpha = \varphi_B + \frac{(\Delta\varphi)_\alpha + (\Delta\varphi)'_\alpha}{2}. \quad (5,137)$$

В случае симметричного отражения повторение тех же измерений на кристалле, срезанном параллельно отражающим плоскостям, должно дать:

$$\beta_0 = \pi - 2\gamma_0, \quad (5,138)$$

где γ_0 равно

$$\gamma_0 = \varphi_B + (\Delta\varphi)_B, \quad (5,139)$$

так как в этом случае $(\Delta\varphi)_B = (\Delta\varphi)'_B$. Согласно (5,73) имеем:

$$(\Delta\varphi)_B = \frac{2\delta}{\sin 2\varphi_0} \approx \frac{2\delta}{\sin 2\varphi_B}, \quad (5,140)$$

откуда

$$\gamma_0 = \varphi_B + \frac{2\delta}{\sin 2\varphi_B}. \quad (5,141)$$

Выразим $(\Delta\varphi)_\alpha$ и $(\Delta\varphi)'_\alpha$ по (5,88):

$$\begin{aligned} (\Delta\varphi)_\alpha &= \delta [\operatorname{ctg}(\varphi_B - \alpha) + \operatorname{tg} \varphi_B], \\ (\Delta\varphi)'_\alpha &= \delta [\operatorname{ctg}(\varphi_B + \alpha) + \operatorname{tg} \varphi_B]. \end{aligned} \quad (5,142)$$

Подставляя эти значения в (5,137), получим:

$$\gamma_\alpha - \varphi_B = \delta \left[\operatorname{tg} \varphi_B + \frac{\sin 2\varphi_B}{2 \sin(\varphi_B - \alpha) \sin(\varphi_B + \alpha)} \right]. \quad (5,143)$$

По (5,137) и (5,141) имеем:

$$\begin{aligned} \gamma_\alpha - \gamma_0 &= \frac{(\Delta\varphi)_\alpha + (\Delta\varphi)'_\alpha}{2} - \frac{2\delta}{\sin 2\varphi_B} = \\ &= \delta \left\{ \left[\operatorname{tg} \varphi_B + \frac{\sin 2\varphi_B}{2 \sin(\varphi_B - \alpha) \sin(\varphi_B + \alpha)} \right] - \frac{2}{\sin 2\varphi_B} \right\}, \end{aligned} \quad (5,144)$$

откуда по (5,143) и (5,144) получим:

$$\frac{\gamma_\alpha - \gamma_0}{\gamma_\alpha - \varphi_B} = 1 - \frac{2}{\sin 2\varphi_B \left[\operatorname{tg} \varphi_B + \frac{\sin 2\varphi_B}{2 \sin(\varphi_B - \alpha) \sin(\varphi_B + \alpha)} \right]}. \quad (5,145)$$

После несложных тригонометрических преобразований найдем:

$$\frac{\gamma_\alpha - \gamma_0}{\gamma_\alpha - \varphi_B} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \varphi_B}. \quad (5,146)$$

Полученное уравнение можно решить относительно φ_B , так как величины γ_α , γ_0 и α могут быть непосредственно измерены. Решение можно получить либо по методу последовательных приближений, либо графически, откладывая по оси ординат функции $\frac{\gamma_\alpha - \gamma_0}{\gamma_\alpha - \varphi_B}$ и $\frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \varphi_B}$, а по оси абсцисс φ_B и найдя точку пересечения этих двух кривых. Абсцисса этой точки даст искомое значение φ_B . Зная φ_B , можно найти δ по (5,141) или (5,143).

Можно видоизменить этот метод [13], устанавливая кристалл сначала в положение *I* (рис. 76), а затем поворачивая его вокруг оси, перпендикулярной к отражающим плоскостям, в положение *III* такое, чтобы угол скольжения падающего луча был равен φ'_0 ; угол скольжения выходящего луча будет в этом случае равен φ_0 . Необходимый для этого угол ψ поворота кристалла может быть точно измерен.

Нетрудно показать, что изменение угла скольжения $\varphi'_0 - \varphi_0$ при повороте на угол ψ равно:

$$\varphi'_0 - \varphi_0 = \operatorname{arctg} \left[\frac{1 - \cos \psi}{\operatorname{ctg} \alpha + \cos \psi \operatorname{tg} \alpha} \right]. \quad (5,147)$$

Поворачивая кристалл в плоскости чертежа из положения *I* в положение *II*, мы измерим угол β , определяемый по (5,134), откуда

$$\varphi'_0 + \varphi_0 = \pi - \beta. \quad (5,148)$$

Зная сумму и разность углов φ'_0 и φ_0 , мы можем найти каждый из этих углов в отдельности.

Согласно рис. 76 мы видим, что $\varphi_1 = \varphi - \alpha$, а $\varphi'_1 = \varphi + \alpha$, поэтому

$$1 - \delta = \frac{\cos \varphi_0}{\cos (\varphi - \alpha)} = \frac{\cos \varphi'_0}{\cos (\varphi + \alpha)}, \quad (5,149)$$

откуда следует:

$$\cos \varphi'_0 (\cos \varphi \cos \alpha + \sin \varphi \sin \alpha) = \cos \varphi_0 (\cos \varphi \cos \alpha - \sin \varphi \sin \alpha).$$

Разделив на $\cos \varphi \cos \alpha$, найдем

$$\cos \varphi'_0 (1 + \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \alpha) = \cos \varphi_0 (1 - \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \alpha).$$

Из этого уравнения найдем $\operatorname{tg} \varphi$:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\cos \varphi_0 - \cos \varphi'_0}{\cos \varphi'_0 + \cos \varphi_0} \operatorname{ctg} \alpha = \operatorname{tg} \frac{\varphi'_0 + \varphi_0}{2} \operatorname{tg} \frac{\varphi'_0 - \varphi_0}{2} \operatorname{ctg} \alpha. \quad (5,150)$$

Зная сумму и разность углов φ'_0 и φ_0 , а также угол клина α , найдем по (5,147), (5,148) и (5,150):

$$\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{ctg} \frac{\beta}{2} \operatorname{tg} \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{1 - \cos \psi}{\operatorname{ctg} \alpha + \cos \psi \operatorname{tg} \alpha} \right] \right\} \operatorname{ctg} \alpha. \quad (5,151)$$

По формуле (5,151) может быть определен угол φ , образуемый лучом с отражающими плоскостями внутри кристалла. Затем находим δ по (5,149).

Если отражающие плоскости кристалла установлены не точно перпендикулярно к оси поворота, то ошибка может быть устранена промерами углов поворота в высоких порядках отражения, когда углы φ_0 и φ'_0 — оба большие и преломление практически не сказывается.

Для того чтобы метод кристаллического клина мог дать достаточную точность, выбирают угол α близким к углу φ . Тогда угол $\varphi_1 = \varphi - \alpha$ очень мал и отклонение будет велико.

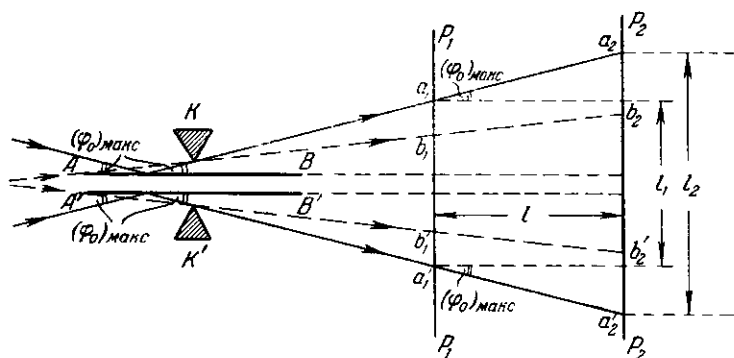


Рис. 77. Определение предельного угла полного внешнего отражения по Линнику и Лашкареву.

Комптон [14] предложил использовать измерения предельного угла полного внешнего отражения для определения единичного декремента показателя преломления по формуле (5,89):

$$\delta = \frac{(\varphi_0)_{\text{макс}}^2}{2}. \quad (5,152)$$

Этот метод был затем применен многими исследователями в различных вариантах. Так, например, Линник и Лашкарев [15] пользовались следующим методом, схема которого представлена на рис. 77.

На малом расстоянии от отражающей поверхности AB исследуемой пластинки помещался клин K . Прямой пучок, пройдя вдоль пластинки, попадал сначала на фотопластинку P_1P_1 , поставленную перпендикулярно к оси пучка, а пройдя сквозь фотопластинку P_1P_1 , — на вторую фотопластинку P_2P_2 , поставленную параллельно первой на расстоянии l от нее. Прямой пучок ограничивался самой отражающей пластинкой и клином. Крайний луч прямого пучка показан пунктиром.

Этот луч попадал в точки b_1 и b_2 обеих фотопластинок. Отраженные от пластинки лучи могли попадать и выше и ниже этих точек, но крайние верхние точки a_1 и a_2 фотопластинок, на которые мог попадать отраженный луч, ограничивались предельным углом полного внешнего отражения $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ и клином. Соответствующий крайний луч показан на рис. 77 сплошной линией.

Таблица 23

Единичные декременты δ показателя преломления разных веществ

Вещество	$\lambda, \text{Å}$	$\delta \cdot 10^6$	$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^6$	Вещество	$\lambda, \text{Å}$	$\delta \cdot 10^6$	$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^6$
Графит	0,708	1,23	2,46	Кальцит	1,932	13,89	3,72
Сера	0,708	1,39	2,78	»	2,499	22,37	3,59
Алюминий	0,708	1,68	3,36	»	2,509	23,26	3,70
»	1,537	8,4	3,56	»	2,774	27,05	3,51
Никель	1,081	11,05	9,40	»	2,931	28,54	3,32
»	1,274	14,8	9,11	»	3,025	29,34	3,21
»	1,389	17,0	8,80	»	3,040	28,67	3,10
»	1,473	17,5	8,07	»	3,070	30,18	3,20
»	1,497	18,7	8,35	»	3,083	32,02	3,37
»	1,537	18,7	7,92	»	3,218	35,98	3,47
»	1,655	25,0	9,13	»	3,379	39,57	3,47
»	1,932	35,5	9,25	»	3,447	41,87	3,52
Медь	0,708	5,95	11,9	»	3,734	49,19	3,53
Серебро	0,708	5,85	11,7	Кварц	1,537	8,62	3,64
»	1,279	21,5	11,32	»	1,753	11,19	3,64
Целлулоид	0,708	0,98	1,96	»	1,932	13,63	3,65
»	1,537	4,78	2,02	»	2,280	19,06	3,67
Глицерин	1,537	4,41	1,87	»	2,500	22,89	3,66
Парафин	0,708	0,70	1,40	»	3,353	41,66	3,71
»	1,537	3,28	1,39	»	3,735	51,77	3,71
Пирит	0,631	2,87	7,21	»	4,719	81,44	3,65
»	0,708	3,35	6,70	»	5,362	104,1	3,62
»	1,389	13,2	6,85	»	7,111	170,1	3,36
»	1,537	17,6	7,46	»	8,323	240,1	3,46
Стекло	0,631	1,22	3,1	»	9,868	346,0	3,55
»	0,708	1,64	3,3	Слюда	1,537	8,94	3,78
»	1,389	6,65	3,44	»	2,498	24,6	3,94
»	1,537	8,12	3,43	»	3,378	46,6	4,06
»	1,753	10,00	3,26	»	3,447	49,1	4,14
»	1,932	12,38	3,31	»	5,166	103	3,85
Кальцит	0,708	2,00	4,00	»	7,111	182	3,6
»	1,537	8,80	3,72	»	8,320	262	3,79

Поворачивая затем отражающую пластинку AB вместе с клином K на 180° вокруг горизонтальной оси в положение $A'B'$ и K' , можно было сфотографировать на тех же фотопластинках симметричную картину. В этом случае прямой пучок ограничен точками b'_1 и b'_2 , а отраженные лучи — точками

a'_1 и a'_2 . Зная расстояние между пластинками l и измерив на снимках расстояния l_1 и l_2 между точками $a_1a'_1$ и $a_2a'_2$ соответственно, можно найти предельный угол полного внешнего отражения по формуле

$$\operatorname{tg} (\varphi_0)_{\max} = \frac{l_2}{2l} \frac{l_1}{l_2}.$$

Этим методом Линник и Лашкарев измерили предельные углы и вычислили единичные декременты показателя преломления для стекла, кварца, стальной пластинки.

Однако, как мы видели выше, этот метод может дать достаточно точные результаты только для малых длин волн и прозрачных веществ, для которых предельный угол полного отражения является резким. В случае поглощающих сред и больших длин волн интенсивность отражения сравнительно медленно падает с увеличением угла φ_0 , а следовательно, метод полного внешнего отражения принципиально не может дать большой точности.

В таблице 23 приведены некоторые результаты измерений единичного декремента показателя преломления различных веществ при разных длинах волн.

7. Исследования полного внешнего отражения от тонких слоев

Исследования полного внешнего отражения рентгеновских лучей от тонких слоев металлов, наносимых катодным распылением или испарением в вакууме на поверхность какой-либо подкладки с резко отличным показателем преломления, позволяют решить вопрос о глубине проникновения электромагнитных волн, заходящих в слой при полном внешнем отражении ($\varphi_0 < (\varphi_0)_{\max}$), а также изучить интерференционные явления, возникающие при $\varphi_0 > (\varphi_0)_{\max}$.

Хорошо выраженная картина интерференционных явлений была обнаружена [16] при исследовании тонких слоев никеля, нанесенных испарением в вакууме на оптически полированную плоскую поверхность стеклянной пластинки. На рис. 78 представлена полученная в этой работе микрофотометрическая кривая интенсивности отражения линии $\text{Ni } K\alpha$ от такого слоя. По формулам (5,129) и (5,130) можно, используя результаты измерений этой микрофотограммы, определить толщину слоя d и единичный декремент δ . Так как стекло имеет меньший декремент δ , чем никель, а следовательно, больший показатель преломления, то отражение на границе никель — стекло представляет собой случай, обратный обычному полному отражению; в данном случае отражение происходит от оптически более

плотной среды, и формула (5,129) справедлива для минимумов интерференционной кривой.

Определим по этой формуле значения $n\lambda_0$ для двух порядков n_1 и n_2 :

$$n_1\lambda_0 = 2d \sqrt{\varphi_{0,1}^2 - 2\delta},$$

$$n_2\lambda_0 = 2d \sqrt{\varphi_{0,2}^2 - 2\delta}.$$

где $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ по (5,152) заменено на 2δ . Решая эту систему уравнений относительно d и δ , найдем:

$$d = \frac{\lambda_0}{2} \sqrt{\frac{n_2^2 - n_1^2}{\varphi_{0,2}^2 - \varphi_{0,1}^2}}, \quad (5,153)$$

$$\delta = \frac{n_2^2 \varphi_{0,1}^2 - n_1^2 \varphi_{0,2}^2}{2(n_2^2 - n_1^2)}. \quad (5,154)$$

Определение толщины слоя, соответствующего интерференционной картине, представленной на рис. 78, дало значение

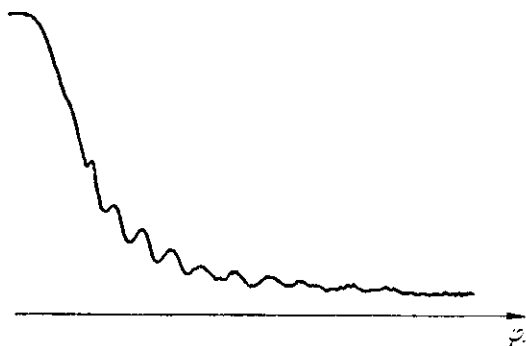


Рис. 78. Интерференционные явления при отражении линии $Ni K\alpha$ от слоя никеля толщиной $0,141 \mu$, нанесенного на поверхность стекла. Микрофотометрическая кривая.

$d = 0,141 \mu$. При уменьшении толщины слоя интерференционные максимумы раздвигались, число их уменьшалось, амплитуда падала. При увеличении толщины интерференционная картина пропадала. Указанный способ определения декремента δ по формуле (5,154) является одним из наиболее точных методов. Для применения этого метода нужно подобрать оптимальную толщину слоя и обеспечить достаточную однородность этой толщины по поверхности пластинки.

Сравнение кривых интенсивности отражения от поверхности тонких слоев с кривыми, полученными от толстых слоев, показывает, что при переходе от очень тонких слоев к очень толстым

предельный угол $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ (если он хорошо выражен) смещается от значения, соответствующего подкладке, до значения, соответствующего слою. Параллельно с этим происходят и изменения формы кривой распределения интенсивности отраженных лучей по углам. Это говорит о том, что в очень тонких слоях не образуется правильной картины полного внешнего отражения, так как глубина проникновения электромагнитных волн превосходит толщину слоя. Та предельная толщина, при которой картина отражения перестает изменяться с увеличением толщины, определяет, очевидно, глубину проникновения волн в среду слоя.

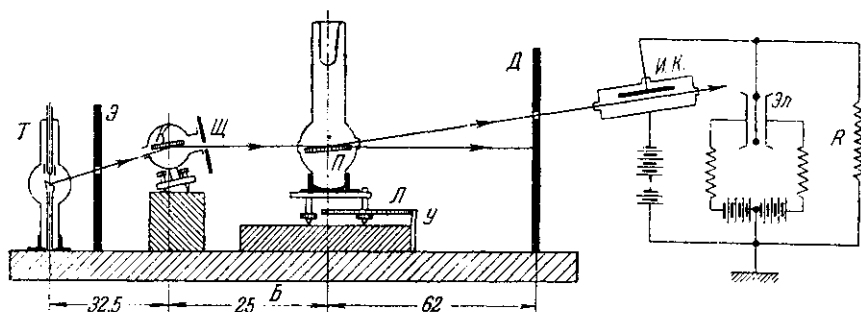


Рис. 79. Установка Алиханова и Арцимовича для изучения полного внешнего отражения рентгеновских лучей от слоев металлов, испаряемых в вакууме. Размеры даны в см.

Исследование этих явлений было осуществлено Алихановым и Арцимовичем [17, 18]; установка представлена схематически на рис. 79. На этом рисунке T — рентгеновская трубка с молибденовым анодом, \mathcal{E} — экран (баритовая стенка) с окошком для пропускания лучей, K — кристалл кальцита, установленный в камере, на выходе из которой помещена щель \mathcal{C} . Кристалл устанавливался в такое положение, при котором от него отражался дублет $Mo K\alpha_{1,2}$. Щель \mathcal{C} выделяла одну линию $Mo K\alpha_1$; P — стеклянная пластинка, помещенная внутри вакуумного прибора с двумя окошками — входным и выходным, закрытыми алюминиевыми фольгами толщиной 10—15 μ . Прибор имел в верхней части ловушку с жидким воздухом для вымораживания паров ртути, поступавших от парортутного насоса, откачивавшего этот прибор. Кроме того, в прибор было введено несколько электродов, позволявших испарять в вакууме различные металлы на поверхность стеклянной пластинки. Прибор был установлен на трех ножках, из них одна снабжена лимбом L , по которому, пользуясь неподвижным указателем Y , можно было отсчитывать углы наклона стеклянной пластинки по отношению к падающему лучу.

Одно деление лимба соответствовало изменению угла φ_0 на 4,8 сек.

По выходе из этого прибора луч разделялся на два: прямой луч, прошедший над пластинкой, и отраженный от нее луч. Прямой луч закрывался диафрагмой D , после которой отраженный луч попадал в ионизационную камеру $И. К.$ Ионизационный ток создавал на высокоомном сопротивлении R падение напряжения, регистрировавшееся струнным электрометром $Эл.$

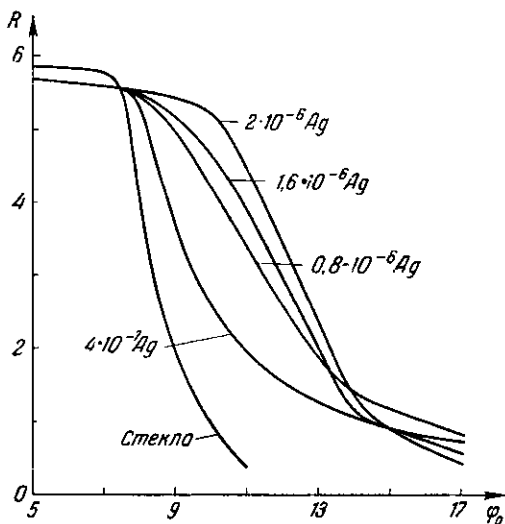


Рис. 80. Зависимость коэффициента отражения R линии $Mo K\alpha_1$ от угла скольжения φ_0 падающего луча при разных толщинах слоев серебра, нанесенных на стекло. R и φ_0 — в произвольных единицах. Кривые получены экспериментально А. И. Алихановым.

Рентгеновская трубка, камера с кристаллом, вакуумный прибор и диафрагма были установлены на стальной балке B .

На стеклянную пластинку можно было сначала нанести толстый слой какого-либо металла, а затем уже на него — тонкий слой второго металла. Таким путем были изучены следующие пары слой — подкладка: 1) серебро на стекле; 2) серебро на алюминии; 3) вольфрам на стекле; 4) алюминий на серебре и 5) серебро на платине. В первых трех случаях единичный декремент δ слоя больше, чем δ подкладки, т. е. на границе слой — подкладка происходит отражение от оптически более плотной среды. В последних двух случаях δ слоя меньше, чем δ подкладки, и отражение на границе слой — подкладка происходит от оптически менее плотного слоя.

В первых трех случаях предельный угол $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ слоя больше, чем у подкладки; очевидно, что при данном значении угла φ_0 интенсивность отражения от слоя будет больше, чем от подкладки, как это видно на рис. 80.

Благодаря интенсивному отражению от верхней поверхности слоя глубина проникновения волн в слой будет мала. Как видно из рис. 80, при изменении толщины слоя серебра, наносимого на стекло, форма кривой при малых толщинах существенно меняется, а при толщинах выше 10^{-6} см изменяется уже мало. Отсюда можно сделать вывод, что глубина проникновения волн в серебро при полном внешнем отражении около $3 \cdot 10^{-6}$ см, что весьма близко к значению $4,5 \cdot 10^{-6}$ см, полученному по формуле (5,122).

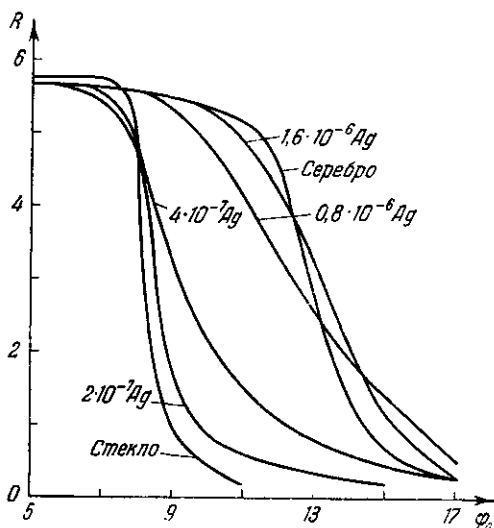


Рис. 81. Зависимость коэффициента отражения R линии $\text{Mo K}\alpha_1$ от угла скольжения φ_0 падающего луча при разных толщинах слоев серебра, нанесенных на стекло. R и φ_0 — в произвольных единицах. Кривые рассчитаны теоретически Л. А. Арцимовичем.

В случаях, когда δ слоя меньше δ подкладки, предельный угол $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ слоя также меньше, чем у подкладки, и при данном значении угла φ_0 в пределах между значениями $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ для слоя и подкладки интенсивность отражения от слоя будет уже невелика, тогда как подкладка будет отражать преломленный луч. В этом случае глубина проникновения будет значительно больше, так как она определяется простым погло-

щением преломленного луча, а не фазовым поглощением, как в предыдущем случае. Так, например, глубина проникновения лучей в слой алюминия, нанесенный на серебро, по экспериментальным данным Алиханова — порядка $0,5 - 1 \mu$.

Теория отражения от тонких слоев на инородных подкладках, развитая Л. А. Арцимовичем, позволила детально объяснить экспериментальные результаты Алиханова. На рис. 81 представлены вычисленные Арцимовичем кривые для того же случая, что и на рис. 80.

Из сопоставления этих рисунков мы видим превосходное соответствие теории эксперименту.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ФОТОЭФФЕКТ И ВТОРИЧНЫЕ СПЕКТРЫ

1. Фотоэффект

а) Общие сведения

Под влиянием рентгеновских лучей атомы вещества ионизируются, выбрасывая один из своих внутренних электронов. Это явление носит название фотоэлектрического эффекта или сокращенно фотоэффекта. Независимость скоростей вырванных из атомов электронов (так называемых фотоэлектронов) от интенсивности лучей не могла быть объяснена классической теорией. Именно этот установленный опытным путем факт явился одним из основных положений, приведших к обоснованию квантовой природы излучения. Как показал эксперимент, скорости фотоэлектронов зависят только от длины волны λ или частоты ν лучей, а также от энергии связи электрона в атоме, т. е. от ионизационного потенциала q -уровня $\frac{E_q}{e}$, где E_q — энергия связи, e — заряд электрона. Согласно установленному Эйнштейном закону кинетическая энергия фотоэлектрона $E_{кин}$ равна

$$E_{кин} = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu - E_q,$$

т. е. энергия фотона частично тратится на вырывание электрона с уровня q атома, частично идет на сообщение электрону кинетической энергии. С возрастанием интенсивности лучей растет только количество вырванных электронов.

Таким образом, если вещество находится в поле монохроматических рентгеновских лучей, то атомы будут испускать фотоэлектроны различных скоростей в зависимости от того, с каких уровней эти электроны сорваны. Исследование распределения фотоэлектронов по скоростям показывает дискретный спектр скоростей (или кинетических энергий) этих электронов. Фотоэффект может быть изучен по двум его аспектам: 1) путем

исследования изменений в распределении интенсивностей лучей разной длины волны после прохождения пучка рентгеновских лучей через слой вещества и 2) путем исследований энергетического спектра фотоэлектронов. Очевидно, что оба метода позволяют разными путями изучить один и тот же эффект — вырывание из атома электронов при поглощении рентгеновских лучей. Поэтому истинное поглощение часто называют также фотоэлектрическим поглощением. Это явление было уже рассмотрено в главе 4, здесь же фотоэффект будет рассмотрен по второму его аспекту — фотоэлектронам.

Число n_q вырванных рентгеновскими лучами с уровней q фотоэлектронов равно числу фотонов, поглощенных этими уровнями. Энергия поглощенных уровнями q фотонов определяется частичным коэффициентом истинного поглощения τ_q . Поэтому число фотонов, поглощенных уровнями q , пропорционально отношению величины τ_q к энергии фотонов $h\nu$. Поскольку $\tau_q \propto \lambda^3 Z^4$, а $\nu \propto \frac{1}{\lambda}$, постольку число поглощенных уровнями q фотонов, а следовательно, и число вырванных с этого уровня фотоэлектронов определяется формулой

$$n_q \propto \frac{\tau_q}{h\nu} \propto \lambda^4 Z^4.$$

Энергия каждого вырванного с уровня q фотоэлектрона по закону Эйнштейна равна

$$E_{\text{кин}} = \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_q},$$

где λ_q — длина волны границы поглощения q -уровня ($\frac{hc}{\lambda_q} = E_q$). Отсюда следует, что энергия всех фотоэлектронов, вырванных с q -уровней, равна

$$n_q E_{\text{кин}} \propto \lambda^3 Z^4 \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_q}\right).$$

Суммирование по всем q -уровням, для которых соблюдается условие $\lambda < \lambda_q$, дает энергию E_p всего числа фотоэлектронов, вырванных со всех уровней атомов. Эта энергия равна

$$E_p = \sum_q n_q E_{\text{кин}} \propto \lambda^3 Z^4 \sum_q \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_q}\right).$$

Если $\lambda < \lambda_K$, то фотоэлектроны могут быть вырваны со всех уровней атома. В этом случае получим:

$$(E_p)_K \propto \lambda^3 Z^4 \left(Z - \lambda \sum_{q=1}^Z \frac{1}{\lambda_q}\right).$$

Так как условие $\lambda < \lambda_K$ означает, что $\lambda \ll \lambda_q$ при $q \neq K$, то с достаточным приближением можно написать:

$$(E_p)_K \propto \lambda^3 Z^4 \left(Z - \frac{\lambda}{\lambda_K} \right).$$

Рассмотрим два предельных случая. При $\lambda \ll \lambda_K$ получим:

$$(E_p)_K \propto \lambda^3 Z^5.$$

При $\lambda \approx \lambda_K$ получим:

$$(E_p)_K \propto \lambda^3 Z^4 (Z - 1),$$

что при $Z \gg 1$ практически совпадает с предыдущим выражением. Таким образом, характер зависимости числа и энергии фотоэлектронов от длины волны и атомного номера тот же, что и для аналогичной зависимости коэффициента истинного поглощения. Обе пары зависимостей обнаруживают характерные скачки при определенных длинах волн и атомных номерах, лишь показатели при λ или при Z несколько отличаются.

б) Магнитные спектры фотоэлектронов

Одним из приборов, применяемых для изучения кинетической энергии фотоэлектронов, является магнитный спектрограф. Схема такого спектрографа [1] представлена на рис. 82.

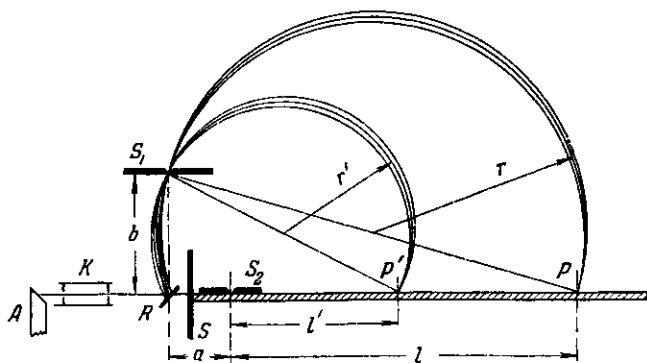


Рис. 82. Схема магнитного спектрографа [1].

В этом приборе фотоэффект возбуждается при освещении рентгеновскими лучами металлической пластинки R. Лучи попадают на эту пластинку через коллиматор K от анода A рентгеновской трубки. Прошедшие сквозь пластинку R лучи задерживаются экраном S, за которым расположена фотопластинка (на рис. 82

фотопластинка заштрихована). Весь спектрограф заключен в плоскую латунную коробку, внутри которой создается высокий вакуум. Коробка помещается между полюсами электромагнита.

Вырванные рентгеновскими лучами фотоэлектроны движутся в однородном магнитном поле, перпендикулярном к направлению начальной скорости электронов. Как известно, в этом случае электроны движутся по окружностям. Пройдя щель S_1 , электроны попадают на фотопластинку в точках P, P' в зависимости от радиусов r, r' кривизны траекторий.

Легко видеть, что если коллиматор пропускает только узкий пучок лучей и, следовательно, если источником фотоэлектронов является узкая полоска пластинки R , то в точке P почти точно сойдутся траектории с общим радиусом кривизны r , где r равно половине расстояния S_1P :

$$r = \frac{S_1P}{2}.$$

На фотопластинке получается линейчатый спектр, называемый магнитным спектром фотоэлектронов.

Для определения расстояния S_1P по произведенному снимку служит вторая щель S_2 , к которой прижата фотопластинка. Через эту щель на пластинку наносится световая метка. Положение щели S_2 (по отношению к щели S_1) определяется путем измерения двух расстояний a и b по горизонтали и по вертикали соответственно. Эти величины являются параметрами данного спектрографа.

На снимке определяют расстояние l между S_2 и P . Из рис. 82 ясно, что радиус кривизны r может быть определен по формуле

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{b^2 + (a + l)^2}.$$

Для определения скорости v электронов по измеренному радиусу кривизны r их траекторий необходимо также измерить напряженность магнитного поля H . По закону Био и Савара в магнитном поле на элемент Δs тока i (направленного перпендикулярно к полю) действует сила f , равная

$$f = Hi \Delta s,$$

где i выражено в электромагнитных единицах.

Если ток образуется движением одного электрона с зарядом e , прошедшим за время Δt путь Δs , то сила тока i_e в электростатических единицах равна

$$i_e = \frac{e}{\Delta t},$$

а в электромагнитных единицах

$$i_e = \frac{1}{c} \frac{e}{\Delta t}.$$

Путь Δs равен

$$\Delta s = v \Delta t,$$

откуда

$$f = \frac{Hev}{c}.$$

При движении по кругу ускорение a электрона равно

$$a = \frac{v^2}{r},$$

откуда получаем другое выражение для силы f :

$$f = ma = \frac{mv^2}{r}.$$

Приравнивая оба выражения для силы f , найдем:

$$Hr = \frac{mvc}{e}.$$

Обозначим относительную скорость электрона $\frac{v}{c} = \beta$ и выразим массу электрона m через его массу покоя m_0 и β :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Тогда получим:

$$Hr = \frac{m_0 c^2}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Найденное уравнение позволяет определить β , если известны по экспериментальным данным H и r . Далее находим кинетическую энергию $E_{\text{кин}}$ электрона как разность между полной его энергией mc^2 и энергией покоя $m_0 c^2$:

$$E_{\text{кин}} = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right).$$

При возбуждении фотоэффекта мягкими рентгеновскими лучами большой длины волны скорости фотоэлектронов невелики, и в этом случае с успехом может быть применен метод задерживающего поля. На рис. 83 представлен прибор, построенный для этой цели Лукирским [2], применившим сферический конденсатор. В этом приборе A — анод, K — катод рентгеновской

трубки, M — экран со щелью и фильтром, S — внешняя обкладка сферического конденсатора, F — внутренний электрод его, на котором возникает фотоэффект. На внешний электрод S подают регулируемый постоянный потенциал от сухой батареи; действующее внутри конденсатора поле задерживает фотоэлектроны, вырываемые рентгеновскими лучами из внутреннего электрода. Последний тщательно изолирован и соединен с одной парой квадрантов электрометра E . Другая пара квадрантов заземлена. На бисеквит электрометра подается постоянный потенциал. Измерение фототока производится по методу заряда конденсатора.

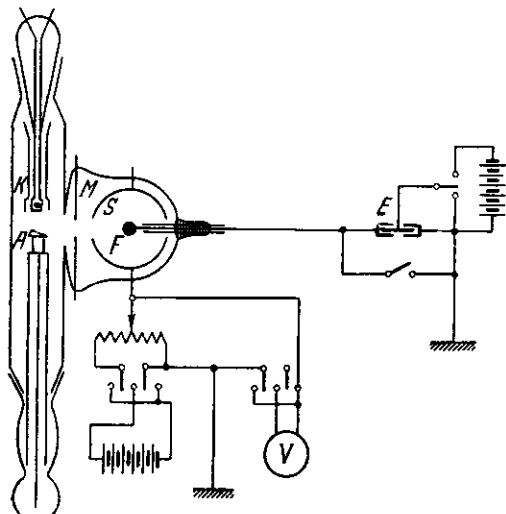


Рис. 83. Прибор Лукирского для определения скоростей фотоэлектронов.

Обозначим через ΔV начальную разность потенциалов между электродами сферического конденсатора при заземленном электроде F

(с учетом контактной разности потенциалов между электродами). Если все электроны имеют одинаковые скорости v , то при условии

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} mv^2 = e (\Delta V)_0 \quad (6,1)$$

сила фототока i упадет до нуля. Построив график зависимости i от ΔV , определяют значение $(\Delta V)_0$ и находят $E_{\text{кин}}$ по (6,1).

Если фотоэлектроны неоднородны по энергиям, то по мере возрастания силы задерживающего поля каждый раз, когда это поле становится достаточным для задерживания определенной группы электронов с одинаковыми скоростями v , график зависимости фототока i от разности потенциалов ΔV будет обнаруживать скачок — резкое уменьшение тока. По величинам ΔV , соответствующим этим скачкам, можно найти кинетические энергии различных групп фотоэлектронов, воспользовавшись тем же уравнением (6,1). Таким образом, метод Лукирского позволяет найти энергетический спектр медленных фотоэлектронов. Для получения точных результатов необходима строгая монохроматизация рентгеновских лучей.

Скорости фотоэлектронов, выбиваемых рентгеновскими лучами из атомов газов, могут быть также измерены по длине пробега этих электронов и по кривизне их траекторий путем применения стереоскопических снимков ионизационной камеры, помещенной в магнитном поле. Однако наиболее точные результаты получены при помощи магнитных спектрографов.

Для сравнения полученных результатов с данными по измерению длин волн соответствующих краев поглощения необходимо вычислить энергию E_q поглощающего уровня q по формуле

$$E_q = h\nu - E_{\text{кин}},$$

где ν — частота рентгеновского излучения. Эту энергию можно выразить в ридбергах по формуле

$$\frac{T_q}{R} = \frac{E_q}{Rhc},$$

где R — постоянная Ридберга. С другой стороны, если λ_q — длина волны q -края поглощения, то

$$\frac{T_q}{R} = \frac{1}{\lambda_q R}.$$

В таблице 24 приведены данные для вольфрама по измерениям магнитных спектров фотоэлектронов; для сравнения даны результаты, полученные по измерениям краев поглощения.

Т а б л и ц а 24

Термы $\frac{T}{R}$ уровней 74 W по измерениям, полученным при помощи магнитного спектрографа и рентгеновского спектрографа

Уровень	$\frac{T}{R}$		Уровень	$\frac{T}{R}$	
	магнитн	рентген.		магнитн.	рентген
L_I	891,3	890,37	M_{II}	189,1	189,85
L_{II}	850,2	850,28	M_{III}	165,9	167,9
L_{III}	750,8	751,30	M_{IV}	139,0	140,5
M_I	208,1	208,77	M_V	133,2	136,0

Как видно из этой таблицы, значения термов уровней, найденные двумя методами, достаточно близки друг к другу. Более точны результаты, полученные по рентгеновским спектрам, во всяком случае для коротковолновой области спектра.

в) Распределение фотоэлектронов по скоростям

Магнитные спектры фотоэлектронов позволяют по интенсивностям линий судить об относительном количестве электронов, выбиваемых рентгеновскими лучами с различных уровней атома. Такие исследования были проведены Базиным [3] на магнитном спектрографе, схема которого представлена на рис. 84. Рентгеновские лучи попадали через окошки W_1 и W_3 на образец R и выходили через щель S_3 и окошко W_2 . Фотоэлектроны проходили

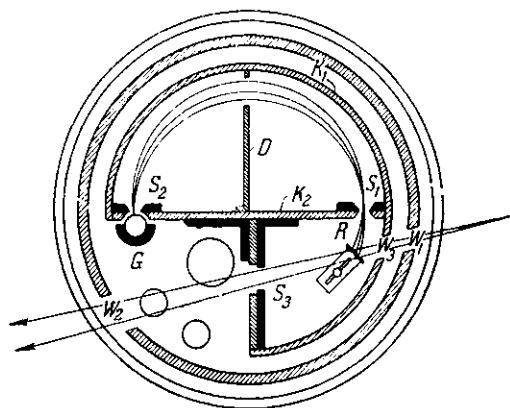


Рис. 84. Магнитный спектрограф Базина.

через щель S_1 , диафрагму D и щель S_2 , после которой регистрировались счетчиком G . Специально подобранный фильтр выделял узкий участок спектра вблизи линии $K\alpha$ молибденового анода рентгеновской трубки. Образцы наносились на нитроцеллюлозную пленку (толщиной $3-5\mu$) испарением в высоком вакууме. Толщина образцов обеспечивала поверхностную плотность порядка 10^{-5} г/см².

Для того чтобы исключить эффект различного поглощения фотоэлектронов (разных скоростей) в фольге, закрывающей входное окошко счетчика, между изолированным столиком K_2 и соединенной с ним экранной коробкой K_1 с одной стороны и счетчиком G с другой стороны прикладывалась разность потенциалов ($10-15$ кВ), ускорявшая электроны между щелью S_2 и счетчиком и доводившая скорости этих электронов всегда до одного и того же значения, после чего производилось измерение интенсивности пучка соответствующих электронов. Интенсивности фотоэлектронов, выбитых с различных уровней атомов, пропорциональны вероятностям поглощения линии $Mo K\alpha$ соответствующими уровнями. Базин получил следующие результаты для относительных вероятностей p выбивания фотоэлектронов:

$$\text{Сера: } \frac{p_K}{p_{L, M}} = 11,3;$$

$$\text{Хром: } \frac{p_K}{p_{L, M}} = 9,4;$$

$$\text{Селен: } \frac{p_L}{p_{M, N}} = 1,8;$$

$$\text{Серебро: } \frac{p_L}{p_M} = 2,6;$$

$$\text{Серебро: } \frac{p_L}{p_M + p_N} = 2,1;$$

$$\text{» } \frac{p_L}{p_N} = 11,0;$$

$$\text{Висмут: } \frac{p_M}{p_N} = 0,48;$$

$$\text{» } \frac{p_N}{p_O p} = 0,94.$$

$$\text{Сурьма: } \frac{p_L}{p_{M, N}} = 1,6;$$

Золото: поглощение в отдельных уровнях M -оболочки в процентах:

$$M_I — 22,6; M_{II} — 24,0;$$

$$M_{III} — 27,4; M_{IV, V} — 26,0.$$

Исследования магнитных спектров [1] показали, что если частота ν рентгеновских лучей близка к частоте возбуждения L -уровней атомов, то наибольшее количество фотоэлектронов выбивается из L_{III} -уровня и соответствующая линия магнитного спектра значительно ярче линии L_I -электронов. Однако если частота лучей намного превышает частоту возбуждения L -уровней, то большая часть фотоэлектронов выбивается из L_I -уровня. Аналогичное явление обнаружено и в M -уровнях: при значительном превышении частоты возбуждающих лучей над частотами краев поглощения M -уровней наибольшее количество фотоэлектронов выбивается из M_I -уровня несмотря на то, что общее количество электронов на остальных M -уровнях значительно больше количества их на M_I -уровне.

Описанные выше результаты хорошо подтверждают теорию истинного поглощения Штоббе, изложенную в главе 4, п. 36, и согласуются с результатами экспериментального изучения интенсивностей линий спектров рентгеновской флуоресценции. Эти результаты подтверждаются также исследованиями фотоэффекта, возбуждаемого рентгеновскими лучами в газах, по счету количества путей равной длины, проходимых фотоэлектронами в камере Вильсона.

г) Распределение фотоэлектронов по направлениям вылета

Рассмотрим теперь вопрос о распределении фотоэлектронов по направлениям вылета, характеризуемым вектором $p_e = mv$ импульса электрона. Ориентировка этого вектора по отношению к направлениям рентгеновского луча и электрического вектора E показана на рис. 85. На этом рисунке OX — направление рентгеновского луча, OE — направление электрического вектора в случае полной поляризации этого луча, OY — направление, перпендикулярное к первым двум осям, OP — импульс p_e фотоэлектрона, OP' — проекция этого импульса на плоскость

EOY . Обозначим $\angle EOP' = \varphi$, $\angle EOP = \psi$ и $\angle POX = \vartheta$. Как видно из рис. 85, связь между углами φ , ψ и ϑ может быть найдена, если через P и P' провести плоскость, параллельную плоскости XOY , и отметить точку Q пересечения этой плоскости с осью OE . Тогда найдем:

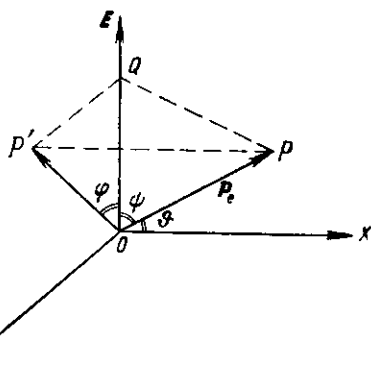


Рис. 85. Схема к расчету распределения фотоэлектронов по направлениям вылета.

$OQ = (OP') \cos \varphi =$
 $= (OP) \sin \vartheta \cos \varphi =$
 $= (OP) \cos \psi,$

откуда следует:

$$\cos \psi = \sin \vartheta \cos \varphi. \quad (6,2)$$

Распределение электронов, выбрасываемых в направлении вектора P_e , должно обладать симметрией относительно электрического вектора E , а в случае неполяризованного излучения — также относительно направления лучей OX . Таким образом, в общем случае неполяризованного излучения количество электронов $n(\vartheta, \varphi)$, вылетающих в направлении, характеризуемом углами ϑ и φ , должно во всяком случае удовлетворять условию:

$$\text{если } \psi = \text{const, то и } n(\vartheta, \varphi) = \text{const.}$$

Как нетрудно видеть, этому условию удовлетворяет следующая функция:

$$n(\vartheta, \varphi) = a + b \cos^2 \psi,$$

где a и b — постоянные. Воспользовавшись (6,2), получим функцию распределения электронов в виде

$$n(\vartheta, \varphi) = a + b \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi. \quad (6,3)$$

Функцию (6,3) вывели Оже и Перрен [4], указавшие, что член a , обладающий сферической симметрией, может быть опущен в случае фотоэффекта с K -оболочки. В этом последнем случае можно положить:

$$n(\vartheta, \varphi) \propto \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi = \cos^2 \psi. \quad (6,4)$$

График этой функции представлен на рис. 86 для случая, когда импульс p_ν фотона, выбившего фотозлектрон, значительно меньше p_e . Эксперимент хорошо подтверждает эту зависимость.

В случае, когда p_ν нельзя считать значительно меньшим p_e , т. е. для жестких рентгеновских лучей, необходимо учесть

передачу импульса фотона выбитому фотоэлектрону (пренебрегая передачей части импульса атому), т. е. учесть действие светового давления. Рассмотрим конус с угловым раствором 2ψ и осью вдоль мгновенного направления электрического вектора OE (рис. 85). Пересечение этого конуса с плоскостью EOX представлено на рис. 87 по линии OP'' . Вектор OP'' представляет собой импульс \mathbf{p}_e фотоэлектрона без учета светового давления. Последнее изменяет этот импульс на величину вектора \mathbf{p}_v . Геометрическая сумма этих векторов равна результирующему импульсу \mathbf{p}'_e электрона:

$$\mathbf{p}'_e = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_v.$$

Обозначим $\angle(\mathbf{p}_e, \mathbf{p}_v) = \theta$ и $\angle(\mathbf{p}'_e, \mathbf{p}_v) = \theta'$; тогда

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \psi.$$

В этих обозначениях (6,4) будет иметь вид

$$n(\theta, \varphi) \propto \sin^2 \theta. \quad (6,5)$$

Число dn фотоэлектронов, импульсы которых заключены между конусами с половинными углами раствора θ и $\theta + d\theta$, будет пропорционально поверхности сферического кольца, вырезаемого этими конусами из сферы единичного радиуса с центром в O . Величина этой поверхности равна $2\pi \sin \theta d\theta$. Таким образом, искомое число dn электронов пропорционально

$$\begin{aligned} dn &\propto n(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta \propto \\ &\propto \sin^3 \theta d\theta. \end{aligned} \quad (6,6)$$

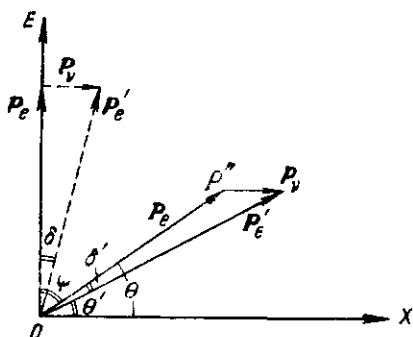


Рис. 87. Сдвиг импульса фотоэлектрона под влиянием светового давления.

между векторами \mathbf{p}_e и \mathbf{p}'_e в этом случае пределяется по формуле

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{p_v}{p_e}. \quad (6,7)$$

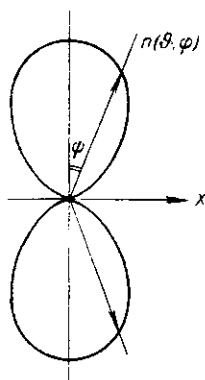


Рис. 86. График распределения фотоэлектронов по направлениям вылета для мягких рентгеновских лучей.

В общем случае угол δ' между векторами \mathbf{p}_e и \mathbf{p}'_e определяется через угол δ по формуле

$$\delta' \approx \delta \sin \theta',$$

откуда получим:

$$\theta = \theta' \div \delta' = \theta' \div \delta \sin \theta',$$

и, следовательно,

$$d\theta = (1 \div \delta \cos \theta') d\theta'. \quad (6.8)$$

Выразим еще $\sin \theta$ через δ и θ' :

$$\begin{aligned} \sin \theta &= \sin(\theta' + \delta \sin \theta') = \\ &= \sin \theta' \cos(\delta \sin \theta') + \cos \theta' \sin(\delta \sin \theta'). \end{aligned}$$

Принимая, что $\delta \ll 1$, можем упростить полученное выражение для $\sin \theta$:

$$\sin \theta \approx \sin \theta' + \delta \sin \theta' \cos \theta' = \sin \theta' (1 + \delta \cos \theta'). \quad (6.9)$$

Подставляя (6,8) и (6,9) в (6,6), получим:

$$dn \propto \sin^3 \theta' (1 + \delta \cos \theta')^4 d\theta' \approx \sin^3 \theta' (1 + 4\delta \cos \theta') d\theta'. \quad (6.10)$$

Для определения угла δ по (6,7) заменим p_e через mv и p_e через $\frac{h\nu}{c}$; кроме того, принимая, что угол δ мал, заменим $\text{tg } \delta$ через δ :

$$\delta \approx \frac{h\nu}{mcv}.$$

Принимая, что энергия фотона $h\nu$ значительно больше энергии E_i связи электрона в атоме, можно положить:

$$h\nu \approx \frac{1}{2} mv^2,$$

откуда находим:

$$\delta \approx \frac{1}{2} \frac{v}{c} = \frac{1}{2} \beta. \quad (6.11)$$

Подставляя (6,11) в (6,10), найдем:

$$dn \propto \sin^2 \theta' (1 + 2\beta \cos \theta') \sin \theta' d\theta'. \quad (6.12)$$

Определим угол θ'_0 половинного раствора такого конуса с осью вдоль OX , внутри которого расположено столько же траек-

торий фотоэлектронов, сколько и снаружи. Этот конус называется конусом разделения. Для нахождения угла θ'_0 нужно, очевидно, приравнять следующие два интеграла:

$$\int_{n'=0}^{\theta'_0} dn = \int_{n', \theta'_0}^{\pi} dn.$$

Подставляя значение dn по (6,12) и интегрируя, получим:

$$\cos \theta'_0 - \frac{\cos^3 \theta'_0}{3} = \frac{\beta}{2} \sin^4 \theta'_0.$$

Принимая во внимание, что угол θ'_0 близок к $\frac{\pi}{2}$, а следовательно, $\sin^4 \theta'_0$ близок к единице, и пренебрегая высшими степенями $\cos \theta'_0$, найдем:

$$\cos \theta'_0 \approx \frac{\beta}{2}. \quad (6,13)$$

Таким образом, конус разделения смещен по отношению к плоскости, нормальной к лучу, вперед по направлению луча на малый угол, определяемый из условия

$$\theta'_0 \approx \frac{\pi}{2} - \frac{\beta}{2}. \quad (6,14)$$

Найдем направление, в котором вылетает наибольшее количество фотоэлектронов. Это направление будем характеризовать углом $\theta'_{\text{макс}}$. Заменяем в (6,5) $\sin \theta$ его выражением по (6,9) и δ — по (6,11):

$$n \propto \sin^2 \theta' (1 + \beta \cos \theta'), \quad (6,15)$$

так как δ и $\cos \theta'$ малы. Приравняем производную от n по θ' нулю, заменив θ' через $\theta'_{\text{макс}}$:

$$2 \sin \theta'_{\text{макс}} \cos \theta'_{\text{макс}} + 2\beta \sin \theta'_{\text{макс}} - 3\beta \sin^3 \theta'_{\text{макс}} = 0.$$

Ввиду того, что $\theta'_{\text{макс}} \approx \frac{\pi}{2}$, положим $\sin \theta'_{\text{макс}} \approx 1$; тогда получим:

$$\cos \theta'_{\text{макс}} \approx \frac{\beta}{2}, \quad \theta'_{\text{макс}} \approx \frac{\pi}{2} - \frac{\beta}{2}. \quad (6,16)$$

Сравнивая с (6,14), видим, что угол вылета наибольшего количества электронов также сдвинут в направлении луча на малый угол, равный углу сдвига конуса разделения.

Изложенная выше теория может быть названа корпускулярной теорией фотозффекта. Обратимся теперь к квантовой меха-

нической теории фотоэффекта. Согласно этой теории под влиянием возмущающего действия электромагнитной волны рентгеновского луча электрон атома переходит с внутреннего уровня дискретного спектра в область непрерывного спектра энергий. Задача заключается в вычислении вероятности такого перехода, которая и будет пропорциональна количеству выброшенных в данном направлении фотоэлектронов. Решение этой задачи [5] приводит к следующему выражению для n в случае полностью поляризованного луча:

$$n \propto \frac{\sin^2 \theta' \cos^2 \varphi}{(1 - \beta \cos \theta')^4}.$$

Для неполяризованного луча, усредняя по φ , получим:

$$n \propto \frac{\sin^2 \theta'}{(1 - \beta \cos \theta')^4} \approx \sin^2 \theta' (1 + 4\beta \cos \theta'). \quad (6,17)$$

Сравнивая (6,17) с (6,15), мы видим, что эти выражения различаются численным коэффициентом.

Найдем угол θ'_0 конуса разделения. Для этого аналогично предыдущему приравняем интегралы:

$$\int_0^{\theta'_0} n \sin \theta' d\theta' = \int_{\theta'_0}^{\pi} n \sin \theta' d\theta'.$$

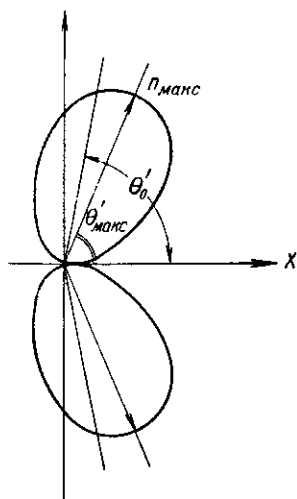
Подстановка выражения (6,17) для n дает:

$$\cos \theta'_0 \approx \beta, \quad \theta'_0 \approx \frac{\pi}{2} - \beta. \quad (6,18)$$

Для нахождения $\theta'_{\text{макс}}$ возьмем производную от n по θ' , приравняем ее нулю и заменим θ' через $\theta'_{\text{макс}}$. Аналогично предыдущему получим:

$$\cos \theta'_{\text{макс}} \approx 2\beta, \quad \theta'_{\text{макс}} \approx \frac{\pi}{2} - 2\beta. \quad (6,19)$$

Рис. 88. График распределения фотоэлектронов по направлениям в случае жестких рентгеновских лучей.



Для нахождения $\theta'_{\text{макс}}$ возьмем производную от n по θ' , приравняем ее нулю и заменим θ' через $\theta'_{\text{макс}}$. Аналогично предыдущему получим:

На рис. 88 представлено распределение фотоэлектронов по направлениям для случая жестких рентгеновских лучей. Кривая распределения имеет форму, определенную для мягких рентгеновских лучей, но ось симметрии сдвинута на угол β по направлению лучей (направление $n_{\text{макс}}$).

Сравнивая (6,18) и (6,19) с (6,14) и (6,16), мы видим, что смещения, предсказываемые квантовомеханической теорией, превышают смещения, полученные по корпускулярной теории.

Экспериментальные исследования распределения фотоэлектронов по направлениям были проведены при помощи камеры Вильсона, а также в магнитных спектрографах как с фоторегистрацией, так и со счетчиками. Эти исследования подтвердили основные результаты, предсказываемые теорией: распределение по закону $\cos^2 \psi$ (6,4) и смещение конуса разделения и направления вылета наибольшего количества электронов в сторону пучка рентгеновских лучей. Величины обнаруженных в этих опытах смещений лучше удовлетворяют квантово-механической теории.

2. Вторичный фотоэффект

При изучении фотоэлектронов в камере Вильсона Оже [6] обнаружил появление группы медленных электронов, энергии которых не могут быть объяснены уравнением Эйнштейна для фотоэффекта. Эти электроны получили название вторичных фотоэлектронов или оже-электронов, а само явление называется вторичным фотоэффектом или оже-э-эффектом. Эти исследования установили следующие закономерности:

1. Фотоэлектроны и сопровождающие их оже-электроны появляются в одной точке, т. е. выбрасываются одновременно одним атомом.

2. При уменьшении длины волны рентгеновских лучей длина пути фотоэлектронов растет, но длина пути оже-электронов остается постоянной, т. е. энергия оже-электронов не зависит от энергии возбуждающих фотонов.

3. Направление выбрасывания оже-электронов не зависит от направления выбрасывания фотоэлектронов.

4. Не все фотоэлектроны в месте своего возникновения сопровождаются оже-электронами.

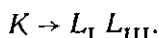
5. Длина пути оже-электронов возрастает с увеличением атомного номера газа. У криптона (с ионизационным потенциалом K -уровня около 14 кэ) при освещении рентгеновскими лучами, энергия которых соответствует 30 кэ, длины путей фотоэлектронов и оже-электронов почти одинаковы.

При измерении [7] магнитным спектрографом энергий фотоэлектронов, выбитых фотонами K -серии молибдена из медной пластинки, наряду с обычными фотоэлектронами были обнаружены и оже-электроны, энергии которых могли быть измерены достаточно точно.

Эти исследования позволили установить правильный механизм оже-эффекта, рассмотренный в главе 3, п. 3. Как нетрудно видеть, этот механизм действительно объясняет все перечислен-

ные выше качественные закономерности, установленные при помощи камеры Вильсона.

Количественные закономерности следуют из того же механизма. Рассмотрим в качестве примера один из случаев оже-эффекта. Пусть при соударении рентгеновского фотона с атомом последний выбросил фотоэлектрон с K -уровня, после чего ионизированный атом совершает переход с K -уровня на L_{II} -уровень. В результате этого перехода может быть испущен фотон линии $K\alpha_1$, но в случае оже-эффекта вместо этого фотона атом выбрасывает еще один электрон (вторичный), например с L_I -уровня. В результате атом остается в состоянии двойной ионизации: на уровнях L_I и L_{III} отсутствует по одному электрону. Соответствующий переход атома может быть записан следующим образом:



Энергия выброшенного с L_I -уровня оже-электрона может быть вычислена с достаточным приближением, если выразить энергию состояния двойной ионизации атома $L_I L_{III}$ суммой двух членов: 1) энергией уровня L_I (считая, что отсутствие второго электрона вне оболочки L_I несущественно искажает последнюю) и 2) энергией уровня L_{III} , для которого эффективный заряд ядра атома увеличен благодаря отсутствию электрона на уровне L_I (внутреннем по отношению к L_{III}). Так как энергии уровней принято выражать в ридбергах, то для удобства сравнения можно выразить кинетическую энергию оже-электрона также в ридбергах по формуле

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}} = \frac{E_{\text{кин}}}{Rhc}.$$

В этих обозначениях можно написать:

$$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}} = (K)_Z - [(L_I)_Z + (L_{III})_{Z+1}], \quad (6,20)$$

где символами уровней обозначены их энергии, выраженные в ридбергах. Индекс Z указывает, что значение энергии уровня следует взять для самого атома, облучаемого рентгеновскими лучами, а индекс $Z + 1$ означает, что энергию уровня следует взять для следующего атома. Значения энергий уровней могут быть найдены по таблице I в Приложениях.

В таблице 25 приведены некоторые результаты из работы [7]. В первом столбце даны измеренные значения энергий вторичных фотоэлектронов $\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}}^{\text{эксп}}$, во втором столбце — тип пере-

хода и в третьем столбце—значения энергии вторичных фотоэлектронов $\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}}^{\text{теор}}$, вычисленные по формуле (6,20) и аналогичным формулам, которые легко могут быть составлены по указанному во втором столбце переходу. Во второй строке таблицы 25 показан случай, когда после оже-перехода атом остается в состоянии двойной ионизации при отсутствии двух электронов в одной и той же оболочке L_{II} . Для этого случая расчет произведен в предположении, что эффективный атомный номер для обоих электронов этой оболочки равен Z . Это дало значение $\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}} = 524,0$. Так как в магнитных спектрах не удалось расщепить $L_{\text{II, III}}$ -дублет, то был также произведен расчет и для случая конечного $L_{\text{II, III}}$ -состояния атома по формуле, аналогичной (6,20). Это дало значение $\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}} = 515,7$. В таблице 25 дано среднее значение этих двух чисел.

Таблица 25

Интерпретация результатов измерения магнитным спектрографом энергий вторичных фотоэлектронов, выброшенных из медной пластинки при облучении K -серией молибдена

$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}}^{\text{эксп}}$	Оже переход	$\left(\frac{k}{R}\right)_{\text{кин}}^{\text{теор}}$
506,9	$K \rightarrow L_{\text{I}} L_{\text{III}}$	505,1
519,3	$K \rightarrow L_{\text{II, III}} L_{\text{III}}$	519,8
572,4	$K \rightarrow L_{\text{I}} M_{\text{II, III}}$	573,8
589,6	$K \rightarrow L_{\text{II, III}} M_{\text{II, III}}$	585,2

Как видно из этой таблицы, рассчитанные значения кинетических энергий вторичных фотоэлектронов довольно хорошо удовлетворяют экспериментальным данным. Небольшие отклонения между этими числами объясняются тем, что при отсутствии внутреннего электрона эффективный заряд ядра для внешних электронов возрастает не точно на единицу, так что расчет произведен лишь приближенно. Кроме того, измерения в магнитном спектрографе не столь точны, как измерения длин волн линий рентгеновского спектра. Некоторые линии магнитных спектров не резки и представляют собой диффузные полосы, как, например, последние две линии, данные в таблице 25.

Из второго столбца этой таблицы следует, что первые две линии появляются при безрадиационных переходах, соответствующих появлению линии $K\alpha_1$ при аналогичных радиа-

ционных переходах. Последние две линии магнитных спектров соответствуют линии $K\beta_1$ рентгеновских спектров.

Атом, оказавшийся в состоянии двойной ионизации в результате оже-эффекта, стремится уменьшить свою энергию путем переходов электронов с внешних уровней атома на имеющиеся две вакансии. В результате такого перехода атом либо испускает фотон, либо выбрасывает один или два внешних электрона. В последнем случае имеет место вторичный оже-эффект («третичный фотоэффект») и атом оказывается в новом состоянии кратной ионизации.

Повторение этого процесса может дать третичные оже-электроны и т. д.

Такие вторичные и третичные оже-электроны действительно были наблюдаемы самим Оже в камере Вильсона при облучении тяжелого газа (35 Вг), а также с помощью магнитного спектрографа [7] на металлических пластинках.

3. Вторичные спектры

а) Отдача флуоресценции

Атомы, возбужденные рентгеновскими лучами на уровень q , совершают затем переход на другой уровень с меньшей энергией. В процессе такого перехода избыток энергии уносится из атома либо фотоном q -серии, либо вторичным фотоэлектроном. Возникающие таким образом фотоны образуют рентгеновские лучи флуоресценции, называемые также вторичными спектрами. Лучи флуоресценции, испускаемые различными атомами, имеют тот же спектральный состав, что и характеристические линейчатые первичные спектры, возникающие под влиянием соударений электронов катодного пучка с теми же атомами. И те и другие спектры не поляризованы и распространяются по всем направлениям с одинаковой интенсивностью, так как вероятность выбрасывания фотона из атома не зависит от направления вылета. Однако, если первичные лучи всегда имеют в своем составе, кроме линейчатых спектров, также и сплошной спектр, то вторичные лучи состоят только из характеристических линейчатых спектров.

Если первичные лучи в единицу времени возбудили в единице объема вещества n_q атомов на уровень q , то из сказанного выше ясно, что при установившемся равновесии число $n_{q,f}$ атомов в единице объема, испустивших в единицу времени любую линию q -серии вторичного спектра, будет меньше числа n_q ; остальные $n_{q,e} = (n_q - n_{q,f})$ атомы испускают вторичные фотоэлектроны. Обозначим через $n_{q,f}^i$ число атомов в единице объема,

испустивших в единицу времени линию i серии q вторичного спектра. Тогда

$$n_{q,f} = \sum_i n_{q,f}^i,$$

где сумма распространена по всем линиям q -серии.

Отношение числа атомов, испустивших вторичный спектр серии q , к числу атомов, возбужденных первичными лучами на уровень q , называется отдачей флуоресценции или коэффициентом выхода флуоресценции и обозначается w_q :

$$w_q = \frac{n_{q,f}}{n_q}. \quad (6,21)$$

Числа атомов $n_{q,f}$ и $n_{q,e}$ пропорциональны, соответственно, вероятностям $P_{q,f}$ радиационного и $P_{q,e}$ безрадиационного выхода атома из q -состояния. Согласно (3,27) эти вероятности в свою очередь пропорциональны соответствующим ширинам q -уровня: $\Delta E_{q,f}$ и $\Delta E_{q,e}$ (см. главу 3, п. 3). Отсюда следует, что выход флуоресценции может быть представлен следующей формулой:

$$w_q = \frac{P_{q,f}}{P_{q,f} + P_{q,e}} = \frac{\Delta E_{q,f}}{\Delta E_{q,f} + \Delta E_{q,e}}. \quad (6,22)$$

Формула (6,21) может непосредственно служить для определения отдачи флуоресценции при исследованиях газов, возбуждаемых рентгеновскими лучами в камере Вильсона. Для этого необходимо сосчитать число n_q всех следов электронов, длина пути которых соответствует энергии вырывания с уровня q атомов газа. Кроме того, необходимо сосчитать число $n_{q,e}$ таких следов, сопровождаемых короткими следами оже-электронов, вылетевших из тех же атомов. По разности находят число $n_{q,f} = n_q - n_{q,e}$ атомов, испустивших фотоны вторичного спектра.

Для определения отдачи флуоресценции атомов твердых тел в ряде работ применено измерение отношения интенсивности вторичного спектра к интенсивности возбуждающего его первичного луча. Схема установки Комптона [8] представлена на рис. 89. Для получения монохроматического пучка лучей Комpton использовал K -серии вторичных спектров излучателя R_1 . Пройдя через коллиматор S , состоявший из нескольких щелей, лучи фильтровались специально подобранным фильтром F , выделявшим линию $K\alpha$. Фильтр состоял из вещества, K -край поглощения которого расположен по шкале длин волн между линиями $K\alpha$ и $K\beta$ излучателя R_1 . Благодаря этому линия $K\beta$ претерпевала сильное поглощение в фильтре F , тогда как линия $K\alpha$ поглощалась незначительно. Пройдя через щель S_1 ,

фильтрованный пучок лучей попадал на исследуемую пластинку R_2 , служившую излучателем спектров флуоресценции. Убрав излучатель R_2 , можно было измерить интенсивность

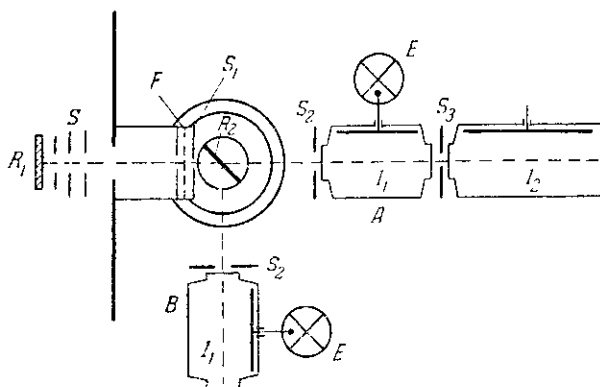


Рис. 89. Установка Комптона для измерения отдачи флуоресценции атомов твердых тел.

прямого пучка лучей с помощью ионизационной камеры I_1 , расположенной в положении A . Перед камерой помещалась входная щель S_2 . Служь камеру I_1 и щель S_3 лучи проходили в ионизационную камеру I_2 , в которой поглощались полностью.

Эта камера служила для определения доли интенсивности лучей, поглотившейся в камере I_1 .

Установив излучатель R_2 на пути лучей и повернув камеру I_1 вместе со щелью S_2 в положение B , можно было измерить интенсивность K -серии лучей флуоресценции излучателя R_2 . Ионизационный ток определялся при помощи квадрантного электрметра E .

Для того чтобы по результатам измерений, произведенных на описанной установке, определить отдачу флуоресценции w_K уровня K атомов

излучателя R_2 , необходимо произвести расчет интенсивности вторичного спектра с учетом поглощения лучей в излучателе, геометрических условий эксперимента и некоторых атомных констант вещества излучателя.

Схема хода лучей при возбуждении спектров флуоресценции в излучателе (пластинке) толщиной d представлена

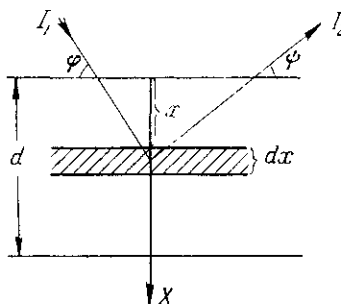


Рис. 90. Схема хода лучей при возбуждении спектров флуоресценции.

на рис. 90. Первичный пучок лучей, интенсивность которого на поверхности излучателя обозначим I_1 , падает под углом φ на пластинку, проходит на глубину x и возбуждает в слое толщиной dx уровень q атомов пластинки. Вторичные лучи выходят из излучателя под углом ψ . Интенсивность линии i серии q вторичного спектра на расстоянии R от излучателя обозначим $I_{2,i}$. Предполагается, что $R \gg d$. Поверхность излучателя, на которую действует первичный луч, обозначим s . Линейные размеры площадки s будем также считать весьма малыми по сравнению с R .

Интенсивность первичного луча на глубине x будет равна

$$I_x = I_1 e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}},$$

где μ_1 — линейный коэффициент ослабления первичного луча в пластинке, $\frac{x}{\sin \varphi}$ — длина пути, пройденного лучом внутри пластинки.

При прохождении слоя dx интенсивность первичного луча уменьшается на величину dI_x :

$$dI_x = -\frac{\mu_1}{\sin \varphi} I_1 e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx.$$

Линейный коэффициент ослабления μ_1 можно представить суммой линейных коэффициентов истинного поглощения τ_1 и рассеяния σ_1 :

$$\mu_1 = \tau_1 + \sigma_1.$$

Отсюда

$$dI_x = -\left\{ \frac{\tau_1}{\sin \varphi} I_1 e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx + \frac{\sigma_1}{\sin \varphi} I_1 e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx \right\}.$$

Здесь первый член характеризует изменение интенсивности первичного луча, вызванное истинным поглощением, а второй — изменение интенсивности того же луча, вызванное рассеянием.

Если мы примем во внимание, что интенсивность I_1 есть энергия первичного луча сечением 1 см^2 , приходящаяся (при падении на пластинку под углом φ) на поверхность $\frac{1}{\sin \varphi}$, то очевидно, что энергия первичного луча, приходящаяся на поверхность s пластинки, равна $I_1 s \sin \varphi$. Следовательно, изменение энергии первичного луча, упавшего на поверхность s , в слое dx равно $dI_x s \sin \varphi$. Доля этой энергии, претерпевшая

истинное поглощение, равна

$$- \tau_1 I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx.$$

Обозначим энергию, поглощенную атомами рассматриваемого слоя излучателя, через dE_1 . Очевидно, что dE_1 равно с обратным знаком найденной выше доле изменения энергии первичного луча в том же слое:

$$dE_1 = \tau_1 I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx. \quad (6,23)$$

Эта энергия поглощена всеми уровнями атомов излучателя:

$$dE_1 = \sum_q (dE_1)_q, \quad (6,24)$$

где через $(dE_1)_q$ обозначена энергия, поглощенная только q -уровнями. Для определения $(dE_1)_q$ представим линейный коэффициент поглощения τ_1 суммой частичных линейных коэффициентов поглощения $(\tau_1)_q$ по всем уровням q :

$$\tau_1 = \sum_q (\tau_1)_q. \quad (6,25)$$

Подставив (6,25) в (6,23) и сравнивая с (6,24), мы видим, что $(dE_1)_q$ равно

$$(dE_1)_q = (\tau_1)_q I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx.$$

Для определения $(\tau_1)_q$ можно воспользоваться формулой (4,18), перейдя от массовых коэффициентов поглощения к линейным:

$$(\tau_1)_q = \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_1,$$

где S_q и τ_1 могут быть непосредственно измерены. Это дает:

$$(dE_1)_q = \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_1 I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx.$$

Число фотонов первичного луча (частоту которого обозначим ν_1), поглощенное уровнями q атомов рассматриваемого слоя, обозначим $\mathfrak{N}_{1,q}$. Это число фотонов равно

$$\mathfrak{N}_{1,q} = \frac{(dE_1)_q}{h\nu_1} = \frac{\lambda_1}{hc} (dE_1)_q.$$

Каждый из этих фотонов возбуждает на уровень q один атом излучателя. Таким образом, число $n_q s dx$ атомов излучателя, возбужденных в объеме $s dx$, равно

$$n_q s dx = \frac{\lambda_1}{hc} \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_1 I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx. \quad (6,26)$$

Согласно (6,22) число атомов того же объема, испустивших q -серию вторичного спектра, будет равно

$$n_{q,f} s dx = w_q n_q s dx. \quad (6,27)$$

Здесь $n_{q,f}$ представляет собой сумму (6,21) по атомам, испустившим отдельные линии i серии q . Обозначим через p_i вероятность перехода атома, возбужденного на уровень q , с излучением линии i . Тогда, очевидно:

$$n_{q,f}^i = p_i n_{q,f}. \quad (6,28)$$

если p_i нормирована в соответствии с условием (6,21). По (6,26), (6,27) и (6,28) найдем число атомов в объеме $s dx$, испустивших линию i серии q вторичного спектра:

$$n_{q,f}^i s dx = \frac{\lambda_1}{hc} \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_1 w_q p_i I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx.$$

Обозначим через ν_i частоту линии i . Тогда энергия вторичных лучей с длиной волны λ_i , выходящих по всем направлениям из объема $s dx$, будет равна

$$(dE_2)_i = h\nu_i n_{q,f}^i s dx = \frac{\lambda_1}{\lambda_i} \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_1 w_q p_i I_1 s e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} dx.$$

Эта энергия, выходя из излучателя по направлению, характеризуемому углом φ (рис. 90), претерпевает поглощение на пути $\frac{x}{\sin \varphi}$. Для определения интенсивности $dI_{2,i}$ линии i вторичного спектра на расстоянии R от объема $s dx$ необходимо вычислить энергию, приходящуюся на 1 см^2 , расположенный на расстоянии R перпендикулярно к выходящему лучу:

$$\begin{aligned} dI_{2,i} &= \frac{(dE_2)_i}{4\pi R^2} e^{-\frac{\mu_1 x}{\sin \varphi}} = \\ &= \frac{I_1}{4\pi R^2} \frac{\lambda_1}{\lambda_i} \frac{S_q - 1}{S_q} \tau_1 w_q p_i s e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \varphi}\right) x} dx. \end{aligned}$$

Здесь μ_i — линейный коэффициент ослабления линии i в излучателе.

Интегрируя по x в пределах от нуля до d , получим:

$$I_{2,i} = \frac{I_1}{4\pi R^2} w_q \frac{S_q - 1}{S_q} s \sin \varphi \frac{\tau_1}{\mu_1} p_i \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_i}}{1 + \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi} \frac{\mu_i}{\mu_1}} \times \\ \times \left[1 - e^{-\left(\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \varphi}\right) d} \right]. \quad (6,29)$$

Полная интенсивность q -серии вторичного спектра на расстоянии R от излучателя будет равна

$$I_{2,q} = \sum_i I_{2,i}. \quad (6,30)$$

Вероятности перехода p_i могут быть найдены экспериментально по относительным интенсивностям линий q -серии излучателя:

$$p_i = \frac{I_i}{\sum_i I_i},$$

где сумма в знаменателе взята по всем линиям q -серии.

Формулы (6,30) и (6,29) позволяют по результатам эксперимента, проведенного на установке Комптона (рис. 89), найти w_q — отдачу флуоресценции q -уровня. Для этого необходимо измерить отношение $\frac{I_{2,q}}{I_1}$ и учесть все остальные условия эксперимента и величины, входящие в (6,29).

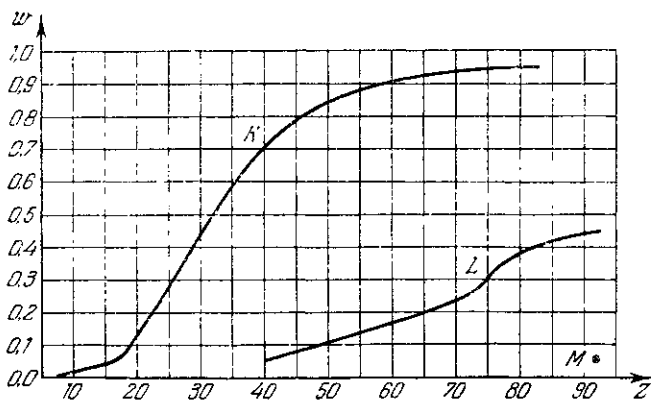


Рис. 91. Зависимость отдачи флуоресценции w для K -, L - и M -уровней от атомного номера Z .

Результаты измерения отдачи флуоресценции w , полученные разными методами для разных уровней, представлены на рис. 91 графиком, выражающим зависимость w от атомного

номера Z . При составлении графика использованы средние значения по измерениям разных исследователей.

Кривая для K -уровня хорошо удовлетворяет полуэмпирической формуле:

$$w_K = \frac{Z^4}{Z^4 + 32,2^4}, \quad (6,31)$$

следующей из (6,22) и (3,38) с подобранной по данным эксперимента величиной постоянной A .

б) Зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждающего излучения

Если толщина d излучателя достаточно велика для почти полного поглощения лучей, то в (6,29) множитель в квадратных скобках равен единице. Для не очень жестких лучей можно пренебречь коэффициентом рассеяния и положить $\mu_1 = \tau_1$. Тогда выражение (6,29) упрощается:

$$I_{2,i} \approx \frac{I_1}{4\pi R^2} w_q \frac{S_q - 1}{S_q} s \sin \varphi p_i \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_i}}{1 + \frac{\sin \varphi}{\sin \varphi} \frac{\mu_i}{\mu_1}}. \quad (6,32)$$

Как видно из этого выражения, интенсивность линии флуоресценции тем больше, чем больше λ_1 . Однако λ_1 должно быть всегда меньше λ_q — длины волны q -края поглощения. С другой стороны, λ_q всегда меньше λ_i . Отсюда

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_i} < 1.$$

Если $\lambda_1 \geq \lambda_q$, то $I_{2,i} = 0$, так как q -уровень в этом случае вообще не возбуждается.

Таким образом, для получения наибольшей интенсивности линии i серии q вторичного спектра необходимо подобрать первичное излучение с длиной волны λ_1 , возможно более близкой к длине волны λ_q , но при сохранении условия $\lambda_1 < \lambda_q$.

Принимая, что коэффициенты поглощения пропорциональны λ^3 и пренебрегая рассеянием, выразим в (6,32) отношение $\frac{\mu_i}{\mu_1}$ через длины волн λ_i и λ_1 :

$$\frac{\mu_i}{\mu_1} \approx \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_1}\right)^3 \frac{1}{S_q}. \quad (6,33)$$

Действительно, луч с длиной волны λ_1 возбуждает уровень q , тогда как луч с длиной волны λ_i не возбуждает этого уровня.

Поэтому коэффициент поглощения τ возрастает с длиной волны не монотонно пропорционально λ^3 , а претерпевает скачок S_q , внезапно уменьшаясь при $\lambda = \lambda_q$ в S_q раз, после чего снова продолжает расти пропорционально λ^3 .

Подставляя (6,32) в (6,33), получим:

$$I_{2,i} \propto f\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right),$$

где функция $f\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right)$ имеет вид

$$f\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right) = \frac{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right)^4}{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right)^3 + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \frac{1}{S_q}}.$$

На рис. 92 представлен график этой функции для случая возбуждения линии $K\alpha$ цинкового излучателя. В этом случае

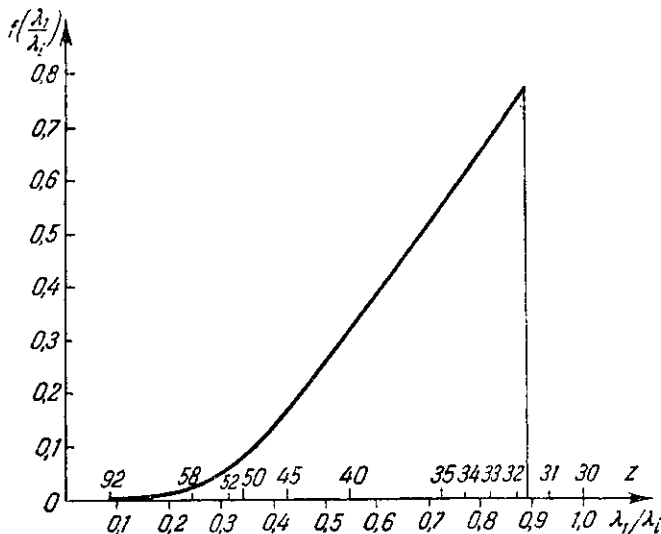


Рис. 92. Зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны и атомного номера Z анода рентгеновской трубки.

$\lambda_i = 1,43 \text{ \AA}$, $\lambda_K = 1,28 \text{ \AA}$, наибольшее возможное значение $\frac{\lambda_1}{\lambda_i} = \frac{\lambda_K}{\lambda_i} = 0,89$. Скачок поглощения K -уровня цинка $S_K = 8$. Для простоты положено $\varphi = \psi$. По оси абсцисс сверху нанесены атомные номера Z атомов, длины волн линий $K\alpha$ которых совпадают с λ_1 . Таким образом, Z указывает материал анода рентгеновской трубки, возбуждающей вторичный спектр

K -серии цинка. Как видно из рис. 92, с возрастанием атомного номера анода и убыванием длины волны первичного луча интенсивность флуоресценции быстро падает. Это хорошо согласуется с результатами экспериментального исследования [9] интенсивности K -серии хрома при возбуждении первичными лучами анодов, состоящих из элементов 24 Cr, 26 Fe, 27 Co, 28 Ni, 29 Cu и 47 Ag.

Для сравнения интенсивностей вторичного и первичного спектров можно воспользоваться формулой (6,32). В этой формуле I_1 означает интенсивность первичного луча на поверхности излучателя. Если последний удален от точечного источника первичных лучей на расстояние l , то интенсивность I'_1 первичного луча на том же расстоянии R от источника, на котором производится измерение интенсивности вторичного спектра, будет равна

$$I'_1 = \left(\frac{l}{R}\right)^2 I_1,$$

откуда находим по (6,32) и (6,33):

$$\frac{I_{2,i}}{I'_1} = \frac{s}{4\pi l^2} \sin \varphi w_q p_i \frac{S_q - 1}{S_q} \frac{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right)^4}{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i}\right)^8 + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \frac{1}{S_q}}.$$

Чтобы оценить по этой формуле интенсивность линии $K\alpha$ вторичного спектра меди, приведем данные для коротковолнового рентгеновского флуоресцентного спектрографа, построенного Блохиным [10]. В этом спектрографе для линии $K\alpha$ меди имеют место следующие данные: $s = 1 \text{ см}^2$, $l = 0,8 \text{ см}$, $\varphi = 73^\circ$, $\psi = 17^\circ$, $w_{CuK} = 0,41$, $p_{CuK\alpha} = 0,88$, $S_{CuK} = 8,2$, $\lambda_1 = \lambda_{GeK\alpha} = 1,25 \text{ \AA}$, $\lambda_i = \lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$. Расчет дает: $\frac{I'_1}{I_{2,i}} = 61,5$, что хорошо подтверждено при экспериментальном сравнении интенсивностей вторичного и первичного спектров меди.

в) Зависимость интенсивности флуоресценции от напряжения на рентгеновской трубке

Если возбуждение производится только характеристическим спектром анода, то $I_{2,i} \propto I_1$, т. е. $I_{2,i}$ зависит от напряжения V , возбуждающего первичные лучи в рентгеновской трубке, так же как и I_1 :

$$I_{2,i} \propto I_1 \propto (V - V_{q'})^2,$$

где $V_{q'}$ — потенциал возбуждения серии q' первичного спектра. Эта формула, как указано в главе 2, п. III, 1, справедлива до

напряжения $V = 3V_q$. С дальнейшим возрастанием напряжения интенсивность растет медленнее.

Для того чтобы найти зависимость интенсивности $I_{2,i}$ от напряжения V при возбуждении вторичных спектров сплошным спектром анода рентгеновской трубки, воспользуемся формулой (6,32). Заменим в этой формуле I_1 через $dI_1 = I_1(\lambda_1) d\lambda_1$ и $I_{2,i}$ через $dI_{2,i}$, т. е. определим долю интенсивности линии i вторичного спектра, возбуждаемой спектральным участком $d\lambda_1$ первичного сплошного спектра; спектральная интенсивность последнего обозначена $I_1(\lambda_1)$. Это даст:

$$dI_{2,i} = \frac{w_q p_i}{4\pi R^2} \frac{S_q - i}{S_q} \frac{s \sin \varphi}{\lambda_1} \frac{\lambda_1^3}{\lambda_1^3 + \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \frac{\lambda_1^3}{S_q}} I_1(\lambda_1) d\lambda_1, \quad (6,34)$$

где использована формула (6,32). Положив

$$I_1(\lambda_1) d\lambda_1 = -I_1(\nu_1) d\nu_1,$$

мы можем воспользоваться зависимостью I_1 от ν_1 по (2,33).

Как указано было в главе 2, формула (2,33) справедлива с точностью до малого члена, учитываемого формулой (2,34). Этот малый член, не зависящий от частоты, искажает зависимость по формуле (2,33) лишь в непосредственной близости от коротковолновой границы спектра ν_0 . Формула (2,33) определяет весь поток энергии непрерывного спектра, распространяющийся от источника по всем направлениям. Если излучатель расположен на расстоянии l от источника первичных лучей, то интенсивность сплошного спектра на поверхности излучателя будет равна

$$I_1(\nu_1) d\nu_1 = k(\nu_0 - \nu_1) d\nu_1,$$

где k обозначает:

$$k = \frac{4,95 \cdot 10^{-50}}{4\pi l^2} iZ;$$

здесь i — плотность анодного тока, выраженная числом электронов, падающих в 1 сек. на 1 см^2 поверхности анода. Отсюда находим:

$$I_1(\lambda_1) d\lambda_1 = \frac{kc^2}{\lambda_0} \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_1^3} d\lambda_1.$$

Подставляя это выражение в (6,34), найдем:

$$dI_{2,i} = C \frac{(\lambda_1 - \lambda_0) \lambda_1}{\lambda_1^3 + \kappa} d\lambda_1, \quad (6,35)$$

где введены обозначения:

$$C = \frac{w_q p_i}{4\pi R^2} \frac{S_q - 1}{S_q} \frac{s \sin \varphi}{\lambda_1} \frac{kc^2}{\lambda_0},$$

$$\kappa = \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} \frac{\lambda_1^3}{S_q}.$$

Интегрируя (6,35) по λ_1 в пределах от λ_0 по λ_q , получим:

$$\begin{aligned} I_{2,i} &= C \int_{\lambda_0}^{\lambda_q} \frac{(\lambda_1 - \lambda_0) \lambda_1}{\lambda_1^3 + \kappa} d\lambda_1 = \\ &= C \left\{ \frac{1}{3} \ln \frac{\lambda_q^3 + \kappa}{\lambda_0^3 + \kappa} - \frac{\lambda_0}{6\kappa^{1/2}} \ln \frac{(\lambda_q^2 - \kappa^{1/2} \lambda_q + \kappa^{3/2})(\lambda_0 + \kappa^{1/2})^2}{(\lambda_0^2 - \kappa^{1/2} \lambda_0 + \kappa^{3/2})(\lambda_q + \kappa^{1/2})^2} + \right. \\ &\quad \left. - \frac{\lambda_0}{\kappa^{1/2} \sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{\kappa^{1/2} (\lambda_q - \lambda_0) \sqrt{3}}{2\lambda_q \lambda_0 - \kappa^{1/2} (\lambda_q - \lambda_0) + 2\kappa^{3/2}} \right\} \frac{1}{\lambda_0}. \quad (6,36) \end{aligned}$$

Граница сплошного спектра λ_0 определяется полной энергией электрона eV , откуда

$$\lambda_0 = \frac{hc}{e} \frac{1}{V}.$$

Подставляя это выражение для λ_0 в (6,36), получим зависимость $I_{2,i}$ от V .

Зависимость интенсивности линии $K\alpha$ вторичного спектра меди, возбуждаемого первичным излучением серебряного анода рентгеновской трубки, была изучена Блохиным на упомянутом выше коротковолновом флуоресцентном рентгеновском спектрографе [10]. Интенсивность вторичного спектра регистрировалась специальной счетной трубкой. Рентгеновская трубка питалась постоянным током от четырехкеноotronного высоковольтного аппарата. Пульсации напряжения сглаживались высоковольтным конденсатором емкостью 0,8 мкф. Анодный ток (1,5 ма) стабилизировался специальной электронной схемой. Полученная зависимость представлена сплошной кривой на рис. 93. Пунктирной кривой дана зависимость, полученная по эмпирической формуле

$$I_{2,i} \propto (V - V_q)^{1,79}, \quad (6,37)$$

где V_q — потенциал возбуждения K -уровня меди, равный около 9 кв. На оси ординат интенсивности выражены: слева — в делениях выходного прибора, справа — в импульсах в минуту. На оси абсцисс напряжение выражено: внизу — в киловольтах,верху — в относительных единицах $\frac{V}{V_q}$.

Как видно из рисунка, кривая, построенная по эмпирической формуле (6,37), практически совпадает с экспериментальной

кривой до напряжения возбуждения K -уровня серебра $V_q = 25,5$ кв. При больших напряжениях K -уровень меди возбуждается смешанным излучением анода, и интенсивность линии

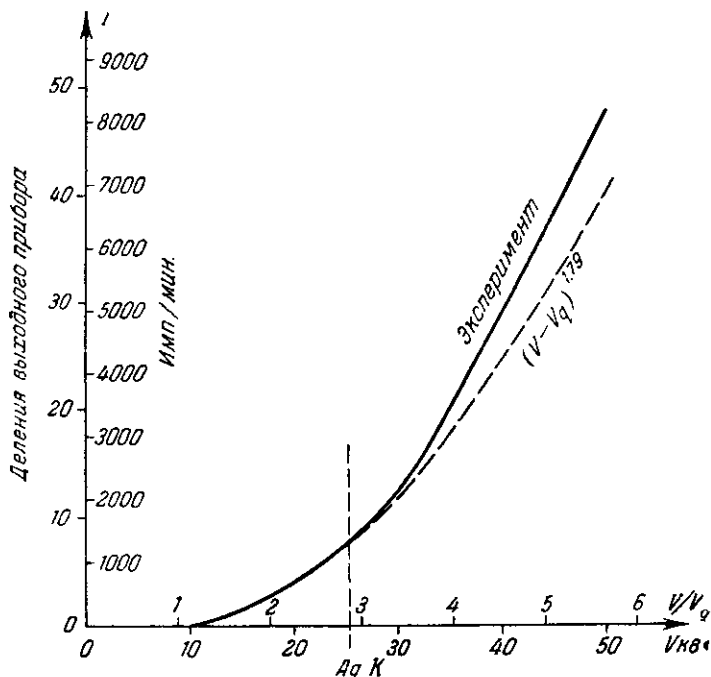


Рис. 93. Зависимость интенсивности флуоресценции линии $Cu K\alpha$ от напряжения V при возбуждении серебряным анодом.

вторичного спектра меди растет значительно быстрее, чем при возбуждении только сплошным спектром анода.

г) Применения вторичных спектров

При исследованиях тонкой структуры рентгеновских спектров и при рентгеноспектральном анализе состава вещества применение вторичных спектров имеет существенные преимущества перед применением первичных спектров. Прежде всего при исследовании жесткой части спектра (до $1,5-2 \text{ \AA}$) изучаемое вещество может быть расположено вне рентгеновской трубки в воздухе, что чрезвычайно облегчает исследование и позволяет изучать спектры не только твердых тел, но и жидкостей. При этом не происходит сколько-нибудь заметного нагревания образца, которое во многих случаях препятствует применению первичных спектров, возбуждаемых катодным пучком в вакууме. Наконец, вторичные лучи не имеют сплошного спектра, что

значительно увеличивает контрастность линий характеристического спектра и позволяет исследовать самые слабые линии.

Основным недостатком вторичных спектров является их малая интенсивность по сравнению с первичными спектрами; благодаря этому фотографическая регистрация требует больших экспозиций. Однако современные рентгеновские счетчики Гейгера и сцинтилляционные счетчики обладают вполне достаточной чувствительностью для регистрации самых слабых линий вторичного спектра.

Другим существенным недостатком вторичных спектров при рентгеноспектральном количественном анализе состава вещества является значительная зависимость интенсивности отдельных линий этого спектра от химического состава пробы. В отдельных неблагоприятных случаях интенсивность линий некоторых элементов изменяется в 1,5—2 раза и более в зависимости от содержания других мешающих элементов. В практической работе применяются способы, позволяющие учесть эти влияния.

4. Вторичные спектры внутренней конверсии атома

Некоторые искусственные радиоактивные атомы «самопроизвольно» излучают рентгеновские спектры без предварительного возбуждения их. Существует два механизма, благодаря которым такие радиоактивные элементы возбуждаются на один из внутренних уровней q [11, 18]: 1) внутренний фотоэффект, когда γ -фотон, вылетающий из ядра, выбивает быстрый фотоэлектрон из своего же атома, и 2) захват ядром одного из внутренних электронов атома. Вероятность первого очень мала, так как коэффициент истинного поглощения γ -лучей атомами вещества очень мал. Вероятность второго достаточно велика, чтобы дать рентгеновские спектры вполне измеримой интенсивности.

Если ядро какого-либо радиоактивного атома захватывает электрон q -уровня, то атомный номер Z ядра понижается на единицу. Вновь образованный атом с атомным номером $Z - 1$ оказывается возбужденным на q -уровень и излучает одну из линий q -серии рентгеновского спектра. Нанося слой вещества, содержащего такие радиоактивные атомы, на какую-либо пластинку (картон) и помещая ее в спектрограф на место рентгеновской трубки, можно получить спектр q -серии атомов с атомным номером $Z - 1$. Таким путем были изучены [12-18] спектры K - и L -серий искусственных радиоактивных элементов, возникающие при захвате ядром K - или L -электронов (при так называемом « K -захвате» или « L -захвате»). Изучая зависимость интенсивности этих спектров от времени, можно определить период полураспада исследуемых элементов.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

1. Классическая теория рассеяния

Классическая теория рассеяния развита Дж. Дж. Томсоном. Рассмотрим рентгеновский луч, распространяющийся по направлению оси x (рис. 94) и действующий на свободный электрон, находящийся в точке O . Этот электрон под влиянием электрического поля электромагнитной волны получит переменное

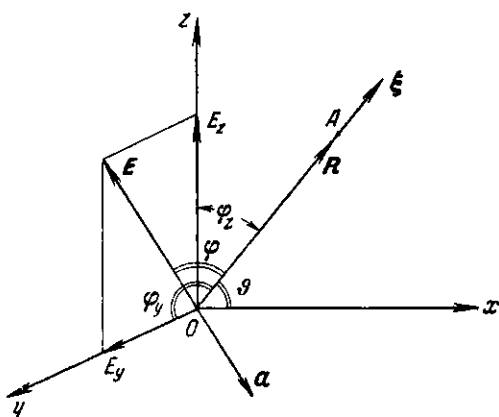


Рис. 94. Схема к расчету рассеяния рентгеновских лучей.

ускорение и начнет сам излучать. Это вторичное излучение и представляет собой рассеянные рентгеновские лучи. Поскольку частота вынужденных колебаний электрона совпадает с частотой колебаний первичного луча, очевидно, что частота рассеянного излучения будет совпадать с частотой первичных лучей. Таким образом, согласно классическим представлениям длины волн рассеянных и первичных лучей совпадают.

Мы будем изучать рассеянную в направлении ξ волну в точке A , расположенной на оси ξ на расстоянии R от электрона. Угол рассеяния, т. е. угол между осями x и ξ , обозначим ϑ . Точка A характеризуется полярными координатами (R, ϑ) . Проведем плоскость через оси x и ξ и в этой плоскости через точку O проведем ось z перпендикулярно к оси x . Ось y проведем перпендикулярно к первым двум осям через ту же точку O .

Так как электрический вектор \mathbf{E} перпендикулярен к направлению луча, то очевидно, что вектор \mathbf{E} расположен в плоскости yz . Проекции этого вектора на оси y и z обозначим соответственно E_y и E_z . Угол между осью ξ и вектором \mathbf{E} обозначим φ , а углы между осью ξ и осями y и z обозначим $\varphi_y = \frac{\pi}{2}$ и φ_z соответственно.

Под влиянием пульсирующего напряжения электрического поля \mathbf{E} электрон получает ускорение \mathbf{a} , направленное в сторону, прямо противоположную направлению \mathbf{E} (так как заряд электрона e отрицателен). Ускорение электрона равно

$$\mathbf{a} = \frac{e\mathbf{E}}{m}, \quad (7,1)$$

где $e < 0$.

Согласно формуле (2,4) электрон, движущийся с ускорением \mathbf{a} , создает в точке A электрическое поле, напряженность E_φ которого равна

$$E_\varphi = \frac{ea}{c^2 R} \sin \varphi.$$

Подставляя значение ускорения по (7,1), получим:

$$E_\varphi = \frac{e^2 E}{mc^2 R} \sin \varphi. \quad (7,2)$$

Мы получили связь между напряженностью E_φ электрического поля рассеянного излучения и напряженностью E электрического поля первичного луча.

Так как интенсивность пропорциональна квадрату электрического вектора, то отношение интенсивности I_φ рассеянного луча в точке $A(R, \varphi)$ к интенсивности I первичного луча в точке O равно

$$\frac{I_\varphi}{I} = \frac{E_\varphi^2}{E^2} = \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi. \quad (7,3)$$

Если первичный луч не поляризован, то электрический вектор \mathbf{E} этого луча занимает любое равновероятное положение в плоскости yz . С другой стороны,

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2.$$

Усредняя по всем возможным направлениям \mathbf{E} , ввиду равновероятности этих направлений получим:

$$\overline{E_y^2} = \overline{E_z^2},$$

откуда следует:

$$E^2 = 2\overline{E_y^2} = 2\overline{E_z^2},$$

и, следовательно, интенсивность первичного луча в точке O равна

$$I = 2I_y = 2I_z, \quad (7,4)$$

где I_y и I_z — составляющие вектора Умова—Пойнтинга по осям y и z соответственно.

Обозначим через I_e интенсивность в точке A луча, рассеянного в направлении оси ξ . Эту интенсивность I_e можно представить суммой двух интенсивностей I_{φ_y} и I_{φ_z} , обусловленных соответственно компонентами I_y и I_z вектора Умова—Пойнтинга первичного луча. По (7,3) найдем:

$$\left. \begin{aligned} I_{\varphi_y} &= I_y \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi_y, \\ I_{\varphi_z} &= I_z \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \sin^2 \varphi_z. \end{aligned} \right\} \quad (7,5)$$

Заменим в (7,5) I_y и I_z через I по (7,4) и примем во внимание, что $\varphi_y = \frac{\pi}{2}$. Тогда получим:

$$\left. \begin{aligned} I_{\varphi_y} &= \frac{1}{2} I \frac{e^2}{m^2 c^4 R^2}, \\ I_{\varphi_z} &= \frac{1}{2} I \frac{e^2}{m^2 c^4 R^2} \cos^2 \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (7,6)$$

где $\vartheta = \frac{\pi}{2} - \varphi_z$ (см. рис. 94).

Так как по условию

$$I_e = I_{\varphi_y} + I_{\varphi_z},$$

то (7,6) дает:

$$I_e = I \frac{e^4}{m^2 c^4 R} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}. \quad (7,7)$$

Это выражение характеризует классическое, или «томсоновское», рассеяние.

Уравнения (7,6) показывают, что рассеянное излучение частично поляризовано. Если ось ξ направлена перпендикулярно к пучку первичных лучей, то $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ и $I_{\varphi_z} = 0$, т. е. рассеянный луч имеет электрический вектор, направленный все время параллельно оси y . Множитель $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \vartheta)$ в уравнении (7,7) называется фактором поляризации рассеянного луча.

Если рассеяние происходит не на одном электроны, а на n независимых электронах, то интенсивность I_s рассеянного луча в точке $A(R, \theta)$ равна

$$I_s = nI_e = In \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}. \quad (7,8)$$

Вычислим всю энергию W_s , рассеянную n независимыми электронами по всем направлениям. Для этого проинтегрируем I_s по сфере радиуса R (рис. 95):

$$\begin{aligned} W_s &= \int_0^\pi I_s \cdot 2\pi R \sin \theta \cdot R d\theta = \frac{\pi I n e^4}{m^2 c^4} \int_0^\pi (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta = \\ &= \frac{8\pi}{3} \frac{I n e^4}{m^2 c^4}. \end{aligned} \quad (7,9)$$

Пусть теперь n представляет число электронов в единице объема. Тогда отношение $\frac{W_s}{I}$ характеризует долю интенсивности первичного луча, рассеянную единицей объема, т. е. в 1 см^3 . Так как интенсивность I представляет собой энергию пучка первичных лучей сечением 1 см^2 , то $\frac{W_s}{I}$ характеризует долю интенсивности пучка, рассеянную на пути в 1 см .

Если падающий на вещество пучок сечением 1 см^2 имел интенсивность I_0 на поверхности ($x = 0$), то после прохождения слоя вещества толщиной x интенсивность пучка благодаря рассеянию на электронах (поглощением пренебрегаем!) уменьшится до величины I_x . Исследуем дальнейший путь лучей, начиная с глубины x . При прохождении пути dx (начиная от x и до $x + dx$) интенсивность лучей уменьшится от значения I_x до значения $I_x + dI_x$ ($dI_x < 0$). Изменение интенсивности I_x на единице пути $\frac{dI_x}{dx}$ равно с обратным знаком энергии W_s рассеянных лучей, где согласно с принятым выше определением числа n величина W_s представляет собой энергию, рассеянную по всем направлениям при прохождении пучком с сечением

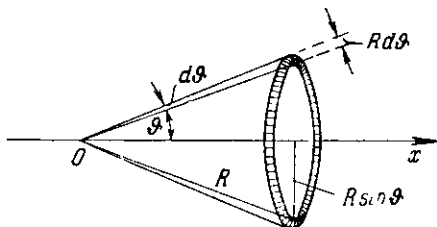


Рис. 95. Схема к расчету полного рассеяния n независимыми электронами.

1 см^2 единицы пути, т. е. объема 1 см^3 , находящегося на глубине x под поверхностью вещества. Таким образом,

$$W_s = -\frac{dI_x}{dx},$$

откуда по (7.9) получим на глубине x (полагая $I = I_x$):

$$\frac{dI_x}{dx} = -\frac{8\pi ne^4}{3 m^2 c^4} I_x.$$

Обозначим через σ величину

$$\sigma = \frac{W_s}{I_x} = -\frac{dI_x}{I_x dx} = \frac{8\pi ne^4}{3 m^2 c^4}, \quad (7,10)$$

откуда

$$\frac{dI_x}{I_x} = -\sigma dx.$$

Интегрируя полученное дифференциальное уравнение по x в пределах от нуля до x и по I_x в пределах от I_0 до I_x , найдем:

$$I_x = I_0 e^{-\sigma x}.$$

Величина σ называется линейным коэффициентом рассеяния. Как видно по (7,10), σ не зависит от длины волны падающих лучей.

Электронный коэффициент рассеяния σ_e определяется отношением σ к числу электронов n :

$$\sigma_e = \frac{8\pi e^4}{3 m^2 c^4} n. \quad (7,11)$$

Если ρ — плотность вещества, то объем, занимаемый 1 г вещества, равен $\frac{1}{\rho}$ и число электронов на единицу массы равно

$$\frac{n}{\rho} = \frac{NZ}{A},$$

где N — число Авогадро (число атомов в грамм-атоме), Z — атомный номер (число электронов в одном атоме), A — атомный вес (вес одного грамм-атома). Отсюда находим массовый коэффициент рассеяния σ_m :

$$\sigma_m = \frac{8\pi e^4}{3m^2 c^4} \frac{n}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{8\pi e^4 N}{3m^2 c^4} \frac{Z}{A}. \quad (7,12)$$

Положив $\frac{Z}{A} \approx 0,5$, получим:

$$\sigma_m \approx 0,20,$$

т. е. σ_m есть универсальная постоянная, не зависящая ни от рассеивающего вещества, ни от длины волны и интенсивности первичного луча.

Умножив электронный коэффициент рассеяния на число Z электронов атома, получим атомный коэффициент рассеяния σ_a :

$$\sigma_a = \frac{8\pi e^4 Z}{3m^2 c^4}. \quad (7,13)$$

Следует отметить, что найденные выше формулы для коэффициентов рассеяния являются лишь приближенными, так как эти формулы выведены для свободных независимых электронов, что не имеет места для электронов, связанных в атоме или твердом теле.

2. Квантовая теория рассеяния

Пусть по оси x (рис. 96) распространяется фотон с частотой ν , энергией $\varepsilon = h\nu$ и импульсом $p = \frac{h\nu}{c}$. В начале координат фотон встречается со свободным электроном и в результате столкновения сообщает ему некоторую кинетическую энергию $E_{кин}$, равную

$$E_{кин} = E - E_0 = mc^2 - m_0c^2 = m_0c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right),$$

где E — полная энергия электрона после столкновения, E_0 — энергия покоя, $\beta = \frac{v}{c}$. Движение электрона после столкновения совершается с импульсом $p_e = mv$, где v — скорость электрона; этот импульс передан электрону столкнувшимся с ним фотоном.

По законам сохранения энергии и импульса после столкновения фотон будет распространяться по новому направлению с уменьшенными энергией и импульсом. Обозначим частоту фотона, его энергию и импульс после столкновения через ν' , $\varepsilon' = h\nu'$ и $p' = \frac{h\nu'}{c}$ соответственно. Очевидно, что

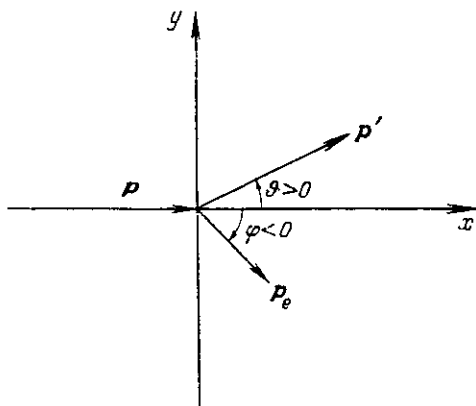


Рис. 96. Диаграмма обмена импульсами при рассеянии.

$\nu' < \nu$, т. е. $\lambda' > \lambda$. Поскольку фотон в результате столкновения изменил свое направление, мы имеем дело с рассеянием первичного пучка рентгеновских лучей. Однако в отличие от классической теории квантовая (корпускулярная) теория приводит к изменению (увеличению) длины волны фотона в процессе рассеяния. Такое рассеяние называется некогерентным рассеянием или комптон-эффектом. Оно имеет место на внешних слабо связанных электронах атомов. В результате столкновения фотона с таким электроном последний выбрасывается из атома и может быть обнаружен либо при помощи ионизационной камеры, либо при помощи магнитного спектрографа, описанного в предыдущей главе. Такой электрон, выброшенный из атома в результате некогерентного рассеяния, называется электроном отдачи.

Если фотон сталкивается с внутренним сильно связанным электроном тяжелого атома, то энергия фотона может быть недостаточна для выбрасывания электрона из атома. В этом случае электрон отдачи отсутствует и энергия фотона в результате рассеяния не изменяется, т. е. частота и длина волны сохраняются. Такое рассеяние называется когерентным. Так как в атоме присутствуют одновременно и сильно связанные и слабо связанные электроны, то в спектре рассеянного излучения можно обнаружить две линии: с неизменной длиной волны λ и с измененной (увеличенной) длиной волны λ' .

Из сказанного выше следует также, что при рассеянии очень длинноволнового излучения (видимого света) на тяжелых атомах, когда энергия фотона недостаточна для вырывания из атома даже внешнего электрона, интенсивность некогерентной линии в спектре рассеянного излучения равна нулю и все рассеяние происходит когерентно. Наоборот, в случае рассеяния очень коротковолнового излучения (γ -лучи) на легких атомах, когда энергия фотонов превосходит энергию связи K -электронов атома, все рассеяние будет некогерентным; интенсивность линии с неизменной длиной волны практически равна нулю. Для промежуточных длин волн и атомных номеров будут существовать обе линии; относительная интенсивность их зависит от атомного номера рассеивающего вещества и длины волны рентгеновских лучей.

Найдем изменение длины волны при некогерентном рассеянии. По закону сохранения энергии имеем:

$$\varepsilon = \varepsilon' + E_{\text{кин}}, \quad (7,14)$$

откуда получаем:

$$h\nu = h\nu' + m_0c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right). \quad (7,14a)$$

Из этого уравнения следует:

$$\nu - \nu' + \frac{m_0 c^2}{h} = \frac{m_0 c^2}{h} \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}.$$

Возводя обе части последнего равенства в квадрат, найдем:

$$(\nu - \nu')^2 + 2(\nu - \nu') \frac{m_0 c^2}{h} = \frac{m_0^2 c^4}{h^2} \left(\frac{1}{1 - \beta^2} - 1 \right) = \frac{m_0^2 c^4}{h^2} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}. \quad (7,15)$$

По закону сохранения импульса имеем для составляющих по оси x (рис. 96):

$$p = p' \cos \vartheta + p_e \cos \varphi,$$

откуда находим:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \vartheta + \frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cos \varphi. \quad (7,16)$$

Для составляющих по оси y имеем:

$$0 = p' \sin \vartheta + p_e \sin \varphi,$$

так как $\vartheta < 0$. Отсюда находим:

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \sin \vartheta + \frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1 - \beta^2}} \sin \varphi. \quad (7,17)$$

В уравнениях (7,16) и (7,17) выделим члены, содержащие в знаменателе квадратный корень, и возведем в квадрат полученные таким образом равенства. Тогда получим:

$$\frac{h^2}{c^2} (\nu - \nu' \cos \vartheta)^2 = \frac{m_0^2 \beta^2 c^2}{1 - \beta^2} \cos^2 \varphi,$$

$$\frac{h^2}{c^2} (\nu' \sin \vartheta)^2 = \frac{m_0^2 \beta^2 c^2}{1 - \beta^2} \sin^2 \varphi.$$

Складывая полученные равенства, исключим φ :

$$(\nu - \nu' \cos \vartheta)^2 + (\nu' \sin \vartheta)^2 = \frac{m_0^2 \beta^2 c^4}{h^2 (1 - \beta^2)}.$$

Это уравнение легко привести к следующему виду:

$$(\nu - \nu')^2 + 2\nu\nu' (1 - \cos \vartheta) = \frac{m_0^2 c^4}{h^2} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}. \quad (7,18)$$

Сравнивая (7,18) с (7,15), найдем:

$$\nu\nu' (1 - \cos \vartheta) = (\nu - \nu') \frac{m_0 c^2}{h},$$

откуда получим:

$$c \frac{v - v'}{vv'} = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \vartheta). \quad (7,19)$$

Левая часть уравнения (7,19) может быть преобразована следующим образом:

$$c \frac{v - v'}{vv'} = \frac{c}{v'} - \frac{c}{v} = \lambda' - \lambda = (\Delta\lambda)_c,$$

где индекс «с» означает, что вычисленное таким способом изменение длины волны относится к рассеянию на свободных электронах.

Уравнение (7,19) примет теперь следующий вид:

$$(\Delta\lambda)_c = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \vartheta), \quad (7,20)$$

где ϑ — угол отклонения фотона при рассеянии (рис. 96). Согласно (7,20) наибольшее изменение длины волны происходит в направлении, перпендикулярном к падающим лучам. В направлениях же, близких к падающим лучам, изменение длины волны очень мало.

Изменение $(\Delta\lambda)_\perp$ при $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ равно

$$(\Delta\lambda)_\perp = \frac{h}{m_0 c} \approx 24,265 \text{ X}. \quad (7,21)$$

Выражая $(\Delta\lambda)_c$ в X-единицах, получим вместо (7,20):

$$(\Delta\lambda)_c = (\Delta\lambda)_\perp (1 - \cos \vartheta). \quad (7,22)$$

Как видно из (7,20), изменение длины волны не зависит от λ . Поэтому относительное изменение длины волны $\frac{(\Delta\lambda)_c}{\lambda}$ тем больше, чем меньше длина волны λ . Так, например, длина волны γ -лучей при рассеянии под углом $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ к падающему лучу возрастает в два раза, если $\lambda \approx 24 \text{ X}$.

Как указывалось в предыдущем разделе, массовый коэффициент рассеяния σ_m не зависит от длины волны λ , тогда как в главе 4 было показано, что массовый коэффициент истинного поглощения τ_m с уменьшением длины волны λ быстро уменьшается пропорционально λ^3 . Отсюда следует, что отношение $\frac{\sigma_m}{\tau_m}$ с уменьшением длины волны λ быстро возрастает, т. е. в очень коротковолновой области ослабление луча, проходящего через вещество, происходит главным образом благодаря рассея-

нию. В этой области спектра и относительное изменение длины волны и интенсивность рассеянного спектра достигают значительной величины и могут быть сравнительно легко исследованы и измерены, тогда как в области длин волн $\lambda > 0,5 \text{ \AA}$ интенсивность рассеянного излучения очень мала и такого рода исследования требуют принятия специальных мер для получения возможно более интенсивного спектра рассеянных лучей.

Изучая экспериментально зависимость I_s от ϑ , можно найти графически интеграл (7,9) и определить, таким образом, энергию лучей, рассеянных единицей объема вещества, т. е. величину W_s . Если исследование проводится на пластинке, то изучается рассеяние, возникающее во всей толще пластинки, начиная с ее поверхности, на которой $I_x = I_0$. Линейный коэффициент рассеяния σ определяется по формуле (7,10), которая в данном случае будет иметь вид

$$\sigma = \frac{W_s}{I_0}.$$

Зная плотность вещества ρ , можно найти и массовый коэффициент рассеяния $\sigma_m = \frac{\sigma}{\rho}$. Таким образом, имеется возможность экспериментального изучения законов рассеяния, проверки теории и, в частности, установления пределов применимости классической теории рассеяния. Работы в этом направлении проводились в основном в области коротких волн, где поглощением можно пренебречь.

Рассмотренная выше корпускулярная теория рассеяния была применена к неподвижному свободному электрону. Между тем в действительности имеет место рассеяние на электронах атома. При рассеянии на таких электронах необходимо учитывать движение их под влиянием энергии E связи их с атомом. Как показал Блох, в этом случае смещение некогерентной линии меньше, чем это предсказывает теория Комптона (формула (7,20)):

$$\Delta\lambda = (\Delta\lambda)_c - \delta\lambda, \quad (7,23)$$

где $\delta\lambda > 0$. Согласно развитой Блохом теории поправка $\delta\lambda$ пропорциональна квадрату длины волны:

$$\delta\lambda = D \lambda^2. \quad (7,24)$$

Таким образом, эта поправка может быть легче всего обнаружена в области длинных волн, однако, как выше указывалось, с возрастанием длины волны исследование некогерентного рассеяния вообще становится более трудным.

Учитывая только электроны $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -оболочек, Блох нашел следующее выражение для коэффициента D в формуле (7,24):

$$D = \frac{1}{15hc} \frac{\frac{3z_K}{\sqrt{E_K}} + \frac{62z_{L_I}}{\sqrt{E_{L_I}}} - \frac{85}{12} \frac{z_{L_{II, III}}}{\sqrt{E_{L_{II, III}}}}}{\frac{z_K}{\sqrt{E_K^3}} + \frac{4z_{L_I}}{\sqrt{E_{L_I}^3}}}, \quad (7,25)$$

где z — число электронов и E — энергия уровней, отмеченных индексами K , L_I и $L_{II, III}$. Формулы (7,24) и (7,25) могут быть применены для вычисления поправок $\delta\lambda$ при рассеянии на первых десяти атомах периодической системы Менделеева (до 10 Ne). В таблице 26 приведены результаты таких вычислений для двух рассеивателей: бериллия и углерода. Эти результаты сравнены с экспериментальными данными (последний столбец) [2] при $\lambda = 630,98 \text{ X}$ (линия $Mo K\beta_1$).

Таблица 26

Значения $\delta\lambda$ при $\lambda = 630,98 \text{ X}$. Энергии уровней E
даны в эв, $\delta\lambda$ — в X

Атом	z_K	z_{L_I}	$z_{L_{II, III}}$	E_K	E_{L_I}	$E_{L_{II, III}}$	$\delta\lambda_{\text{теор}}$	$\delta\lambda_{\text{эксп}}$
4 Be	2	2	0	122	9,5	—	0,28	0,23
6 C	2	2	2	285	24,3	11	0,65	0,59

Электроны K - и L -оболочек имеют свое распределение по энергиям, причем распределение $L_{II, III}$ -электронов не обладает сферической симметрией. Поэтому некогерентная линия расширяется и становится слегка асимметричной. На рис. 97 даны кривые [1] распределения интенсивности по длинам волн для отдельных электронных оболочек K -, L_I -, L_{II} -уровней атома углерода, а также суммарная кривая распределения рассеянной интенсивности. Интенсивность выражена в условных единицах как функция от аргумента

$$\frac{\lambda' - \lambda - \frac{h}{m_0c} (1 - \cos \theta)}{0,0177 \lambda \sqrt{1 - \cos \theta}},$$

отложенного по оси абсцисс.

Форма некогерентной линии [3] должна, очевидно, зависеть и от распределения валентных электронов, т. е. от типа хими-

ческих связей. Однако экспериментальные трудности детального исследования формы этой линии и недостаточное развитие теории не позволяют в настоящее время воспользоваться этой зависимостью для изучения природы химических связей по форме некогерентной линии рассеянного излучения.

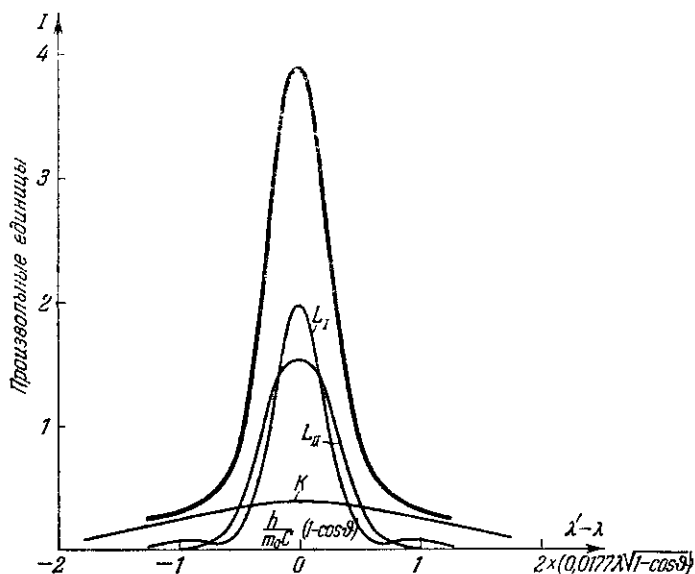


Рис. 97. Распределение интенсивности I по ширине некогерентной линии спектра рассеянного излучения (по Блоху). Тонкими линиями показаны кривые, соответствующие отдельным электронным оболочкам; жирной линией — суммарная кривая.

Обратимся теперь к исследованию электронов отдачи, появляющихся при некогерентном рассеянии. Кинетическая энергия этих электронов согласно (7,14) и (7,14а) равна

$$E_{\text{кин}} = h(\nu - \nu'). \quad (7,26)$$

Выразим ν' через ν , для чего воспользуемся уравнением (7,19), из которого следует:

$$\frac{1}{\nu'} = \frac{1}{\nu} + \frac{h}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta),$$

откуда

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + \kappa(1 - \cos \theta)}, \quad (7,27)$$

где $\kappa = \frac{h\nu}{m_0c^2}$. Подставив найденное выражение для ν' в (7,26), получим:

$$E_{\text{кин}} = h\nu \frac{\kappa(1 - \cos \vartheta)}{1 + \kappa(1 - \cos \vartheta)} = h\nu \frac{2\kappa \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{1 + 2\kappa \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (7,28)$$

Здесь кинетическая энергия электрона выражена функцией угла ϑ рассеяния рентгеновских лучей. Выразим угол ϑ через угол φ , под которым вылетает электрон отдачи (рис. 96). Из уравнения (7,16) получим:

$$\frac{m_0\beta c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} \cos \varphi = \nu - \nu' \cos \vartheta. \quad (7,29)$$

Из уравнения (7,17) находим:

$$\frac{m_0\beta c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} \sin \varphi = -\nu' \sin \vartheta. \quad (7,30)$$

Разделив (7,30) на (7,29), получим:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\nu' \sin \vartheta}{\nu - \nu' \cos \vartheta}.$$

Подставив сюда вместо ν' его выражение по (7,27), найдем:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{\sin \vartheta}{(1 + \kappa)(1 - \cos \vartheta)} = -\frac{\operatorname{ctg} \frac{\vartheta}{2}}{1 + \kappa}, \quad (7,31)$$

откуда

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{1}{1 + (1 + \kappa)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}.$$

Подставляя это выражение для $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ в (7,28), получим:

$$E_{\text{кин}} = h\nu \frac{2\kappa}{1 + (1 + \kappa)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi + 2\kappa} = h\nu \frac{2\kappa \cos^2 \varphi}{(1 + \kappa)^2 - \kappa^2 \cos^2 \varphi}. \quad (7,32)$$

Для электронов отдачи, вылетающих в направлении падающих рентгеновских лучей, угол $\varphi = 0$. В этом случае кинетическая энергия имеет наибольшее значение $(E_{\text{кин}})_{\text{макс}}$:

$$(E_{\text{кин}})_{\text{макс}} = h\nu \frac{2\kappa}{(1 + \kappa)^2 - \kappa^2}.$$

Так как $\kappa = \frac{h\nu}{m_0c^2}$, то можно также написать:

$$(E_{\text{кин}})_{\text{макс}} = m_0c^2 \frac{2\kappa^2}{1 + 2\kappa}. \quad (7,33)$$

Согласно (7,21) κ равно

$$\kappa = \frac{(\Delta\lambda)_{\perp}}{\lambda} = \frac{24,265}{\lambda}, \quad (7,34)$$

где λ выражена в единицах X. Так, например, для линии $\text{Sn } K\alpha$ ($\lambda \approx 490 \text{ X}$) величина $\kappa \approx 0,05$. С возрастанием длины волны величина κ убывает. Лишь в области γ -лучей κ приближается к единице и может даже стать больше единицы.

С возрастанием φ до $\frac{\pi}{2}$ кинетическая энергия электронов согласно (7,32) убывает до нуля. По формуле (7,31) легко установить, что при угле рассеяния $\vartheta = 0$ угол φ вылета электрона отдачи равен $-\frac{\pi}{2}$. При $\vartheta = \pi$ угол $\varphi = 0$. При $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ угол $\varphi \approx -\frac{\pi}{4}$, так как в рентгеновской области спектра κ мало. Эти соотношения между углами ϑ и φ , а также зависимости энергий $h\nu'$ рассеянного фотона и $E_{\text{кин}}$ электрона отдачи от углов ϑ и φ иллюстрированы полярной диаграммой на рис. 98.

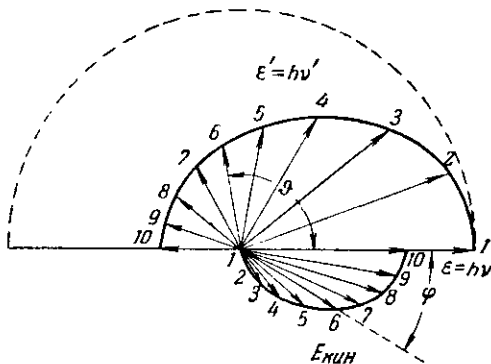


Рис. 98. Полярная диаграмма комптон-эффекта.

На этой диаграмме верхняя половина характеризует энергии $\epsilon' = h\nu'$ рассеянных под углом ϑ фотонов, тогда как нижняя половина характеризует энергии $E_{\text{кин}}$ электронов отдачи, вылетающих под углом φ . Величины энергий пропорциональны длинам соответствующих радиусов-векторов. Радиусы-векторы верхней и нижней половин диаграммы, отмеченные одним номером, соответствуют одному акту рассеяния, т. е. если, например, рассеянный фотон выбрасывается в направлении верхнего радиуса 5, то одновременно электрон отдачи вылетит в направлении нижнего радиуса 5. Первичный (падающий) фотон предполагается движущимся в направлении слева направо. Его энергия $\epsilon = h\nu$ равна радиусу пунктирной полукругности. Как видно из этой диаграммы, сумма соответствующих радиусов-векторов верхней и нижней половин равна радиусу пунктирной полукругности, как это должно быть по закону сохранения энергии (7,14).

Применение волновой механики к теории рассеяния рентгеновских лучей на связанных в атоме электронах позволяет

уточнить приведенную выше теорию, определив вероятности когерентного и некогерентного рассеяния на электронах q -уровня, характеризуемого длиной волны λ_q q -края поглощения. В результате такого рассмотрения вопроса [4] получена следующая формула для отношения интенсивности I_n некогерентной линии к интенсивности I_k когерентной линии:

$$\frac{I_n}{I_k} \approx \left[\frac{3}{4} + \frac{(\Delta\lambda)_\perp \lambda_q}{2\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^4 - 1. \quad (7,35)$$

Из этой формулы видно, что при рассеянии на слабо связанных внешних электронах атома, для которых λ_q велико, рассеяние в основном имеет некогерентный характер, как на свободных электронах. Действительно, пусть энергия связи q -электрона $E_q = 10$ эв. Тогда λ_q определится по формуле

$$\lambda_q = \frac{1,24 \cdot 10^4}{E_q}, \quad (7,36)$$

где λ_q выражена в \AA , E_q — в эв. Отсюда $\lambda_q = 1,24 \cdot 10^3 \text{\AA}$. Длину волны падающего первичного излучения выберем равной $\lambda = 1 \text{\AA}$. Согласно (7,21) $(\Delta\lambda)_\perp \approx 24,3 \cdot 10^{-3} \text{\AA}$. При рассеянии под прямым углом ($\theta = \frac{\pi}{2}$) найдем по (7,35): $\frac{I_n}{I_k} \approx 5090$, т. е. рассеяние почти целиком некогерентно.

Пусть теперь рассеяние происходит на более сильно связанном внутреннем электроне атома. Возьмем для примера $E_q = 300$ эв, оставив остальные данные прежними. Тогда получим: $\frac{I_n}{I_k} \approx 0,10$, т. е. рассеяние в основном когерентное. С уменьшением длины волны λ те же соотношения будут иметь место на более сильно связанных электронах атома. С увеличением атомного номера Z растет и E_q , а λ_q уменьшается. Поэтому $\frac{I_n}{I_k}$ также быстро уменьшается.

Для интенсивности некогерентного рассеяния одним электроном Клейн и Нишина [5,6] получили на основании квантовой механики Дирака следующую формулу:

$$I_e = I \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{1 + \frac{\kappa^2 (1 - \cos \theta)^2}{(1 + \cos^2 \theta) [1 + \kappa (1 - \cos \theta)]}}{[1 + \kappa (1 - \cos \theta)]^2}. \quad (7,37)$$

При $\kappa \ll 1$ эта формула переходит в классическую формулу (7,7).

3. Экспериментальные исследования законов рассеяния

а) Поляризация рассеянного излучения

Для исследования поляризации рассеянных рентгеновских лучей может быть применена установка, схема которой представлена на рис. 99. Рентгеновская трубка T посылает через коллиматор K узкий пучок лучей, падающий на рассеивающую пластинку Π , служащую «поляризатором». Под прямым углом к первичному лучу расположена вторая пластинка A , служащая «анализатором». На вторую пластинку падают лучи,

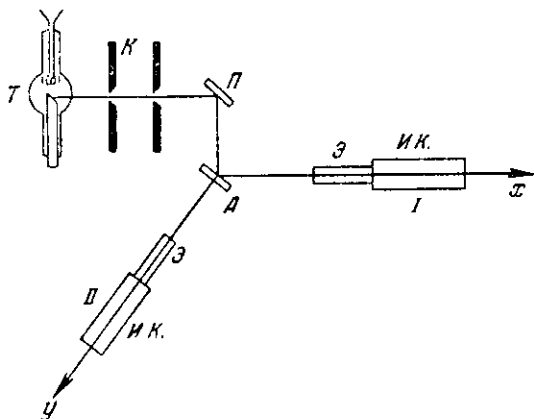


Рис. 99. Схема установки для изучения поляризации рассеянного излучения.

рассеянные первой пластинкой. После нового рассеяния во второй пластинке интенсивность лучей измеряется ионизационной камерой $И. К.$, располагаемой либо в направлении оси x , параллельном первичному лучу (положение I), либо в направлении оси y (положение II). Перед ионизационной камерой устанавливается экран \mathcal{E} , служащий для экранирования ионизационной камеры от попадания лучей, рассеянных под другими углами.

Из сказанного в п. 1 настоящей главы следует, что если первичный пучок не поляризован, то после рассеяния первой пластинкой луч, идущий в направлении $\Pi \rightarrow A$, будет поляризован по оси y . После второго рассеяния на пластинке A луч, идущий в направлении оси x , будет также поляризован по оси y , а луч, идущий в направлении оси y , будет иметь интенсивность $I = 0$, т. е. будет полностью погашен.

Такие исследования были проведены [7] на очень тонких рассеивателях (во избежание эффекта многократного последо-

вательного рассеяния в толще вещества). В качестве рассеивающих пластинок были взяты бумага, углерод, алюминий и сера. Рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом питалась напряжением в 130 кв. Эти исследования показали, что с точностью до 1—2% лучи, рассеянные под углом $\frac{\pi}{2}$, полностью поляризованы.

б) Коэффициент рассеяния σ

Из сказанного в п. 1 настоящей главы следует, что коэффициент рассеяния σ определяется относительной интенсивностью рассеянного по всем направлениям излучения. Изучая зависимость I_s от ϑ в пределах $0 \leq \vartheta \leq \pi$, можно найти графически интеграл (7,9), т. е. W_s , и затем по (7,10) определить σ . Рассмотрим вопрос о том, в каких случаях мы вправе ожидать, что классическая теория даст правильные результаты. Эта теория относится к свободным электронам и не учитывает комптон-эффекта. Очевидно, что для легких элементов в области средних длин волн, когда энергия фотонов значительно превышает энергию связи всех электронов атома, классическая теория должна быть применима. В области коротких волн существенное значение приобретает передача части энергии первичного фотона электрону отдачи, благодаря чему интенсивность рассеянного рентгеновского излучения уменьшается и в соответствии с этим уменьшается и коэффициент рассеяния σ . В области больших длин волн, а для тяжелых элементов и в области средних длин волн, электроны атома (по крайней мере внутренние электроны) нельзя считать независимыми в процессе рассеяния. Действительно, в этом случае расстояния между этими электронами могут быть значительно меньше длины волны λ и все эти электроны рассеивают в одной фазе, благодаря чему происходит интерференция между волнами, рассеянными отдельными электронами, и результирующая рассеянная волна усиливается.

Рассмотрим два предельных случая. Во-первых, примем, что все Z электронов атома рассеивают независимо один от другого. Тогда для атомного коэффициента рассеяния получаем выражение (7,13):

$$\sigma_a = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} Z.$$

Во-вторых, примем, что все Z электронов атома рассеивают в одной фазе, т. е. так, как рассеивал бы один заряд Ze с массой Zm . В этом случае получим:

$$\sigma'_a = \frac{8\pi}{3} \frac{(Ze)^4}{(Zm)^2 c^4} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} Z^2,$$

откуда следует:

$$\sigma'_a = Z\sigma_a.$$

Для промежуточных случаев атомный коэффициент рассеяния будет иметь значения между σ_a и $Z\sigma_a$, а линейный коэффициент рассеяния будет заключен в пределах между σ и $Z\sigma$, где σ определяется по классической формуле (7,10).

Все заключения, к которым мы выше пришли, хорошо подтверждаются экспериментом, как это видно из рис. 100. В области длин волн $0,2 \text{ \AA} < \lambda < 1,2 \text{ \AA}$ для легких элементов отношение $\frac{\sigma_{\text{эксп}}}{\sigma}$ равно единице. С возрастанием атомного номера Z и длины волны λ постепенно растет и отношение $\frac{\sigma_{\text{эксп}}}{\sigma}$, оставаясь, однако, в пределах $1 \ll \frac{\sigma_{\text{эксп}}}{\sigma} < Z$. Лишь в области коротких волн $\lambda < 0,2 \text{ \AA}$ (в случае легких элементов — уже и при более длинных волнах) отношение $\frac{\sigma_{\text{эксп}}}{\sigma}$ становится меньше единицы и с уменьшением атомного номера и длины волны быстро падает, обнаруживая возрастающую роль комптон-эффекта.

Установив область применимости классической теории, мы можем воспользоваться экспериментальными данными по определению массовых коэффициентов рассеяния σ_m легких элементов в области средних длин волн для нахождения числа электронов на атом элемента. Для этого воспользуемся формулой (7,12):

$$Z = \frac{3m^2c^4}{8\pi e^4 N} A\sigma_m = 2,5A\sigma_m. \quad (7,38)$$

В качестве примера приведем результаты, полученные при

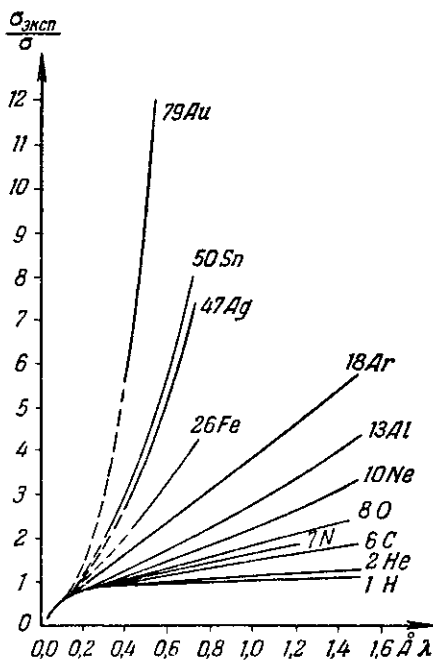


Рис. 100. Зависимость измеренного значения коэффициента рассеяния $\sigma_{\text{эксп}}$ от длины волны λ . Коэффициент рассеяния отложен по ординате в единицах $\frac{\sigma_{\text{эксп}}}{\sigma}$, где σ вычислено по (7,10); λ — в Å.

исследовании рассеяния углерода. Экспериментально было найдено $\sigma_m = 0,2$, откуда по (7,38) находим при $A = 12$ число электронов на атом углерода: $Z = 6$.

в) Зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния

Интенсивность рассеянного излучения зависит от угла рассеяния ϑ по формуле (7,37). В эту формулу входит параметр κ , значение которого определяется длиной волны λ по формуле (7,34).

На рис. 101 представлена зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла ϑ в единицах $\frac{m^2 c^4 R^2}{e^4} \frac{I_e}{I}$. Согласно (7,37)

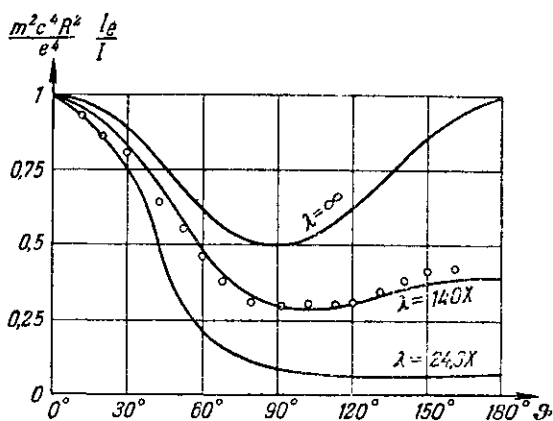


Рис. 101. Зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния ϑ при разных длинах волн. Экспериментальные точки получены для углерода при $\lambda = 140 \text{ X}$.

и (7,7) при $\lambda = \infty$ зависимость эта переходит в классическую. С уменьшением длины волны и возрастанием параметра κ роль некогерентного комптоновского рассеяния возрастает и отклонения от классической кривой становятся существенными. На рис. 101 приведены кривые для $\lambda = \infty$ ($\kappa = 0$), $\lambda = 140 \text{ X}$ ($\kappa = 0,173$) и $\lambda = 24,3 \text{ X}$ ($\kappa = 1$). Кружками показаны экспериментальные результаты, полученные при изучении [8] рассеяния углеродом рентгеновского излучения с длиной волны 140 X . Как видно из этого рисунка, теоретическая кривая, соответствующая (7,37), очень хорошо удовлетворяет экспериментальным результатам.

г) Спектральный состав рассеянного излучения

В соответствии с квантовой теорией в спектре рассеянного излучения наблюдаются две линии, из которых одна имеет ту же длину волны, что и линия первичного луча, а длина волны второй линии зависит от угла рассеяния ϑ в первом приближении по формуле (7,22) со значением $(\Delta\lambda)_1$ по (7,21). Зависимость расстояния $(\Delta\lambda)_c$ между несмещенной (когерентной) и смещенной (некогерентной) линиями от угла ϑ представлена на рис. 102. Сплошной линией дана кривая, построенная по фор-

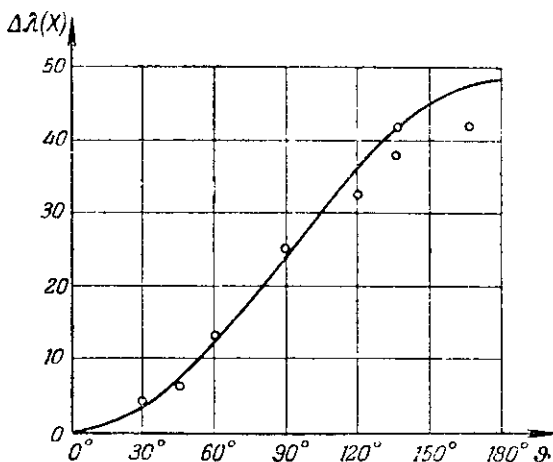


Рис. 102. Зависимость смещения $\Delta\lambda$ некогерентной линии рассеянного излучения от угла рассеяния ϑ . Экспериментальные точки получены для углерода при $\lambda = 710 \text{ \AA}$.

муле (7,22), а кружками показаны данные по экспериментальным исследованиям [9,10]. В одном из них [9] рентгеновские лучи, возбуждаемые в трубке с молибденовым анодом, попадали на графитовую пластинку. Узкий пучок рассеянных лучей, выделявшийся коллиматором, разлагался в спектр кристаллом кальцита и регистрировался ионизационной камерой. Как видно из рис. 102, экспериментальные точки очень хорошо укладываются на теоретическую кривую. Отклонения не превышают погрешностей эксперимента. Величина $\Delta\lambda$ смещения некогерентной линии в первом приближении не зависит от рассеивающего вещества. Это отчетливо видно из рис. 103, где представлены результаты экспериментального исследования спектра рассеянного излучения различных элементов под одним и тем же углом ϑ . Это исследование проведено на серебряном аноде.

Смещение линии $K\alpha$ серебра в этом случае равно по (7,22) $36,4 X$ независимо от атомного номера рассеивающего элемента.

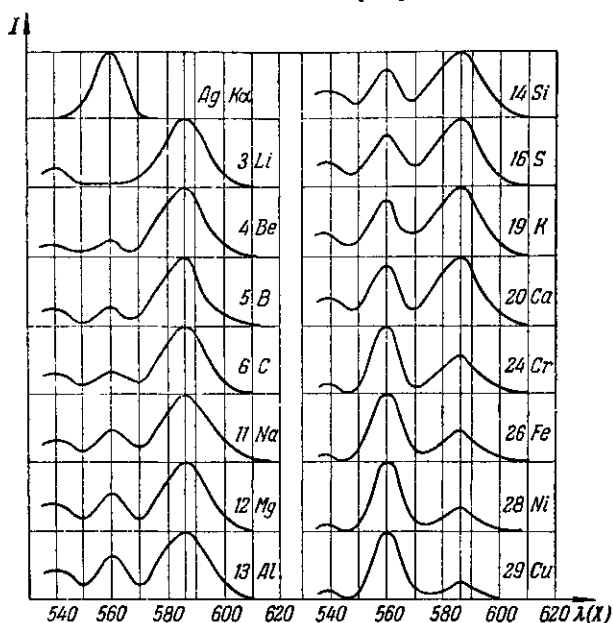


Рис. 103. Распределение интенсивности по длинам волн в спектре излучения, рассеянного элементами от 3 Li до 29 Cu. Линия первичного излучения $Ag K\alpha$. Спектр этого излучения показанверху слева.

Для проведения более точного измерения длин волн в спектре рассеянного излучения применялся [2] двукристалльный спектрометр; была построена специальная рентгеновская трубка, обеспечившая рассеянные спектры высокой интенсивности. Схема этой трубки представлена на рис. 104. Анод А представляет собой полое кольцо, охлаждаемое проточной водой. Катод К также вы-

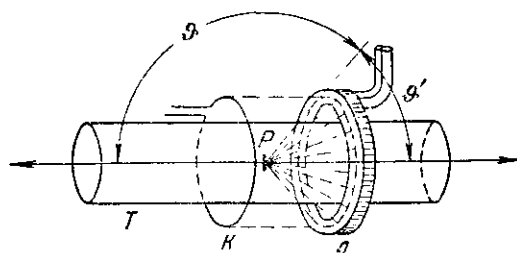


Рис. 104. Схема рентгеновской трубки для получения рассеянных спектров высокой интенсивности.

полнен в виде кольца. Такое устройство позволяет получить кольцеобразный источник рентгеновских лучей. Внутри катода и анода находится тонкостенная алюминиевая трубка Т

диаметром 25 мм. В эту трубку помещается рассеивающий образец P . Как видно из рис. 104, лучи, выходящие из образца вдоль оси трубки, идут влево под углом рассеяния ϑ , одинаковым для всех первичных лучей, попадающих на образец от кольцеобразного анода. Лучи, выходящие из трубки T вправо, идут под общим углом рассеяния $\vartheta' = \pi - \vartheta$. Все это устройство может поворачиваться на угол π в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси, проходящей через образец. Меняя положение образца по отношению к аноду, можно изменять углы рассеяния ϑ и ϑ' , причем всегда $\vartheta' = \pi - \vartheta$.

Выходящий вдоль оси трубки T рассеянный луч изучался двукристалльным спектрометром с регистрацией ионизационной камерой. Измерялось расстояние по шкале длин волн между несмещенной и смещенной линиями $K\beta_1$ молибдена, серебра и олова. Линия $K\beta_1$ была выбрана, несмотря на то, что она значительно слабее линии $K\alpha$, так как последняя представляет собой дублет, не расщепляющийся в спектре рассеянного излучения, что не позволяет провести точные измерения длин волн. Линия же $K\beta_1$, хотя и образует дублет с линией $K\beta_3$, но расстояние между линиями этого дублета в 7,6 раза меньше, чем у дублета $K\alpha_{1,2}$.

На основании измерения смещений $\Delta\lambda$ и $(\Delta\lambda)'$, соответствующих углам ϑ и ϑ' , было вычислено среднее арифметическое смещение $\overline{\Delta\lambda} = \frac{1}{2}[\Delta\lambda + (\Delta\lambda)']$. Согласно (7,22) и (7,23) можно написать:

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= (\Delta\lambda)_\perp (1 - \cos \vartheta) - \delta\lambda, \\ (\Delta\lambda)' &= (\Delta\lambda)_\perp (1 - \cos \vartheta') - \delta\lambda.\end{aligned}$$

Принимая $\vartheta' = \pi - \vartheta$, получим:

$$\overline{\Delta\lambda} = \frac{\Delta\lambda + (\Delta\lambda)'}{2} = (\Delta\lambda)_\perp - \delta\lambda.$$

Отсюда следует, что $\overline{\Delta\lambda}$ равно значению $(\Delta\lambda)_{\vartheta = \frac{\pi}{2}}$. Таким образом, полученные результаты могли быть приведены к смещению, соответствующему углу рассеяния $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, и необходимость точного измерения углов ϑ и ϑ' отпадала.

Были исследованы спектры лучей, рассеянных углеродом и бериллием. Точные измерения, приведенные к углу $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, обнаружили отступления от закона (7,22) и подтвердили теорию Блоха, приводящую к формулам (7,23), (7,24) и (7,25). Зависимость величины $\delta\lambda$ от квадрата длины волны λ^2 показана на

рис. 105. Сплошными линиями показаны экспериментальные результаты, пунктирными — рассчитанные теоретически по Блоху. Из этого рисунка видно, что теория Блоха довольно хорошо удовлетворяет экспериментальным результатам. Таким образом, смещение некогерентной линии слегка зависит и от

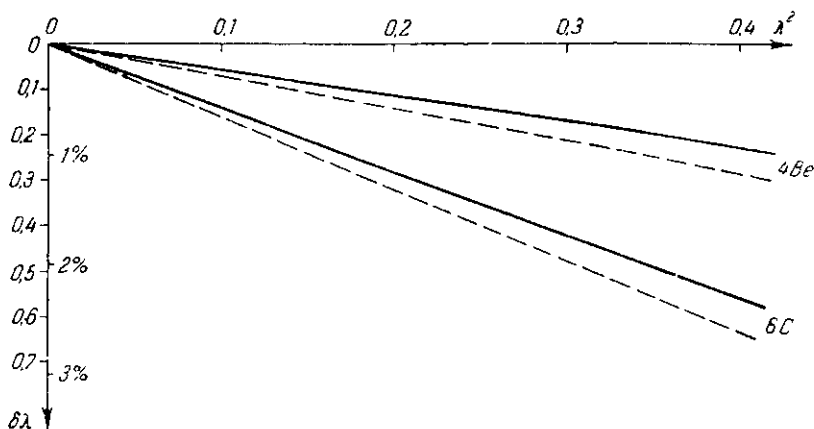


Рис. 105. Зависимость величины $\delta\lambda$ от квадрата длины волны λ^2 . $\delta\lambda$ отложена по ординате: слева — в Å , справа — в процентах от $(\delta\lambda)_{\perp}$. λ^2 отложена по абсциссе в Å^2 .

длины волны и от атомного номера. Так, например, для линии $\text{Mo } K\beta_1$, рассеянной углеродом, величина $\delta\lambda$ составляет 2,4% от $(\Delta\lambda)_{\perp}$.

д) Относительная интенсивность некогерентного и когерентного рассеяния

Отношение интенсивности I_n некогерентной линии к интенсивности I_k когерентной линии определяется формулой (7,35). Из этой формулы видно, что с возрастанием длины волны λ первичного луча отношение $\frac{I_n}{I_k}$ быстро уменьшается. С возрастанием угла рассеяния ϑ от нуля до π это отношение возрастает. Для того чтобы найти зависимость отношения $\frac{I_n}{I_k}$ от атомного номера Z рассеивателя, выразим λ_q через Z по формуле (1,7), ограничившись в первом приближении основным членом:

$$E_q \approx Rhc \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2},$$

откуда следует:

$$\lambda_q \approx \frac{n_2}{R} \frac{1}{(Z - \sigma)^2}.$$

Отсюда видно, что с возрастанием атомного номера Z отношение интенсивностей некогерентной и когерентной линий $\frac{I_H}{I_K}$ быстро убывает. Зависимости $\frac{I_H}{I_K}$ от ϑ и Z представлены на рис. 106 и 107 соответственно по экспери-

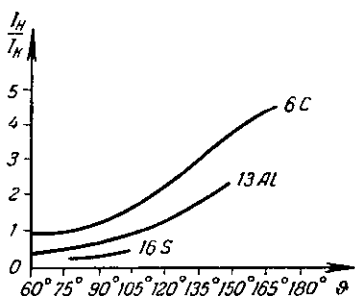


Рис. 106. Зависимость $\frac{I_H}{I_K}$ от угла рассеяния ϑ для элементов 6C, 13Al и 16S.

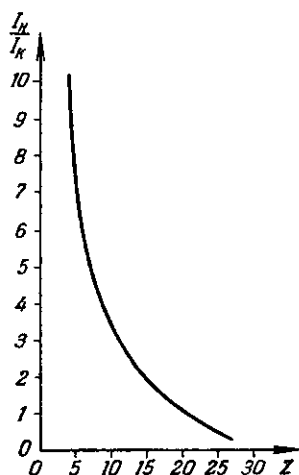


Рис. 107. Зависимость $\frac{I_H}{I_K}$ от атомного номера Z рассеивающего элемента.

ментальным данным [11]. Зависимость этого отношения от атомного номера Z наглядно видна также на рис. 103. Эти экспериментальные данные хорошо удовлетворяют формуле (7,35).

е) Исследования электронов отдачи

Электроны отдачи могут быть исследованы либо в камере Вильсона, либо с помощью магнитного спектрографа. Пути электронов отдачи в камере Вильсона значительно короче путей фотоэлектронов, так как энергия первых значительно меньше. Согласно формуле (7,31) и полярной диаграмме, представленной на рис. 98, вылет электронов отдачи происходит преимущественно в направлениях, близких к направлению первичного луча; эти электроны никогда не имеют составляющей скорости, направленной в сторону, противоположную первичному лучу.

Это было отчетливо выявлено при изучении [12] электронов отдачи с помощью магнитного спектрографа. Фотопластинка помещалась в такое положение, в котором на нее могли попасть

только электроны, вылетевшие в направлении, противоположном рентгеновскому лучу. В этом случае на пластинке магнитные спектры вовсе не были обнаружены. Когда же фотопластинка помещалась в такое положение, в котором на нее могли попадать электроны отдачи, вылетающие в направлении первичного луча, то на пластинке были получены четкие магнитные спектры.

Экспериментальная проверка формулы (7,31) была проведена [13] при помощи рассеивателя, помещенного внутри камеры Вильсона. Направления вылета электронов отдачи на снимках этой камеры могут быть выявлены непосредственно. Направления же вылета рассеянных фотонов могут быть установлены лишь в случаях, когда такой фотон, двигаясь через камеру, вырвет из какого-либо другого атома фотоэлектрон. Для увеличения вероятности такого фотоэффекта внутри камеры Вильсона были помещены четыре свинцовые пластинки, расположенные параллельно первичному лучу. Соединяя начало пути электрона отдачи с началом пути фотоэлектрона, вырванного из атома свинца, можно найти направление распространения рассеянного фотона.

Для того чтобы исключить случаи, когда электрон отдачи и фотоэлектрон появляются, хотя и почти одновременно, но в результате двух различных актов рассеяния, было произведено 10000 снимков. На 300 снимках были обнаружены соответствующие пары электронов. Весь собранный по этим 300 снимкам материал был статистически обработан. Полученные результаты убедительно доказали справедливость формулы (7,31).

Число N_{σ} электронов отдачи пропорционально числу актов рассеяния; число N_{τ} фотоэлектронов пропорционально числу актов истинного поглощения. Поэтому отношение этих чисел должно быть пропорционально отношению коэффициентов рассеяния σ и истинного поглощения τ :

$$\frac{N_{\sigma}}{N_{\tau}} = \frac{\sigma}{\tau}.$$

Результаты соответствующих подсчетов [14] представлены в таблице 27.

С возрастанием угла φ вылета электронов отдачи кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ этих электронов уменьшается согласно формуле (7,32) и полярной диаграмме, представленной на рис. 98. Это предсказание теории хорошо подтверждают исследования [15] длины l пробега электронов отдачи в камере Вильсона, наполненной аргоном. Длина волны λ первичного луча была около 130 X.

На рис. 108 представлена кривая, построенная по этим данным. По оси ординат отложена наиболее часто встреча-

Таблица 27

Сопоставление отношения $\frac{N_{\sigma}}{N_{\tau}}$ с отношением $\frac{\sigma}{\tau}$

Рассеиватель	λX	$\frac{N_{\sigma}}{N_{\tau}}$	$\frac{\sigma}{\tau}$
Кислород	709	0,127	0,174
	614	0,212	0,268
	545	0,305	0,383
Азот	614	0,309	0,400
	545	0,540	0,572
Аргон	614	0,033	0,030
	545	0,029	0,043
Воздух	570	0,337	0,372
	350	1,67	1,57

ющаяся длина l пробега электронов отдачи, по оси абсцисс отложен угол φ вылета этих электронов. При сопоставлении этих результатов с формулой (7,32) следует принять во вни-

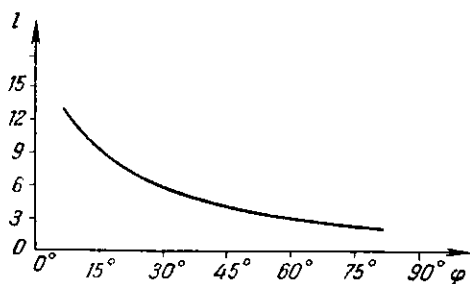


Рис. 108. Зависимость наиболее вероятной длины пробега l (в мм) от угла φ вылета электронов отдачи.

мание, что $E_{\text{кин}}$ пропорциональна \sqrt{l} . Это следует из закона Уиддингтона (2,29).

С уменьшением длины волны λ энергия электронов отдачи возрастает, как это следует из формул (7,32) и (7,34). Эта зависимость изучалась [13] путем определения энергии электронов

по длине пробега их в камере Вильсона. Сравнение этих энергий с вычисленными по формуле (7,32) представлено на рис. 109.

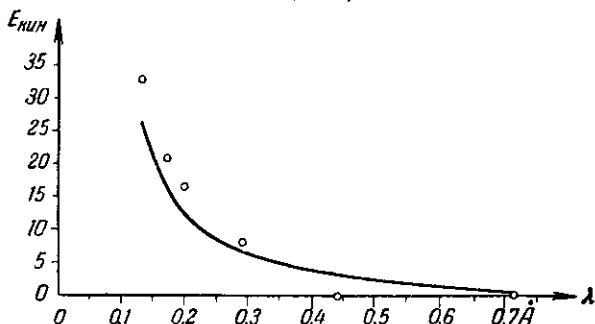


Рис. 109. Зависимость кинетической энергии $E_{кин}$ электронов отдачи от длины волны λ первичного излучения. $E_{кин}$ выражена в кэВ, λ — в Å. Сплошной линией показана теоретическая кривая, кружками — экспериментальные результаты.

Еще лучшее согласие с теоретическими данными дали результаты [12] более точного измерения энергии электронов отдачи при помощи снимков, сделанных в магнитном спектрографе.

4. Рассеяние рентгеновских лучей отдельными атомами и веществом

а) Рассеяние одноэлектронным атомом

Рассеяние рентгеновских лучей одноэлектронным атомом изучается на большом количестве свободных атомов, т. е. на одноатомных разреженных газах. Если расстояния между атомами во много раз больше длины волны первичного луча, то междуатомной интерференцией можно пренебречь и считать, что все атомы рассеивают независимо друг от друга. В этом случае, разделив интенсивность рассеянного всеми атомами излучения на число рассеивающих атомов, получим среднюю интенсивность рассеяния одним атомом.

Полученный таким образом результат можно вычислить, совместив условно центры (ядра) всех атомов рассеивающего объема газа в одной точке и рассмотрев мгновенные положения электронов вокруг этой общей точки. При этом мы будем считать, что линейные размеры рассеивающего объема газа во много раз меньше расстояния его до точки, в которой определяется интенсивность рассеянного излучения. Если длина волны первичного излучения не превосходит во много раз атомные размеры, то индуцированные (рассеянные) излуче-

ния всех электронов будут распространяться по данному направлению с разными фазами; отсюда следует, что эти излучения нельзя считать независимыми и необходимо учесть фазовые соотношения между ними.

Если вычисленную таким условным приемом интенсивность разделить на число рассеивающих атомов, то результат будет представлять среднюю интенсивность, рассеиваемую одним атомом. Этот результат может быть непосредственно сравнен с данными эксперимента, полученными описанным выше способом.

Из сказанного следует, что средняя интенсивность рассеяния одним одноэлектронным атомом может быть вычислена классическим путем для такого атома, в котором заряд единственного электрона условно распределен вокруг ядра по всему пространству, однако с учетом вероятности нахождения электрона в каждом данном элементе объема.

В действительности единственный электрон рассматриваемого атома может занимать эти элементы объема лишь в разные моменты времени при своих движениях вокруг ядра. Указанное условное размазывание заряда ядра эквивалентно усреднению по времени всех возможных его положений. Таким образом, искомый результат может быть формально получен нахождением средней по времени интенсивности излучения, рассеянного единственным электроном атома.

Хотя приведенные выше рассуждения и не могут считаться строгими, тем не менее точные расчеты по методам квантовой механики показывают допустимость введения условного представления о «размазывании» электрона или усреднении по времени интенсивности, рассеиваемой электроном при его движении вокруг ядра.

Согласно формуле (7,2) и обозначениям рис. 94 напряженность E_φ электрического поля электромагнитного излучения, рассеянного отдельным свободным электроном в направлении, составляющем угол φ с электрическим вектором E первичного луча, на расстоянии $R \gg \lambda$ равна

$$E_\varphi = \frac{\varepsilon^2 \sin \varphi}{mc^2 R} E, \quad (7,39)$$

где ε — заряд электрона.

Примем, что сила εE , действующая на электрон атома со стороны первичного луча, значительно больше силы связи электрона в атоме. В этом предположении можно считать атомный электрон рассеивающим так же, как свободный, т. е. согласно (7,39). Кроме того, примем, что расстояние R , на котором мы изучаем рассеянное излучение, значительно превосходит атомные размеры, благодаря чему можно принять

расстояния от электрона в любом его положении до точки A (рис. 94) равными $\cdot R$.

До тех пор пока мы ограничиваемся чисто классическим рассмотрением, мы должны считать все рассеянное излучение когерентным. Пусть в момент времени t напряженность электрического поля первичного луча в центре атома равна

$$E = E_0 e^{i\omega t},$$

где $\omega = 2\pi\nu$. Тогда напряженность поля индуцированного (рассеянного) излучения электрона, если бы он находился в центре атома, в тот же момент времени t в точке A (рис. 94) была бы равна

$$E_\varphi = -\frac{e^2 \sin \varphi}{mc^2 R} E_0 e^{i\omega(t - \frac{R}{c})}, \quad (7,40)$$

где знак минус учитывает изменение фазы при рассеянии на π .

Пусть рассмотренный выше условный электрон находится в момент времени t в точке O (рис. 110). Рассмотрим теперь излучение электрона, находящегося в действительности в тот же момент времени не в

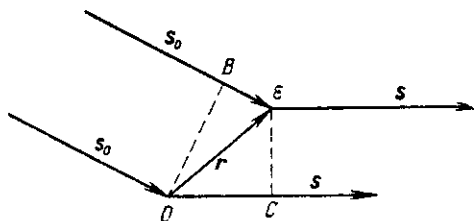


Рис. 110. Схема к расчету рассеяния одноэлектронным атомом.

же момент времени не в центре атома, а в точке ϵ , характеризуемой радиусом-вектором \mathbf{r} , проведенным из центра атома O . Направление первичных лучей будем характеризовать единичным вектором (ортом) \mathbf{s}_0 , а направление рассеянного излучения—ортом \mathbf{s} . На этом последнем направлении расположена точка A (рис. 94). Так как мы приняли, что $R \gg r$, то направления OA и ϵA будем считать параллельными.

На рис. 110 пунктиром показаны волновые поверхности первичных OB и рассеянных $C\epsilon$ лучей. Разность фаз между лучами, рассеянными электроном, находящимся в точке ϵ , и условным электроном, расположенным в точке O , определяется разностью хода лучей $\overline{OC} - \overline{B\epsilon}$. Отрезок $\overline{B\epsilon}$ равен скалярному произведению вектора \mathbf{r} на орт \mathbf{s}_0 :

$$\overline{B\epsilon} = \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{r}.$$

Точно так же \overline{OC} равно

$$\overline{OC} = \mathbf{s} \cdot \mathbf{r},$$

откуда разность хода равна $\mathbf{r}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)$. Число длин волн, укладываемых на этой разности хода, равно $\frac{\mathbf{r}(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)}{\lambda}$. Таким образом, разность фаз равна

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}.$$

Обозначим вектор, равный разности ортов \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 , через \mathbf{S} :

$$\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0; \quad (7,41)$$

тогда искомая разность фаз будет равна

$$\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}. \quad (7,42)$$

Теперь мы можем написать выражение для напряженности электрического поля $(E_\varphi)_\varepsilon$, созданного вынужденными колебаниями электрона ε в точке A в момент времени t :

$$(E_\varphi)_\varepsilon = - \frac{e^2 \sin \varphi}{mc^2 R} E_0 e^{i \left[\omega \left(t - \frac{R}{c} \right) + \Phi \right]},$$

откуда следует:

$$(E_\varphi)_\varepsilon = E_\varphi e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}}. \quad (7,43)$$

Обозначим вероятность нахождения электрона в малом объеме $d\tau$, характеризуемом радиусом-вектором \mathbf{r} , через $p(\mathbf{r}) d\tau$. Тогда средняя по времени величина напряженности электрического поля рассеянного электроном излучения будет равна

$$\overline{(E_\varphi)_\varepsilon} = E_\varphi \int p(\mathbf{r}) e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}} d\tau, \quad (7,44)$$

если вероятность $p(\mathbf{r}) d\tau$ нормирована условием

$$\int p(\mathbf{r}) d\tau = 1;$$

интегралы распространены на все пространство.

Так как интенсивность излучения определяется квадратом амплитуды электрического вектора, то средняя по времени интенсивность, рассеянная одноэлектронным атомом, равна по (3,10)

$$I_\alpha = \frac{c}{4\pi} \left| \overline{(E_\varphi)_\varepsilon} \right|^2, \quad (7,45)$$

тогда как интенсивность, излученная условным электроном, находящимся в центре атома, равна

$$I_\tau = \frac{c}{4\pi} |E_\varphi|^2, \quad (7,46)$$

где индекс «т» характеризует классическое, или «томсоновское», рассеяние отдельным свободным электроном.

Из уравнений (7,45), (7,46) и (7,44) следует:

$$\frac{I_a}{I_\tau} = f^2, \quad (7,47)$$

где f называется фактором электронной структуры и равно

$$f = \int p(\mathbf{r}) e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\tau. \quad (7,48)$$

Мы видим, таким образом, что реальный одноэлектронный атом рассеивает рентгеновские лучи так, что амплитуда электрического вектора рассеянного излучения равна f , если ее выразить в единицах амплитуды электрического вектора «томсоновского» рассеяния. Интенсивность рассеянного излучения равна f^2 , если эту интенсивность также выразить в единицах интенсивности «томсоновского» рассеяния, т. е. «классического» рассеяния отдельным свободным электроном.

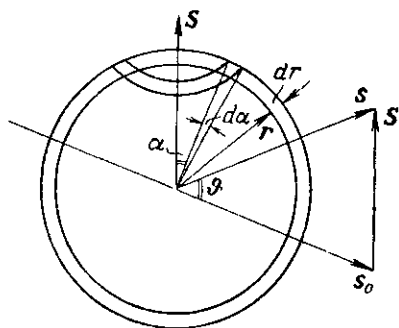


Рис. 111. Схема к расчету фактора электронной структуры.

В предшествующем выводе мы не делали никаких предположений о распределении вероятности $p(\mathbf{r}) d\tau$ по объему атома. Найдем теперь выражение для f в предположении сферической симметрии распределения $p(\mathbf{r}) d\tau$. Для всех положений электрона, симметричных относительно вектора \mathbf{S} , в этом случае подынтегральная функция в (7,48) будет иметь постоянное значение.

Найдем скалярное произведение $\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}$. Как видно из рис. 111, длина вектора \mathbf{S} определяется углом рассеяния ϑ :

$$S = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Обозначим угол $(\mathbf{S}, \mathbf{r}) = \alpha$. Тогда получим:

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{r} = 2r \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \alpha. \quad (7,49)$$

Найдем объем тора, вырезанного при пересечении двух сфер с радиусами r и $r + dr$ с двумя конусами с углами поло-винного раствора α и $\alpha + d\alpha$ (рис. 111). Для всех точек этого

тора выражение (7,49) сохраняет постоянное значение. Объем тора равен

$$2\pi r \sin \alpha \cdot r \, d\alpha \, dr.$$

Теперь мы можем написать выражение для интеграла (7,48):

$$j = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\alpha=0}^{\pi} 2\pi r^2 p(r) \sin \alpha e^{i\zeta r \cos \alpha} \, dr \, d\alpha,$$

где обозначено:

$$\zeta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (7,50)$$

Интегрируя по α , получим:

$$j = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 p(r) \frac{\sin \zeta r}{\zeta r} \, dr.$$

Обозначим вероятность нахождения электрона в пространстве между сферами с радиусами r и $r + dr$ через $P(r) \, dr$. Объем этого сферического слоя равен $4\pi r^2 dr$. Ввиду того, что для всех точек слоя $p(r)$ постоянно, очевидно, что имеет место равенство

$$P(r) \, dr = 4\pi r^2 p(r) \, dr, \quad (7,51)$$

откуда находим окончательное выражение для фактора электронной структуры

$$j = \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin \zeta r}{\zeta r} \, dr, \quad (7,52)$$

где ζ согласно (7,50) зависит от угла рассеяния и длины волны.

б) Рассеяние многоэлектронным атомом

Если в атоме имеется Z электронов, то излучения, рассеянные отдельными электронами атома, нельзя считать независимыми: различные электроны одновременно дают электромагнитные волны, распространяющиеся по каждому направлению s с различными фазами (исключение составляет лишь область весьма длинных волн, когда атомные размеры значительно меньше длины волны первичных рентгеновских лучей). Поэтому для того чтобы найти выражение для интенсивности рассеянного излучения, необходимо сначала сложить амплитуды колебаний электрического вектора излучений, рассеянных

каждым отдельным электроном. Эти амплитуды, как было показано выше, отличаются от амплитуды «томсоновского» рассеяния условного электрона, находящегося в центре атома, множителем $e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}$, как это следует по (7,43). Для различных электронов атома вектор \mathbf{S} имеет одно и то же значение, определяемое по (7,41). Каждый электрон характеризуется своим радиусом-вектором \mathbf{r}_n . Таким образом, результирующий электрический вектор волны, рассеянной всеми электронами атома, будет равен

$$(E_\varphi)_a = E_\varphi \sum_{n=1}^Z e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n}, \quad (7,53)$$

где E_φ определяется по (7,40). Здесь предположено, что точка наблюдения рассеянной волны удалена от центра атома на расстояние R , значительно превосходящее атомные размеры. Поэтому можно считать, что для всех электронов E_φ имеет одно и то же значение.

Принимая во внимание, что интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды электрического вектора, находим по (7,53):

$$I_a = I_\tau \left| \sum_{n=1}^Z e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n} \right|^2, \quad (7,54)$$

где I_τ определяется по (7,46), а I_a равно

$$I_a = \frac{c}{4\pi} |(E_\varphi)_a|^2. \quad (7,55)$$

Преобразуем квадрат суммы в (7,54):

$$\left| \sum_{n=1}^Z e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n} \right|^2 = \sum_{n=1}^Z \left| e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n} \right|^2 + \sum_{n \neq m} \sum e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}, \quad (7,56)$$

так как квадрат модуля комплексной функции равен произведению самой функции на сопряженную с ней функцию. В выражении (7,56) каждый из членов первой суммы равен единице. Поэтому получим:

$$\frac{I_a}{I_\tau} = Z + \sum_{n \neq m} \sum e^{i\frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}. \quad (7,57)$$

Если мы теперь примем во внимание, что с течением времени электроны в атоме не остаются неподвижными, то для

нахождения средней по времени интенсивности \bar{I}_a необходимо усреднить выражение (7,57) по различным возможным положениям электронов в атоме:

$$\frac{\bar{I}_a}{I_\tau} = Z + \overline{\sum_{n \neq m} e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}}. \quad (7,58)$$

Для вычисления среднего значения двойной суммы в (7,58) воспользуемся введенной выше вероятностью $p(\mathbf{r}) d\tau$ нахождения электрона в объеме $d\tau$. Вероятность одновременного нахождения электрона n в объеме $d\tau_n$ и электрона m в объеме $d\tau_m$ равна произведению вероятностей: $p_n(\mathbf{r}_n) p_m(\mathbf{r}_m) d\tau_n d\tau_m$. Это дает:

$$\begin{aligned} & \overline{\sum_{n \neq m} e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)}} = \\ & = \sum_{n \neq m} \int p_n(\mathbf{r}_n) e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_n} d\tau_n \int p_m(\mathbf{r}_m) e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_m} d\tau_m. \end{aligned}$$

Принимая во внимание (7,48), получим вместо (7,58):

$$\frac{\bar{I}_a}{I_\tau} = Z + \sum_{n \neq m} f_n f_m^* = \sum_{n=1}^Z (1 - |f_n|^2) + \left| \sum_{n=1}^Z f_n \right|^2. \quad (7,59)$$

Введем обозначение

$$F = \left| \sum_{n=1}^Z f_n \right|. \quad (7,60)$$

Функция F называется атомным фактором. Согласно (7,59) имеем:

$$\frac{\bar{I}_a}{I_\tau} = \sum_{n=1}^Z (1 - |f_n|^2) + F^2. \quad (7,61)$$

До сих пор мы пользовались чисто классическими представлениями. При рассмотрении вопроса о рассеянии рентгеновских лучей методами квантовой механики вероятность $p_n(\mathbf{r}_n)$ заменяется квадратом волновой функции электрона ψ_n , а фактор электронной структуры f_n — матричным элементом f_{nm} , равным по аналогии с выражением (7,48)

$$f_{nm} = \int \psi_n \psi_m^* e^{i \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\tau. \quad (7,62)$$

Детальное рассмотрение рассеяния методами квантовой механики [16-19] приводит к следующему результату: первый

член выражения (7,61), а именно

$$\sum_{n=1}^Z (1 - |f_n|^2), \quad (7,63)$$

дает некогерентную часть рассеянного излучения, а второй член этого выражения, т. е. квадрат атомного фактора F^2 , — когерентную часть рассеяния. Таким образом, выясняется физический смысл атомного фактора: последний представляет собой отношение амплитуды электрического вектора излучения, рассеянного (без изменения длины волны) атомом, к амплитуде электрического вектора, рассеянного отдельным электроном под тем же углом ϑ .

Так как фактор электронной структуры по (7,52) зависит от ζ , а последняя определяется по (7,50), то атомный фактор является функцией от ζ или просто от аргумента $\lambda^{-1} \sin \frac{\vartheta}{2}$. Поэтому атомный фактор табулируют или представляют графически как функцию от $\lambda^{-1} \sin \frac{\vartheta}{2}$. Такие кривые получили название *F-кривых*.

Для вычисления атомного фактора по (7,62) необходимо найти волновую функцию ψ распределения электрона в атоме. Это может быть сделано либо по методу самосогласованного поля Хартри—Фока, либо по методу Томаса—Ферми [18].

Отдельные члены суммы (7,60) определяются по (7,52). Однако последнее выражение справедливо при условии, что частота первичного луча не близка к собственной частоте электрона на уровне n атома. В последнем случае имеет место так называемое аномальное рассеяние, определяющее аномальную дисперсию, рассмотренную подробно в главе 5.

В случае, если частота первичного луча приближается к собственной частоте одного из электронов атома, монотонный характер зависимости атомного фактора от частоты (или длины волны) нарушается. В этой области длин волн форма *F-кривой* полностью воспроизводит кривую зависимости дисперсии $\frac{\delta}{\lambda^2}$ от длины волны λ (см. рис. 63).

в) Рассеяние рентгеновских лучей газами и жидкостями

При рассеянии рентгеновских лучей одноатомными газами и парами, давление которых не слишком велико, можно считать средние расстояния между отдельными атомами значительно большими длины волны λ . В этом случае можно пренебречь

междуатомной интерференцией и считать, что каждый атом рассеивает независимо от других: интенсивности рассеянных отдельными атомами излучений могут быть просто просуммированы. Если линейные размеры рассеивающего объема значительно меньше расстояния от этого объема до точки наблюдения, то интенсивность рассеянного излучения в этой точке будет в N раз больше интенсивности излучения, рассеянного одним атомом, где N — число атомов газа в рассеивающем объеме.

В приведенном выше выводе для рассеяния одним атомом нам пришлось усреднить интенсивность рассеянного излучения по времени, чтобы учесть различные возможные распределения электронов атома в пространстве вокруг его ядра. В отдельные моменты времени интенсивность рассеяния отдельным атомом может принимать в некоторых пределах различные значения. В случае рассеяния одноатомным газом при достаточно большом значении N аналогичное усреднение осуществляется в каждый момент времени по различным атомам, и интенсивность рассеянного излучения имеет постоянное значение:

$$\frac{I}{I_T} = N \left[\sum_{n=1}^Z (1 - |f_n|^2) + F^2 \right], \quad (7,64)$$

где использована формула (7,61).

В случае одноатомных газов, сжатых под большим давлением, а также жидкостей и твердых аморфных тел междуатомной интерференцией нельзя пренебрегать и характер рассеяния меняется. Точно так же в случае многоатомных газов, находящихся при обычных давлениях, необходимо учитывать междуатомную внутримолекулярную интерференцию. Эти вопросы достаточно полно освещены в нашей литературе [19, 20].

Для экспериментального определения атомного фактора F необходимо найти зависимость интенсивности рассеянного излучения от аргумента $\lambda^{-1} \sin \frac{\vartheta}{2}$. Абсолютные измерения интенсивности представляют большие трудности, что не позволяет выразить эту интенсивность в долях «томсоновского» рассеяния. Поэтому в ряде работ изучалось отношение интенсивности рассеянного данным газом излучения к интенсивности излучения, рассеянного под углом $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ водородом. Оба газа — исследуемый и водород — заключались поочередно в один и тот же сосуд; при одном и том же давлении число рассеивающих атомов водорода ровно вдвое больше числа атомов одноатомного газа. Это обстоятельство может быть легко учтено расчетом.

Если учесть формулу (7,37) для некогерентного рассеяния, пренебрегая членом, содержащим вторую степень параметра κ , то интенсивность некогерентного рассеяния должна быть умножена на $[1 + \kappa(1 - \cos \vartheta)]^{-3}$. Таким образом, формула (7,64) должна быть заменена более точной:

$$\frac{I}{I_T} = N \left\{ [1 + \kappa(1 - \cos \vartheta)]^{-3} \sum_{n=1}^Z (1 - |f_n|^2) + F^2 \right\}. \quad (7,65)$$

В случае водорода $Z = 1$; при достаточно жестком излучении можно считать все рассеяние некогерентным. Если рассеяние наблюдается под углом $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, то для водорода получим:

$$\frac{I_H}{I_T} = N_H (1 + \kappa)^{-3},$$

так как при $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ фактор электронной структуры $f = 0$. В случае первичного излучения молибденового анода при выделении специально подобранными избирательными фильтрами линии $\text{Mo } K\alpha$ длина волны первичного излучения $\lambda \approx 0,71 \text{ \AA}$ и по (7,34) $\kappa \approx 0,034$, откуда $\frac{I_H}{I_T} \approx 0,91 N_H$.

На рис. 112 кружками показаны экспериментальные значения, полученные [21] при исследовании рассеяния линии $\text{Mo } K\alpha$ в гелии. Работа выполнена с по-

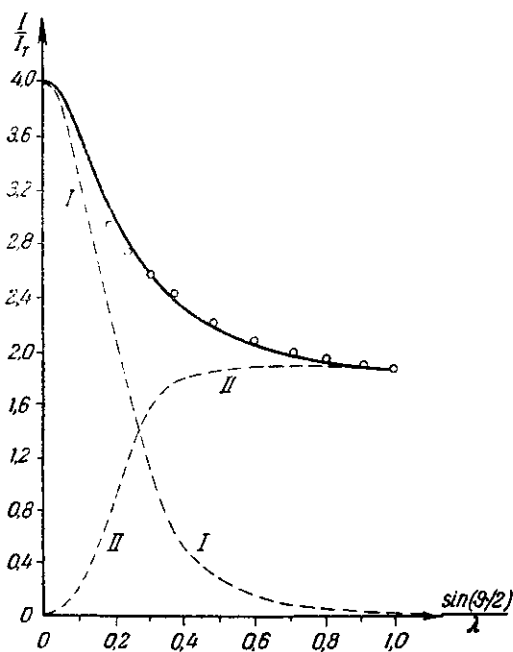


Рис. 112. Относительная интенсивность $\frac{I}{I_T}$ рассеяния линии $\text{Mo } K\alpha$ ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) в гелии как функция аргумента $\lambda^{-1} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$.

мощью ионизационной камеры. Сплошной линией показана теоретическая кривая, вычисленная по методу Хартри. Пунктирные кривые дают разложение суммарного рассеяния на когерентную часть (кривая I) и некогерентную (кривая II). Из этого рисунка видно, что метод Хартри дает правильное распределение электронов в атоме гелия.

г) Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами

При правильном расположении атомов в решетке твердых кристаллов учет междуатомной интерференции производится сравнительно легко. Соответствующий классический расчет [22] показывает, что интерференция волн, рассеянных отдельными атомами, приводит к полному погасанию излучения во всех случаях, кроме тех, которые удовлетворяют уравнению Вульфа—Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \quad (7,66)$$

где $\varphi = \frac{\theta}{2}$ — половина угла рассеяния θ , $n = 1, 2, 3, \dots$ — целое число, так называемый порядок отражения, а d — кратчайшее расстояние между некоторыми атомными плоскостями кристаллической решетки, от которых как бы происходит «отражение» лучей. В направлении, характеризуемом углом φ , удовлетворяющим уравнению (7,66), рассеянные излучения всех атомов распространяются в фазе, и потому при N атомах амплитуда результирующей волны в данном направлении будет в N раз больше, чем в случае отдельного атома. Интенсивность же в этом направлении будет в N^2 раз больше, тогда как во всех других направлениях интенсивность будет равна нулю. Легко может случиться, что при монохроматическом излучении, падающем под определенным углом на кристалл, в последнем не найдется ни одной плоскости, удовлетворяющей закону Вульфа—Брэгга. В этом случае рассеянного луча совсем не будет. Если первичное излучение имеет сплошной спектр, то для каждой атомной плоскости всегда найдется такая длина волны, которая удовлетворяет закону Вульфа—Брэгга и дает дифрагированный луч.

Точный расчет интенсивности такого луча требует учета расположения атомов в кристаллической решетке, а также ослабления первичного луча по мере проникновения внутрь кристалла не только за счет фотоэлектрического поглощения, но и благодаря тому, что наружные слои «отражают» часть интенсивности в направлении, характеризуемом углом Вульфа—Брэгга. Это приводит как бы к экранированию внешними слоями внутренних — так называемой экстинкции. Это явление учитывается динамической теорией интерференции, изложение которой можно найти в специальных курсах [16–18].

Остается еще рассмотреть вопрос о том, в какой мере закон Вульфа—Брэгга удовлетворяет квантовой (корпускулярной) теории света. Квантовый вывод этого закона [23] основан на рассмотрении изменения импульса фотона при отражении от

системы периодически расположенных параллельных атомных плоскостей. Такие плоскости, удаленные друг от друга на расстояние d , представлены на рис. 113. Нормаль к этим плоскостям направлена по оси z . Импульс падающих фотонов обозначим \mathbf{p}_1 . Проведем ось x в плоскости, перпендикулярной к оси z , по линии пересечения этой плоскости с плоскостью падения, содержащей падающий луч и ось z . Угол скольжения между падающим лучом и «отражающими» плоскостями обозначим φ .

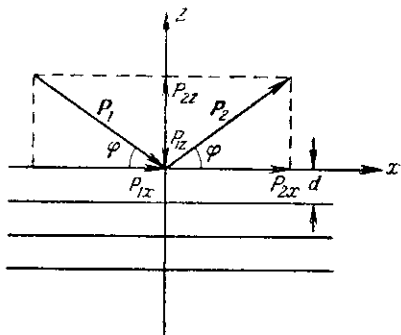


Рис. 113. Схема к квантовому выводу закона Вульфа—Брэгга.

определяется, таким образом, изменением одной нормальной составляющей и равно

$$\Delta p = 2p_1 \sin \varphi. \quad (7,67)$$

Напишем интеграл действия ^[24] при условном движении по оси z :

$$\oint p_z dz = n_z h,$$

где n_z — целое число, h — постоянная Планка. Поскольку решетка кристалла в направлении оси z имеет период, равный d , интегрирование дает:

$$\int_0^d p_z dz = p_z d = n_z h,$$

так как при отсутствии внешних сил $p_z = \text{const}$. Отсюда находим:

$$p_z = n_z \frac{h}{d},$$

$$\Delta p = \Delta p_z = \Delta n_z \frac{h}{d}.$$

Так как изменение целого числа n_z также есть целое число, то обозначим:

$$\Delta n_z = n = 1, 2, 3, \dots$$

Тогда получим:

$$\Delta p = n \frac{h}{d}. \quad (7,68)$$

Сравнивая (7,67) с (7,68), находим:

$$n \frac{h}{d} = 2d \sin \varphi. \quad (7,69)$$

Таким образом, мы нашли условие, при котором осуществляется «отражение» фотона с импульсом p_1 от атомных плоскостей с расстоянием d между ними: «отражение» происходит только под углами φ , удовлетворяющими написанному уравнению (7,69). Переводя это уравнение на «волновой язык», выразим импульс p_1 через длину волны λ :

$$p_1 = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Подставляя это выражение для p_1 в (7,69), получим закон Вульфа—Брэгга (7,66):

$$n\lambda = 2d \sin \varphi.$$

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

1. Экспериментальные методы исследования эмиссионных спектров

В нашей литературе достаточно хорошо освещены методы получения рентгеновских лучей и разложения их в спектр при помощи спектрографов с плоскими и изогнутыми кристаллами [1-10], а также методы измерения интенсивностей спектральных линий [1, 3, 5-18]. Поскольку спектральные линии отражают распределение электронов по уровням энергии атомов, молекул, кристаллов, для исследования изменений, возникающих в этих уровнях при изменениях химической связи, при магнитных превращениях, при изменениях температуры и т. д., необходимо обеспечить по возможности большую разрешающую силу, выраженную в обратных электрон-вольтах. Разрешающая сила определяется обратной величиной расширения спектральной линии, вызываемого геометрическими и дифракционными особенностями спектрографа, и характеризует минимальное расстояние между двумя линиями, при котором эти линии могут быть видимы раздельно. При этом предполагается, что естественная ширина линий равна нулю. Для получения наибольшей разрешающей силы необходимо получить возможно большую дисперсию в миллиметрах спектрограммы на электрон-вольт при возможно меньшем искажении спектральных линий.

По закону Вульфа—Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin \varphi,$$

откуда получаем угловую дисперсию:

$$D_{\varphi} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\lambda} = \frac{n}{2d \cos \varphi}. \quad (8,1)$$

Если l — расстояние по спектрограмме от прямого пучка (при

$\varphi = 0$) до спектральной линии, а r — радиус кассеты спектрографа, то $\varphi = \frac{l}{2r}$, откуда

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta l}{2r};$$

заменяя в (8,1) φ через $\frac{l}{2r}$, получим линейную дисперсию

$$D_l = \frac{\Delta l}{\Delta\lambda} = \frac{nr}{d \cos \varphi}. \quad (8,2)$$

Для данной области спектра и данного кристалла линейная дисперсия тем больше, чем больше радиус r спектрографа. При данном радиусе спектрографа линейная дисперсия тем больше, чем больше угол φ приближается к 90° , т. е. чем меньше постоянная d решетки кристалла. Соответствующим подбором кристалла и отражающих плоскостей в нем необходимо добиваться возможно большего угла φ . Однако благодаря ограниченному выбору достаточно совершенных кристаллов угол φ не всегда может быть выбран близким к 90° . В спектрографах с изогнутыми кристаллами это приводит к дополнительному расширению линий благодаря косому падению лучей на пленку. Для того чтобы избавиться от этого дополнительного расширения, некоторые исследователи ставят кассету с фотопленкой не вдоль фокального круга, а перпендикулярно к падающим лучам. Это позволяет получить почти неискаженные линии, однако только в очень узком интервале спектра. Значительно лучшие результаты дает метод Протопопова [8] косою среза кристалла; в этом методе отражающие плоскости образуют такой угол с наружной поверхностью кристалла, при котором исследуемая область спектра выходит на участке фокального круга, диаметрально противоположном кристаллу.

Определим теперь волновую разрешающую силу спектрографа P_λ как величину, равную наибольшему числу линий, укладываемых на одной длине волны λ и которые еще могут быть разделены спектрографом. При этом предполагается, что истинная ширина таких линий бесконечно мала, тогда как ширина их после искажения аппаратурой равна $(\Delta\lambda)_{\text{мин}}$. Обычно в качестве $(\Delta\lambda)_{\text{мин}}$ условно принимается ширина кривой искажения на середине ординаты максимума. Наименьшее расстояние между такими линиями, при которых они могут быть разделены спектрографом, также определяется величиной $(\Delta\lambda)_{\text{мин}}$. Таким образом, волновая разрешающая сила спектрографа P_λ равна

$$P_\lambda = \frac{\lambda}{|\Delta\lambda|_{\text{мин}}}. \quad (8,3)$$

Угловое расстояние $\delta\varphi$, соответствующее по закону Вульфа—Брэгга интервалу $|\Delta\lambda|_{\text{мин}}$, представляет собой угловое расширение отдельной спектральной линии, вызванное геометрическими и дифракционными искажениями спектрографа, и не включает естественной ширины линии. Заменяв в (8,1) $\Delta\varphi$ через $\delta\varphi$ и $\Delta\lambda$ через $|\Delta\lambda|_{\text{мин}}$, найдем по (8,3) выражение для разрешающей силы:

$$P_{\lambda} = \frac{\lambda D_{\varphi}}{\delta\varphi} = \frac{n\lambda}{2d \cos \varphi} \frac{1}{\delta\varphi} = \frac{\text{tg } \varphi}{\delta\varphi}. \quad (8,4)$$

Отсюда следует, что простое увеличение радиуса спектрографа не приводит к возрастанию волновой разрешающей силы, если линейное расширение отдельной спектральной линии уже значительно превосходит размеры зерен фотопленки или ширину входной щели ионизационной камеры или счетной трубки, а при фотометрировании — ширину световой линии на спектрограмме. Последнее обстоятельство ставит предел целесообразному увеличению размеров спектрографа, так как при дальнейшем увеличении радиуса r интенсивность спектра быстро падает без всякого выигрыша в разрешающей силе. Точно так же необходимо иметь в виду, что различные методы увеличения дисперсии, если они связаны с одновременным расширением линии, не дают никакого преимущества, так как для исследования спектров имеет существенное значение только разрешающая сила, а не дисперсия.

Перейдем теперь от волновой разрешающей силы P_{λ} к частотной разрешающей силе P_{ν} :

$$P_{\nu} = \frac{\nu}{|\Delta\nu|_{\text{мин}}} = \frac{\lambda}{|\Delta\lambda|_{\text{мин}}} = P_{\lambda}.$$

Определим, наконец, энергетическую разрешающую силу P_E :

$$P_E = \frac{E}{|\Delta E|_{\text{мин}}} = \frac{\nu}{|\Delta\nu|_{\text{мин}}} = P_{\nu} = P_{\lambda} = \frac{n\lambda}{\sqrt{4d^2 - n^2 \lambda^2}} \cdot \frac{1}{\delta\varphi}. \quad (8,5)$$

Как видно из этой формулы, разрешающая сила быстро возрастает с увеличением длины волны. Таким образом, одним из важных следствий формулы (8,5) является целесообразность изучения возможно более длинноволновых спектров. Этим объясняется значительное развитие за последнее время спектроскопии в области мягких рентгеновских лучей, в которой для разложения лучей в спектр служат дифракционные решетки (см. п. 2 гл. 10).

Другим способом повышения разрешающей силы является уменьшение углового расширения линий $\delta\varphi$. Кроме указанного

выше метода Протопопова [6], опубликованного только в 1951 г., уже давно применяется метод последовательного двукратного отражения рентгеновских лучей от плоских кристаллов оптического кальцита или кварца — так называемый двукристалльный спектрометр (см. п. 1 гл. 10).

При получении первичных рентгеновских спектров возбуждением катодным пучком происходит значительное нагревание исследуемого образца. Кроме того, слабые линии первичного спектра выходят на фоне сплошного спектра, что мешает точному измерению интенсивностей таких линий. От этих недостатков свободен метод получения вторичных спектров [1, 9, 10, 17, 18]. Поэтому применение вторичных спектров, несмотря на их малую интенсивность, имеет особые преимущества при рентгеноспектральных исследованиях вещества. При возбуждении вторичных спектров вне рентгеновской трубки имеется возможность исследования эмиссии жидкостей, газов и паров.

Для исследования *K*-серии эмиссионных спектров паров серы пользовались узким молекулярным пучком, поступавшим в рентгеновскую трубку из специального испарителя [1, 19]. Кошуа и Гулубей получили спектры *K*-серии криптона и ксенона, заключенных в пирексовую колбочку с окошком из тонкой алюминиевой фольги [1, 20–22]. Катодный пучок выходил из вакуума также через тонкую алюминиевую фольгу. *K*-серия неона была получена Бачковским, Кунцлем и Свободовой-Жоанелли [23, 24] в разреженном газе ионной рентгеновской трубки при давлении 0,05 мм рт. ст. *K*-серия аргона, адсорбированного металлическим анодом рентгеновской трубки, изучалась в ряде работ [25, 26]. Гровен [27] получил спектры *K*-серии паров серы, *L*-серии паров иода и *M*-серии паров ртути пропусканием через пары этих элементов высокочастотных стоячих волн. Спектры получены при давлениях в несколько сотых долей миллиметра ртутного столба. Однако наиболее интенсивные спектры были получены Гровеном [28] при пропускании через разреженные пары высокочастотных затухающих волн при напряжениях до 80 кв. Этим путем изучены спектры *K*-серий паров цинка и мышьяка. Тем же методом Гровен [29] изучал спектр *L*-серии паров ртути.

При всех исследованиях линий эмиссионных рентгеновских спектров имеет большое значение получение наибольшей возможной контрастности этих линий. Даже при применении вторичных спектров линии выходят на фоне рассеянного излучения, что снижает контрастность линий, особенно слабых.

При фотографической регистрации спектров весьма существенно правильно выбрать экспозицию. Обозначим $t_{\text{опт}}$ оптимальную экспозицию, при которой контрастность линий будет

наибольшая. Метод экспериментального определения $t_{\text{онт}}$ заключается в следующем. Пусть при некоторой экспозиции t получены фотоплотности пика линии $s_{\text{п}}$ и фона $s_{\text{ф}}$. Если обе эти фотоплотности меньше 0,7, то обычно наблюдается прямая пропорциональность между интенсивностью I и фотоплотностью s :

$$s = \lg \frac{l_0}{I} = kIT,$$

где k — коэффициент пропорциональности, l_0 — отклонение зайчика электрометра (или другого регистрирующего прибора) при прохождении лучей света через необлученное место спектрограммы, l — то же при прохождении луча света через фотометрируемый участок спектрограммы. Тогда можно написать:

$$s_{\text{п}} = \lg \frac{l_0}{I_{\text{п}}} = kI_{\text{п}}t, \quad s_{\text{ф}} = \lg \frac{l_0}{I_{\text{ф}}} = kI_{\text{ф}}t.$$

Отсюда находим:

$$l_{\text{п}} = l_0 e^{-2,30kI_{\text{п}}t}, \quad l_{\text{ф}} = l_0 e^{-2,30kI_{\text{ф}}t}.$$

Высота линии на микрофотограмме равна

$$\Delta l = l_{\text{ф}} - l_{\text{п}} = l_0 [e^{-2,30kI_{\text{ф}}t} - e^{-2,30kI_{\text{п}}t}].$$

Для нахождения $t_{\text{онт}}$ найдем максимум Δl :

$$\left[\frac{d(\Delta l)}{dt} \right]_{t=t_{\text{онт}}} = 2,30kI_0 (I_{\text{п}} e^{-2,30kI_{\text{п}}t_{\text{онт}}} - I_{\text{ф}} e^{-2,30kI_{\text{ф}}t_{\text{онт}}}) = 0,$$

откуда следует:

$$\frac{I_{\text{п}}}{I_{\text{ф}}} = e^{2,30k(I_{\text{п}} - I_{\text{ф}})t_{\text{онт}}}.$$

Это дает:

$$t_{\text{онт}} = \frac{\lg \frac{I_{\text{п}}}{I_{\text{ф}}}}{k(I_{\text{п}} - I_{\text{ф}})}.$$

Ввиду того, что при $s < 0,7$ имеют место равенства

$$\frac{I_{\text{п}}}{I_{\text{ф}}} = \frac{s_{\text{п}}}{s_{\text{ф}}}, \quad k(I_{\text{п}} - I_{\text{ф}}) = \frac{s_{\text{п}} - s_{\text{ф}}}{t},$$

получаем окончательную расчетную формулу:

$$t_{\text{онт}} = \frac{\lg \frac{s_{\text{п}}}{s_{\text{ф}}}}{s_{\text{п}} - s_{\text{ф}}} t.$$

Эта формула позволяет определить $t_{\text{опт}}$, если по предварительному снимку известны величины $s_{\text{п}}$ и $s_{\text{ф}}$, полученные за время t .

Найдем оптимальную фотоплотность фона $(s_{\text{ф}})_{\text{опт}}$, при которой контрастность линий наибольшая. Обозначим κ отношение интенсивности линии $I_{\text{л}}$ к интенсивности фона $I_{\text{ф}}$:

$$\kappa = \frac{I_{\text{л}}}{I_{\text{ф}}} = \frac{I_{\text{п}} - I_{\text{ф}}}{I_{\text{ф}}} = \frac{s_{\text{п}} - s_{\text{ф}}}{s_{\text{ф}}},$$

откуда имеем:

$$\frac{s_{\text{п}}}{s_{\text{ф}}} = \kappa + 1, \quad s_{\text{п}} - s_{\text{ф}} = \kappa s_{\text{ф}}.$$

Подставляя последние выражения в формулу для $t_{\text{опт}}$, получим:

$$t_{\text{опт}} = \frac{t}{s_{\text{ф}}} \frac{\lg(\kappa + 1)}{\kappa}.$$

Ввиду того, что в указанных выше пределах ($s < 0,7$) величины $\frac{t}{s_{\text{ф}}}$ и $\frac{s_{\text{п}}}{s_{\text{ф}}}$ постоянны, можно написать:

$$\frac{t}{s_{\text{ф}}} = \frac{t_{\text{опт}}}{(s_{\text{ф}})_{\text{опт}}}, \quad \frac{(s_{\text{п}})_{\text{опт}}}{(s_{\text{ф}})_{\text{опт}}} = \frac{s_{\text{п}}}{s_{\text{ф}}} = \kappa + 1,$$

откуда следует:

$$(s_{\text{ф}})_{\text{опт}} = \frac{\lg(\kappa + 1)}{\kappa}, \quad (s_{\text{п}})_{\text{опт}} = \frac{\kappa + 1}{\kappa} \lg(\kappa + 1).$$

Наиболее важно добиться максимальной контрастности для слабых линий, для которых величина $\kappa \leq 2$, т. е. линия не более чем вдвое ярче фона. Однако вряд ли целесообразно исследование линий, которые слабее фона более чем в 10 раз. Ограничимся поэтому определением $(s_{\text{ф}})_{\text{опт}}$ и $(s_{\text{п}})_{\text{опт}}$ для κ в пределах $0,1 \leq \kappa \leq 2$:

$$\begin{aligned} \kappa &= 0,10; \quad 0,30; \quad 1,0; \quad 2,0; \\ (s_{\text{ф}})_{\text{опт}} &= 0,42; \quad 0,38; \quad 0,30; \quad 0,24; \\ (s_{\text{п}})_{\text{опт}} &= 0,46; \quad 0,51; \quad 0,60; \quad 0,72. \end{aligned}$$

Как видно из приведенной таблички, при $\kappa = 2,0$ оптимальная фотоплотность пика $(s_{\text{п}})_{\text{опт}}$ уже начинает выходить за линейную область зависимости s от It , а потому при больших κ развитая выше теория не даст правильных результатов. Очевидно, однако, что с дальнейшим увеличением κ необходимая оптимальная фотоплотность фона $(s_{\text{ф}})_{\text{опт}}$ будет быстро уменьшаться.

Таким образом, наибольшая контрастность слабых линий получается при экспонировании фона до фотоплотностей 0,4—0,2.

2. Влияние химической связи на основные линии рентгеновского спектра

Эмиссионные рентгеновские спектры возникают при переходах атома из одного возбужденного состояния в другое с меньшей энергией. Если оба состояния характеризуются отсутствием электрона на глубоко расположенных внутренних уровнях, то ни длина волны соответствующих линий спектра, ни их ширина и форма не будут заметно зависеть от характера химических связей данного атома с соседними. Однако это заключение оправдывается лишь для глубоких уровней тяжелых атомов. Современная высокая техника получения и исследования рентгеновских спектров позволяет обнаружить влияние химических связей даже на глубокие уровни легких элементов. Так, например, в спектре хрома [³⁰] линия $K\alpha_1$ смещается при переходе от металла к окислу Cr_2O_3 всего на $+0,01 X$, линия $K\alpha_2$ — на $+0,09 X$, линия $K\beta_1$ — на $-0,21 X$. При переходе от металла к соединению K_2CrO_4 те же линии смещаются соответственно на $+0,37 X$, $+0,36 X$ и $+0,35 X$. В спектре титана при переходе от металла к окислу те же линии смещаются соответственно на $+0,42 X$, $+0,18 X$ и $+0,12 X$. Строгой теории этих смещений еще нет. Существенную роль здесь играет обменное взаимодействие между внутренними уровнями и наружными; последние существенно зависят от природы химических связей.

С изменением заряда ионов, характера связей и окружения меняются ширина линий и их форма (асимметрия). Так, например, по исследованиям Вайнштейна [³¹] ширина линии $K\alpha_1$ меди в сплавах $CuNi$ различного состава изменяется в пределах от 90 до 127% ширины этой линии металлической меди; ширина линии $Cu K\alpha_2$ изменяется в пределах от 90 до 134% ширины $Cu K\alpha_2$ металлической меди; ширина линии $Cu K\beta_1$ изменяется в пределах от 90 до 140% ширины $Cu K\beta_1$ металлической меди. Ширины тех же линий никеля в этих же сплавах изменяются в следующих пределах: 104—137%, 92—120% и 90—165% соответственно. В той же работе обнаружены изменения ширины линий $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ и $K\beta_1$ никеля при вхождении его в различные химические соединения. Эти изменения находятся в пределах от 82 до 122% ширины соответствующих линий металлического никеля.

Исследования Гровена [²⁸] эмиссионных спектров паров цинка при возбуждении высокочастотными затухающими волнами показали, что линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ заметно не меняются по форме и ширине и не смещаются по сравнению со спектром твердого цинка. Линии $K\beta_{1,3}$ паров цинка заметно расширены и более симметричны. Так, если в спектре твердого цинка индекс асимметрии

этой линии $a = 1,48$, то в спектре паров индекс a равен 1,17. Оптические спектральные исследования показали, что при возбуждении высокочастотными затухающими волнами в парах цинка одновременно присутствуют атомы в разных состояниях ионизации. По-видимому, этим и объясняется расширение M -уровней цинка; это расширение только кажущееся: в действительности, вероятно, M -уровни атомов цинка в парах уже, чем в твердом цинке, но уровни атомов несколько смещаются при изменении состояния ионизации. Таким образом, в спектрах паров цинка имеет место наложение нескольких смещенных друг относительно друга линий $K\beta_{1,3}$, что и дает наблюдавшееся расширение этих линий.

Изменения индекса асимметрии при вхождении атома в различные соединения были рассмотрены выше (гл. 3, п. 5).

Мы видим, таким образом, что даже линии, связанные с внутренними уровнями атома, подвержены влиянию химических связей, изменению зарядности ионов и окружения их при вхождении данного атома в состав молекулы или кристаллической решетки.

3. Исследования эмиссионных полос рентгеновского спектра

Линии рентгеновского спектра, возникающие при переходах электронов на внутренние уровни с наружных уровней атома или с обобщенных уровней молекулы или кристаллической решетки, называются последними линиями данной серии. Эти линии, очевидно, наиболее подвержены влиянию химической связи, изменению зарядности ионов и окружения данного атома. Таким образом, исследования последних линий представляют наибольший интерес для изучения распределения «валентных» электронов в молекулах и твердых телах. Как известно, наружные уровни представляют собой довольно широкие полосы, благодаря чему и последние линии также имеют характер полос, как их часто и называют.

а) Ширина полос и определение числа электронов на наружных уровнях

Ширина уровней свободного атома определяется теоретически по вероятности для атома выйти из данного состояния (см. гл. 3). Внутренние уровни атомов в соединениях подвергаются лишь незначительным воздействиям со стороны окружающих атомов, благодаря чему ширина этих уровней изменяется мало, как это видно из таблицы 14, где теоретический расчет, проведенный для свободных атомов, дает правильный порядок ширины уровней золота в твердом состоянии.

Иначе обстоит дело с электронами наружных уровней, подвергающихся столь сильному воздействию со стороны соседних атомов, что распределение их по возможным энергиям должно быть специально учтено, в частности для металлов, статистикой Ферми—Дирака. Эта статистика строго применима лишь для «истинных металлов» щелочной группы. Чем ближе данное твердое тело подходит по своим свойствам к «истинному металлу», тем лучше будут теоретические расчеты ширины полос удовлетворять экспериментальным данным.

Согласно статистике Ферми—Дирака, основанной на принципе исключения Паули, в металле только два «свободных» электрона (с противоположными спинами) могут обладать наименьшим значением энергии E_0 , соответствующей их потенциальной энергии. Остальные «свободные» электроны должны иметь некоторую кинетическую энергию $E_{\text{кин}} = E - E_0$, где E — полная энергия электрона. Таким образом, возможные энергии электронов распределены в некотором интервале $E_0 \leq E \leq E_{\text{макс}}$ и, следовательно, образуют полосу шириной $E_{\text{макс}} - E_0$. Определим эту ширину.

В фазовом пространстве по соотношению неопределенностей каждой паре электронов соответствует одна ячейка объемом

$$(\Delta p)^3 \Delta v = h^3, \quad (8,6)$$

где для краткости обозначено:

$$\begin{aligned} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z &= (\Delta p)^3, \\ \Delta x \Delta y \Delta z &= \Delta v. \end{aligned}$$

Заменим импульс \mathbf{p} волновым вектором \mathbf{k} :

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad \Delta \mathbf{p} = \hbar \Delta \mathbf{k},$$

и будем считать, что неопределенность положения электрона ограничивается некоторым объемом $G^3 v_a$, где G — большое целое число, а v_a — атомный объем; последний можно определить, разделив объем v_s элементарной ячейки на число N атомов в ячейке: $v_a = v_s/N$, откуда следует:

$$\Delta v = G^3 v_a = \frac{G^3 v_s}{N}.$$

Тогда (8,6) может быть представлено в виде

$$(\Delta k)^3 = \frac{1}{G^3 v_a}, \quad (8,7)$$

где для краткости обозначено:

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = (\Delta k)^3.$$

Перейдем от фазового пространства к пространству волновых векторов, т. е. будем откладывать по осям координат k_x , k_y и k_z в обратных сантиметрах. Каждая пара электронов занимает в этом пространстве ячейку объемом $(\Delta k)^3 = (G^3 v_a)^{-1}$.

Если на атом приходится n валентных электронов, которые можно считать почти свободными, то на объем $G^3 v_a$ приходится $G^3 n$ таких электронов; соответствующие им состояния занимают в k -пространстве объем

$$\frac{G^3 n}{2} (\Delta k)^3 = \frac{n}{2v_a}.$$

Электроны эти, стремясь к минимуму энергии, занимают в k -пространстве сферу с центром в начале координат. Радиус этой сферы (при абсолютном нуле температуры) даст наибольший волновой вектор $k_{\text{макс}}$ электронов, откуда следует:

$$\frac{n}{2v_a} = \frac{4}{3} \pi k_{\text{макс}}^3. \quad (8,8)$$

Поверхность этой сферы называют «поверхностью распределения Ферми» или просто поверхностью Ферми.

Наибольшая кинетическая энергия рассматриваемых электронов связана с волновым вектором $k_{\text{макс}}$ по формуле

$$(E_{\text{кин}})_{\text{макс}} = E_{\text{макс}} - E_0 = \frac{\hbar^2 k_{\text{макс}}^2}{2m}.$$

Определив отсюда $k_{\text{макс}}$ и подставив в (8,8), найдем:

$$n = \frac{8\pi (2m)^{3/2} v_a}{3\hbar^3} (E_{\text{макс}} - E)^{3/2}. \quad (8,9)$$

При переходе электронов из наружной полосы шириной $(E_{\text{макс}} - E_0)$ на внутренний уровень шириной $(\Delta E)_i$ будет излучена рентгеновская эмиссионная полоса шириной ΔE . Положим:

$$E_{\text{макс}} - E_0 = \Delta E - (\Delta E)_i.$$

Если энергию выразить в электрон-вольтах, атомный объем — в кубических ангстремах, то по (8,9) получим:

$$n = 0,00453 v_a [\Delta E - (\Delta E)_i]^{3/2}. \quad (8,10)$$

Приведем некоторые результаты, полученные при помощи формулы (8,10). Линии $K\beta_{2,5}$ меди и цинка [³²] в латуни с 30% (атомными) цинка появляются в результате перехода электронов из обобщенной полосы проводимости латуни на K -уровни цинка и меди. Среднее число «свободных» электронов на атом сплава равно

$$n = \frac{30 \cdot 2 + 70 \cdot 1}{100} = 1,3,$$

если считать, что каждый атом цинка дает два валентных электрона, а атом меди — один валентный электрон. Элементарная ячейка исследованной латуни — кубическая, гранецентрированная с постоянной $a = 3,67 \text{ \AA}$ — содержит четыре атома. Отсюда средний атомный объем равен

$$v_a = \frac{a^3}{4} = 12,4 \text{ \AA}^3.$$

По формуле (8,10) получается ширина полосы проводимости $[\Delta E - (\Delta E)_K] = 8,0 \text{ эв}$. Чтобы найти ширину эмиссионной полосы, к этой величине следует прибавить ширину $(\Delta E)_K$ уровня K соответствующего атома. Нужные данные определены по спектрам поглощения (см. гл. 9): ширина K -уровня цинка оказалась равной $1,5 \pm 0,5 \text{ эв}$, а у меди $1,3 \pm 0,5 \text{ эв}$ [³³]. Введя эти поправки, найдем ширину эмиссионной полосы цинка, равную $9,5 \text{ эв}$, и меди — $9,3 \text{ эв}$, тогда как эксперимент дал ширину $K\beta_2$ для цинка $9,0 \text{ эв}$ и ширину $K\beta_{2,5}$ для меди $8,8 \text{ эв}$, т. е. согласие в пределах возможной экспериментальной ошибки. Экспериментальные данные меньше теоретических потому, что ширина полосы $K\beta_{2,5}$ измерялась [³³] на середине максимальной интенсивности, вместо того чтобы измерить всю ширину ее по основанию. Между тем очевидно, что измерение ширины линий на середине максимальной интенсивности имеет смысл только для линий правильной дисперсионной формы. Как мы видели выше, такие линии возникают только при переходах между глубокими уровнями тяжелых атомов.

При постепенном разбавлении меди цинком увеличивается среднее число n электронов на атом сплава от одного у чистой меди до двух у чистого цинка. Соответственно этому, как показано в той же работе, растут и ширины эмиссионных полос обоих элементов в их бинарных сплавах (табл. 28), во всяком случае в пределах одной фазы.

Из всех исследованных латуней α -латуни обладают наилучшей электропроводностью и ближе подходят к понятию «истинного» металла. Интересно отметить, что ввиду общности полосы проводимости сплава для обеих его компонент ширины обеих полос в одном сплаве в пределах α -фазы почти одинаковы.

Т а б л и ц а 28

**Ширины линий $K\beta_{2,5}$ меди и $K\beta_2$ цинка
в латунях разного состава**

Весовое содержание цинка, %	Фаза сплава	Ширина, эв	
		Cu $K\beta_{2,5}$	Zn $K\beta_2$
0	—	8,2±0,2	—
5	α	8,3	8,4±0,3
10	α	8,5	8,5
20	α	8,6	9,0
30	α	8,8	9,0
48,2	β	9,8	9,0
67	γ	9,0	9,2
79,7	ϵ	9,1	9,2
100	—	—	9,4

В таблице 29 приведены данные по измерению ширин эмиссионных полос, связанных с наружными электронами. Данные для легких элементов до Al включительно взяты из работы [42], для K и Ca — по [92], далее до Zn включительно — по [93] и для сплавов Al_2Mg_3 и Al_3Mg_2 — по [35]. Ширины полос $K\beta_x$ алюминия и магния в этих сплавах одинаковы, что указывает на наличие в сплавах Al_2Mg_3 и Al_3Mg_2 обобщенной полосы проводимости, откуда электроны могут переходить на K-уровни атомов обоих компонентов. Теоретические расчеты в таблице 29 приведены по работам [35, 42, 92].

Как видно из этой таблицы, экспериментальные данные довольно близки к рассчитанным теоретически для металлов и их сплавов, но для неметаллов (B, C, Si, P, S) расхождение данных очень велико и указывает на неприменимость теории свободных электронов к неметаллам.

Распределение наружных электронов кобальта и никеля, представляющее особый интерес в связи с их ферромагнетизмом, было определено [35] на основе (8,10). В таблице 30 приведены соответствующие данные: ΔE — ширина линий $L\alpha$, $(\Delta E)_{LIII}$ — ширина внутреннего уровня перехода, дающего линию $L\alpha$ [33], v_a — атомный объем, n_{4s} — число наружных электронов (4s), вычисленное по формуле (8,10), n_m — число электронов на том же уровне 4s, вычисленное по определениям атомного магнитного момента; в графе n_{3d} дана разность между общим числом 3d- и 4s-электронов и числом их на уровне 4s по рентгеновским определениям (общее число электронов на уровнях 3d и 4s у кобальта равно 9, у никеля — 10).

Таблица 29

Сравнение ширины полос, найденных экспериментально, с теоретическими расчетами по методу свободных электронов и по «методу ячеек»

Вещество	Серия	Ширина полосы, эв			
		экспериментальная		теоретическая по методу	
				свободных электронов	ячеек
Li	K	4,2 ± 0,3	—	4,7	—
Be	K	14,7 ± 0,5	—	14,3	11,8
B	K	31 ± 2	—	25,2	—
C алмаз	K	33 ± 3	—	29,5	—
C графит	K	33 ± 2	—	21,9	—
Na	L _{III}	3,7 ± 0,5	—	3,2	3,2
Mg	K	7,4 ± 1	—	7,2	—
Mg	L _{III}	7,2 ± 0,2	—	7,2	—
Al	K	12,7 ± 1	—	11,7	—
Si	K	18 ± 2	—	12,7	—
Si	L _{III}	18,2 ± 0,5	—	12,7	—
P	L _{III}	43 ± 3	—	11,5	—
S	L _{III}	49 ± 2	—	14,3	—
K	M _{II,III}	1,9 ± 0,2	—	2,1	—
Ca	M _{II,III}	3,0 ± 0,2	—	4,3	5,0
Ti	L _{III}	6,0 ± 0,5	—	—	1,8
V	L _{III}	7,8 ± 0,5	—	—	2,5
V	M _{III}	7,0 ± > 0,5	—	—	2,5
Cr	L _{III}	7,2 ± > 0,5	—	—	3,1
Cr	M _{III}	7,2 ± > 0,5	—	—	3,1
Mn	L _{III}	6,0 ± > 0,5	—	—	3,7
Mn	M _{III}	6,5 ± > 0,5	—	—	3,7
Fe	L _{III}	5,7 ± > 0,5	—	—	4,3
Fe	M _{III}	5,0 ± > 0,5	—	—	4,3
Co	L _{III}	6,5 ± > 0,5	—	—	4,6
Co	M _{III}	6,5 ± > 0,5	—	—	4,6
Ni	L _{III}	5,5 ± > 0,5	—	—	4,9
Ni	M _{III}	5,0 ± > 0,5	—	—	4,9
Cu	L _{III}	6,8 ± > 0,5	—	7,1	7,3
Cu	M _{III}	7,5 ± > 0,5	—	7,1	7,3
Zn	M _{III}	10,4 ± > 0,5	—	9,5	11,0
Al ₂ Mg ₃	K	11,5 ± 1,5	—	9	—
Al ₃ Mg ₃	K	11,5 ± 1,5	—	9,4	—

Таблица 30

Число электронов на наружных уровнях кобальта и никеля

Элемент	$\Delta E, \text{ эв}$	$(\Delta E)_{L_{III}}, \text{ эв}$	$r_a, \text{ \AA}^2$	n_{4s}	n_m	n_{3d}
α Co	6	1,3	11,24	0,52	0,7	8,5
α Ni	6	0,7	10,8	0,56	0,6	9,4

Как видно из таблицы 30, согласно рентгеноспектральных и магнитных определений числа наружных электронов пресоходно.

Полученные значения не целые; это указывает на то, что найденные количества электронов являются лишь средними по времени на атом металла. Интересно отметить, что по некоторым данным [35] нагревание никеля выше точки Кюри не приводит к изменению ширины эмиссионной полосы. К тому же выводу приходит и Вайнштейн [31], изучавший ширину линий $K\beta_5$ никеля в его сплаве с 19,06% меди: при переходе через точку магнитного превращения ширина этой линии не меняется.

Исследование Казанцева [36] ширин линий $K\beta_5$ железа и хрома в бинарных сплавах системы Fe — Cr показало, что при переходе через точку магнитного превращения от ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние, как при повышении температуры, так и при изменении состава, ширина этой линии у железа увеличивается, у хрома уменьшается. Это указывает на перераспределение электронов $3d$ -полос железа и никеля: при переходе от ферромагнитного состояния в парамагнитное часть электронов $3d$ -полосы хрома переходит в незаполненную $3d$ -полосу железа.

б) Форма полос и определение распределения наружных электронов по состояниям

Из сказанного в предыдущем разделе ясно, что не только ширина, но и форма последних линий должна зависеть от распределения наружных электронов по состояниям. Теоретически это распределение может быть исследовано двумя путями: 1) для неметаллических кристаллов — на основании приближения сильно связанных электронов и 2) для хорошо проводящих металлов и сплавов — на основании приближения полусвободных электронов. И тот и другой путь приводит к зонной теории энергетических уровней кристаллической решетки твердого тела. Следует отметить, что каждое из этих приближений может быть оправдано лишь для ограниченного количества реальных кристаллов, но даже для этих кристаллов далеко не все свойства их могут быть удовлетворительно объяснены зонной теорией. Как указывает Ф. Ф. Волькенштейн [37], зонная теория применима лишь для «лишних» электронов атомов, расположенных вне замкнутой оболочки, т. е. для внешних электронов водородоподобных атомов, и лишь при условии, что концентрация таких электронов в решетке мала и взаимодействием между ними можно пренебречь. Таким образом,

зонная теория может быть применена лишь при наличии в решетке небольшого количества «аномальных» атомов или ионов с лишними электронами.

Эти условия не выполняются для металлов; так, например, для металлического натрия или калия «лишние» электроны расположены вне замкнутой оболочки, но концентрация этих электронов велика. В других металлах или сплавах могут быть аномальные атомы с недостающим или избыточным электроном, но остальные («собственные») электроны атомов не образуют замкнутой оболочки, и «лишний» электрон искажает внутреннюю электронную оболочку атома. Отсюда следует, что применение зонной теории к металлам не может быть строго обосновано. Тем не менее, несмотря на отсутствие строгого теоретического обоснования, теория зон во многих случаях была с успехом применена для объяснения различных свойств металлов и сплавов, в частности и для объяснения тонкой структуры рентгеновских спектров.

Для неметаллических кристаллов возможность применения зонной теории зависит от характера поставленной задачи. В ряде случаев применение зонной теории к таким кристаллам можно считать хорошо обоснованным. Однако если изучаемые свойства неметаллических кристаллов зависят от взаимодействия «лишних» электронов, т. е. если аномальные атомы или ионы сближаются, зонная теория неприменима. Тем не менее, как указывает Волькенштейн [87], «в теории неметаллических кристаллов существует определенный и довольно обширный круг задач, которые могут решаться в рамках зонной схемы».

Остановимся сначала вкратце на приближении сильно связанных электронов. Представим себе атомы, образующие решетку, раздвинутыми на столь большое расстояние друг от друга, что взаимодействием между ними можно пренебречь. В этом случае все валентные электроны одинаковых атомов могут находиться на одном и том же наименьшем уровне энергии. При сближении этих атомов до расстояний, которые они занимают в ионной решетке, появляются силы взаимодействия между электронными оболочками атомов и возможные состояния валентных электронов начинают подчиняться принципу исключения Паули. Наружные уровни атомов, как частично заполненные, так и оптические, свободные от электронов, расширяются в полосы, границы которых по разным направлениям зависят от конкретных особенностей окружения данного атома другими в решетке. Поэтому границы области разрешенных энергий для каждой полосы, возникшей из определенных атомных уровней свободных атомов, образуют в k -пространстве некоторый многогранник. Области разрешенных энергий, заключенные между такими многогранниками, назы-

ваются зонами разрешенных энергий или зонами Бриллюэна. Имея в виду, что зоны возникают при сближении атомов из атомных уровней, можно говорить о зонах $3d$, $4s$, $4p$ и т. д. Эти обозначения, однако, не только подчеркивают «происхождение» зон, но и отмечают, что волновая функция электронов, состояния которых в k -пространстве относятся к определенной зоне, представляет собой суперпозицию соответствующих атомных волновых функций данного уровня.

Обратимся теперь к выводу зон Бриллюэна для хорошо проводящих металлов и сплавов, исходя из теории полусвободных электронов. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, эта теория может быть строго применена лишь к щелочным металлам. Для остальных металлов и сплавов могут иметь место более или менее значительные расхождения между теорией и экспериментом.

Определим возможные значения кинетической энергии электронов, движущихся в кристаллической решетке. Когда электронная волна с длиной волны λ распространяется через решетку кристалла, при некоторых направлениях имеет место «отражение» ее определенными атомными плоскостями решетки, благодаря чему по соответствующим направлениям электроны с данной энергией распространяться не могут. Однако если закон Вульфа—Брэгга выполнен, но структурный фактор Σ соответствующей плоскости равен нулю, то рассеяния в данном направлении не происходит и такие плоскости не задерживают распространения электронной волны. Структурный фактор представляет собой отношение интенсивности лучей, рассеянных элементарной ячейкой в данном направлении, к интенсивности их при томсоновском рассеянии одним свободным электроном. Структурный фактор зависит от расположения атомов в решетке и от их атомных факторов. Для данной атомной плоскости структурный фактор Σ для электронных волн связан с атомным фактором рассеяния этих волн формулой, идентичной формуле для структурного фактора рентгеновских лучей. Поэтому если хорошо известный структурный фактор для рентгеновских лучей равен нулю, то и для электронных волн $\Sigma = 0$.

Как известно, в кристаллографии индексами h , k , l данной плоскости называют три целых числа, не содержащих общего множителя и пропорциональных обратным величинам отрезков, отсекаемых этой плоскостью от трех осей координат x , y , z , если эти отрезки выражены в единицах, равных размерам a , b , c элементарной ячейки по соответствующим осям. В кристаллографии доказывается [38], что, например, в простейшем случае кубической решетки расстояние между соседними

плоскостями (h, k, l) равно

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (8,11)$$

где a — ребро куба элементарной ячейки. Заменяя в этой формуле индексы h, k, l произведениями этих индексов на порядок отражения n , получим:

$$d^* = \frac{a}{\sqrt{(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2}}, \quad (8,12)$$

где обозначено:

$$d^* = \frac{d}{n}, \quad h^* = nh, \quad k^* = nk, \quad l^* = nl.$$

d^* представляет собой расстояние между соседними плоскостями с индексами h^*, k^*, l^* . Подставив d^* в выражение (5,56) (закон Вульфа—Брэгга), получим:

$$\lambda = 2d^* \sin \varphi. \quad (8,13)$$

Выразим угол скольжения φ через угол ϑ между нормалью к плоскости (h^*, k^*, l^*) и направлением распространения волны:

$$\vartheta = \frac{\pi}{2} - \varphi,$$

а длину волны λ — через волновое число $k = \frac{1}{\lambda}$. Тогда формула (8,13) может быть представлена в виде

$$k \cos \vartheta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{d^*} \right). \quad (8,14)$$

Таким образом, если структурный фактор $\Sigma \neq 0$ и выполняется закон Вульфа—Брэгга в форме (8,14), то по направлению, определяемому углом ϑ , электроны с волновым числом k не могут распространяться.

Из формулы (8,14) следует, что при «отражении» проекция волнового вектора \mathbf{k} на направление нормали к плоскости (h^*, k^*, l^*) равна половине величины $\frac{1}{d^*}$, т. е. «отражение» электронной волны имеет место в случаях, когда конец вектора \mathbf{k} лежит в плоскости, перпендикулярной к упомянутой нормали, причем эта плоскость отстоит от начала координат на половину отрезка $\frac{1}{d^*}$.

Будем характеризовать каждую плоскость точкой, удаленной от начала координат на расстояние $\frac{1}{d^*}$ и находящейся на проведенной из начала координат нормали к этой плоскости.

Направляющие косинусы нормали к плоскости (h^*, k^*, l^*) равны (в прямоугольной системе координат) [38]

$$\cos \alpha = \frac{h^* d^*}{a}, \quad \cos \beta = \frac{k^* d^*}{b}, \quad \cos \gamma = \frac{l^* d^*}{c}.$$

Отсюда координаты точки нормали, расположенной на расстоянии $\frac{1}{d^*}$ от начала, равны

$$\frac{\cos \alpha}{d^*} = h^* \left(\frac{1}{a} \right), \quad \frac{\cos \beta}{d^*} = k^* \left(\frac{1}{b} \right), \quad \frac{\cos \gamma}{d^*} = l^* \left(\frac{1}{c} \right). \quad (8,15)$$

Так как индексы h^*, k^*, l^* — целые числа, то совокупность этих точек, характеризующих все возможные плоскости (h^*, k^*, l^*) , образует правильную пространственную решетку в системе координат, по осям которой отложены единичные векторы $\frac{1}{a}, \frac{1}{b}$ и $\frac{1}{c}$, измеренные в обратных сантиметрах. При таком выборе масштабов по осям координат плоскость (h^*, k^*, l^*) кристалла изображается точкой с координатами h^*, k^*, l^* . Из всей совокупности таких точек выбросим все точки, соответствующие плоскостям, для которых структурный фактор $\Sigma = 0$. Остающиеся точки образуют так называемую обратную решетку.

Введение обратной решетки позволяет сформулировать следующее правило, которому подчиняются электроны проводимости металлов и сплавов: в кристалле не может быть электронов, конец волнового вектора которых лежит в плоскости, перпендикулярной к радиусу-вектору точки обратной решетки и делящей этот радиус-вектор пополам.

Построив для всех точек обратной решетки такие плоскости, получим бесчисленное множество многогранников. Ближайший к началу координат многогранник называется первой зоной Бриллюэна; пространство (в «обратной» системе координат) между этим многогранником и следующим называется второй зоной и т. д. Так как по осям координат в «обратном» пространстве отложены см^{-1} , то в этой же координатной системе можно откладывать и волновые векторы электронов, движущихся в прямой решетке кристалла.

Как выше было показано, в k -пространстве на каждый валентный электрон приходится объем, определяемый формулой (8,7). Пусть n число «свободных» электронов, приходящихся в среднем на атом решетки металла или сплава; тогда объем всего распределения Ферми по (8,8) равен $n/2v_a$. Если

объем v_b первой зоны Бриллюэна превосходит этот объем:

$$v_b > \frac{n}{2v_a};$$

то в пределах значений волнового вектора $0 \leq k \leq k_{\text{макс}}$ энергия электронов может принимать все возможные значения, определяемые параболической зависимостью:

$$E_{\text{кин}} = E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (8,16)$$

справедливой для свободных электронов. Если $v_b = \frac{n}{2v_a}$, то зона заполнена электронами. Таким образом, число электронов, необходимое для заполнения зоны, равно

$$n = 2v_a v_b. \quad (8,17)$$

Если $v_b < \frac{n}{2v_a}$, то электроны заполняют первую зону и переходят во вторую.

При постепенном возрастании волнового вектора k в пределах $0 \leq k \leq k_{\text{макс}}$ для каждого выбранного направления

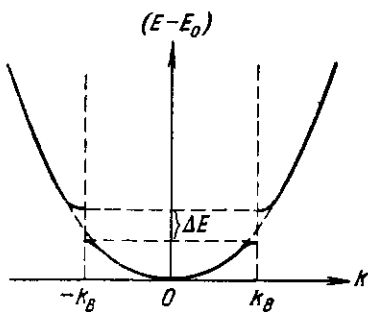


Рис. 114. Зависимость энергии электронов от волнового вектора k .

будет существовать вектор, конец которого окажется на поверхности зоны. Электронов с соответствующей энергией в кристалле нет. Вблизи поверхности зоны волновые векторы попадают в область значений, где сказывается сильное возмущение электронной волны периодическим полем решетки. Такие электроны нельзя считать свободными, энергия их уже не определяется по (8,16). На рис. 114 представлен график зависимости энергии электронов от их волнового вектора. Искажения при $k = \pm k_b$ приводят [39] к разрыву ΔE плавного возрастания энергии электронов с возрастанием волнового вектора; здесь k_b — расстояние от начала до поверхности зоны (подробнее см. в следующей главе п. 5 г).

Приведем несколько примеров. В гранецентрированной кубической решетке структурный фактор $\Sigma \neq 0$, если индексы h^* , k^* , l^* — либо все четные, либо все нечетные [38]. Построим обратную решетку. Точки с четными координатами h^* , k^* , l^* образуют кубическую решетку с постоянной $2 \frac{1}{a}$, так как

масштабы по всем осям равны $\frac{1}{a}$. Точки с нечетными координатами h^* , k^* , l^* расположены в центре кубов предыдущей решетки. Совокупность тех и других точек дает обратную решетку. Таким образом, получаем следующее правило: гранецентрированная кубическая решетка с постоянной a имеет обратную решетку кубическую объемноцентрированную с постоянной $2\frac{1}{a}$.

В объемноцентрированной кубической решетке $\Sigma \neq 0$, если $(h^* + k^* + l^*)$ равно четному числу [38]. Это условие может иметь место в двух случаях: если h^* , k^* , l^* — все четные числа и если два из них — нечетные, третье — четное. Легко видеть, что в первом случае точки обратной решетки образуют простую кубическую решетку с постоянной $2\frac{1}{a}$. Во втором случае точки ложатся в центры граней кубов первой решетки. Таким образом, получаем правило: объемноцентрированная кубическая решетка с постоянной a имеет обратную решетку кубическую гранецентрированную с постоянной $2\frac{1}{a}$.

Рассмотрим теперь несколько простейших часто встречающихся зон Бриллюэна:

Гранецентрированная кубическая решетка с постоянной a . Решетка имеет четыре атома в элементарной ячейке. Первая зона — четырнадцатигранник, имеющий восемь шестиугольников и шесть квадратов. На рис. 115 изображена эта зона и указано расположение ее относительно осей координат. C — наиболее удаленная от начала точка зоны; буквами A и B показаны центры граней; основные размеры зоны следующие: длины сторон квадратов и шестигранников равны $\frac{1}{a\sqrt{2}}$, поверхность

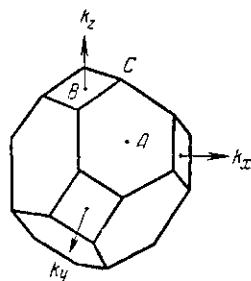


Рис. 115. Первая зона гранецентрированной кубической решетки.

зоны $S = 13,4 \left(\frac{1}{a}\right)^2$. Все вершины удалены от начала координат на $\frac{\sqrt{5}}{2a}$, центр квадрата удален от начала на $\frac{1}{a}$, центр шестигранника — на $\frac{\sqrt{3}}{2a}$. Объем зоны $v_v = \frac{4}{a^3}$. Для полного заполнения зоны

необходимо согласно (8,17) по два электрона от каждого атома, так как $v_a = \frac{a^3}{4}$.

Следующие зоны ограничены многогранниками, подобными первому, но линейные размеры их в m раз больше, если m — номер зоны.

Объемноцентрированная кубическая решетка с постоянной a . Решетка имеет два атома в элементарной ячейке. Первая зона — ромбододекаэдр, состоящий из 12 ромбов со стороной $\frac{\sqrt{3}}{2}a$. Форма его и расположение относительно осей координат показаны на рис. 116. Поверхность зоны $S = \frac{6\sqrt{2}}{a^2}$. Вершины его отстоят от начала координат на $\frac{1}{a}$ (наиболее удаленная вершина острого угла ромба) и на $\frac{\sqrt{3}}{2a}$ (вершина тупого угла ромба).

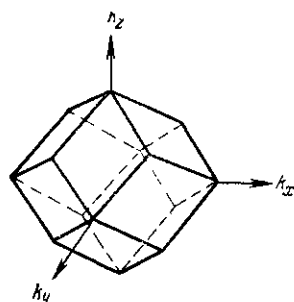


Рис. 116. Первая зона объемноцентрированной кубической решетки.

Центры ромбов отстоят от начала на $\frac{\sqrt{2}}{2a}$.

Объем зоны $v_b = \frac{2}{a^3}$. Для заполнения зоны необходимо согласно (8,17) по два электрона от каждого атома, так как $v_a = \frac{a^3}{2}$.

Вторая зона ограничена кубом (с ребром $\frac{2}{a}$), грани которого параллельны плоскостям координат. Объем этой зоны равен $\frac{8}{a^3}$, она может вместить по восьми электронов от каждого атома.

Следующие зоны чередуются, повторяя по форме первые две зоны.

Гексагональная решетка плотной упаковки с ребрами a и c . Решетка имеет два атома в элементарной ячейке. Первая зона — гексагональный двенадцатигранник, представленный на рис. 117. Эта зона ограничена плоскостями, параллельными плоскостям прямой решетки $(1\bar{1}00)$, $(1\bar{1}01)$ и (0002) . Расстояние от начала координат до центра A грани среднего пояса (ближайшей к началу точки зоны) равно $\frac{1}{a\sqrt{3}}$; расстояния от начала до центров верх-

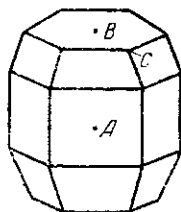


Рис. 117. Первая зона гексагональной решетки плотной упаковки.

ней и нижней граней (точка B) равны $\frac{1}{c}$, расстояния от начала до вершин верхней или нижней граней (C — наиболее удаленная от начала точка зоны) равны

$$\sqrt{\frac{a^2}{4} \left(\frac{4}{3a^2} - \frac{1}{c^2} \right)^2 + \frac{1}{c^2}}.$$

Объем зоны равен

$$v_v = \frac{4}{a^2 c \sqrt{3}} - \frac{3}{2c^3 \sqrt{3}} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right].$$

Атомный объем $v_a = \frac{a^3 c \sqrt{3}}{4}$, откуда согласно (8,17) для заполнения зоны нужно по 1,745 электрона на атом (при $\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{3}{8}} = 0,612$).

Кубическая решетка типа алмаза с постоянной a . Решетка имеет восемь атомов в элементарной ячейке. Первая зона (рис. 118) ограничена плоскостями, параллельными плоскостям (111). Она представляет собой двойную пирамиду с квадратным основанием. Наименьший радиус-вектор точек поверхности этой зоны соответствует центру грани и равен $\frac{\sqrt{3}}{2a}$, наибольший, относящийся к вершинам, равен $\frac{3}{2a}$. Объем зоны $v_v = \frac{9}{2a^3}$. Атомный объем $v_a = \frac{a^3}{8}$; для заполнения зоны необходимо в среднем по $\frac{9}{8}$ электрона от каждого атома.

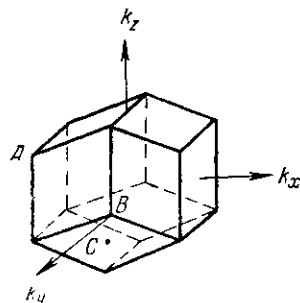


Рис. 119. Вторая зона кубической решетки типа алмаза.

Вторая зона образована плоскостями (220). Она представляет собой двенадцатигранник, изображенный на рис. 119. Наиболее удаленная от начала точка зоны (вершина типа A) имеет радиус-вектор $\frac{2}{a}$; другая вершина B имеет радиус-вектор $\frac{\sqrt{3}}{a}$. Центр граней C имеет радиус-вектор $\frac{\sqrt{2}}{a}$. Объем этой зоны равен $v_v = \frac{16}{a^3}$. Для заполнения ее необходимо в среднем по $\frac{23}{8}$ электрона на атом. Обе зоны вмещают по четыре электрона на атом.

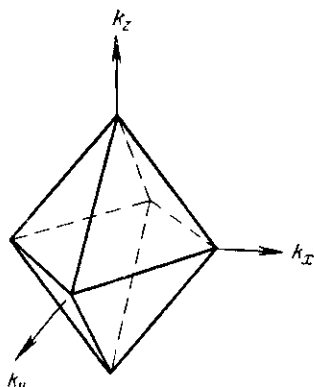


Рис. 118. Первая зона кубической решетки типа алмаза.

Сведения о зонах ряда других типов структур можно найти в книге Мотта и Джонса [40].

Перейдем теперь к вопросу о влиянии зон на форму эмиссионных полос, связанных с переходами валентных электронов на внутренние уровни. Поясним это влияние для наглядности на двумерной модели зон.

На рис. 120 первая зона изображена квадратом со сторонами, параллельными осям k_x и k_y , а вторая зона — квадратом, повернутым на 45° относительно первого, со стороной, равной диагонали первого.

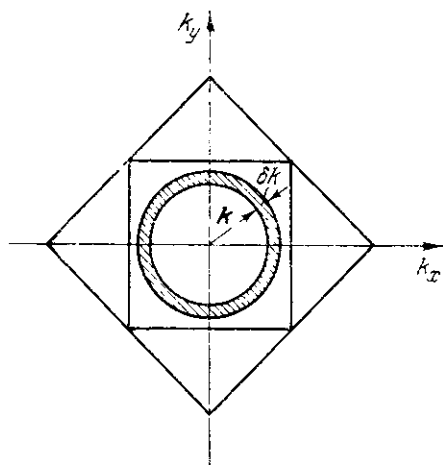


Рис. 120. Двумерная модель, поясняющая влияние зон на форму эмиссионных полос.

Посмотрим, как меняется число возможных состояний при постепенном увеличении волнового вектора от нуля до границ заполненного электронами \mathbf{k} -пространства, т. е. до поверхности Ферми. Электроны с данной энергией расположены (в трехмерном случае) в сферическом слое между двумя сферами с радиусами k и $k + \delta k$. Число состояний $G^3 \delta n$ на интервал δk равно

$$G^3 \delta n = \frac{4\pi k^2}{(\Delta k)^3} \delta k,$$

где δn — число состояний в среднем на атом металла или сплава, приходящееся на интервал δk .

Подставляя k и δk по (8,16) и $(\Delta k)^3$ по (8,7), получим:

$$\delta n = \frac{4\pi v_{am} \sqrt{2m}}{h^3} (E - E_0)^{1/2} \delta E.$$

Таким образом, нарастание плотности состояний $n(E) = \frac{\delta n}{\delta E}$ с возрастанием кинетической энергии электронов $(E - E_0)$ определяется по формуле

$$n(E) = \frac{4\pi v_{am} \sqrt{2m}}{h^3} (E - E_0)^{1/2}. \quad (8,18)$$

Эта зависимость иллюстрируется на рис. 121, а параболической кривой для свободных электронов.

Если внутри заполненных электронами состояний оказываются зоны Бриллюэна, то по каждому направлению вектора \mathbf{k}

происходит разрыв возможных значений энергии. Нанесем

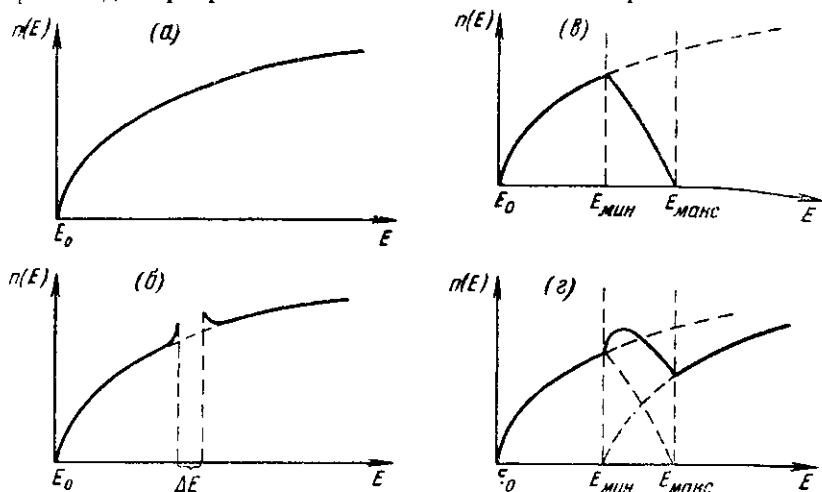


Рис. 121. Влияние зон на распределение электронов по энергиям: *а* — свободные электроны; *б* — влияние разрыва по данному направлению; *в* — влияние разрыва, интегральный эффект; электроны заполняют одну первую зону; *г* — влияние разрыва, интегральный эффект; электроны в обеих зонах.

на оси k (рис. 122) ряд значений k на равных расстояниях друг от друга. Тогда при монотонном возрастании взятых значений k соответствующие им энергии свободных электронов также возрастают. Плотность состояний растет по закону (8,18). При наличии плоскости разрыва энергии возможные состояния электронов сгущаются вблизи верхней и нижней границ разрыва ΔE , как показано на рис. 122. В результате ход кривой плотности состояний будет иметь вид, показанный на рис. 121, б. Интегрируя этот эффект по всем возможным направлениям k от $k_{\text{мин}}$ (и соответствующего ему $E_{\text{мин}}$) до $k_{\text{макс}}$ (и соответствующего ему $E_{\text{макс}}$), определяемых геометрическими размерами зон, получим распределение, показанное на рис. 121, в при полном заполнении одной первой зоны, и на рис. 121, г при наличии заполненных электронами состояний в обеих зонах.

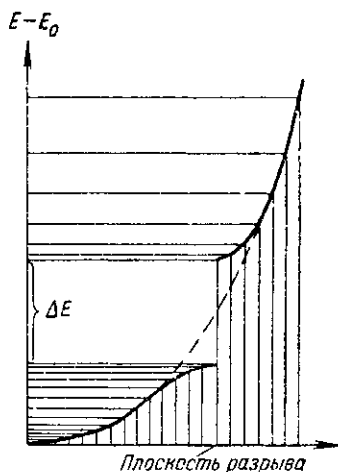


Рис. 122. Сгущение состояний вблизи границ разрыва.

Влияние границ зон на интенсивность рентгеновских эмиссионных полос можно теперь сформулировать следующим образом. Плотность $n(E)$ заполненных электронами состояний с энергией E определяет интенсивность точки полосы, расстояние которой от начала полосы (т. е. от ее длинноволнового края) равно значению кинетической энергии электронов ($E - E_0$). При возрастании k от нуля до $k_{\text{мин}}$, т. е. до наименьшего радиуса-вектора точек поверхности зоны, $n(E)$ возрастает монотонно по (8,18). Когда изображенное на рис. 120 кольцо начинает выходить за границы заполненной зоны, число состояний внутри кольца начинает падать и доходит до нуля при $k = k_{\text{макс}}$, т. е. при k , равном значению радиуса-вектора наиболее удаленной точки поверхности зоны. Если заполнена также и вторая зона, то эмиссия электронов этой зоны появляется при $k = k_{\text{мин}}$ этой зоны и растет далее также по закону (8,18), где значение $E = E_0$ соответствует уже не значению $k = 0$, а $k = k_{\text{мин}}$ (для второй зоны).

Таким образом, особые точки зон должны сказываться на распределении интенсивности вдоль эмиссионной полосы. Радиусы-векторы $k_{\text{в}}$ этих точек связаны с расстоянием ($E - E_0$) соответствующих точек эмиссионной полосы от ее длинноволнового края соотношением

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\text{в}}^2 = 150,4 k_{\text{в}}^2, \quad (8,19)$$

где $k_{\text{в}}$ измерена в обратных ангстремах (\AA^{-1}), а $E - E_0$ — в электрон-вольтах.

Значения $k_{\text{в}}$ для особых точек поверхности зон часто встречающихся решеток приведены выше и позволяют в каждом конкретном случае исследовать форму эмиссионных полос.

Однако плотность состояний $n(E)$ электронов не является единственным фактором, определяющим распределение интенсивности $I(E)$ эмиссионной полосы. Другим таким фактором является вероятность перехода $P(E)$:

$$I(E) \propto n(E) P(E). \quad (8,20)$$

Влияние вероятности перехода исследовали Джонс, Мотт и Скиннер [41]. Электроны полосы проводимости металла, по Блоху [39], могут быть описаны волновой функцией

$$\psi_k(x, y, z) = u_k(x, y, z) e^{2\pi i(k \cdot r)}, \quad (8,21)$$

где u_k — периодическая функция с периодом, равным периоду решетки металла или сплава. Эта волновая функция представляет собой плоскую волну с амплитудой, модулированной перио-

дическим полем решетки. Функция (8,21) применена Блохом в теории, исходящей из приближения полусвободных электронов.

Во внутренней части атома волновая функция ψ_k может быть разложена в ряд по волновым функциям Φ_n периферических электронов в свободном атоме:

$$\psi_k(x, y, z) = \sum_n a_n \Phi_n(x, y, z). \quad (8,22)$$

Функция (8,22) применяется в теории, исходящей из приближения сильно связанных электронов. Обозначим через a_s и a_p коэффициенты разложения (8,22), относящиеся соответственно к низшим s - и p -состояниям полосы валентных электронов.

Так, например, для бериллия это будут $2s$ - и $2p$ -состояния, для магния — $3s$ - и $3p$ -состояния и т. д.

Вероятность $P(E)$ перехода атома с одного из внутренних уровней энергии на один из подуровней широкой наружной полосы валентных электронов определяется по формулам (2,77) и (2,74). Для нахождения этой вероятности необходимо знать волновые функции электрона на обоих уровнях. В цитированной работе [41] в качестве волновой функции электронов наружной полосы взято приближение сильно связанных электронов (8,22); для электронов внутреннего уровня взята соответствующая волновая функция свободного атома.

Согласно правилам отбора переходы атома с внутреннего s -уровня возможны на наружные p -уровни и, наоборот, — с внутреннего p -уровня на наружные s -уровни. Поскольку наружная полоса состоит из суперпозиции s - и p -уровней валентных электронов всех атомов, образующих кристаллическую решетку, вероятности перехода $P_s(E)$ с внутреннего s -уровня и $P_p(E)$ с внутреннего p -уровня должны зависеть от распределения соответственно p - и s -уровней полосы валентных электронов. Так, например, для эмиссионной полосы K -серии бериллия $P_K(E) \propto |a_p|^2$, для полосы $L_{II, III}$ магния $P_{L_{II, III}} \propto |a_s|^2$.

Пренебрегая незначительным изменением множителя v^3 в пределах ширины полосы, Джонс, Мотт и Скиннер нашли, что в начале полосы (длинноволновая часть ее), когда волновой вектор k электронов мал, имеют место следующие приближенные соотношения:

$$|a_s|^2 = \text{const}, \quad (8,23)$$

$$|a_p|^2 \propto k^2 \sim (E - E_0). \quad (8,24)$$

По (8,18), (8,20), (8,23) и (8,24) получим форму длинноволновой части эмиссионных полос нижних s - и p -уровней, т. е. распре-

деление интенсивности $I(E)$ по полосе. Для s -полос (K , L_I , M_I и т. д.) найдем:

$$I_s(E) \propto (E - E_0)^{3/2}. \quad (8,25)$$

Для p -полос ($L_{II, III}$, $M_{II, III}$ и т. д.) найдем:

$$I_p(E) \propto (E - E_0)^{1/2}. \quad (8,26)$$

Согласно (8,25) и (8,26) длинноволновая часть эмиссионных полос K , L_I , ... обращена выпуклостью вниз, а в случае $L_{II, III}$, $M_{II, III}$, ... -полос — выпуклостью вверх. На рис. 123. представлены экспериментальные результаты [34] по исследованию формы эмиссионных K -полос бериллия и лития.

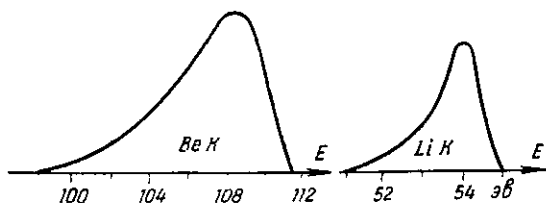


Рис. 123. Эмиссионные полосы K -серии бериллия и лития.

Как видно на этом рисунке, со стороны малых энергий (длинноволновая сторона — начало полосы) эти полосы действительно обращены выпуклостью вниз. На рис. 124 представлены $L_{II, III}$ -эмиссионные полосы алюминия и магния. Выпуклость длинноволновой части полос, особенно у алюминия, хорошо заметна

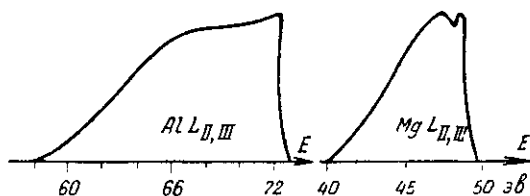


Рис. 124. Эмиссионные полосы $L_{II, III}$ алюминия и магния.

и направлена вверх. Наблюдаемое затягивание полосы в длинноволновую сторону (так называемый «длинноволновый хвост») объясняется [42] расширением нижних уровней полосы валентных электронов оже-эффектом особого типа, при котором случайно образовавшийся свободный уровень в нижней части полосы заполняется безрадиационным переходом одного из вышележащих электронов полосы с испусканием другого электрона той же полосы. Таким образом, вероятность выхода атома

из состояния со свободным нижним уровнем полосы возрастает; благодаря этому возрастает и ширина соответствующего уровня. Этому расширению и обязано появление длинноволнового хвоста, благодаря которому самое начало L_{II}, III -полос алюминия и магния имеет обратное направление выпуклости.

Из сказанного выше следует, что эмиссионные полосы, возникающие после ионизации внутренних уровней s - или p -симметрии, позволяют судить о распределении внешних p - или s -состояний соответственно. Однако согласно (8,20) необходимо учесть вероятность перехода $P(E)$:

$$n(E) \propto \frac{I(E)}{P(E)}.$$

Так как в пределах одной полосы можно считать матричный элемент амплитуды осциллятора $r_0(s, p)$ (или $r_0(p, s)$) постоянным, то по (2,77) имеем:

$$n(E) \propto \frac{I(E)}{\nu^3}.$$

Перейдем теперь к коротковолновому концу полосы. На форме этой части полосы сказываются поверхности зон Бриллюэна. Джонс, Мотт и Скиннер [41] рассматривают этот вопрос на примере K -полосы бериллия и L_{II}, III -полосы магния. Оба металла имеют по два валентных электрона, которые как раз заполнили бы первую зону. Это лишило бы бериллий и магний их металлической электропроводности, откуда следует, что часть электронов переходит во вторую зону. В этом случае поверхность Ферми должна проходить вблизи конца первой зоны, внутри нее, и вблизи начала второй зоны, также внутри нее, т. е. обе зоны должны частично перекрываться, как это показано на рис. 125, a . На этом рисунке представлено

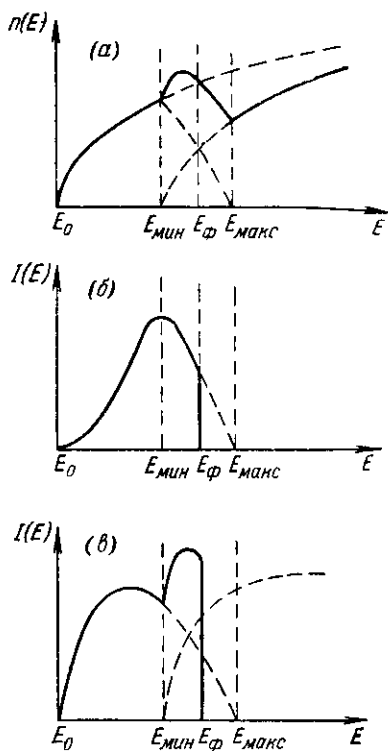


Рис. 125. Влияние двух перекрывающихся зон на форму эмиссионных полос. $E_{мин}$ — начало второй зоны, $E_{макс}$ — конец первой зоны, E_F — энергия, соответствующая поверхности Ферми. a — распределение плотности состояний; b — распределение интенсивности по полосе s ($K, L_I \dots$); v — распределение интенсивности по полосе p ($L_{II}, III, M_{II}, III \dots$).

распределение плотности состояний в первых двух зонах (результат интегрирования по всем возможным направлениям).

В каждой зоне имеются s - и p -состояния; соответствующие им плотности распределения состояний равны $n(E) |a_s|^2$ и $n(E) |a_p|^2$. Эти величины по (8,20), (8,23) и (8,24) определяют интенсивности эмиссионных полос $L_{II, III}$ и K . Показано, что в каждой зоне $|a_s|^2$ меняется от единицы до нуля при возрастании волнового вектора от начала до границ зоны, а $|a_p|^2$ одновременно меняется от нуля до единицы.

Исследуем влияние этого эффекта на форму эмиссионных полос. Как указано выше, форма K -полосы бериллия определяется распределением p -электронов полосы проводимости. Фактор $|a_p|^2$ в начале первой зоны сильно снижает значения $I(E)$ по сравнению со значениями $n(E)$, а в конце зоны мало изменяет эти значения. В результате максимум распределения смещается в сторону больших энергий. Вторая зона заполнена только вначале, где фактор $|a_p|^2$ близок к нулю и потому вообще не дает заметной эмиссии. Поэтому интенсивность K -полосы резко обрывается на E_ϕ , соответствующей поверхности Ферми (рис. 125, б).

Форма $L_{II, III}$ -полосы магния определяется распределением s -электронов полосы проводимости. Фактор $|a_s|^2$ в начале первой зоны близок к единице и мало меняет форму кривой $n(E)$; в конце этой зоны произведение $n(E) |a_s|^2$ падает до нуля, но как раз в этой области начинает сказываться эмиссия второй зоны, в начале которой произведение $n(E) |a_s|^2$ близко к величине $n(E)$ этой зоны, так как $|a_s|^2$ близко к единице. В результате суперпозиции эмиссии обеих зон на этом участке начинается подъем кривой $I(E)$, резко обрывающейся на поверхности Ферми при $E = E_\phi$ (рис. 125, в).

Наличие указанного выше подъема кривой интенсивности в конце $L_{II, III}$ -полос алюминия и магния и отсутствие его у K -полос бериллия и лития легко заметить на экспериментальных кривых (рис. 123 и 124).

С коротковолновой стороны крутого спада интенсивности эмиссионной полосы металлов также наблюдается затягивание полосы (так называемый «коротковолновый хвост»), которое объясняется [42] появлением сателлитов. Эти сателлиты возникают при переходе электронов полосы проводимости на внутренний рентгеновский уровень атома, если одновременно в полосе проводимости отсутствует еще один электрон, т. е. атом находится в особом состоянии двойной ионизации.

Перейдем к описанию некоторых экспериментальных результатов изучения формы эмиссионных полос. На рис. 126 представлено распределение интенсивности по полосе $K\beta_x$ магния [35].

Магний имеет компактную гексагональную решетку с двумя атомами в элементарной ячейке, с параметрами $a = 3,2 \text{ \AA}$, $c = 5,2 \text{ \AA}$. Ширина полосы $Mg K\beta_x$ равна $7,7 \pm 1 \text{ эв}$. Первая зона решетки магния, представленная на рис. 117 и описанная выше, имеет наиболее удаленные точки C на расстоянии 9 эв от начала, т. е. зона не заполнена, что обеспечивает металлическую электропроводность магния. В этой зоне помещается всего $1,75$ электрона. Так как магний имеет два валентных электрона, то в среднем $\frac{1}{4}$ электрона на атом выходит за пределы первой зоны во вторую зону, располагаясь около ближайших к началу точек A и B первой зоны (рис. 117), которым по формуле (8,19) могут быть сопоставлены значения энергии $4,9$ и $5,5 \text{ эв}$ соответственно. Резкий обрыв кривой интенсивности с коротковолновой стороны (рис. 126) является характерным для металлов и указывает на незаполненность зоны.

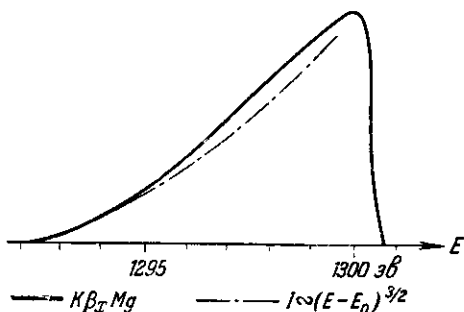


Рис. 126. Эмиссионная полоса $K\beta_x$ магния.

На рис. 126 пунктиром проведен теоретический ход интенсивности, соответствующий (8,25). Как видно, приближение почти свободных электронов довольно хорошо оправдывается почти до границ зоны. Как мы видели выше, полоса L_{II}, III магния (рис. 124) следует формуле (8,26) и имеет горб с коротковолновой стороны, отсутствующий у полосы $K\beta_x$, как и должно быть по теории зон. На этом примере отчетливо выявляется существенное значение вероятности перехода $P(E)$: электроны одной и той же полосы проводимости магния, переходя на разные уровни (K и L_{II}, III), дают различные по форме эмиссионные полосы. Не учитывая вероятности перехода, нельзя интерпретировать форму эмиссионных полос как распределение плотности состояний по ширине полосы проводимости.

На рис. 127 представлена полоса $K\beta_x$ алюминия [85]. Мы видим в начале полосы подъем интенсивности, характерный для K -полосы; пунктиром проведена теоретическая кривая по формуле (8,25). Как видно, этот участок кривой изогнут в сторону, обратную кривой L_{II}, III -полосы алюминия (рис. 124), следующей формуле (8,26). Далее на кривой наблюдаются два горба, которые являются следствием распределения валентных электронов алюминия по двум зонам; соответствующая доля эмиссии отдельных зон указана на рис. 127 пунктиром.

Алюминий кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке с ребром $a = 4,04 \text{ \AA}$. Первая зона этой решетки изображена на рис. 115 и описана выше. Так как эта зона заполнена, то она дает постепенное спадание кривой интенсивности с коротковолновой стороны. Спадание начинается, как только при возрастании длины волнового вектора k он начнет выходить за пределы первой зоны. Ближайшая к началу точка зоны (центр шестиугольной грани) соответствует по формуле (8,19) энергии 7,1 эв. Как видно по рис. 127, первый горб как раз находится на таком расстоянии от длинновол-

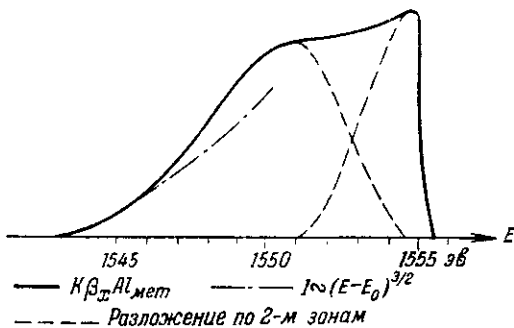


Рис. 127. Эмиссионная полоса $K\beta_x$ твердого алюминия.

нового начала полосы. Наиболее удаленная точка первой зоны (вершина) соответствует концу спадания интенсивности эмиссии первой зоны, после чего наблюдается подъем интенсивности за счет возрастания интегральной плотности состояний второй зоны. Вершине первой зоны может быть сопоставлена по формуле (8,19) энергия 11,4 эв. Мы видим, что второй горб кривой $K\beta_x$ алюминия (рис. 127) удален от начала полосы на 12 эв, также в хорошем соответствии с теорией зон. Так как вторая зона не заполнена, то с коротковолновой стороны $K\beta_x$ алюминия имеет резкий обрыв.

Чтобы особенно отчетливо продемонстрировать влияние зон на форму эмиссионных полос, на аноде был помещен графитовый брусок, в углублении которого находился кусочек алюминия. При нагревании катодным пучком алюминий плавился и капля его служила источником рентгеновских лучей. Для того чтобы пары алюминия не портили вакуум рентгеновской трубки, нагрев производился всего на несколько градусов выше точки плавления. На рис. 128 представлена полоса $K\beta_x$ жидкого алюминия. Как видно, горбы значительно выравнялись, однако не исчезли совсем. Это, по-видимому, указывает на то, что при незначительном перегреве в жидком алюминии имеется неко-

торое упорядоченное расположение атомов, что находится в согласии с современными представлениями о природе жидкого состояния.

На рис. 129 представлена эмиссионная полоса $K\beta_x$ кремния [35]. Отсутствие резкой коротковолновой границы сразу указывает на заполнение зоны и соответствует отсутствию у кремния металлической электропроводности. Кремний кристаллизуется в кубической решетке типа алмаза с постоянной $a = 5,42 \text{ \AA}$. Влияние первой зоны кремния (рис. 118) на форму эмиссионной полосы не сказывается; точкам поверхности этой зоны соответствуют по (8,19) энергии в очень широких пределах: от 4,9 до 12,0 эв. В результате влияние этой зоны как бы смазывается. Вторая зона (рис. 119) дает заметный эффект. Максимум интенсивности кривой на рис. 129 отстоит от начала полосы на 13 эв.

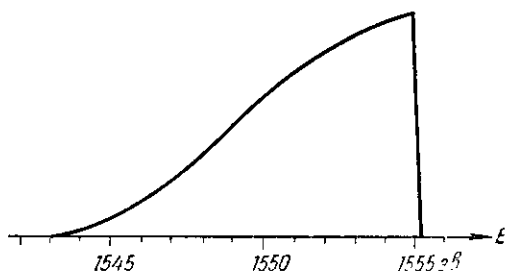


Рис. 128. Эмиссионная полоса $K\beta_x$ жидкого алюминия.

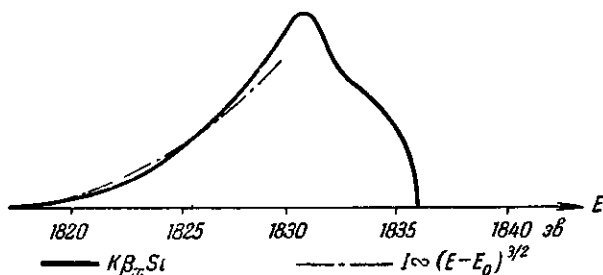


Рис. 129. Эмиссионная полоса $K\beta_x$ кремния.

Эта точка должна соответствовать кратчайшему расстоянию до границы второй зоны, т. е. точке *С* на рис. 119. Этой точке по формуле (8,19) может быть сопоставлена энергия 10,2 эв. Строгого соответствия теории и эксперимента здесь нет, так как теория зон в данном случае может быть с успехом применена только к проводникам с почти свободными электронами. Ускорение дальнейшего спада кривой интенсивности следует ожидать у точки *В* (рис. 119), которой соответствует энергия 15,3 эв. В действительности (рис. 129) увеличение скорости спадания интенсивности происходит на расстоянии 16,5 эв от начала полосы.

Далее были исследованы [35] полосы $K\beta_x$ алюминия и магния в бинарных сплавах Al_3Mg_2 (рис. 130, а) и Al_2Mg_3 (рис. 130, б).

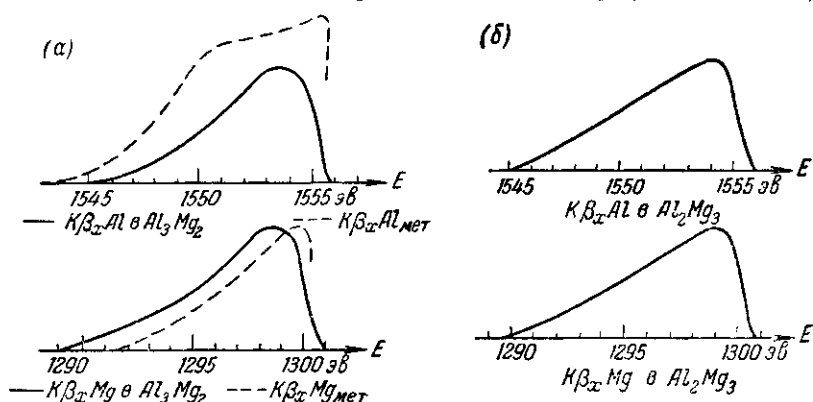


Рис. 130. Эмиссионные полосы $K\beta_x$ алюминия и магния: а — в сплаве Al_3Mg_2 и б — в сплаве Al_2Mg_3 .

На рис. 130, а пунктиром показана форма эмиссионных полос соответствующих чистых металлов. Интересно отметить, что все четыре кривые резко отличаются от кривых чистых металлов и

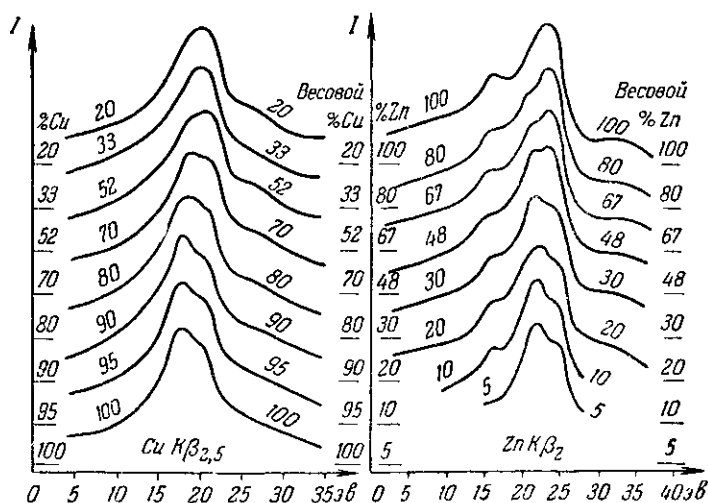


Рис. 131. Эмиссионные полосы $K\beta_{2,5}$ меди и цинка в латунях разного состава.

кривые одного сплава отличаются от кривых другого сплава; однако в каждом сплаве кривые для обоих металлов почти тождественны. Это указывает на хорошее обобщение валентных

электронов в полосе проводимости сплавов, с которой эти электроны и совершают переходы на свободные K -уровни атомов того или другого металла. Правда, такой результат наблюдается у бинарных сплавов далеко не всегда.

На рис. 131 представлены кривые распределения интенсивности полос $CuK\beta_{2,5}$ и $ZnK\beta_2$ при различных атомных содержаниях компонент, полученные, при исследовании латуни различных составов [32]. Как видно, компоненты одного сплава дают почти одинаковые по форме и ширине полосы. По мере увеличения содержания меди интенсивность коротковолновой части полосы цинка уменьшается, что указывает на уход от цинка электронов с наибольшей кинетической энергией. С другой стороны, по мере увеличения содержания цинка интенсивность коротковолновой части полосы меди растет, что указывает на переход ушедших от цинка электронов к меди. Попытка оценить величину перераспределяющегося заряда дает около 0,1 электрона (в среднем на атом).

Эти данные находятся в согласии с теоретическим исследованием электропроводности β -латуни [43]. Было найдено, что из двух валентных электронов атома цинка последний удерживает около себя 1,925, а 0,075 электрона (в среднем на атом) отдает атому меди. В результате атом меди окружают в среднем 1,075 электрона. Таким образом, средний результирующий заряд полиэдрической ячейки цинка оказывается равным + 0,075 электрона, а у меди — 0,075 электрона. Полного обобщения валентных электронов нет. Под полиэдрической ячейкой (или атомным полиэдром) здесь следует понимать окружающий данный атом многогранник, ограниченный плоскостями, проведенными перпендикулярно к отрезкам, соединяющим данный атом с его ближайшими соседями в решетке, и делящими эти отрезки пополам.

В сплавах различного состава $Al-Ni$ полоса $K\beta_x$ алюминия значительно шире полосы $L\alpha$ никеля [44]. Если бы все валентные электроны были обобщены и свободны, ширина полосы проводимости была бы 12 эв. Между тем ширина полосы $L\alpha$ никеля вдвое меньше, откуда следует, что часть валентных электронов удерживается возле атомов алюминия.

При 50% (атомных) алюминия сплав $Al-Ni$ имеет кубическую объемноцентрированную решетку с постоянной $a = 2,82 \text{ \AA}$. Кратчайшему расстоянию до границы первой зоны (рис. 116) соответствует энергия 9,5 эв. Следовательно, можно ожидать, что максимум интенсивности полосы отстоит от длинноволнового начала ее на 9,5 эв. Эксперимент дает 8,5 эв.

На сплавах разного состава $Al-Cu$ легко проследить перераспределение валентных электронов [44]: по мере увеличения содержания меди интенсивность коротковолновой части полосы

$K\beta_x$ алюминия уменьшается, а интенсивность соответствующей части полосы $L\alpha$ меди с увеличением содержания алюминия растет. Таким образом, электроны алюминия с наибольшей кинетической энергией переходят к атомам меди. Однако электроны с небольшой кинетической энергией не обобществляются и удерживаются вблизи атомов алюминия.

При 19% (атомных) алюминия сплав Al-Cu имеет кубическую гранцентрированную решетку с постоянной $a = 3,6 \text{ \AA}$. Первая зона (рис. 115) ограничена плоскостями (111) и (200), кратчайшим расстоянием до которых соответствуют энергии 8,7 и 11,6 эв. Первому из этих расстояний соответствует максимум интенсивности полосы $K\beta_x$ алюминия, второму — минимум, вслед за которым начинается подъем кривой интенсивности на второй максимум, обусловленный второй зоной. Сплав имеет 1,38 электрона проводимости в среднем на атом. Первая зона может быть заполнена двумя электронами. Форма $K\beta_x$ алюминия с двумя максимумами показывает, что электроны проводимости распределяются по двум зонам, каждая из которых только частично заполнена. При 66% (атомных) алюминия обе полосы $K\beta_x$ алюминия и $L\alpha$ меди имеют по три максимума, которые довольно хорошо объясняются особенностью формы первых трех зон этого сплава.

Интересно привести совершенно другую интерпретацию формы полосы $K\beta_x$ алюминия в сплавах Al-Cu, приведенную в работе Скиннера и Джонстона [45]. Эти авторы указывают, что при 20 и 50% (атомных) алюминия в сплавах существуют одновременно две фазы, что и дает два максимума на кривой интенсивности полосы $K\beta_x$ алюминия.

Те же авторы [45] исследовали K -полосу бериллия в металлическом бериллии и в разбавленных твердых растворах его в меди и в алюминии при содержании бериллия от 1 до 3% (рис. 132). Авторы обращают внимание на то, что в таких разбавленных твердых растворах происходит резкое перераспределение интенсивности вдоль K -полосы бериллия: интенсивность длинноволновой части возрастает по сравнению с интенсивностью коротковолновой части. Это указывает на то, что в вакантную K -оболочку атома малой примеси проникают главным образом электроны полосы проводимости с наименьшей кинетической энергией, т. е. и здесь полного обобщения электронов нет. Обобщаются лишь электроны с наибольшей кинетической энергией, которые уходят от атомов малой примеси. Последние окружены в решетке только электронами с малыми кинетическими энергиями.

Это приводит Скиннера и Джонстона к следующей интерпретации длинноволнового горба K -полосы бериллия в чистом металле: благодаря тепловым колебаниям некоторые атомы

бериллия временно выпадают из занимаемых ими узлов решетки металла и начинают играть роль «атомов малой примеси». Эти атомы и дают горб на длинноволновой стороне K -полосы бериллия.

Приведенная здесь интерпретация формы полос по Скиннеру и Джонстону обходится без теории зон. Эта интерпретация не может объяснить всех деталей формы полос, а потому явно недостаточна. Однако соображения авторов могут играть известную роль при интерпретации формы эмиссионных полос. В частности, эти соображения объясняют исчезновение характерной для металла резкой коротковолновой границы полос атомов малой примеси.

Спектры атомов рассмотренных выше разбавленных твердых растворов имеют еще одну интересную особенность, наблюдавшуюся и в ряде других случаев (например, в сплавах Ni-Cu): по мере разбавления ширина полосы уменьшается [46].

Как известно, по мере удаления атомов твердого тела друг от друга и уменьшения взаимодействия между ними уменьшается и ширина наружной полосы. У газов эта полоса наиболее узка: она превращается в отдельный атомный уровень. В сплавах Ni-Cu $3d$ -оболочки никеля и меди мало взаимодействуют друг с другом, волновые функции этих электронов, как говорят, «не сращиваются». При уменьшении концентрации никеля в сплавах Ni-Cu увеличивается среднее расстояние между атомами никеля, т. е. взаимодействие между ними уменьшается, а действие атомов меди на атомы никеля невелико. Поэтому и уменьшается ширина полосы $L\alpha$ никеля при разбавлении его в твердом растворе с медью. При 20% никеля в сплаве ширина полосы $L\alpha$ никеля уменьшается в два раза. Аналогичный эффект наблюдается и на полосе $L\alpha$ меди, которая заметно сужается при разбавлении меди в твердом растворе с никелем.

В сплавах Ni-Cu форма полос $L\alpha$ никеля и меди совершенно различна; это также показывает, что волновые функции

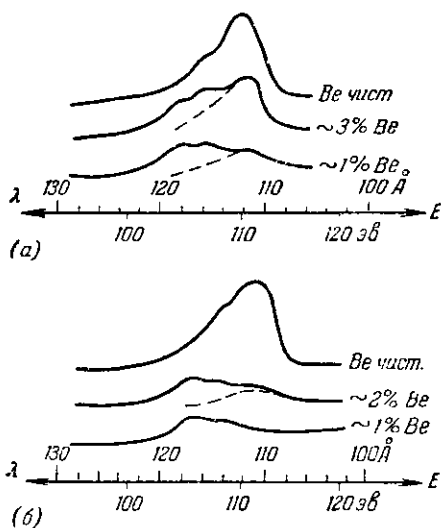


Рис. 132. Эмиссионная K -полоса бериллия в разбавленных твердых растворах его: a — в меди и b — в алюминии.

$3d$ -оболочек никеля и меди не сращиваются, а следовательно, нет и полного обобщения валентных электронов этих атомов в их бинарных сплавах.

Полосы $K\beta_5$ железа и хрома в их бинарных сплавах разного состава исследованы Казанцевым [36]. В этой работе обнаружены существенные изменения длины волны и формы полос при переходе сплавов Fe-Cr из ферромагнитного состояния в пара-

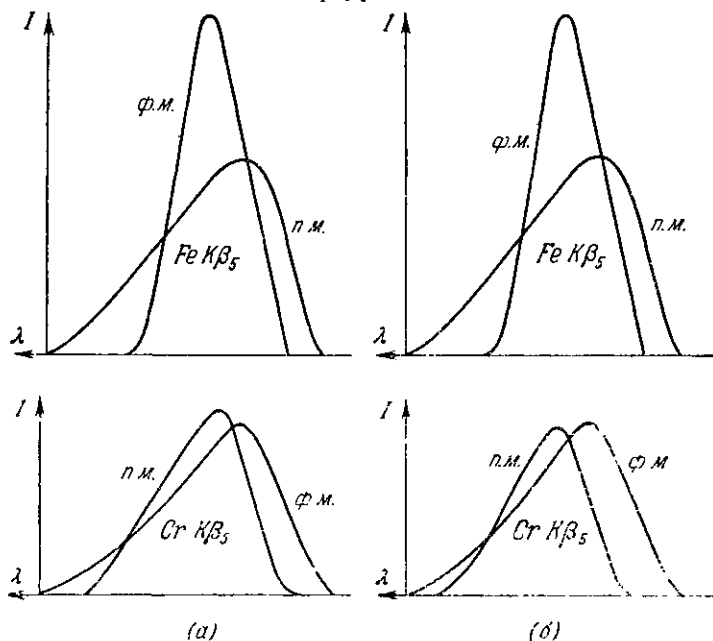


Рис. 133. Форма полос $K\beta_5$ хрома и железа сплавов Fe-Cr в ферромагнитном состоянии (ф.м.) и в парамагнитном состоянии (п.м.): а — переход по оси температуры; б — переход по оси состава.

магнитное. Наблюдаемые изменения были одинаковы как при переходе через точку Кюри по оси температур, так и при переходе через линию магнитного превращения по оси состава: в обоих случаях коротковолновый край полосы $K\beta_5$ у железа смещался в коротковолновую сторону, а у хрома — в длинноволновую сторону (рис. 133). Это указывает на переход электронов с наибольшей кинетической энергией $3d$ -полосы хрома в $3d$ -полосу железа. При этом имевшиеся в этой полосе железа «неспаренные» электроны «спариваются», и магнитный момент резко падает. Таким образом, изменения длины волны и формы $K\beta_5$ -полос хрома и железа в их бинарных сплавах подтверждают вывод, к которому привело исследование изменения ширины этих полос (см. в конце предыдущего раздела настоящей главы).

В той же работе Казанцев обнаружил, что при повышении температуры длина волны $K\beta_5$ у железа уменьшается, а у хрома растет. Одновременно происходит расширение полосы у железа и сужение ее у хрома. Это указывает, что с повышением температуры электроны переходят от хрома к железу. Отсюда следует, что при измерениях длин волн необходимо одновременно определять температуру вещества на аноде рентгеновской трубки и указывать эту температуру вместе с температурным коэффициентом изменения длины волны.

В сплаве Fe-Cr с 50% (атомными) обеих компонент при сравнительно быстром охлаждении образуется α -фаза. Длительный отжиг при температуре выше 600°C приводит к коренному изменению структуры решетки сплава — образуется σ -фаза, устойчивая и при низких температурах. Эта фаза отличается чрезвычайной хрупкостью; электропроводность ее в 30—40 раз меньше, чем у α -фазы того же состава. По исследованиям Казанцева $K\beta_5$ -полосы железа и хрома в σ -фазе претерпевают резкое изменение формы. Крутой коротковолновый край этих полос, наблюдающийся в α -фазе, заменяется медленным спадом интенсивности; индекс асимметрии становится меньше единицы. Все это с несомненностью указывает на то, что σ -фаза не находится в металлическом состоянии, а должна рассматриваться как интерметаллическое соединение FeCr, характеризующееся особенно большим переходом электронов от хрома к железу. Таким образом, в σ -фазе имеются анионы железа и катионы хрома.

Остановимся еще на одном интересном применении эмиссионных полос рентгеновского спектра к изучению теплового размытия поверхности Ферми. Как известно, при абсолютном нуле функция распределения f Ферми имеет резкую границу со стороны больших значений энергии E , падая до нуля на поверхности Ферми при $E = E_f$. При температуре T распределение Ферми теряет резкую границу и размазывается по всем значениям энергии согласно формуле [39]

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1} \quad (8,27)$$

Резкий коротковолновый край эмиссионных полос металлов объясняется обрывом заполненных состояний на поверхности Ферми. С возрастанием температуры этот край полосы должен становиться более пологим; ширина его возрастает. На рис. 134 представлены результаты соответствующего исследования Скиннера [42] коротковолнового края эмиссионной полосы L_{II}, III алюминия при абсолютных температурах 110, 300 и 680°K . Длина волны этого края (171 Å) обеспечивает достаточную

разрешающую силу в обратных электрон-вольтах. Считая, что экспериментально можно обнаружить эффект только от 95% общего количества электронов, он вычислил по формуле (8,27) ширину размытия, оказавшуюся равной 6 кГ . Пренебрегая поправкой на ширину нижнего уровня (L_{III}) и введя поправку на ширину щели (пользуясь шириной линий искрового спектра в той же области длин волн), Скиннер получил результаты, приведенные в таблице 31, где сопоставлена исправленная ширина W коротковолнового края эмиссионной полосы (в электрон-вольтах) с величиной 6 кГ (также в электрон-вольтах).

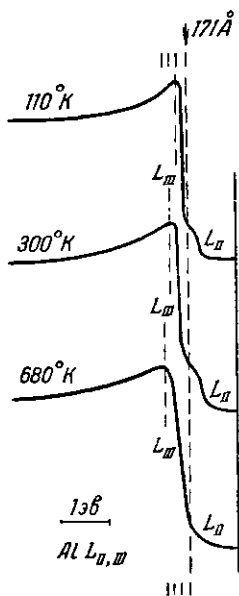


Рис. 134. Температурное расширение коротковолнового края эмиссионной полосы $L_{II, III}$ алюминия.

Таблица 31
Зависимость измеренной W и вычисленной 6 кГ ширины коротковолнового края $L_{II, III}$ -полосы алюминия от абсолютной температуры T

$T, ^\circ\text{K}$	$W, \text{эв}$	$6 \text{ кГ}, \text{эв}$
110	$0,06 \pm 0,03$	0,057
300	$0,17 \pm 0,03$	0,156
680	$0,44 \pm 0,05$	0,354

Как видно из этой таблицы, теория очень хорошо оправдывается при 110 и 300°K , но при температуре 680°K , близкой к точке плавления алюминия, благодаря начинающемуся разрушению решетки наблюдается дополнительное расширение.

Аналогичные результаты Скиннер [48] получил и при исследовании коротковолновых краев эмиссионных полос $L_{II, III}$ натрия и магния и K -полос лития и бериллия. Для K -полос эксперимент дает ширину края на $0,1 \text{ эв}$ больше теоретической. Это расхождение он объясняет естественной шириной K -уровней лития и бериллия, имеющих при абсолютном нуле ширину $0,1-0,2 \text{ эв}$.

Из приведенных выше соображений, а также из теории главного края спектров поглощения (см. гл. 9) следует, что поверхности Ферми соответствует середина (точка перегиба) коротковолновой резко спадающей ветви эмиссионной полосы металлов и сплавов. Поэтому ширину полосы следует определять, отсчитывая от длинноволнового начала ее (отсекая

«длинноволновый хвост») до указанной точки коротковолнового края.

В той же работе Скиннер [48] обнаружил смещения коротковолновых краев эмиссионных полос в длинноволновую сторону при возрастании температуры. Наибольшее смещение (13 эв) наблюдалось для края K -полосы бериллия. При этом длинноволновая часть полосы не смещалась, т. е. ширина линии уменьшалась. Это сужение полос можно объяснить на основе формулы (8,10). Из этой формулы следует:

$$\Delta E = \Delta E_i + \left(\frac{n}{0,00453} \right)^{3/2} v_a^{-1/2}. \quad (8,28)$$

Бериллий кристаллизуется в плотно упакованной гексагональной решетке с двумя атомами в элементарной ячейке. Объем v_3 элементарной ячейки для такой решетки выражается следующей формулой через длины ребер a и c этой ячейки:

$$v_3 = \sqrt{\frac{3}{2}} a^2 c,$$

откуда атомный объем равен

$$v_a = \frac{v_3}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} a^2 c.$$

Подставляя это выражение в (8,28), получим:

$$\Delta E = \Delta E_i + \left(\frac{n}{0,00453} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \right)^{-3/2} a^{-1/2} c^{-1/2}. \quad (8,29)$$

При возрастании температуры решетка металла расширяется, длины ребер a и c возрастают и согласно формуле (8,29) ширина полосы ΔE уменьшается, что и было найдено экспериментально, в частности, для K -полосы бериллия.

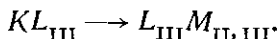
4. Сателлиты рентгеновских спектров

Сателлитами называются слабые спутники основных (диаграммных) линий рентгеновского спектра. Энергии фотонов сателлитов не могут быть представлены разностью энергий двух уровней атома, благодаря чему их часто называют еще «недиаграммными» линиями. Существует несколько теорий сателлитов. Можно считать, что каждая из этих теорий справедлива для некоторой группы сателлитов. Наибольшим распространением в настоящее время пользуется теория кратной ионизации [49, 50]. Согласно этой теории коротковолновые сателлиты возникают при тех же переходах атома, при которых образуются соседние

основные (диаграммные) линии, но при дополнительном отсутствии еще одного или двух электронов атома, т. е. при многократной ионизации атома. Основные линии по отношению к сопровождающим их сателлитам называются «производящими» линиями. Благодаря сходству механизма возбуждения сателлитов с механизмом возбуждения оптических искровых спектров сателлиты рентгеновского спектра называют также «искровыми линиями». Как мы увидим ниже, далеко не все сателлиты могут быть названы «искровыми», так как многие из них вовсе не связаны с предварительной многократной ионизацией атома.

Если электрон совершает переход, характерный для производящей линии, при одновременном отсутствии еще одного электрона в какой-либо оболочке, то выделяющаяся в виде фотона энергия увеличивается, и появляющийся при этом сателлит оказывается сдвинутым по отношению к производящей линии в коротковолновую сторону. Так, например, согласно теории кратной ионизации [50] сателлит $K\beta'''$ появляется при одновременной двойной ионизации KL_{III} . Этим символом обозначается энергия атома (в ридбергах) при одновременном отсутствии одного K -электрона и одного L_{III} -электрона.

Производящей линией в рассматриваемом случае является линия $K\beta_{1,3}$, характеризующая переходом $K - M_{II, III}$. Тот же переход атома при отсутствии еще одного L_{III} -электрона переводит атом из одного состояния двойной ионизации в другое. Этот переход может быть символически записан следующим образом:



В результате такого перехода и появляется сателлит $K\beta'''$.

Энергия состояния двойной ионизации может быть в первом приближении подсчитана по следующей схеме, в которой принято, что при отсутствии внутри данной оболочки одного электрона постоянная экранирования меняется точно на единицу:

$$(KL_{III})_Z = K_Z + (L_{III})_{Z+1}, \quad (L_{III}M_{II, III})_Z = (L_{III})_Z + (M_{II, III})_{Z+1},$$

где Z — атомный номер. Разность этих энергий дает энергию фотона сателлита $K\beta'''$, тогда как разность $K_Z - (M_{II, III})_Z$ дает энергию фотона производящей линии $K\beta_{1,3}$. Отсюда определяем разность энергий (в ридбергах) между сателлитом и производящей линией:

$$\frac{\Delta k}{R} = (L_{III} - M_{II, III})_{Z+1} - (L_{III} - M_{II, III})_Z. \quad (8,30)$$

Разности $(L_{III} - M_{II, III})$ дают энергию некоторой (хотя и запрещенной правилами отбора) линии. По закону Мозли с

возрастанием атомного номера частота линии, а следовательно, и энергия фотона растут. Отсюда следует согласно (8,30):

$$\frac{\Delta k}{R} > 0,$$

т. е. сателлит смещен в коротковолновую сторону от производящей линии. Таким образом, на рассмотренном примере мы выяснили, что теория двойной (или кратной) ионизации может объяснить только коротковолновые сателлиты, тогда как механизм возникновения длинноволновых сателлитов во всяком случае должен быть иным.

Зависимость смещения $\Delta k/R$ сателлита (по отношению к производящей линии) от атомного номера Z может быть найдена, если воспользоваться для энергии фиктивной линии $L_{III} \rightarrow M_{II, III}$ законом Мозли (1,12):

$$(L_{III} - M_{II, III})_{Z+} = \frac{kZ+1}{R} = \kappa^2 [(Z+1) - \sigma]^2,$$

$$(L_{III} - M_{II, III})_Z = \frac{kZ}{R} = \kappa^2 [Z - \sigma]^2,$$

откуда по (8,30) найдем:

$$\frac{\Delta k}{R} = 2\kappa^2 \left[Z - \left(\sigma - \frac{1}{2} \right) \right], \quad (8,31)$$

т. е. смещение $\frac{\Delta k}{R}$ линейно зависит от атомного номера. Справедливость этого закона довольно трудно подвергнуть экспериментальной проверке, так как одни и те же сателлиты редко появляются в широком интервале атомных номеров.

Для нахождения однотипных сателлитов разных элементов многие исследователи с успехом пользовались графиком зависимости $\sqrt{\frac{\Delta k}{R}}$ от атомного номера Z . Такие графики получили название «псевдодиаграмм» Мозли для сателлитов. В ограниченной области элементов зависимость $\sqrt{\frac{\Delta k}{R}}$ от Z довольно близко следует линейному закону. Здесь нужно принять во внимание значительные экспериментальные трудности точных измерений расстояния очень слабого сателлита от его производящей линии, а также весьма часто диффузность сателлита. При построении графика зависимости $\frac{\Delta k}{R}$ от Z в той же ограниченной области элементов экспериментальные точки также довольно близко следуют линейному закону, но сделать определенный вывод о справедливости той или другой зависимости не удастся.

Двойная ионизация атома может наступить в результате следующих явлений:

- 1) последовательной ионизации атома двумя электронами;
- 2) одновременной ионизации атома одним электроном катодного пучка;
- 3) внутренней конверсии атома после однократной ионизации (оже-эффект).

Первое из этих явлений мало вероятно ввиду весьма малой продолжительности жизни метастабильного состояния атома. Кроме того, так как вероятность ионизации атома электронным ударом зависит линейно от силы тока в рентгеновской трубке, то интенсивность спутников при последовательной ионизации зависела бы линейно от квадрата силы тока. Однако по экспериментальным данным интенсивность спутников зависит линейно от силы тока. Таким образом, первую из указанных возможностей следует отбросить.

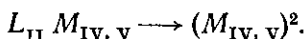
При одновременной ионизации ударом одного электрона энергия этого электрона должна быть достаточна для ионизации двух внутренних уровней атома. Поэтому напряжение возбуждения спутников должно быть выше напряжения возбуждения производящих линий. Экспериментальная проверка этого весьма затруднена, так как интенсивность спутников вблизи потенциала возбуждения очень мала. Все же целый ряд экспериментов с несомненностью показывает, что некоторые спутники K -серии появляются при более высоком потенциале возбуждения, чем производящие линии.

В применении к спутникам внутренняя конверсия атома, приводящая к двойной ионизации, рассмотрена впервые в работе Костера и Кронига [61]. Эти авторы заметили, что хотя вероятности ионизации всех трех подуровней L -серии одинаковы, общая интенсивность всех линий подуровня L_I значительно меньше общей интенсивности линий, возникающих с подуровней L_{II} и L_{III} . Это может быть объяснено оже-эффектом, согласно которому при ионизации подуровня L_I происходит переход электрона с L_{III} на L_I и последний заполняется (см. гл. 3, п. 3). Энергия, освобожденная при указанном переходе, оказывается достаточной для ионизации подуровня L_{IV}, V у элементов с атомным номером $Z < 50$ (см. табл. 15). В результате переход атома из состояния L_I в состояние L_{III} оказывается безрадиационным, атом испускает вместо фотона электрон, переходя в состояние двойной ионизации $L_{III} L_{IV}, V$. Таким образом, оже-эффект подготавливает атом к испусканию спутников. Действительно, по экспериментальным данным интенсивность коротковолновых спутников линии $L\alpha_1$ резко убывает с увеличением Z от 45 Rh до 49 In.

Для атомного номера больше $Z = 73$ описанный оже-эффект снова становится возможным. Энергия, освобождающаяся при переходе электрона с L_{III} на L_I , достаточна для ионизации подуровня M_V . При $Z > 11$ эта энергия становится достаточной также и для ионизации подуровня M_{IV} (см. табл. 15). Интенсивность сателлитов $L\alpha$ в зависимости от атомного номера исследована Шрэдером. Полученные данные опубликованы в работе Купера [52]. На рис. 135 сплошная кривая дает ход интегральной интенсивности $L\alpha$ -сателлитов; пунктиром показано разложение по группам $L_{III}M_V$ - и $L_{III}M_{IV}$ -сателлитов. На рисунке хорошо заметно резкое возрастание интенсивности при $Z > 73$ и $Z > 77$.

Аналогичное явление происходит с сателлитами линии $L\beta_{1,3}$. Интегральная интенсивность коротковолновых сателлитов этой линии резко уменьшается [53] около атомного номера 40. Линия $L\beta_{1,3}$ появляется в результате перехода $L_{II} \rightarrow M_{IV, V}$. Так как $(L_I - L_{II})_Z > (M_{IV, V})_{Z+1}$ только для элементов с атомным номером $Z \leq 40$, то указанное уменьшение

яркости сателлитов линии $L\beta_{1,3}$ связано с оже-эффектом, в результате которого атом оказывается в состоянии двойной ионизации $L_{II} M_{IV, V}$. Если после этого произойдет переход электрона с уровня $M_{IV, V}$ на уровень L_{II} , то вместо линии $L\beta_{1,3}$ атом испустит коротковолновый сателлит этой линии. В принятых обозначениях полная запись указанного перехода будет иметь вид



В M -серии оже-эффект установлен, в частности, для коротковолнового сателлита линии $M\alpha_1 (M_V \rightarrow N_{VII})$. Интенсивность этого сателлита растет у элементов с атомными номерами от 78 (Pt) до 82 (Fb) и резко падает у 90 Th и 92 U. Это явление может быть хорошо объяснено, если предположить, что ионизация уровня M_{III} сопровождается безрадиационным переходом $M_{III} \rightarrow M_V$ с одновременным выбрасыванием электрона с уровня $N_{IV, V}$. При этом атом оказывается подготовленным

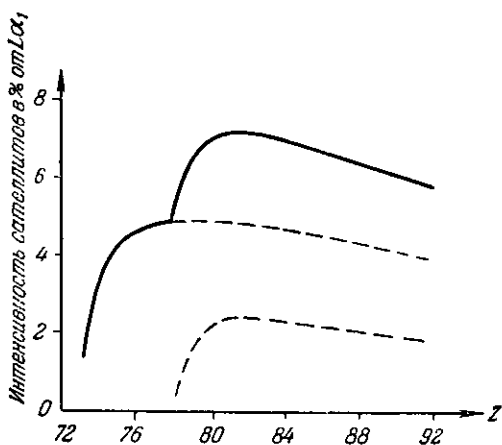


Рис. 135. Зависимость относительной интенсивности $L\alpha_1$ сателлитов от атомного номера Z .

к испусканию сателлита в результате перехода $M_{IV}N_{IV, v} \rightarrow N_{IV, v}N_{VII}$.

Интересный тип оже-эффекта найден в L -серии серебра. Исследуя эту серию при напряжениях выше потенциала ионизации K -уровня серебра, Барбанк [54] обнаружил три новые слабые линии с длинами волн 4030 X, 4016 X и 3805 X. Эти линии отсутствуют при напряжениях ниже потенциала ионизации K -уровня. Для того чтобы столь слабые линии были заметны на фоне непрерывного спектра, который при напряжении 80 кВ достигает у серебра значительной интенсивности, был применен алюминиевый анод, покрытый лишь тонким слоем серебра. Толщина слоя выбиралась так, чтобы возбужденные на нижней границе его лучи с длиной волны $\approx 4 \text{ \AA}$ могли бы выйти сквозь этот слой наружу; более толстый слой добавил бы только более жесткую часть непрерывного спектра, которая у алюминия значительно слабее, чем у серебра.

Происхождение найденных линий было объяснено Р. Д. Ричтмайером, предположившим существование безрадиационных переходов в K -серии с K -уровня на один из L -уровней. В результате такого перехода атом испускает второй L -электрон и оказывается в состоянии двойной L -ионизации. Три найденные [54] линии Ричтмайер объяснил следующими переходами: $L_{II}L_{III} \rightarrow L_{III}M_{IV, v}$, $L_{II, III} \rightarrow L_{II}M_{IV, v}$ и $(L_{III})^2 \rightarrow L_{III}M_{IV, v}$. Вычисленная Ричтмайером вероятность этих переходов согласуется с найденной [54] интенсивностью сателлитов.

Обнаружение столь слабых линий на фоне непрерывного спектра связано со значительными экспериментальными трудностями. Так, например, на аппаратуре Барбанка не были обнаружены [56] аналогичные сателлиты в L -серии молибдена при превышении потенциала ионизации K -уровня его. Для того чтобы избавиться по возможности от непрерывного спектра, было использовано полное отражение от слоя магния на стекле под таким углом, что отражения высших порядков с более короткими длинами волн полностью срезались.

Сателлиты K -серии, очевидно, не могут быть объяснены подготовкой атома путем оже-эффекта. Двойная ионизация, при которой одним из отсутствующих электронов является K -электрон, может, как указано выше, возникнуть лишь непосредственно в результате удара электрона, энергия которого достаточна для вырывания, например, одного K -электрона и одного L - или M -электрона.

В качестве механизма возникновения группы $K\alpha$ -сателлитов элементов с атомными номерами Z в пределах: $16 \leq Z \leq 42$ Кэндлин [95] принимает переходы атомов между состояниями двукратной ионизации. Для 11 из этих атомов им произведены вычисления изменений их энергии при переходах между сос-

тояниями однократной ионизации $1s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ и $1s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$, а также между различными возможными состояниями двукратной ионизации. Вычисления проведены по методу возмущений в первом приближении (с использованием водородоподобных волновых функций). Учитывая различные возможные ориентации орбитальных и спиновых моментов электронов в состояниях двукратной ионизации в предположении jj -связи, Кэндлин вычислил смещения сателлитов относительно их производящей линии. Построение псевдодиаграмм Мозли и нанесение на них экспериментальных точек обнаружили хорошее согласование теории с экспериментом. Это позволило определить переходы, соответствующие $K\alpha$ -сателлитам:

$$\begin{array}{l} \alpha_0'' \quad 1s_{1/2} 2p_{1/2} (1) \rightarrow 2p_{1/2} 2p_{3/2} (1); \\ \alpha_3' \quad 1s_{1/2} 2p_{3/2} (1) \rightarrow 2p_{3/2}^2 (2); \\ \alpha_0' \quad 1s_{1/2} 2s_{1/2} (0) \rightarrow 2p_{1/2} 2p_{3/2} (1); \\ \alpha_4 \quad \left\{ \begin{array}{l} 1s_{1/2} 2p_{1/2} (1) \rightarrow 2p_{1/2} 2p_{3/2} (2); \\ 1s_{1/2} 2p_{1/2} (0) \rightarrow 2p_{1/2} 2p_{3/2} (1); \end{array} \right. \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \alpha_3 \quad 1s_{1/2} 2p_{3/2} (2) \rightarrow 2p_{3/2}^2 (2); \\ \alpha_3'' \quad 1s_{1/2} 2p_{3/2} (1) \rightarrow 2p_{3/2}^2 (0); \\ \alpha' \quad 1s_{1/2} 2s_{1/2} (1) \rightarrow 2s_{1/2} 2p_{3/2} (2). \end{array} \right.$$

Здесь в скобках указаны значения квантовых чисел J . Сателлит $K\alpha_4$ представляет собой, согласно этой интерпретации, тесный дублет. Уточнение полученных результатов с использованием аналитических волновых функций по Слейтеру [96] полностью подтвердило приведенную интерпретацию $K\alpha$ -сателлитов.

Другая теория коротковолновых сателлитов была предложена Ф. К. Ричтмайером [57]. Согласно этой теории некоторые сателлиты возникают при ионизации внутреннего уровня с одновременным возбуждением наружного электрона на один из оптических уровней атома. Как показал Блох [58], вероятность одновременного возникновения обоих процессов при ударе электроном с достаточной энергией близка к единице. В подготовленном таким образом атоме могут произойти одновременно два перехода: 1) переход, дающий производящую (основную) линию, и 2) переход возбужденного на оптический уровень электрона на один из наружных уровней атома.

Так как оба перехода совершаются в едином акте, то атом излучает один фотон, энергия и частота которого превосходят энергию и частоту производящей линии на величину, соответствующую переходу оптического электрона, характерную, таким образом, для некоторой линии оптического спектра. Поэтому разность энергий фотонов сателлита и производящей линии следует закону Мозли для перехода оптического электрона:

$$\sqrt{\frac{\Delta k}{R}} = \kappa (Z - \sigma), \quad (8,32)$$

отличаясь от аналогичной зависимости в теории кратной ионизации (см. формулу (8,31)). Однако, как уже указывалось выше, результаты исследования этой зависимости не позволяют сделать выбор между обеими теориями, так как обычно один и тот же спутник не встречается у элементов со значительным интервалом атомных номеров. Кроме того, как мы увидим дальше, длины волн спутников довольно сильно зависят от типа химической связи и кристаллической решетки.

Трудность весьма точного определения потенциалов возбуждения спутников не позволяет воспользоваться и этим критерием для установления того или иного происхождения данного спутника, хотя очевидно, что для ионизации внутреннего уровня и одновременного возбуждения наружного (по теории двойных переходов) необходима значительно меньшая энергия, чем для одновременной ионизации двух внутренних уровней (по теории двойной ионизации для K -серии).

Сравнивая теоретически вероятности двойной ионизации и двойного перехода, Пиккерле [59] приходит к выводу, что интенсивность спутников, возникающих по второй из этих теорий, слишком мала, чтобы быть доступной для экспериментального обнаружения. Блох считает, что первая теория объясняет спутники L -серии, тогда как вторая — спутники K -серии. Однако ряд работ заставляет все же считать, что $K\alpha$ -спутники и некоторые $K\beta$ -спутники объясняются именно теорией кратной ионизации [60, 61, 62].

Третья теория спутников предложена Валашеком [63]. Согласно этой теории некоторые коротковолновые спутники, длины волн которых короче края поглощения, возникают при переходе электронов с оптических уровней атома на внутренний его уровень. Так как у нормального свободного атома оптические уровни свободны от электронов, то предложенный Валашеком механизм требует предварительного возбуждения валентных электронов на оптические уровни. Таким образом, спутники, возникающие по предложенной Валашеком теории, являются типичными полуоптическими линиями, которые были рассмотрены в главе 1, п. 9. Указанное возбуждение электронов на оптические уровни происходит не вследствие удара электрона катодного пучка, а является постоянным в молекулах и твердых телах и определяется химическими связями. В твердом теле такими уровнями являются уровни кристаллической решетки. Так, например, некоторые коротковолновые спутники хлора в ионном соединении NaCl Валашек объясняет переходами электронов на K -уровень с F - и U -полос окрашенных кристаллов, т. е. с уровней, появляющихся в решетке при различного рода нарушениях правильного расположения атомов в узлах решетки. При замещении вакантного узла аниона электроном

образуется так называемый « F -центр», сопровождаемый появлением в кристалле новой локальной полосы энергий, называемой F -полосой. Если анион замещен атомом водорода, то образуется « U -центр» и появляется новая локальная U -полоса.

Теория коротковолновых сателлитов Валашека получила в дальнейшем существенное развитие в работе Костарева [64]. Сравнивая отдельные основные линии и сателлиты эмиссионных спектров калия и хлора в KCl с максимумами коэффициента поглощения, появляющимися с коротковолновой стороны от края поглощения (см. следующую главу), Костарев заметил, что энергии фотонов тех и других во многих случаях весьма близки друг к другу, но эмиссионные спектры несколько сдвинуты в сторону меньших энергий по сравнению с максимумами поглощения. Это явление было обнаружено еще Валашеком [65] при сопоставлении основных линий $K\beta$ -группы серы в CaS с уровнями энергии кристаллической решетки этого соединения. В качестве причины такого смещения Валашек указывает изменение поляризации аниона (S^{--}) в узле решетки при вырывании K -электрона из этого иона.

Если вырывание K -электрона происходит при поглощении рентгеновских лучей, то в момент вырывания смещение ионов не успевает произойти и край поглощения не смещается. Если вырванный электрон в следующем акте возвращается на вакантное место в K -оболочке, после того как частичные смещения ионов уже произошли, то этот электрон излучает фотон с несколько меньшей энергией. Теоретический расчет добавочной энергии поляризации дает 11 эв в случае CaS . В зависимости от времени жизни возбужденного аниона изменение энергии может быть и меньше 11 эв. Экспериментально обнаружено, что эмиссионные линии сдвинуты по сравнению с полосами разрешенных энергий нормальной решетки CaS на 5—6 эв.

Костарев [64] распространил изложенную теорию на коротковолновые сателлиты путем сопоставления их с максимумами тонкой структуры спектров поглощения. Развита Костаревым теория спектров поглощения (см. следующую главу) объясняет тонкую структуру этих спектров в случае ионных кристаллов вдали от края поглощения колебаниями вероятности перехода $P(E)$ и вблизи от края — изменениями главным образом плотности состояний $n(E)$. Как показал Костарев, максимумы тонкой структуры поглощения ионных кристаллов могут быть сопоставлены с оптическими уровнями и полосами энергий решетки этих кристаллов, т. е. с теми уровнями и полосами, которые в следующем за поглощением акте эмиссии дают коротковолновые сателлиты.

Если, например, ион Cl^- в решетке KCl будет возбужден на K -уровень в процессе поглощения рентгеновских лучей,

то K -электрон может перейти на один из уровней, расположенных выше поверхности Ферми. При этом ион Cl^- нейтрализуется, и в решетке KCl образуется локальное нарушение: окружающие данный анион катионы K^+ будут оттянуты решеткой, и расстояние между нейтрализованным ионом хлора и соседними катионами возрастает. На рис. 136 показана схема Костарева, объясняющая его теорию. Пунктирная кривая O представляет зависимость энергии E

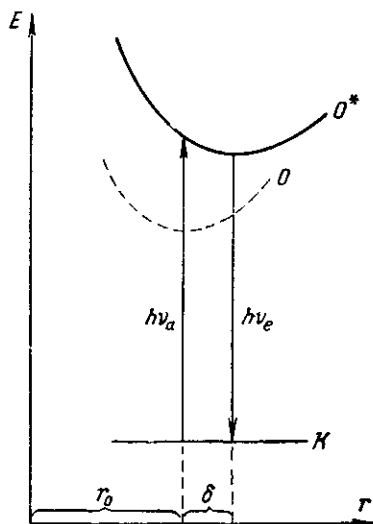


Рис. 136. Зависимость энергии E электронных уровней иона в решетке от расстояния r до соседних ионов. r_0 — равновесное расстояние в нормальной решетке; δ — изменение этого расстояния в результате вырывания K -электрона (по Костареву).

оптического уровня нормального иона в решетке от расстояния его до соседних ионов. Сплошной кривой O^* дана та же кривая для иона с вырванным K -электроном. Эта кривая, во-первых, расположена выше по шкале энергий, во-вторых, минимум ее сдвинут по отношению к минимуму пунктирной кривой в сторону больших расстояний в соответствии с приведенными выше рассуждениями об изменении равновесного расстояния при вырывании K -электрона. Прямая линия, обозначенная буквой K , представляет энергию K -уровня, не изменяющуюся с изменением расстояния между ионами. В процессе поглощения электрон переходит с K -уровня на уровень O^* , причем нормальное равновесное расстояние не успевает измениться и соответствует минимуму кривой O . Энергия поглощенного фотона показана на рис. 136 отрезком $h\nu_a$ со стрелкой, указывающей направление

перехода электрона в процессе поглощения. Если следующий за этим процессом акт эмиссии происходит после установления нового равновесного расстояния, то электрон возвращается на K -уровень с той точки кривой O^* , которая соответствует ее минимуму. Энергия излученного при этом фотона обозначена отрезком $h\nu_e$. Из этого рисунка ясно, что $h\nu_e < h\nu_a$. Избыток энергии расходуется на сообщение тепловых колебаний возбужденному иону и его соседям в решетке. Результатом такого эмиссионного перехода является линия, несколько смещенная в длинноволновую сторону по отношению к соответствующему максимуму тонкой структуры спектра поглощения. Так как тонкая струк-

тура наблюдается с коротковолновой стороны от края поглощения (т. е. и от границы соответствующей эмиссионной серии), а основные линии спектра — с длинноволновой стороны от этой границы, то такие эмиссионные линии могут быть отнесены к коротковолновым сателлитам основных линий эмиссионного спектра. Однако из теории Костарева следует, что механизм возникновения таких сателлитов не связан с основными линиями, благодаря чему в данном случае термин «производящая линия» теряет свой смысл.

В литературе встречаются и другие попытки объяснения коротковолновых сателлитов. Так, например, Гулюбей [66] объясняет сателлит $K\beta_6$ у $42\text{ Mo} - 45\text{ Rh}$ двойным переходом $K \rightarrow M_{III}$ и $M_I \rightarrow M_{II, III}$, возникающим при одновременной двойной ионизации двух внутренних уровней — K и M_I .

Сравнивая рассмотренные выше основные теории сателлитов, необходимо отметить, что влияние химической связи и окружения атома или иона в решетке твердого тела должно сказываться очень сильно на сателлитах, возникающих при двойных переходах и при переходах электронов с оптических уровней, так как в этих случаях на обычные рентгеновские спектры как бы накладываются оптические спектры. Сателлиты же, образованные по теории кратной ионизации, должны быть значительно менее подвержены влиянию химической связи — примерно в той же мере, что и основные линии спектра.

Влияние химической связи на сателлиты было исследовано в целом ряде работ. При изучении группы $K\beta$ -сателлитов алюминия и магния было замечено [67], что форма сателлитов $K\beta'''$ и $K\beta^{IV}$ воспроизводит форму производящей линии ($K\beta_x$ у металла, $K\beta_1$ у окисла). Как уже указывалось, $K\beta_x$ металлов имеет резкий коротковолновый край в соответствии с незаполненной полосой проводимости. Такую же форму имеют у металлов Al и Mg и сателлиты $K\beta'''$ и $K\beta^{IV}$. У окислов алюминия и магния зоны заполнены и $K\beta_1$ — симметричная линия. Симметричными оказываются у окислов и сателлиты $K\beta'''$ и $K\beta^{IV}$. Это подтверждает в данном случае общность происхождения сателлитов и производящих линий, возникающих при переходах электрона между одними и теми же уровнями; в данном случае имеет место переход $K \rightarrow M_{II, III}$ при дополнительном отсутствии электрона на уровне $L_{II, III}$ (в случае β''') или на уровне L_I (в случае β^{IV}).

Аналогичный эффект обнаружен Блохиным [68] у тех же сателлитов хрома. В этой работе обнаружены также следующие изменения сателлитов $K\beta$ -группы хрома в зависимости от характера сил связи и валентности атома хрома: сателлит $K\beta'''$ хрома у металла — одиночная линия, в соединениях — дублет. С возрастанием валентности хрома в соединениях сателлиты $K\beta'''$ и $K\beta^{IV}$ смещаются в длинноволновую

сторону. Так, например, сателлит $K\beta'''$ у трехвалентных соединений смещен на 0,8 эв, у шестивалентных соединений — на 1,9 эв по сравнению с металлическим хромом. Происходят также резкие изменения интенсивности сателлитов. Так, например, интенсивность $K\beta'''$ по сравнению с интенсивностью диаграммной линии $K\beta_5$ при переходе от металла к окислу Cr_2O_3 увеличивается в 1,5 раза, а у шестивалентных соединений — почти в 2 раза. Одновременно относительная интенсивность $K\beta^{IV}$ у трехвалентных соединений хрома увеличивается также в 1,5 раза, а у шестивалентных — становится почти в 2 раза меньше, чем у металла. Относительная интенсивность $K\beta''$ (по сравнению с $K\beta_5$) у шестивалентных соединений в 2 раза больше, чем у трехвалентных; у металлического хрома этот сателлит совсем отсутствует. Указанные изменения столь резки, что могут служить критерием для установления валентности хрома в соединениях.

Существуют сателлиты, появляющиеся с длинноволновой стороны от производящих линий. Было предложено несколько теорий таких сателлитов. Так, например, некоторые длинноволновые сателлиты Валашек [63] объясняет перекрестными переходами электрона с наружных уровней одного из ионов на K -уровень другого. В частности, длинноволновый сателлит хлора $K\eta$, по Валашеку, появляется в соединениях $NaCl$ и KCl при переходах электрона с уровня $2p$ иона Na^+ или K^+ на уровень $1s$ иона Cl^- . Другие длинноволновые сателлиты, например $K\beta'_1$ хлора в $NaCl$ и KCl , Валашек объясняет переходами $K \rightarrow M_I$, запрещенными правилами отбора.

Другая теория была предложена Блохом и Россом [58, 69] для сателлита, обнаруженного с длинноволновой стороны от линии $K\beta_5$ молибдена: переход, дающий производящую линию (в данном случае квадрупольную $K\beta_5$), сопровождается выбрасыванием одного наружного электрона из атома. Выделяющаяся при первом из этих переходов энергия распределяется между излученным фотоном и электроном. В результате появляется длинноволновый сателлит, коротковолновая граница которого должна быть резкой и соответствовать ионизации наружного электрона без сообщения ему кинетической энергии. Значительная ширина длинноволновых сателлитов объясняется тем, что вылетающий из атома электрон может получить большую или меньшую кинетическую энергию. Очевидно, что такие сателлиты должны быть в значительной степени подвержены влиянию химической связи.

Аналогичный механизм был предложен Блохиным [68] для объяснения длинноволновых сателлитов $K\eta$ и $K\beta'$. Для элементов $23 V - 29 Cu$ положение $K\eta$ в спектре очень хорошо объясняется запрещенным переходом $K \rightarrow M_I$ с одновременным испус-

канием электрона с уровня $M_{II, III}$. Сателлит $K\beta'$ хрома хорошо объясняется переходом $K \rightarrow L_{II, III}$ (дающим производящую линию $K\beta_1$) с одновременным выбрасыванием в полосу проводимости электрона с уровня $M_{IV, V}$ атома. В зависимости от конечной энергии выброшенного электрона длина волны испущенного фотона будет больше или меньше. Коротковолновый край $K\beta'$ соответствует поверхности Ферми; распределение интенсивности по довольно значительной ширине полосы $K\beta'$ дает распределение плотности электронных состояний полосы проводимости металлов. Описанный механизм образования полосы $K\beta'$ у хрома оказался вполне применим для железа [70], марганца [71] и для обеих компонент системы сплавов Fe-Cr [36].

Длинноволновые сателлиты особенно резко зависят от химических связей. Так, например, $K\beta'$ алюминия и магния [67] почти незаметна у металлов и очень интенсивна у окислов. Сателлит $K\eta$ хрома при переходе от металла к окислу смещается в длинноволновую сторону на 2 эв; сателлит $K\beta'$ хрома при переходе от металла к трех- и шестивалентным соединениям резко меняет свою форму и относительную интенсивность [68].

За последние годы обнаружены многочисленные сателлиты в K -серии ряда элементов [66, 72-79]. Имеющийся экспериментальный материал по этим сателлитам еще далеко не достаточен для создания законченной теории сателлитов, включающей зависимость их от химических связей. Многочисленные сателлиты были также найдены и вблизи линий α L -серии для элементов от 42 Мо до 56 Ва. Были обнаружены и исследованы сателлиты M -серии вольфрама [81].

Обратимся теперь к попыткам объяснения формы сложной «сателлитной структуры», наблюдающейся вблизи ярких линий длинноволновой области спектра. Несмотря на сравнительно большую разрешающую силу в этой области, отдельные сателлиты столь широки и близки друг к другу, что их нельзя разделить, и они сливаются в одну полосу неравномерной интенсивности. Для сателлитов диаграммных линий $L\alpha$ и $L\beta_2$ золота [82], сателлитов линий $L\alpha$ элементов 37 Rb, 42 Мо, 47 Ag, 51 Sb и 56 Ва, сателлитов линий $L\beta_1$ палладия и $L\beta_2$ цезия [88] были вычислены положения и интенсивности всех возможных случаев переходов между двумя состояниями двойной ионизации с учетом различных возможных состояний внешних электронов. Полученные теоретические результаты лишь в самых общих чертах воспроизводят действительно наблюдавшуюся форму сателлитной структуры, почему мы и не будем более подробно останавливаться на этих работах.

При исследовании сателлитов K -серии паров цинка и мышьяка и группы $L\alpha$ паров ртути [28, 29] были обнаружены особенно

многочисленные сателлиты; это объясняется, по-видимому, тем, что при возбуждении паров высокочастотными бегущими волнами (применявшимися в этих исследованиях) появляются ионы всех степеней ионизации. Интенсивности длинноволновых $L\alpha$ -сателлитов ртути резко меняются при переходе от паров Hg к парам $HgCl_2$.

Особый класс сателлитов исследован О'Брайеном и Скиннером [47] в мягкой области спектра. Были получены эмиссионные полосы галоидов в щелочегалоидах:

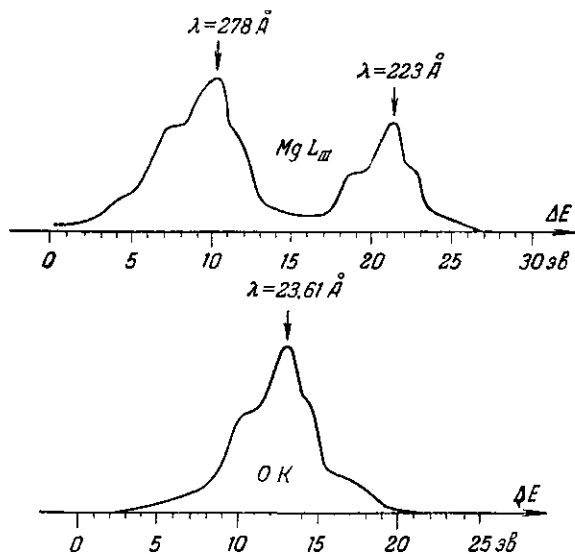


Рис. 137. Эмиссионная K -полоса кислорода и эмиссионная L_{III} -полоса магния в окисле MgO .

K -полосы фторидов, $L_{II, III}$ -полосы хлоридов, $M_{IV, V}$ -полосы бромидов и $N_{IV, V}$ -полоса CsJ . Для $RbBr$ был также получен спектр полосы $M_{IV, V}$ рубидия. Во всех случаях с коротковолновой стороны от главной эмиссионной полосы на расстоянии от 1 до 4 эВ наблюдается сателлит исключительной яркости, форма которого повторяет форму производящей линии. Аналогичный сателлит найден также у K - и $L_{II, III}$ -полос B , Be , Mg и Al в соединениях B_2O_3 , BeO , MgO , Al_2O_3 и BN .

K -полосы кислорода и азота в тех же соединениях не имеют такого сателлита. На рис. 137 в качестве примера представлены L_{III} -полоса магния ($\lambda = 278 \text{ \AA}$), ее коротковолновый сателлит ($\lambda = 223 \text{ \AA}$) и K -полоса кислорода ($\lambda = 23,61 \text{ \AA}$). Мы видим исключительное сходство форм всех трех полос и равенство их ширины.

О'Брайен и Скиннер считают, что сходство эмиссионных полос разных серий различных элементов указывает на то, что волновая функция валентных электронов в некоторых решетках может иметь симметрию типа s вблизи одних узлов решетки (например, занятых магнием в MgO) и симметрию типа p вблизи других узлов решетки (например, занятых кислородом в MgO). В этом случае вероятности перехода электронов, описываемых такой волновой функцией, на L_{III} -уровни одного из атомов (магния) и на K -уровни другого (кислорода) будут достаточно велики.

Сходство между собой двух полос одного и того же элемента в одном соединении (например, L_{III} -полосы магния и ее сателлита в MgO) указывает [47] на общность их происхождения: эти сателлиты возникают путем переходов валентных электронов на одни и те же внутренние уровни (например, L_{III} -уровень магния), освобожденные у атомов, находившихся в момент излучения в двух разных состояниях ионизации. Авторы считают, что в соединениях со смешанной ионной и ковалентной связью на самом деле имеются ионы и нейтральные атомы, чем и объясняется такое раздваивание спектров. Каждый узел решетки таких соединений может быть попеременно ионом различной зарядности в одних соединениях или одновалентным ионом и нейтральным атомом в других соединениях со сменой состояний в среднем через 10^{-15} сек. Согласно этим представлениям валентные электроны в решетке твердого тела со смешанной связью некоторое время удерживаются около одних атомов, затем переходят к другим, и таким образом, смешанная связь характеризуется одновременным наличием в решетке атомов с различной степенью ионизации (в частности, нейтральных атомов). Среди исследованных авторами многочисленных соединений примесь нейтральных атомов в галоидах составляет лишь небольшой процент, так как рассматриваемые сателлиты относительно слабы. В указанных выше окислах B_2O_3 , BeO , MgO , Al_2O_3 имеются положительные ионы металлов и отрицательные ионы кислорода со значительной примесью нейтральных атомов металлов. Типичное гомеоплярное соединение SiC не дает таких сателлитов ни в K -полосе углерода, ни в L_{III} -полосе кремния. Такие же результаты дают и спектры SiO_2 , что указывает на ковалентный характер связи в кварце.

Однако интерпретация О'Брайеном и Скиннером спектров щелочегалоидов вызывает сомнение, так как известно, что в некоторых из них нейтральные атомы металлов появляются под влиянием воздействия рентгеновских лучей. Таунсенд [94], например, предполагает, что удвоение полосы $Mg L_{III}$ и MgO , обнаруженное в работе [47], объясняется совер-

шенно другой причиной: частичным восстановлением окисла в вакууме при бомбардировке катодным пучком. В этом случае длинноволновая линия принадлежит металлу, коротковолновая — окислу. Таунсенд считает химическую связь в MgO чисто ионной.

Аналогичный эффект расщепления полос исследован Фогелем [84] у $K\beta$ -полосы серы элементарной и в некоторых ее соединениях. Это расщепление порядка 3,5 эв. Возможно, что в данном случае расщепление эмиссионной полосы объясняется одновременным наличием различных валентных состояний атомов серы в узлах решетки.

5. Изохроматы рентгеновского спектра

Изучая изменения спектральной интенсивности непрерывного спектра вблизи коротковолновой его границы с повышением напряжения V на рентгеновской трубке, Олин и Нилссон [85, 86] получили целый ряд изохромат (при постоянной длине волны $\lambda = 3351,85 \text{ X}$), применяя аноды из различных металлов: Cr , Fe , Cu , Zn , Mo , Ag , W , Au , Pb . В этих исследованиях стабилизатор напряжения, питающего рентгеновскую трубку, устанавливался на постоянное напряжение 3690 в (с точностью до 0,1 в), после чего от особого источника напряжения авторы добавляли напряжение скачками через 2 в. Интенсивность регистрировалась счетной трубкой. Источником лучей служила разборная рентгеновская трубка с эквипотенциальным катодом и электростатической и магнитной фокусировками катодного пучка. Типичная изохромата представлена на рис. 138.

Согласно теоретическим представлениям, изложенным в главе 2, спектральная интенсивность непрерывного спектра должна монотонно возрастать с увеличением напряжения. Форма кривой изохроматы не должна зависеть от атомного номера Z : с возрастанием Z все ординаты изохроматы должны увеличиваться пропорционально Z .

Между тем оказалось, что изохроматы всех исследованных анодов (кроме свинцового) после начального подъема (на участке 11—14 в) обнаруживают на следующем участке (6—12 в) падение интенсивности и затем несколько меньших флуктуаций интенсивности. Кривые, полученные от разных анодов, отличаются по форме друг от друга.

Теория наблюдаемых эффектов была дана сначала в первом приближении [87, 88] и уточнена Альбертом [89]. Согласно этой теории, если электрон катодного пучка с энергией eV излучает фотон с энергией $h\nu < eV$, то после акта излучения этот электрон может быть захвачен на один из свободных уровней решетки анода. При этом энергия данного уровня должна быть равна

оставшейся у электрона после излучения кинетической энергии $E_{\text{кин}} = eV - h\nu$. Если $E_{\text{кин}}$ соответствует разрешенной полосе энергии в решетке анода, излучение частоты ν может иметь место. Если же $E_{\text{кин}}$ соответствует запрещенной полосе, то электрон не может излучить соответствующую частоту ν . Так как после излучения электрон может двигаться в решетке по различным направлениям, то этот эффект необходимо усреднить по всем возможным направлениям. В результате такого усреднения имеет место перекрытие разрывов возможных значений энергии и вместо падения интенсивности до нуля наблюдаются лишь более или менее значительные флуктуации. С возрастанием разности $eV - h\nu$ кинетическая энергия электрона $E_{\text{кин}}$ возрастает, и электрон попадает в область непрерывных значений разрешенных энергий. Отсюда следует, что описанные флуктуации интенсивности могут наблюдаться только вначале изохроматы. Так как в решетках металлов разрывы возможных энергий имеют место только в области немногих электрон-вольт, то этот эффект может быть экспериментально обнаружен лишь при сравнительно малых напряжениях на рентгеновской трубке, т. е. в области достаточно длинных волн.

Если непрерывный спектр возбуждается при строго постоянном напряжении, то спектральная интенсивность должна обнаруживать вблизи коротковолновой границы спектра флуктуации интенсивности с возрастанием длины волны. При возбуждении пульсирующим напряжением эти флуктуации окажутся полностью «смазанными». К сожалению, прямые эксперименты, которые могли бы обнаружить тонкую структуру непрерывного спектра вблизи его границы в длинноволновой области, не были поставлены с необходимой здесь точностью и тщательностью.

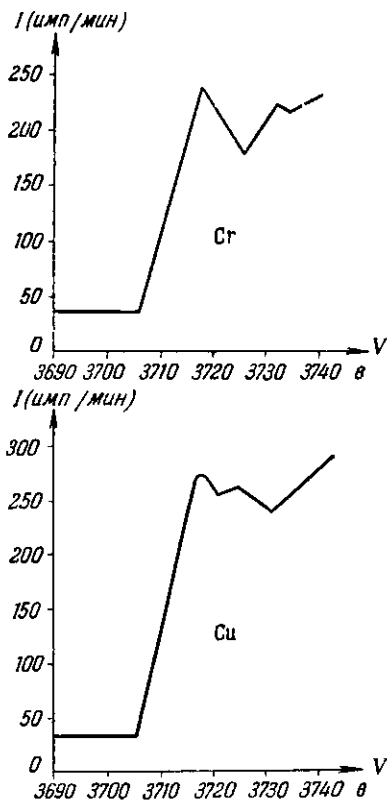


Рис. 138. Изохромата непрерывного спектра хромового и медного анодов при длине волны $\lambda = 3351,85 \text{ \AA}$.

Изложенная теория, связывающая падение интенсивности на изохромате с разрывом разрешенных значений энергии электронов в решетке анода, объясняет также отсутствие такого падения в случае свинцового анода: по-видимому, поверхностный слой свинца расплавлялся при работе рентгеновской трубки и кристаллическая структура излучающего слоя заменялась неупорядоченным расположением атомов в жидкости.

Для того чтобы иметь возможность сопоставлять флуктуации тонкой структуры изохроматы с положением разрешенных и запрещенных полос энергии кристаллической решетки, рассмотрим более подробно механизм возникновения непрерывного

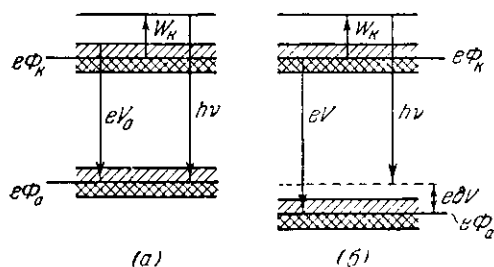


Рис. 139. Схема возникновения непрерывного рентгеновского спектра вблизи коротковолновой границы. (а) $V = V_0$; (б) $V = V_0 + \delta V$. Верхняя заштрихованная полоса представляет полосу проводимости катода, нижняя — то же для анода. Накрест заштрихованы заполненные электронами части этих полос. Φ_k и Φ_a — потенциалы поверхности Ферми катода и анода; W_k — работа выхода из катода.

рентгеновского спектра вблизи его коротковолновой границы (рис. 139). При напряжении V на рентгеновской трубке разность потенциалов между поверхностями Ферми анода и катода равна $\Phi_a - \Phi_k = V$. Термоэлектронная эмиссия из катода сообщает электрону дополнительную энергию, равную работе выхода W_k катода. Полная энергия электрона, перешедшего от катода к аноду, равна $eV + W_k$. При фиксированной частоте ν узкого участка сплошного спектра вблизи его границы изменение интенсивности с напряжением V на трубке дает изохромату, граница которой V_0 связана с частотой ν соотношением

$$h\nu = eV_0 + W_k. \quad (8,33)$$

После испускания фотона $h\nu$ электрон катодного пучка оказывается в рассматриваемом случае на поверхности Ферми анода. Небольшое возрастание напряжения до величины $V = V_0 + \delta V$ раздвигает полосы проводимости катода и анода на величину $e\delta V$ (рис. 139, б), и электрон, испустивший фотон $h\nu$, сохраняет энергию $e\delta V$:

$$h\nu = eV + W_k - e\delta V. \quad (8,34)$$

При этом он может попасть либо в свободную часть полосы проводимости анода (этому соответствует начальный участок

изохроматы), либо в запрещенную полосу энергий выше полосы проводимости. В последнем случае радиационная отдача энергии с испусканием фотона $h\nu$ становится невозможной и интенсивность излучения падает.

Таким образом, наблюдаемые в ряде экспериментальных работ [85, 86, 89] минимумы изохромат сплошного спектра на расстоянии нескольких вольт от границы позволяют судить о распределении электронных состояний по энергиям в материале анода. При сопоставлении отдельных флуктуаций тонкой структуры изохроматы с системой полос энергии кристаллической решетки анода необходимо учитывать, что расстоянию этих полос от поверхности Ферми анода соответствует величина $e\delta V = e(V - V_0)$, которая по (8,33) и (8,34) может быть определена из следующего выражения:

$$e\delta V = eV + W_k - h\nu. \quad (8,35)$$

Столь простая картина осложняется, однако, дискретными потерями энергии электрона катодного пучка при столкновениях с атомами анода. Потери энергии для разных металлов—порядка 15—25 эв или кратны этой величине. Они установлены прямыми опытами по исследованию прохождения быстрых электронов сквозь очень тонкие фольги, а также по рассеянию электронов от поверхности некоторых металлов. Результатом дискретных потерь энергии электронами является ступенчатая структура изохромат. Этот вопрос подробно исследован в работе [89]. Одна из полученных в этой работе изохромат вольфрамового анода представлена на рис. 140. На этой изохромате отчетливо видны ступеньки, соответствующие дискретным потерям энергии электронами катодного пучка.

В ряде работ исследованы изохроматы характеристических спектров, Нильсон [90] исследовал изохроматы линий K -серии переходных элементов с недостроенными $3d$ -оболочками, Шварц и Рогоза [91]—изохроматы линий $L\alpha_1 (L_{III} \rightarrow M_V)$ переходных элементов с недостроенными $5d$ -оболочками. В обоих случаях вблизи потенциала возбуждения K -или L_{III} -уровней

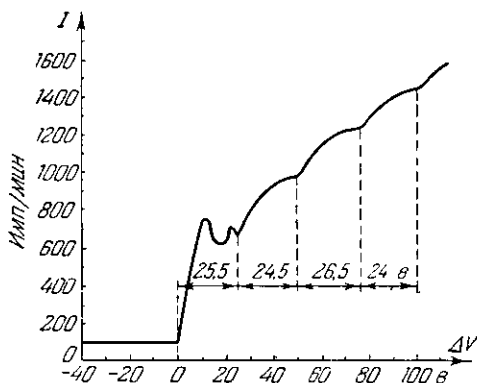


Рис. 140. Изохромата непрерывного спектра вольфрамового анода. Нуль оси абсцисс соответствует напряжению на рентгеновской трубке 1900 в.

обнаружены резкие флуктуации изохромат, интерпретация которых дана в работе [90].

При бомбардировке атомов анода электронами катодного пучка энергия eV электронов затрачивается на выбрасывание электрона с внутреннего уровня атома на один из его наружных свободных уровней. Если атом (как это имеет место в металлах анода) входит в состав кристаллической решетки металла переходной группы, то внутренний электрон может быть заброшен либо в недостроенную $3d$ - или $5d$ -оболочку, либо на свободные разрешенные полосы энергии решетки. Изохромата характеристического спектра должна, следовательно, отображать распределение свободных состояний кристаллической решетки по энергиям. Интенсивность исследуемой линии зависит от количества атомов, возбужденных на K - (или L_{III} -) уровень. Это количество атомов в свою очередь зависит от плотности состояний верхней полосы энергий, куда перебрасывается в процессе возбуждения внутренний электрон, а также от вероятности соответствующего перехода.

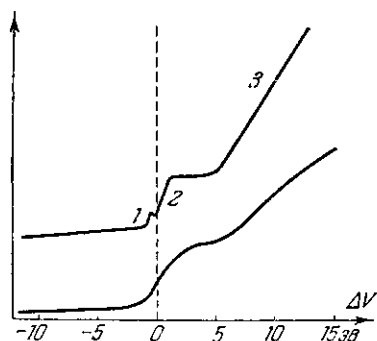


Рис. 141. Кривые возбуждения K -уровня кобальта. Верхняя кривая — изохромата линии $K\alpha_1$; нижняя — K -спектр поглощения кобальта.

Механизм электронного возбуждения внутреннего уровня атома, таким образом, вполне подобен возбуждению того же уровня при истинном поглощении рентгеновских лучей. Если в первом из этих случаев возбуждение осуществляется за счет энергии eV электрона катодного пучка, то во втором случае — за счет энергии $h\nu$ поглощаемого фотона. В последнем случае изучается зависимость коэффициента поглощения τ от энергии фотона $h\nu$ (подробнее см. в главе 9). Таким образом, оба метода позволяют изучать распределение плотности свободных состояний в кристаллической решетке; изохромата должна быть подобна спектру поглощения.

Здесь, однако, возникает вопрос о том, какой из этих двух методов обеспечивает в настоящее время наивысшую разрешающую силу. Как указывает Нильсон [90], для K -спектров поглощения элементов группы железа наилучшая разрешающая сила достигнута при работе на двукристальном спектрометре. Она равна (для области спектра вблизи $1,54 \text{ \AA}$) около 10 000, что соответствует «окну монохроматора» около 0,8 эв. Метод изохромат позволил получить [90] вдвое большую раз-

решающую силу. Как указывает Нильсон [90], для K -спектров поглощения элементов группы железа наилучшая разрешающая сила достигнута при работе на двукристальном спектрометре. Она равна (для области спектра вблизи $1,54 \text{ \AA}$) около 10 000, что соответствует «окну монохроматора» около 0,8 эв. Метод изохромат позволил получить [90] вдвое большую раз-

решающую силу. Этого удалось достичь, обеспечив высокую стабильность напряжения, питающего рентгеновскую трубку, сглаживание пульсаций этого напряжения до 0,06 в при 6 кв и до 0,2 в при 10 кв, а также сведя к минимуму (до 0,2 в) падение напряжения на нити накала.

На рис. 141 представлена изохромата линии $K\alpha_1$ кобальтового анода и для сравнения K -спектр поглощения кобальта. Сходство обеих кривых видно отчетливо, но изохромата обнаруживает в самом начале дополнительную структуру, отмеченную на рис. 141 цифрой 1. Эта структура не обнаружена при исследовании спектра поглощения. Она выявляется на изохромате благодаря вдвое более высокой разрешающей силе метода изохромат. Согласно Нильсону этой структуре соответствует возбуждение K -электрона в недостроенную $3d$ -оболочку. Следующий подъем 2 соответствует $4s$ -полосе и последний подъем 3 — полосе $4p$.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

В процессе поглощения рентгеновских лучей электрон внутреннего уровня перебрасывается на один из наружных свободных уровней атома, молекулы или решетки твердого тела. Этот переход (см. гл. 1, п. 10) должен быть разрешен правилами отбора. Коэффициент истинного поглощения τ зависит от вероятности переходов на наружные уровни. Если поглощающий атом находится в решетке твердого тела, то вероятность перехода $P(E)$ будет зависеть от энергии E обобщенной полосы валентных электронов. Кроме того, в твердом теле коэффициент истинного поглощения зависит от плотности состояний $n(E)$ этой полосы. Коэффициент τ зависит от энергии фотона ($E_i - E$), где E_i — энергия внутреннего уровня. При переходах внутреннего электрона в процессе поглощения с уровня i на различные подуровни E полосы валентных электронов коэффициент истинного поглощения τ будет зависеть от энергии E свободных состояний в решетке твердого тела. Таким образом, можно написать:

$$\tau(E) \propto P(E) n(E). \quad (9,1)$$

Если считать, что роль фактора $P(E)$ сводится в основном к правилам отбора, т. е. он определяет, на какую полосу свободных уровней совершают переходы электроны данного внутреннего уровня, то можно считать, что зависимость τ от энергии фотона определяется распределением плотности состояний $n(E)$ в соответствующей полосе. Отсюда следует, что во всех случаях, когда необходимо выяснить распределение плотности свободных состояний по энергиям, изучение спектров поглощения позволяет получить такие данные, причем для каждой из полос s , p , d и т. д. в отдельности. Эти данные представляют существенный интерес для понимания механизма электропроводности полупроводников при изучении магнитных превращений, фазовых превращений, зависимости электропроводности металлов от температуры и т. д.

1. Методы экспериментального исследования спектров поглощения

Для изучения зависимости коэффициента поглощения от длины волны λ (или энергии фотона $E_0 - E$) необходимо проследить за изменениями интенсивности непрерывного спектра, вызываемыми поглотителем, помещенным на пути рентгеновских лучей. Отсюда следует, во-первых, что источник лучей должен давать возможно более интенсивный сплошной спектр; поскольку интенсивность этого спектра возрастает с атомным номером анода Z , необходимо применять аноды из возможно более тяжелых металлов, не дающих, однако, линий характеристического спектра в исследуемой области длин волн. Во-вторых, необходимо добиться возможно большей контрастности флуктуаций интенсивности сплошного спектра, вызываемых поглотителем. Для этого прежде всего необходимо обеспечить отсутствие постороннего фона на регистрируемом спектре. Таким фоном может быть рассеянное излучение, а также наложение сплошного спектра второго, третьего и высших порядков отражения с длинами волн, в два, три и более раз меньшими, чем в исследуемой области спектра. Для избежания возникновения рассеянных лучей необходимо принять меры к защите регистрирующего спектр устройства (фотопленки, ионизационной камеры, счетной трубки) от попадания таких лучей путем установки специальных экранов. От наложения спектров высших порядков можно избавиться, если поддерживать напряжение на рентгеновской трубке не выше удвоенного потенциала ионизации того уровня атома, край поглощения которого исследуется.

Далее, для получения наибольшей контрастности спектра поглощения необходимо подобрать оптимальную толщину поглотителя. Эта толщина зависит от того, добиваемся ли мы наибольшей контрастности главного края спектра поглощения или малых флуктуаций коэффициента поглощения в области тонкой структуры этого спектра.

Для получения наибольшей контрастности главного края поглощения подбирают [1] толщину x образца так, чтобы разность интенсивностей I_1 и I_2 лучей, прошедших через поглотитель по обе стороны края:

$$\Delta I = I_1 - I_2 = I_0 e^{-\mu_1 x} - I_0 e^{-\mu_2 x}, \quad (9,2)$$

была наибольшей. Здесь μ_2 — коэффициент ослабления с коротковолновой стороны от края, μ_1 — с длинноволновой стороны. Для нахождения максимума ΔI приравняем производную этой

разности по толщине нулю:

$$\left[\frac{d(\Delta I)}{dx} \right]_{x=x_{\text{опт}}} = -I_0 (\mu_1 e^{-\mu_1 x_{\text{опт}}} - \mu_2 e^{-\mu_2 x_{\text{опт}}}) = 0,$$

откуда получаем:

$$x_{\text{опт}} = M \frac{\lg \mu_2 - \lg \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}, \quad (9,3)$$

или в случае поглощения чистым элементом (пренебрегая рассеянием):

$$x_{\text{опт}} = \frac{M}{\mu_1} \frac{\lg S}{S-1}. \quad (9,4)$$

Здесь $M = \frac{1}{\lg e} = 2,30$, $S = \frac{\tau_2}{\tau_1}$ — скачок поглощения для данного элемента (см. гл. 4, п. 1).

Для получения наибольшей контрастности флуктуаций тонкой структуры [2], расположенной с коротковолновой стороны от края, ищут максимум малой флуктуации δI интенсивности I луча, прошедшего через поглотитель; так как $I_2 = I_0 e^{-\mu_2 x}$, то

$$\delta I = -x I_0 e^{-\mu_2 x} \delta \mu_2.$$

Приравняем производную от δI по x нулю:

$$\left[\frac{d(\delta I)}{dx} \right]_{x=x'_{\text{опт}}} = I_0 \delta \mu_2 [\mu_2 x'_{\text{опт}} - 1] e^{-\mu_2 x'_{\text{опт}}} = 0,$$

откуда находим:

$$x'_{\text{опт}} = \frac{1}{\mu_2}. \quad (9,5)$$

Применение формул (9,3) — (9,5) требует знания скачка поглощения S и значений коэффициентов истинного поглощения τ_1 и τ_2 по обе стороны от края поглощения, но в непосредственной близости от него ($\tau_1(\lambda_1) < \tau_2(\lambda_2)$; $\lambda_1 > \lambda_2$; значением коэффициента рассеяния σ обычно пренебрегают). Методы расчета τ_1 , τ_2 и S для чистых элементов, их соединений, растворов и сплавов указаны в п. 1 главы 4. Эти методы требуют знания плотности ρ поглотителя. Однако, даже если плотность ρ неизвестна, можно найти оптимальную навеску поглотителя $\rho_{\text{опт}}$ в граммах на 1 см^2 его поверхности. Так, например, вместо формулы (9,3) получим:

$$\rho_{\text{опт}} = M \frac{\lg \frac{\mu_2}{\rho} - \lg \frac{\mu_1}{\rho}}{\frac{\mu_2}{\rho} - \frac{\mu_1}{\rho}}. \quad (9,6)$$

Формулы (9,3) — (9,6) применимы непосредственно, если показания регистрирующего прибора пропорциональны интенсивности. Это обычно соблюдается при регистрации лучей ионизационной камерой или счетной трубкой, во всяком случае в значительном интервале интенсивностей. Однако при фоторегистрации с последующим фотометрированием спектрограммы отклонения зайчика по шкале микрофотометра, как известно [4], не пропорциональны интенсивности I действовавших на фотопленку лучей. В этом случае контрастность растет с толщиной поглотителя, но для получения наибольшей контрастности главного края или флуктуаций тонкой структуры на записи микрофотограммы необходимо учесть [2] зависимость фотоплотности от времени экспозиции t и подобрать оптимальное время $t_{\text{опт}}$. Соответствующий расчет для эмиссионных спектров дан в п. 1 главы 8. В применении к спектрам поглощения в принятых выше обозначениях получим:

$$t_{\text{опт}} = t \frac{\lg \frac{s_1}{s_2}}{s_1 - s_2}. \quad (9,7)$$

Формула (9,7) справедлива лишь при условии, что фотоплотность s_1 пропорциональна интенсивности I_1 ; это обычно имеет место лишь при $s_1 < 0,7$. Принимая это условие, обозначим через Q отношение интенсивностей I_1 и I_2 по обе стороны от края поглощения при оптимальной толщине поглотителя $x_{\text{опт}}$:

$$\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{\text{макс}} = \frac{(s_1)_{\text{опт}}}{(s_2)_{\text{опт}}} = Q. \quad (9,8)$$

Тогда имеем:

$$\frac{(s_1)_{\text{опт}} - (s_2)_{\text{опт}}}{(s_2)_{\text{опт}}} = Q - 1,$$

откуда находим:

$$(s_1)_{\text{опт}} - (s_2)_{\text{опт}} = (Q - 1) (s_2)_{\text{опт}}. \quad (9,9)$$

По формуле (9,7) при $t = t_{\text{опт}}$ имеем:

$$(s_1)_{\text{опт}} - (s_2)_{\text{опт}} = \lg \frac{(s_1)_{\text{опт}}}{(s_2)_{\text{опт}}}.$$

Подставляя сюда выражения (9,8) и (9,9), найдем:

$$(Q - 1) (s_2)_{\text{опт}} = \lg Q,$$

откуда следует:

$$(s_2)_{\text{опт}} = \frac{\lg Q}{Q - 1}. \quad (9,10)$$

По (9,8) и (9,10) находим $(s_1)_{\text{опт}}$:

$$(s_1)_{\text{опт}} = Q \cdot (s_2)_{\text{опт}} = \frac{Q}{Q-1} \lg Q. \quad (9,11)$$

Полученные формулы дают следующий ряд значений для $(s_2)_{\text{опт}}$ и $(s_1)_{\text{опт}}$:

$Q =$	1,1	1,5	2,0	2,5	3,0
$(s_2)_{\text{опт}} =$	0,415	0,352	0,301	0,265	0,239
$(s_1)_{\text{опт}} =$	0,457	0,528	0,602	0,656	0,716

Из этих данных следует, что при $Q \geq 3$ теряется пропорциональность между $(s_1)_{\text{опт}}$ и интенсивностью, так как $(s_1)_{\text{опт}}$ становится больше 0,7. Отсюда следует, что при $Q \geq 3$ формулы (9,7), (9,10) и (9,11) уже не будут справедливы.

Так как после прохождения луча через поглотитель интенсивность выражается формулой

$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

то при оптимальной толщине поглотителя имеем:

$$Q = \left(\frac{I_1}{I_2} \right)_{\text{макс}} = e^{(\mu_1 - \mu_2) x_{\text{опт}}};$$

с другой стороны, по (9,3) найдем:

$$(\mu_2 - \mu_1) x_{\text{опт}} = \ln \frac{\mu_2}{\mu_1},$$

откуда следует:

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = e^{(\mu_1 - \mu_2) x_{\text{опт}}}.$$

Таким образом, при $x = x_{\text{опт}}$ получаем:

$$Q = \frac{\mu_2}{\mu_1}.$$

Если поглотителем является чистый элемент, то, пренебрегая рассеянием, найдем:

$$Q = \frac{\tau_2}{\tau_1} = S,$$

где S —скачок поглощения для изучаемого края поглощения. Как видно из таблицы 17, для K - и L -краев поглощения всех элементов $S > 3$, а потому формулы (9,7), (9,10) и (9,11) для чистых элементов несправедливы.

В случае малых флуктуаций Δs_2 фотоплотности s_2 с коротковолновой стороны от края поглощения, т. е. в области тонкой

структуры спектра поглощения, формула (9,7) может быть преобразована, если положить:

$$s_1 = s_2 + \Delta s_2.$$

Тогда (9,7) примет вид

$$t_{\text{опт}} = t \frac{\lg \left(1 + \frac{\Delta s_2}{s_2} \right)}{\Delta s_2}.$$

Считая, что $\Delta s_2 \ll s_2$, и заменив логарифм приближенной формулой

$$\lg \left(1 + \frac{\Delta s_2}{s_2} \right) = 0,434 \ln \left(1 + \frac{\Delta s_2}{s_2} \right) \approx 0,434 \frac{\Delta s_2}{s_2},$$

получим:

$$t_{\text{опт}} = \frac{0,434}{s_2} t. \quad (9,12)$$

При $t = t_{\text{опт}}$ получим:

$$(s_2)_{\text{опт}} = 0,434, \quad (9,13)$$

что находится в пределах пропорциональности между фотоплотностью и интенсивностью.

Сопоставляя полученное значение $(s_2)_{\text{опт}}$ со значениями ее по приведенной выше табличке, рассчитанной по формулам (9,10) и (9,11), мы видим, что оптимальные условия для главного края поглощения и для тонкой структуры могут быть одновременно получены на одном снимке лишь при малой величине Q , т. е. в поглотителе, содержащем небольшое количество элемента, край поглощения которого изучается. При больших значениях Q оптимальные условия при исследовании главного края поглощения и тонкой структуры могут быть получены лишь при различных экспозициях.

Для изготовления поглощающего слоя в соответствии с расчетом могут быть применены различные приемы, как например: 1) прокатка фольги — в случае пластичных металлов и сплавов; 2) получение тонкого слоя на целлофане или алюминиевой фольге путем катодного распыления или испарения в вакууме; 3) втирание порошка в шелк; 4) спрессовывание тонкого порошка исследуемого вещества с графитом; 5) приготовление тонкой пленки из эмульсии, состоящей из цапонлака или коллодия с исследуемым порошком; 6) в случае жидкостей или газов и паров — заключение их в кювету или баллон с тонкостенными окошками, прозрачными для рентгеновских лучей.

При съемке мягких рентгеновских спектров поглощения почти отсутствует непрерывный спектр, на фоне которого

выделяются спектры поглощения. В этом случае приходится создать суррогат сплошного спектра в виде густого линейчатого спектра вакуумной высоковольтной искры [5]: крайняя ультрафиолетовая область спектра перекрывается по длинам волн с крайней длинноволновой областью рентгеновского спектра (сотни онгстрем). Интенсивности отдельных линий искрового спектра измеряются без поглотителя (I_0) и с поглотителем (I), после чего для каждой линии рассчитывается коэффициент поглощения τ по формуле

$$\tau = \frac{1}{x} \lg \frac{I_0}{I},$$

где x — толщина поглотителя. Толщины поглотителей в мягкой рентгеновской области спектра имеют порядок от 0,1 до 1 μ и во многих случаях требуют чрезвычайно осторожного обращения с поглотителем, чтобы предотвратить окисление или перекристаллизацию. Некоторые слои, например литиевые, получают распылением в высоком вакууме и не могут быть вынесены на воздух; поэтому после их получения и до конца эксперимента они должны оставаться в высоком вакууме [5]. Для изучения мягких рентгеновских спектров бинарных сплавов, по-видимому, наилучшим методом приготовления фольг является метод Векшинского [6].

2. Спектры поглощения одноатомных газов

Теория спектров поглощения одноатомных газов разработана Вайнштейном и Нарбуттом [7-11]. Согласно этой теории, которую мы рассмотрим на примере K -спектра аргона, в процессе поглощения электрон K -уровня может быть переброшен на один из свободных, разрешенных правилами отбора p -уровней, т. е. на $4p$ -, $5p$ -, $6p$ -, ... уровни вплоть до границы серии p -уровней (у аргона p уровни до $3p$ включительно заполнены электронами); далее могут осуществляться переходы в непрерывную область энергий. Таким образом, K -спектр поглощения аргона представляет собой результат суперпозиций селективных линий поглощения $1s \rightarrow 4p$, $1s \rightarrow 5p$, $1s \rightarrow 6p$, ... и непрерывной полосы поглощения.

Относительные интенсивности линий поглощения определяются вероятностями соответствующих переходов, которые могут быть вычислены по формулам (2,77) и (2,74). В качестве первого приближения, справедливого для ионов, имеющих структуру атомов благородного газа, Вайнштейн и Нарбутт воспользовались волновыми функциями водородоподобного атома. В результате получена следующая формула для интенсив-

ности τ_n селективных линий поглощения:

$$\tau_n = \frac{\eta^3 \nu}{Z^7 (n^*)^3}. \quad (9,14)$$

Здесь n^* — эффективное главное квантовое число наружного уровня перехода, Z — атомный номер элемента, η — эффективный заряд атомного остатка для наружного np -уровня после ионизации внутреннего K -уровня, ν — частота линии поглощения.

Атом аргона, в котором K -электрон в процессе поглощения переброшен на один из оптических np -уровней, имеет эффективный заряд η , близкий к единице. При сравнении относительных интенсивностей близких селективных линий поглощения изменением частоты ν можно пренебречь. Эффективное главное квантовое число наружных уровней определяется разностью $n - \Delta = n^*$, где n — главное квантовое число этих уровней, Δ — поправка Ридберга, так называемый квантовый дефект [12]. Эта поправка вводится для оптических уровней водородоподобных атомов и учитывает поляризацию атомного остатка оптическим электроном. Для случая непроникающих np -орбит (т. е. для случая, когда оптический np -электрон не проникает в электронную оболочку атомного остатка) квантовый дефект связан с коэффициентом поляризации α атомного остатка формулой

$$\Delta = 1,33 \cdot 10^{24} \alpha \eta^2 \approx 1,33 \cdot 10^{24} \alpha, \quad (9,15)$$

где η имеет прежнее значение, близкое к единице.

Таким образом, полагая для всех селективных линий поглощения $\nu = \text{const}$, $\Delta = \text{const}$ и $\eta = 1$, получим по формуле (9,14) отношения интенсивностей первых четырех линий:

$$\tau_4 : \tau_5 : \tau_6 : \tau_7 = \frac{1}{(4 - \Delta)^3} : \frac{1}{(5 - \Delta)^3} : \frac{1}{(6 - \Delta)^3} : \frac{1}{(7 - \Delta)^3}, \quad (9,16)$$

Для численного расчета относительной интенсивности этих линий необходимо определить квантовый дефект Δ . Это может быть сделано по формуле для энергии фотона $\frac{k_n}{R}$ (в ридбергах), поглощаемого в процессе перехода электрона с K -уровня на оптический np -уровень:

$$\frac{k_n}{R} = \frac{k_\infty}{R} - \frac{\eta^2}{(n^*)^2} \approx \frac{k_\infty}{R} - \frac{1}{(n - \Delta)^2}, \quad (9,17)$$

где k_n — волновое число, соответствующее селективной линии поглощения; k_∞ — волновое число, соответствующее пределу серии ($1s \rightarrow np$)-переходов при $n = \infty$ (k_∞ равно терму T_{1s}

уровня $1s$ и соответствует ионизации K -уровня); $\frac{\eta^2}{(n^*)^2}$ — энергия (в ридбергах) np -уровня, R — постоянная Ридберга. Полагая в формуле (9,17) $n = 4$, а затем $n = 5$, получим:

$$k_5 - k_4 = \left[\frac{1}{(4 - \Delta)^2} - \frac{1}{(5 - \Delta)^2} \right] R. \quad (9,18)$$

Определение разности ($k_5 - k_4$) может быть сделано либо по положениям в спектре первых двух селективных линий, либо

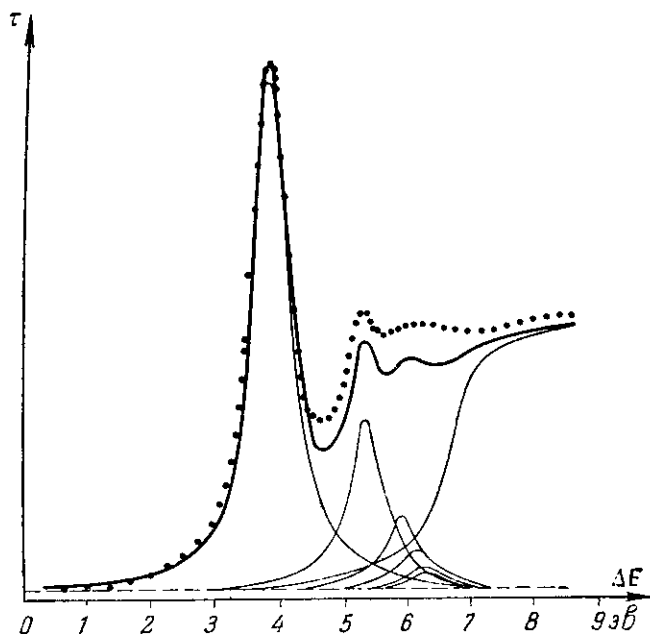


Рис. 142. K -спектр поглощения аргона.

по данным оптических спектров для следующего элемента — калия, так как эффективный заряд атомного остатка аргона при удалении K -электрона возрастает на единицу.

На рис. 142 точками дана экспериментальная кривая [13], полученная на двукристалльном спектрометре. Первые две селективные линии, соответствующие переходам $1s \rightarrow 4p$ и $1s \rightarrow 5p$, дают отчетливые максимумы, расстояние между которыми может быть измерено с достаточной точностью. Это дает по формуле (9,18) значение квантового дефекта $\Delta = 1,77$. Тот же результат получается и по данным оптических спектров калия.

Подставив это значение Δ в (9,16), найдем:

$$\tau_4 : \tau_5 : \tau_6 : \tau_7 = 1 : 0,33 : 0,15 : 0,078,$$

тогда как по экспериментальным данным [13] оказалось:

$$\tau_4 : \tau_5 : \tau_6 : \tau_7 = 1 : 0,31 : 0,18 : 0,085,$$

т. е. в прекрасном согласии с теоретическим расчетом.

Зная величину Δ и приняв за исходную линию ($1s \rightarrow 4p$), можно найти положения остальных линий ($1s \rightarrow np$) по формуле (9,17):

$$k_n - k_4 = \left[\frac{1}{(4-\Delta)^2} - \frac{1}{(n-\Delta)^2} \right] R. \quad (9,19)$$

Положения этих линий могут быть найдены также и по данным оптических спектров калия.

Ширина селективных линий может быть найдена по следующим соображениям: она равна сумме ширин внутреннего K -уровня и наружного np -уровня. Последний уровень оптический и шириной его можно пренебречь по сравнению с шириной K -уровня. Таким образом, ширины всех рассматриваемых линий должны быть одинаковы и равны ширине K -уровня.

Наиболее интенсивная первая линия поглощения позволяет найти ширину K -уровня по ширине этой линии на середине $\tau_{\text{макс}}$. Эта ширина оказалась равной $(\Delta E)_K = 0,58 \text{ эв}$.

Определив таким образом положения селективных линий, их относительную интенсивность, ширину на середине $\tau_{\text{макс}}$ и считая форму линий дисперсионной, можно сделать построение, указанное тонкими сплошными линиями на рис. 142, т. е. разложить результирующее поглощение на отдельные селективные линии.

Далее, необходимо учесть переходы K -электрона в непрерывную область энергий за границу серии np -уровней. Положение этой границы (k_∞) определяется по отношению к линии ($1s \rightarrow 4p$), принятой за исходную, по формуле (9,17), из которой находим: $h(\nu_\infty - \nu_4) = 2,7 \text{ эв}$ в полном соответствии с данными оптических спектров калия.

Перейдем теперь к вопросу о построении формы кривой поглощения для переходов в непрерывную область энергий. Эта проблема была рассмотрена [14] для переходов электрона внутреннего уровня атома в непрерывную полосу энергий кристаллической решетки твердых металлов. Теория эта может быть распространена и на интересующие нас переходы в непрерывную область энергий свободного атома, причем в данном случае приближение получается лучшее, чем в случае решетки твердых металлов.

Рассмотрим переходы электрона в процессе поглощения с внутреннего уровня i в непрерывную область энергий, начинающуюся от $\frac{k_{\infty}}{R}$. В данном выводе удобно рассматривать эту область энергий как непрерывную совокупность узких резонансных уровней f , расположенных сколь угодно близко друг к другу. Плотность распределения уровней f по энергии будем считать постоянной. Энергию, соответствующую началу этого распределения, обозначим E_{f_0} :

$$E_{f_0} = Rhc \left(\frac{k_{\infty}}{R} \right). \quad (9,20)$$

Как показано было в главе 3, внутренний уровень i характеризуется дисперсионной формой распределения вероятности того, что энергия его заключена в пределах от E_i до $E_i + dE_i$. Эта вероятность согласно (3,29) выражается формулой

$$w(E_i) dE_i = \frac{\gamma_i}{h} \frac{dE_i}{\left(\frac{\gamma_i}{2}\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E_i - E_{i_0})^2}. \quad (9,21)$$

Здесь γ_i — полная ширина уровня i (в единицах круговой частоты) на середине максимума распределения, E_{i_0} — энергия, соответствующая максимуму распределения. Заменяя по (3,31) величину γ_i полной энергетической шириной i -уровня $\Delta E_i = \Gamma_i = \frac{h\gamma_i}{2\pi}$, получим:

$$w(E_i) dE_i = \frac{\frac{\Gamma_i}{2\pi}}{\left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2 + (E_i - E_{i_0})^2} dE_i. \quad (9,22)$$

На рис. 143, а представлено распределение $w(E_i)$ для уровня i и резонансные уровни f . В процессе поглощения фотона с энергией $E = h\nu$ нормальным невозбужденным атомом электрон, выброшенный с i -уровня за пределы серии оптических уровней, попадает на некоторый резонансный уровень f , приобретая кинетическую энергию $E_{\text{кин}}$, соответствующую энергии этого уровня E_f . Таким образом, энергия фотона затрачивается на ионизацию атома и на сообщение выброшенному электрону энергии E_f :

$$E = E_i + E_f. \quad (9,23)$$

При большом количестве атомов, ионизованных с i -уровня с выбрасыванием фотоэлектрона на один и тот же резонансный уровень f , может иметь место поглощение фотонов с различной

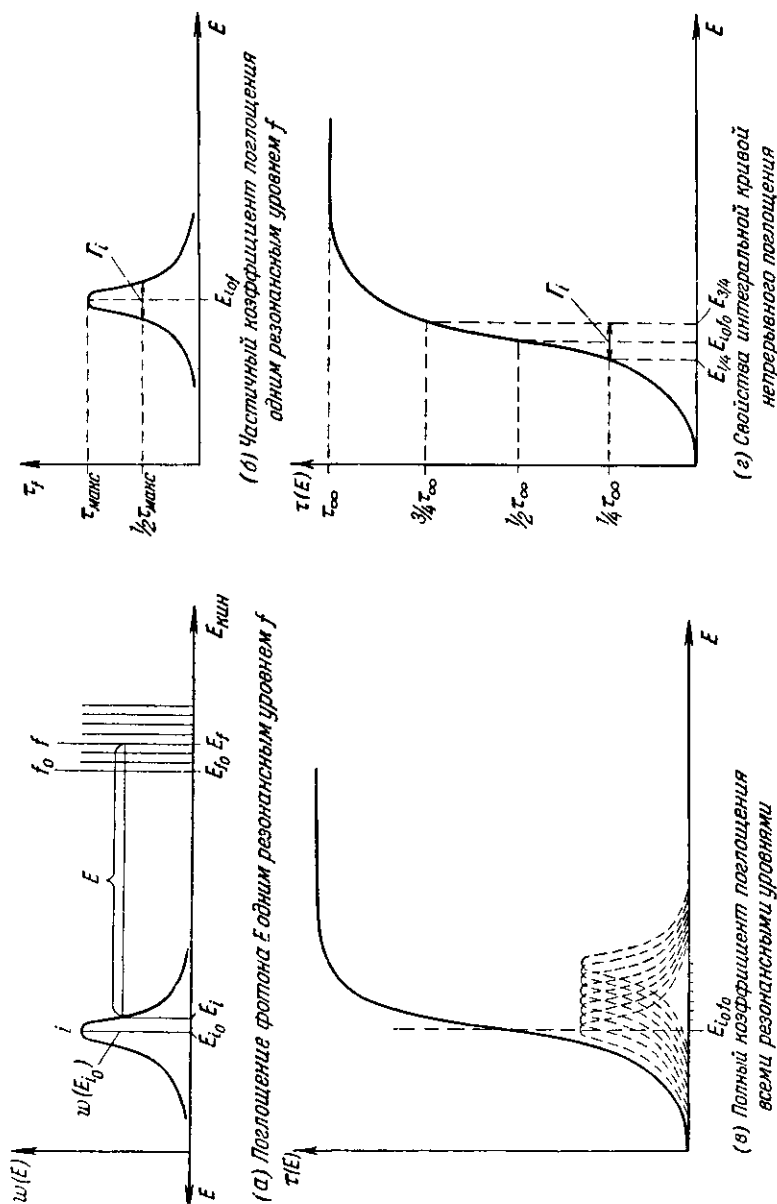


Рис. 143. Поглощение при переходах с внутреннего уровня i в непрерывную область энергий.

энергией E в зависимости от конкретного значения энергии ионизации E_i . Вероятность поглощения фотона с энергией E определенным резонансным уровнем f будет пропорциональна вероятности $w(E_i)$ для атома иметь после ионизации, т. е. в состоянии i , энергию E_i , определяемую по (9,23). Так как частичный коэффициент поглощения $\tau_f(E)$ уровнем f определяется вероятностью поглощения фотона, то согласно (9,22) и (9,23) можно положить:

$$\tau_f(E) = Cw(E_i) = Cw(E - E_f) = C \frac{\frac{\Gamma_i}{2\pi}}{\left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2 + (E - E_{i,f})^2}, \quad (9,24)$$

где обозначено:

$$E_{i,f} = E_i + E_f, \quad C = \text{const}(E). \quad (9,25)$$

$E_{i,f}$ представляет собой энергию фотона, поглощаемого при переходе с уровня f на уровень i с энергией E_i , соответствующей максимуму распределения $w(E)$. Таким образом, зависимость частичного коэффициента поглощения $\tau_f(E)$ одним резонансным уровнем от энергии фотона E определяется дисперсионной формулой (9,24) и характеризуется линией поглощения, максимум которой соответствует энергии фотона $E_{i,f}$; ширина этой линии равна ширине Γ_i уровня i . Такая линия поглощения показана на рис. 143, б.

Учтем теперь поглощение всеми резонансными уровнями f в пределах энергий их от E_{f_0} , определяемой по (9,20), до ∞ . При этом будем считать, что вероятность выбрасывания электрона с уровня i на уровень f не зависит от энергии E_f . В этом предположении каждый резонансный уровень f даст однотипные линии поглощения, форма которых определяется по (9,24), с одинаковыми значениями ширины их Γ_i и постоянными C , но максимумы этих линий будут соответствовать энергиям $E_{i,f}$, распределенным согласно (9,25) в пределах:

$$E_{i,f_0} \leq E_{i,f} < \infty, \quad (9,26)$$

где $E_{i,f_0} = E_i + E_{f_0}$. Совокупность таких линий поглощения представлена на рис. 143, в.

Интегрируя по всем возможным значениям $E_{i,f}$ в пределах (9,26), считая E постоянным, получим результирующий полный коэффициент поглощения $\tau(E)$:

$$\tau(E) = \frac{C\Gamma_i}{2\pi} \int_{E_{i,f_0}}^{\infty} \frac{dE_{i,f}}{\left(\frac{\Gamma_i}{2}\right)^2 + (E - E_{i,f})^2}. \quad (9,27)$$

Интегрирование дает:

$$\tau(E) = \frac{c}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \frac{E - E_{i,of}}{\frac{\Gamma_i}{2}} \right]_{\infty}^{E_{i,of}},$$

откуда следует:

$$\tau(E) = C \left[\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{E - E_{i,of}}{\frac{\Gamma_i}{2}} + \frac{1}{2} \right],$$

т. е. кривая поглощения при переходах в непрерывную область энергий имеет характер арктангенсоиды, представленной на рис. 143, в сплошной кривой.

Исследуем кривую поглощения $\tau(E)$. При $E = \infty$ получим: $\tau_{\infty} = \tau(\infty) = C$; заменив C через τ_{∞} , найдем:

$$\tau(E) = \tau_{\infty} \left[\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{E - E_{i,of}}{\frac{\Gamma_i}{2}} + \frac{1}{2} \right]. \quad (9,28)$$

Определим теперь, при каком значении энергии фотона E_x будет иметь место равенство $\tau(E_x) = \frac{\tau_{\infty}}{2}$. Для этого напишем:

$$\tau(E_x) = \tau_{\infty} \left[\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{E_x - E_{i,of}}{\frac{\Gamma_i}{2}} + \frac{1}{2} \right] = \frac{\tau_{\infty}}{2}.$$

Это равенство возможно при условии

$$E_x = E_{i,of},$$

т. е. абсцисса точки, соответствующей половине асимптотического значения $\tau(E)$ при $E \rightarrow \infty$, равна $E_{i,of}$ и определяет энергию фотона, выбрасывающего электрон с максимума распределения i -уровня на границу непрерывной области энергий. Эта точка арктангенсоиды является ее точкой перегиба (рис. 143, з).

Найдем абсциссы $E_{\frac{1}{4}}$ и $E_{\frac{3}{4}}$, в которых $\tau(E)$ равно $\frac{1}{4} \tau_{\infty}$ и $\frac{3}{4} \tau_{\infty}$ соответственно:

$$E_{\frac{1}{4}} = E_{i,of} - \frac{\Gamma_i}{2},$$

$$E_{\frac{3}{4}} = E_{i,of} + \frac{\Gamma_i}{2},$$

откуда следует:

$$E_{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}} = \Gamma_i. \quad (9,29)$$

Таким образом, найдя асимптотическое значение τ_{∞} кривой непрерывного поглощения и определив абсциссы точек, соответствующих значениям ординат $\frac{1}{4}\tau_{\infty}$ и $\frac{3}{4}\tau_{\infty}$, можно по разности этих абсцисс найти ширину Γ_i внутреннего уровня i . К сожалению, этот способ непосредственно неприменим для свободных атомов, так как на кривую непрерывного поглощения налагаются селективные линии поглощения, рассмотренные выше.

На рис. 142 представлено разложение полной кривой поглощения K -края аргона на селективные линии поглощения и полосу непрерывного поглощения. Для построения этого разложения использована четко выделяющаяся на экспериментальной кривой первая линия поглощения $1s \rightarrow 4p$, а именно: 1) ее энергетическая ширина $(\Delta E)_{K} = \Gamma_K$ и 2) ордината максимума интенсивности этой линии. Следующие три линии построены по указанному выше методу. Для построения арктангенсоиды непрерывного поглощения использованы: 1) энергетический интервал $h(\nu_{\infty} - \nu_A) = 2,7 \text{ эв}$, определяющий положение точки перегиба арктангенсоиды по отношению к абсциссе максимума интенсивности первой селективной линии; 2) тот же параметр Γ_K и 3) асимптотическое значение τ_{∞} коэффициента поглощения со стороны коротких волн, взятое непосредственно по экспериментальной кривой. Как видно из рис. 142, теоретическая результирующая кривая, полученная по этим данным, с большой точностью повторяет основные особенности экспериментальной кривой. Аналогичное разложение спектра неона удачно осуществлено Бачковским [77].

$L_{II, III}$ -край поглощения аргона исследовался [16] при помощи спектрографа с плоской диффракционной решеткой. Аргон находился в самом спектрографе при давлении 0,5 мм рт. ст. Полученная кривая поглощения обнаружила с длинноволновой стороны от края белую линию; максимум поглощения этой линии имел длину волны 50,68 Å. Согласно правилам отбора $L_{II, III}$ -спектр поглощения аргона возникает при переходах электрона с уровня $2p$ на оптические уровни ns ($n \geq 4$) и nd ($n \geq 3$). Сравнение с оптическими уровнями калия позволяет дать интерпретацию особенностей $L_{II, III}$ -спектра поглощения аргона. Белая линия поглощения ($\lambda = 50,68 \text{ Å}$) соответствует переходу $2p$ -электрона на $4s$ -уровень. Последний у калия удален на 4,3 эв от начала непрерывной области энергий, что позволяет установить длину волны $\lambda = 49,80 \text{ Å}$, соответствующую началу этой области энергий.

Однако при исследовании [16] K -края поглощения криптона полученная кривая поглощения не обнаруживает белых линий. Это находится в соответствии с формулой (9,14), из которой

следует, что интенсивность «белых линий» быстро уменьшается с возрастанием атомного номера Z .

Нарбутт [17] исследовал K -край поглощения паров цинка. При разложении экспериментальной кривой выяснилось, что этот спектр состоит из двух серий селективных белых линий $1s \rightarrow np$ ($p \geq 4$) и соответствующих им двух полос непрерывного поглощения, как показано на рис. 144. Жирной линией на этом рисунке представлена экспериментальная кривая. Тонкими линиями показаны: 1) край поглощения I и ряд селективных линий, расположенных слева от него, и 2) край поглощения II и ряд селективных линий, расположенных между

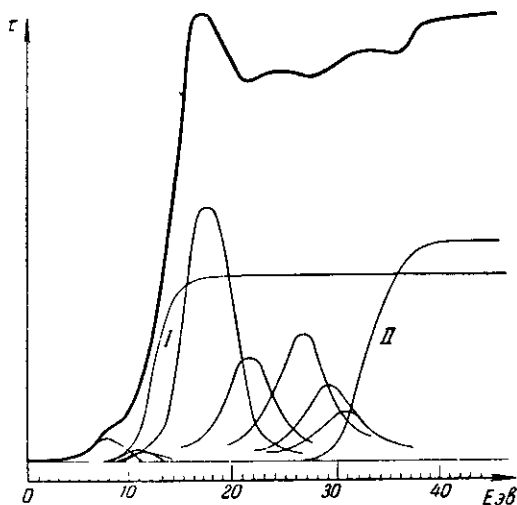


Рис. 144. K -спектр поглощения паров цинка.

этим краем и краем I . Сравнение с оптическими спектрами следующего за цинком элемента — галлия — показывает, что край и линии I соответствуют нейтральным атомам цинка, а край и линии II соответствуют однократно ионизованным атомам цинка Zn^+ . Сравнение интенсивностей этих краев показывает, что около 45% атомов цинка являются нейтральными, а 55% — ионизованными. Нарбутт приходит к выводу, что процесс поглощения фотона атомом цинка может происходить либо без отрыва внешнего электрона, либо с одновременным отрывом одного внешнего электрона. Это исследование показывает, что и при интерпретации других краев поглощения следует всегда считаться с возможностью таких сложных процессов, оставляющих атом в некоторых случаях в состоянии двойной ионизации при отсутствии двух электронов: одного на внутреннем уровне, другого на наружном.

3. Спектры поглощения многоатомных газов

Проблема поглощения атома, входящего в состав двухатомной молекулы, рассмотрена Кронигом [22]. Обычно коэффициент поглощения τ рассматривают как функцию длины волны λ , частоты ν или энергии фотона $E = h\nu$. Если в процессе поглощения из свободного атома вырывается электрон, энергия связи которого в атоме $E_i < h\nu$, то электрон приобретает кинетическую энергию $E_{\text{кин}}$:

$$h\nu = E_i + E_{\text{кин}}.$$

Коэффициент поглощения уровнем i изолированного атома A может быть представлен как функция от $E_{\text{кин}}$. Обозначим этот коэффициент $\tau_1(E_{\text{кин}})$, где индекс 1 указывает на одиночный атом. Если атом A входит в состав двухатомной молекулы AB , то вырванный из A фотоэлектрон движется в поле обоих атомов A и B . Присутствие атома B искажает не только внешние свободные уровни атома A , но и распределение состояний в непрерывной области энергий этого атома. В результате этого вероятность P выбрасывания фотоэлектрона с энергией $E_{\text{кин}}$ меняется, что приводит и к изменению значения коэффициента поглощения.

Обозначим коэффициент поглощения для одного атома A , входящего в состав двухатомной молекулы, $\tau_2(E_{\text{кин}})$. Крониг сводит задачу о поглощении двухатомной молекулы к нахождению отношения

$$\kappa = \frac{\tau_2(E_{\text{кин}})}{\tau_1(E_{\text{кин}})} = \frac{P_2(E_{\text{кин}})}{P_1(E_{\text{кин}})},$$

где P_1, P_2 — соответствующие вероятности переходов. При равновесном взаимодействии рентгеновских лучей с веществом в 1 сек. рекомбинирует столько же атомов, сколько их ионизируется в результате истинного поглощения лучей. Вероятность P поглощения атомами фотона $h\nu$ с вырыванием фотоэлектрона с кинетической энергией $E_{\text{кин}}$ равна вероятности обратного процесса: возвращения на тот же уровень электрона с кинетической энергией $E_{\text{кин}}$ с излучением фотона $h\nu$. Принимая равенство этих вероятностей, Крониг решает обратную задачу, определяя вероятность второго из перечисленных двух процессов, т. е. эмиссионного процесса.

Величина $P(E_{\text{кин}})$ пропорциональна вероятности перехода атома из внутреннего состояния i в состояние k , в котором электрон, потеряв связь с атомом, движется равномерно и прямолинейно. Если первое из этих состояний характеризуется атомной волновой функцией $\psi_i(x, y, z)$, то во втором состоянии

движение электрона может быть описано плоской волной ψ_k с волновым вектором \mathbf{k} :

$$\psi_k(x, y, z) = Ne^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

где N — нормирующий множитель, $k = \frac{\sqrt{2mE_{\text{кин}}}}{h}$.

Согласно (2,77) вероятность P пропорциональна квадрату матричного элемента амплитуды осциллятора:

$$P \propto |x(i, k)|^2 + |y(i, k)|^2 + |z(i, k)|^2,$$

где по (2,74)

$$x(i, k) = \iiint \psi_i(x, y, z) x \psi_k^*(x, y, z) dx dy dz;$$

аналогичные выражения могут быть написаны и для $y(i, k)$ и $z(i, k)$.

Обозначим величины $x(i, k)$, $y(i, k)$, $z(i, k)$ для изолированного атома x_1 , y_1 , z_1 , а для атома, входящего в состав двухатомной молекулы, x_2 , y_2 , z_2 . Тогда поставленная Кронигом задача сводится к нахождению отношения

$$\kappa = \frac{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}. \quad (9,30)$$

Волновая функция внутреннего состояния $\psi_i(x, y, z)$ в обоих случаях одинакова. Если в состоянии k электрон движется по оси x , проходящей через атом A , то представляющая электрон плоская волна будет иметь вид:

$$\psi_k(x) = Ne^{2\pi i k x}.$$

Вблизи A поле этого атома искажает плоскую волну так, что $\psi_k(x)$ должно быть заменено некоторой новой функцией $\Psi_k(x)$. Мы будем при этом предполагать, что указанные искажения обладают сферической симметрией по отношению к атому и не зависят от направления оси x . Тогда будем иметь для одиночного атома:

$$x_1 = \iiint \psi_i(x, y, z) x \Psi_k^*(x) dx dy dz;$$

$$y_1 = z_1 = 0.$$

При наличии атома B рядом с атомом A (в составе двухатомной молекулы AB), когда фронт плоской волны дойдет до атома B (т. е. по оси x — до точки C на рис. 145), этот атом даст упруго-рассеянную сферическую волну с амплитудой, зависящей от угла рассеяния ϑ и убывающей обратно пропорционально расстоянию от атома B . При этом рассеянии

сохраняется кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ электрона, а следовательно и величина волнового вектора k . Вблизи атома A амплитуда рассеянной волны может быть обозначена $C(\theta)/e$, где $e = AB$ — расстояние между атомами в молекуле. Если $e \gg \lambda$, то можно принять, что вблизи A сферическая волна может быть аппроксимирована плоской волной, распространяющейся по оси x' : $\psi_k^B(x')$.

Начнем отсчитывать время и длины путей, пройденных обеими волнами, с того момента, когда первичная волна дошла

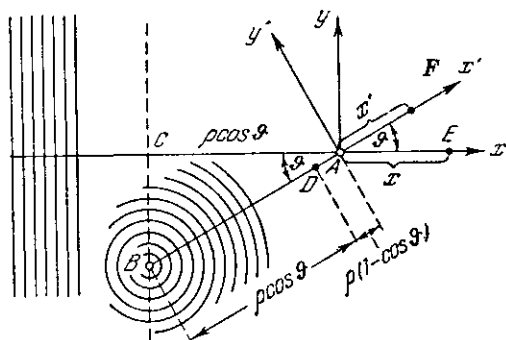


Рис. 145. Схема к расчету поглощения двух-атомной молекулой. $AB = e$.

до атома A . В этот момент рассеянная волна прошла по оси x' отрезок $BD = CA = e \cos \theta$. В произвольный следующий момент времени t , когда первичная волна окажется в точке E с координатой x , рассеянная волна будет в точке F с координатой x' , связанной с x условием

$$x = AE = DF = DA + x' = e(1 - \cos \theta) + x'.$$

Отсюда следует, что рассеянная волна в момент времени t может быть аппроксимирована следующей плоской волной:

$$\psi_k^B(x') = N \frac{C(\theta)}{e} \exp \{2\pi i k [e(1 - \cos \theta) + x']\} = q \psi_k(x'),$$

где q от x' не зависит:

$$q = \frac{C(\theta)}{e} \exp [2\pi i k e(1 - \cos \theta)].$$

¹⁾ В реальных случаях введенное Кронигом условие $e \gg \lambda$ соблюдается далеко не всегда.

Эта плоская волна вблизи атома A подвергается такому же искажению, как и первичная волна, и потому может быть представлена следующей функцией:

$$\Psi_k^B(x') = q \Psi_k(x').$$

Таким образом, на атом A одновременно действуют две плоские волны. Результирующую волновую функцию $\Psi_2(x, y, z)$ можно представить их суммой

$$\Psi_2(x, y, z) = \Psi_k(x) + \Psi_k^B(x') = \Psi_k(x) + q \Psi_k(x').$$

Вычислим теперь матричный элемент x_2 :

$$\begin{aligned} x_2 &= \iiint \psi_i(x, y, z) x \Psi_2^*(x, y, z) dx dy dz = \\ &= \iiint \psi_i(x, y, z) x \Psi_k^*(x) dx dy dz + \\ &+ \iiint \psi_i(x, y, z) x q^* \Psi_k^*(x') dx dy dz = \\ &= x_1 + q^* \iiint \psi_i(x, y, z) x \Psi_k^*(x') dx dy dz. \end{aligned}$$

Приняв сферическую симметрию функции ψ_i , получим:

$$\psi_i(x, y, z) = \psi_i(x', y', z').$$

Заменим x , y и z через x' , y' и z' по известным уравнениям преобразования прямоугольных координат при повороте их на угол ϑ вокруг оси z :

$$x = x' \cos \vartheta - y' \sin \vartheta; \quad y = x' \sin \vartheta + y' \cos \vartheta; \quad z = z'.$$

Кроме того, как известно:

$$dx dy dz = dx' dy' dz'.$$

Сделав соответствующую замену координат в выражении для x_2 , получим:

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 + q^* \iiint \psi_i(x', y', z') (x' \cos \vartheta - y' \sin \vartheta) \Psi_k^*(x') dx' dy' dz' = \\ &= x_1 + q^* \cos \vartheta \iiint \psi_i(x', y', z') x' \Psi_k^*(x') dx' dy' dz' - \\ &- q^* \sin \vartheta \iiint \psi_i(x', y', z') y' \Psi_k^*(x') dx' dy' dz' = \\ &= x_1 + q^* x_1 \cos \vartheta - q^* y_1 \sin \vartheta = x_1 (1 + q^* \cos \vartheta), \end{aligned}$$

так как $y_1 = 0$. Аналогично получим:

$$y_2 = q^* x_1 \sin \vartheta;$$

$$z_2 = 0.$$

Найдем теперь квадраты матричных элементов:

$$\begin{aligned} x_2^2 &= x_1^2 |1 + q^* \cos \vartheta|^2 = x_1^2 (1 + q^* \cos \vartheta) (1 + q \cos \vartheta) = \\ &= x_1^2 [1 + (q + q^*) \cos \vartheta + |q|^2 \cos^2 \vartheta]; \end{aligned}$$

$$y_2^2 = x_1^2 |q|^2 \sin^2 \vartheta;$$

$$z_2^2 = 0.$$

Подставив эти выражения в (9,30), получим:

$$\kappa = \frac{x_2^2 + y_2^2}{x_1^2} = 1 + (q + q^*) \cos \vartheta + |q|^2.$$

Усредним найденное выражение по $\cos \vartheta$:

$$\begin{aligned} \overline{\kappa - 1} &= \frac{\int_{-1}^{+1} [(q + q^*) \cos \vartheta + |q|^2] d(\cos \vartheta)}{\int_{-1}^{+1} d(\cos \vartheta)} = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi [(q + q^*) \cos \vartheta + |q|^2] \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned}$$

Петерсен [23] разложил рассеянную атомом B волну по угловым моментам l электронов относительно этого атома и учел изменение фазы при рассеянии на δ_l . Это дало следующее выражение для $\overline{\kappa - 1}$:

$$\begin{aligned} \overline{\kappa - 1} &= \frac{1}{2k_0} \sum_{l=0}^{\infty} \{ \sin \delta_l [\cos \delta_l J_{l+\frac{1}{2}}(2\pi k_0 \rho) + \\ &+ (-1)^l \sin \delta_l J_{l-\frac{1}{2}}(2\pi k_0 \rho)] [(l+1) J_{l+\frac{3}{2}}(2\pi k_0 \rho) - l J_{l-\frac{1}{2}}(2\pi k_0 \rho)] + \\ &+ (l + \frac{1}{2}) \sin^2 \delta_l [J_{l+\frac{1}{2}}^2(2\pi k_0 \rho) + J_{l-\frac{1}{2}}^2(2\pi k_0 \rho)] \}, \quad (9,31) \end{aligned}$$

где $J_p(2\pi k_0 \rho)$ — бесселева функция порядка p от $2\pi k_0 \rho$.

Полученные результаты были применены Петерсеном к расчету K -спектра поглощения хлора в молекуле Cl_2 . Этот спектр был изучен в ряде экспериментальных работ [24, 25]. Он представлен на рис. 146 [25]. Величины δ_l были рассчитаны с помощью потенциального поля Хартри. Это позволило найти по (9,31) расстояние первого минимума поглощения от начала K -поглощения. Расчет дал для этого расстояния 6,5 эв, что приближается с

точностью до 1 эв к экспериментальным данным, полученным в работах [24, 25].

К недостаткам теории Кронига—Петерсена следует отнести пренебрежение взаимным многократным рассеянием электронных волн между атомами A и B (рис. 145), а также пренебрежение тепловыми колебаниями молекулы, что не позволяет считать величину ρ постоянной во времени. Более строгая теория, учитывающая тепловые колебания молекул, развита Богдановичем [30]. Кроме того, на основе теории Кронига—Петерсена можно найти не значение коэффициента поглощения атома, входящего в состав двухатомной молекулы, а лишь отношение этого коэффициента к коэффициенту поглощения свободного атома. Петерсен принимал, что свободный атом хлора не дает никакой тонкой структуры K -спектра поглощения. Это заключение было сделано на основе ранней

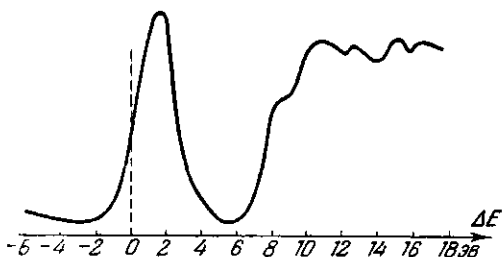


Рис. 146. K -спектр поглощения хлора в молекуле Cl_2 .

работы Линда [24], изучившего K -спектр хлора в молекуле HCl . Петерсен считал, что водород в этой молекуле ничего не поглощает и не рассеивает, а потому молекула HCl имитирует свободный атом хлора. В действительности это заключение неверно, так как в молекуле HCl имеет место ковалентная связь, и водород не отдает полностью своего единственного электрона. Кроме того, в более поздней работе [25] были обнаружены резко выраженные флуктуации коэффициента поглощения K -спектра хлора в HCl .

Теорию спектров симметричных многоатомных молекул дали Хартри, Крониг и Петерсен [26]. Они рассмотрели K -край поглощения германия в молекуле GeCl_4 , представляющей собой тетраэдр, в центре которого находится атом Ge , а в вершинах — атомы Cl . Расстояние $\text{Ge}—\text{Cl}$ равно $\rho = 2,10 \text{ \AA}$ (по данным электронографического анализа). При наличии нескольких рассеивающих атомов в молекуле тонкая структура поглощения, обязанная каждому из них, накладывается линейно:

$$\overline{\kappa - 1} = \sum_s (\overline{\kappa_s - 1}).$$

В случае симметричной молекулы все члены суммы равны. В работе [26] проведен детальный расчет кривой поглощения K -уровнем Ge в GeCl_4 , определены расстояния последовательных

максимумов и минимумов этой кривой от начала K -поглощения и результаты сравнены с экспериментом [27]. Как теоретическая, так и экспериментальная кривые обнаруживают резко выраженные флуктуации спектра поглощения на протяжении до 200 эв. Сопоставление расстояний экстремумов этих кривых от начала K -поглощения обнаружило систематические отклонения, монотонно нараставшие с увеличением этих расстояний.

Было предположено [26], что причина отклонений кроется в неточном значении приведенной выше величины ϱ , которая была принята при расчете положений экстремумов по (9,31). В этой формуле положение экстремумов однозначно определяется произведением $k\varrho$. Таким образом, для каждого определенного экстремума (обозначим его e) значение $k_e\varrho = \text{const}$. Отсюда следует, что ϱ обратно пропорционально величине волнового вектора k_e , соответствующего данному экстремуму e :

$$\varrho \propto \frac{1}{k_e}.$$

Так как кинетическая энергия электрона $E_{\text{кин}}$ связана с длиной волнового вектора k по (8,16), то получим:

$$\varrho \propto \frac{1}{\sqrt{E_{\text{кин}}}}. \quad (9,32)$$

Эта зависимость позволила по экспериментальным положениям экстремумов уточнить параметр ϱ молекулы GeCl_4 . Более точное значение ϱ оказалось равным 2,07 Å. Позднее тот же спектр был изучен [28] в области первых 60 эв с помощью двухкристального спектрометра. Этот спектр представлен на рис. 147.

Богданович [29, 30] учел структуру молекулы и получил формулу, в которой воздействия на поглощающий атом со стороны отдельных атомов не аддитивны. Согласно этой теории положения элементов тонкой структуры спектра поглощения зависят от расположения других атомов относительно поглощающего атома. В дальнейшем аналогичная теория была применена Корсоном [31] для расчета тонкой структуры K -спектра поглощения Ge в GeCl_4 . Теоретические кривые, полученные в работах [26] и [31], также показаны на рис. 147. Сопоставление этих кривых с экспериментальными [27, 28] показывает, что в области первых 80 эв расчеты [26, 31] дают плохое приближение. Лишь в области от 80 до 200 эв теоретические кривые довольно близки к экспериментальным. Здесь, как и в случае двухатомных молекул, остается неучтенным поглощение свободным атомом германия. Резкий максимум тонкой структуры

в начале кривой поглощения (рис. 147), по-видимому, указывает на наличие селективной линии поглощения, возникающей при переходе K -электрона на оптический уровень молекулы GeCl_4 . Между тем, в теоретических работах [26, 31] учитывался лишь непрерывный спектр энергии молекулы, тогда как влияние оптических уровней на кривую поглощения не принималось во внимание.

Исследование K -спектра поглощения мышьяка в парах AsCl_3 обнаружило [27] тонкую структуру, вполне сходную со спектром

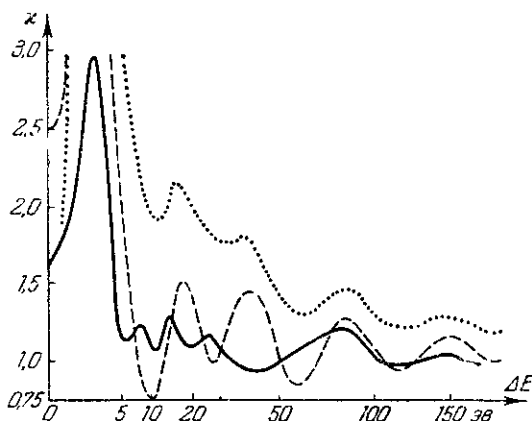


Рис. 147. K -спектр поглощения германия в парах GeCl_4 . Сплошной линией показана экспериментальная кривая [28], штриховой линией—теоретическая кривая по [26]; пунктиром—теоретическая кривая по [31].

Ge в GeCl_4 . Сопоставление расстояний флуктуаций от начала поглощения для обеих этих молекул позволило по (9,32) рассчитать межатомные расстояния $\text{As}-\text{Cl}$ в молекуле AsCl_3 ; эти расстояния оказались равными $2,20 \text{ \AA}$.

Интересно отметить, что тонкая структура спектра поглощения хлора в аналогичном соединении CCl_4 найдена лишь в области первых 10 эВ для K -спектра [32] и несколько более 15 эВ для L_{II}, III -спектра.

Из сказанного выше следует, что начальная область поглощения (первые $10-15 \text{ эВ}$) представляет собой суперпозицию линий поглощения, возникающих при переходах внутреннего электрона на оптические уровни молекулы. Область спектра, начинающаяся за $80-100 \text{ эВ}$ от начала поглощения, удачно объясняется изменением вероятности поглощения при окружении данного атома другими атомами.

Изложенную в предыдущем разделе теорию спектров поглощения одноатомных газов Вайнштейн, Нарбутт и Барин-

ский [7, 8, 10, 18] применили к интерпретации спектров поглощения некоторых двухатомных и трехатомных паров и газов: HCl , Cl_2 , HBr , H_2S , CS_2 , SO_2 . На рис. 148 жирной линией показана микрофотометрическая кривая K -спектра поглощения серы в H_2S по экспериментальной работе [19]. Тонкими линиями показаны селективные линии и край непрерывного поглощения по теоретической работе Вайнштейна, Баринского и Нарбутта [18]. Пунктиром дана результирующая теоретическая кривая. Принимая во внимание, что микрофотограмма дает искаженные (сглаженные) соотношения интенсивностей,

следует считать соответствие экспериментальной и теоретической кривых удовлетворительным.

Однако применение формулы (9,14) к интерпретации спектров поглощения атомов, входящих в состав многоатомных молекул, является лишь первым и недостаточным приближением, так как указанная формула выведена, исходя из атомных водородоподобных волновых функций. Кроме того, примененный в этой работе способ введения квантового дефекта Δ предполагает также водородоподобность исследуемого атома. Таким

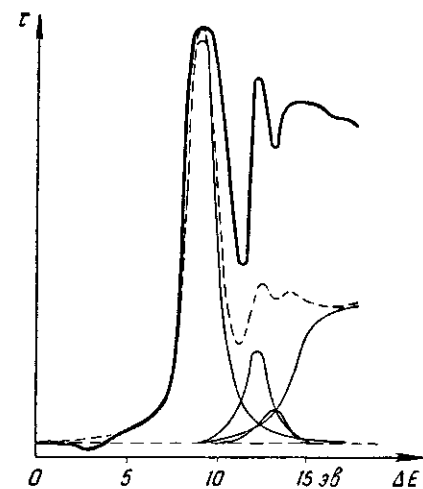


Рис. 148. K -спектр поглощения серы в H_2S .

образом, экстраполяция этой теории на спектры многоатомных газов предполагает прежде всего простую аддитивность спектров поглощения атомов в молекуле. Вхождение атома в молекулу учитывается только по изменению зарядности иона. Попытка оценить поляризации ионов по величине квантового дефекта, вычисленного из положений селективных линий поглощения по формуле (9,18), дала лишь качественное согласие с величинами поляризаций по измерениям рефракции тех же веществ. Из формулы (9,14) следует, что интенсивность селективных линий поглощения очень быстро убывает с возрастанием атомного номера Z ($\propto Z^{-7}$). Между тем в K -спектре поглощения брома в парах Br_2 и JBr были обнаружены [20] ярко выраженные белые линии поглощения. В парах еще более тяжелого элемента — иода (I_2) белые линии не наблюдаются: K -край иода имеет характер арктангенсоиды, соответствующей непрерывному поглощению. В этом случае сказыв-

важется не только малая интенсивность селективных линий, но и значительная ширина K -уровня иода, благодаря которой линии «размазываются» по спектру, не вызывая резких флуктуаций коэффициента поглощения.

Несмотря на указанную приближенность теории Вайнштейна и Нарбутта, эта теория была с успехом применена авторами к интерпретации спектров поглощения ряда молекул (см., например, [74]).

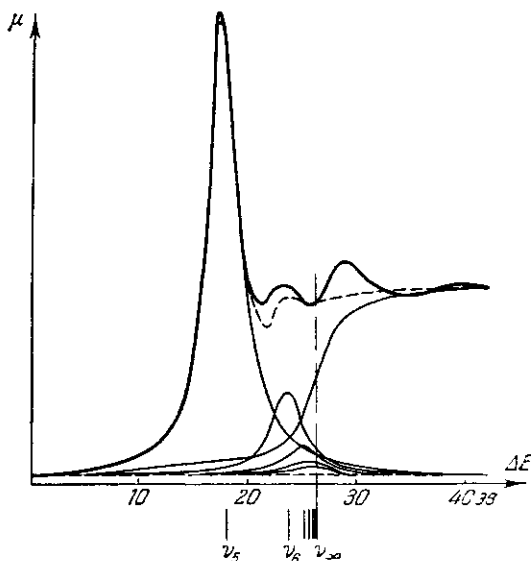


Рис. 149. K -спектр поглощения Ge в GeCl_4 . Жирная сплошная кривая — экспериментальная [28]; тонкие сплошные линии — селективные линии поглощения и истинный главный край по [78]; штриховая линия — суммарная теоретическая кривая.

На рис. 149 представлена интерпретация K -спектра поглощения германия в GeCl_4 по работе Баринского, Нарбутта и Вайнштейна [78]. Сплошной жирной линией показана экспериментальная кривая [28], тонкими сплошными линиями — построенные теоретически селективные линии поглощения. Эти линии построены на основе предположения, что первый яркий максимум соответствует переходу электрона в процессе поглощения с $1s$ - на $5p$ -уровень атома германия, а следующие максимумы появляются в результате переходов $1s \rightarrow 6p$, $7p$ и т. д. По расстоянию между первыми двумя максимумами ($5,8 \text{ эв}$) в соответствии с развитой в предыдущем разделе теорией были рассчитаны представленные на рис. 149 селективные

линии поглощения, а также построен истинный главный край поглощения. Штриховой линией на рис. 149 показана суммарная теоретическая кривая. В той же работе указывается, что теория Хартри, Кронига и Петерсена [26] предполагает отсчет положений экстремумов кривой поглощения от начала непрерывной области поглощения, т. е. от абсциссы точки перегиба арктангенсоиды, представляющей истинный главный край поглощения (или, что то же самое, от конца серии селективных линий поглощения). Между тем, в работе [26] при сравнении

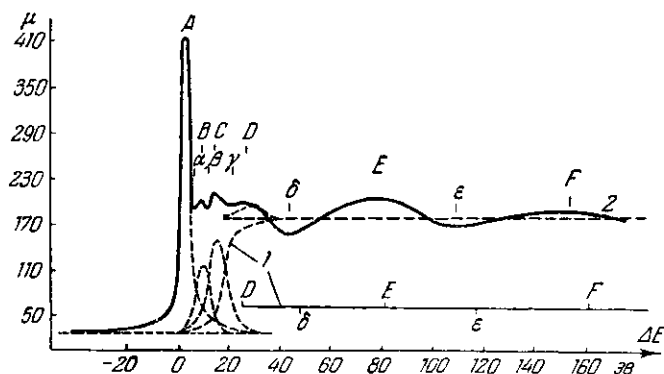


Рис. 150. К-спектр поглощения Ge в GeCl_4 . Сплошная кривая 2 — экспериментальная [80]; 1 — теоретические данные Костарева [79, 81].

теории с экспериментом за начало отсчета принят «кажущийся главный край поглощения», т. е. в действительности — начало первой селективной линии поглощения. Исправив эту ошибку, Баринский, Нарбутт и Вайнштейн [78] сравнивают вычисленные [26] положения экстремумов с исправленными указанным выше способом экспериментальными расстояниями и получают лучшее согласие данных, чем это имело место в работе [26].

Другое объяснение того же спектра дают Костарев и Боровский [79], которые исходят из более поздней экспериментальной кривой (рис. 150), полученной двукристалльным спектрометром [80]. Первый яркий максимум А интерпретируется в этой работе как результат перехода электрона $1s \rightarrow 4p$ в атоме Ge. При этом внешняя электронная оболочка атома Ge становится эквивалентной оболочке As—элемента со следующим за Ge атомным номером. Это приводит к снижению валентности иона Ge и отщеплению от молекулы GeCl_4 одного атома Cl. Этому процессу соответствует, по расчетам Костарева, общее

изменение энергии молекулы GeCl_4 на $3,75$ эв, тогда как по работе [80] расстояние максимума A от начала поглощения равно $3,85$ эв.

Второй максимум B объясняется по [79] переходом в процессе поглощения $1s$ -электрона Ge к отщепляющемуся атому Cl, что ведет к отщеплению второго атома Cl, так как центральный атом Ge имитирует теперь ион As^+ . Расчет изменения энергии молекулы GeCl_4 дает в этом случае $10,5$ эв, тогда как по экспериментальным данным [80] максимум B удален от начала поглощения на $9,48$ эв.

Третий максимум C соответствует по [79] порогу внешнего фотоэффекта $1s$ -электрона Ge в GeCl_4 , т. е. выбрасыванию этого электрона за пределы молекулы. Как и в предыдущем случае, центральный атом Ge имитирует ион As^+ , что приводит к отщеплению двух нейтральных атомов Cl. Этому процессу соответствует изменение энергии молекулы GeCl_4 на $15,35$ эв, тогда как опыт дает для положения максимума C $14,4$ эв.

Остальная часть спектра поглощения — максимумы D — F (рис. 150) относятся [79] к области тонкой структуры, рассчитанной в другой работе Костарева [81].

Вопрос о справедливости той или иной теории, изложенной выше, не может быть решен в настоящее время; необходимы дальнейшие теоретические работы в этом направлении.

При исследовании [21] K -края поглощения азота (N_2) была обнаружена селективная линия поглощения, удаленная от начала непрерывной области поглощения примерно на 10 эв. Можно дать следующую интерпретацию [21] этого спектра. Начало непрерывного поглощения соответствует ионизации молекулы N_2 , т. е. переходу ее в молекулу с одним нормальным атомом азота и вторым — ионизованным на K -уровень. Последний атом эквивалентен следующему за азотом атому кислорода, т. е. вся молекула после ионизации подобна молекуле NO , в которой, однако, один из четырех электронов $2p$ кислорода отсутствует, так как у азота их только три. Следовательно, начало непрерывной области поглощения соответствует переходу от основного состояния молекулы $\text{N}_2(1S)$ к ионизованной молекуле NO . Селективная линия интерпретируется как переход электрона с K -уровня атома азота на уровень $2p$, в результате чего молекула N_2 из своего основного состояния ($1S$) переходит к нормальной молекуле NO в ее основном состоянии ($2P$). Разность энергий двух указанных переходов дает, таким образом, энергию ионизации молекулы NO с уровня $2p$, т. е. $9,4$ эв, что довольно близко к найденному экспериментально расстоянию.

4. Спектры поглощения жидкостей

Исследования K -спектра жидкого брома не обнаружили никакой тонкой структуры, а K -спектры брома в бромной воде и в растворе KBr показали, что тонкая структура начальной области поглощения выражена лишь очень слабо [20]. Исследование K -спектра поглощения германия в жидком $GeCl_4$ и в сильно переохлажденном жидком $GeCl_4$ обнаружило [33] ярко выраженную тонкую структуру, вполне подобную описанной выше структуре K -спектра газообразного $GeCl_4$, но с несколько уменьшенными расстояниями флуктуаций от начала поглощения.

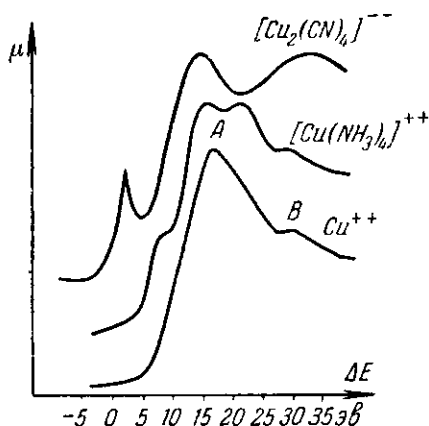


Рис. 151. K -спектры поглощения меди в различных ионах, находящихся в водных растворах.

Это указывает на то, что в жидком состоянии молекулы $GeCl_4$ сохраняют свою жесткую тетраэдрическую структуру. Благодаря флуктуациям в жидкости расстояния между отдельными молекулами статистически меняются; в результате можно ожидать лишь слабого влияния соседних молекул на вероятность поглощения центральным атомом одной из них. Это объясняет указанное сходство спектров поглощения $GeCl_4$ в жидком и газообразном состояниях.

Спектры поглощения ионов в растворах исследованы в работах Бимана и Бирдена [34] и Вайнштейна [10, 35]. В первой из этих работ изучены K -спектры иона Cu^{2+} в водных растворах $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, а также ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} в растворах сульфатов; кроме того, в той же работе исследованы K -спектры меди в комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu_2(CN)_4]^{4-}$ (рис. 151). Ион Cu^{2+} во всех трех водных растворах дал тождественные спектры, что указывает на полную диссоциацию этих молекул. Максимум A на кривой поглощения иона Cu^{2+} , согласно интерпретации Бимана и Бирдена, соответствует переходу K -электрона на первый из разрешенных правилами отбора незаполненных уровней Cu^{2+} , т. е. на уровень $4p$. Второй максимум B соответствует переходу K -электрона на следующий, разрешенный правилами отбора уровень, т. е. на $5p$. Расстояние по спектру между точками A и B равно 14—16 эв. Это расстояние должно быть равно расстоянию между оптическими уровнями $4p$ и $5p$ иона $Zn III$,

который является подобием иона Cu^{++} с вырванным K -электроном. По данным оптических спектров, это расстояние равно 10,9—12,6 эв. Следует, однако, учесть, что благодаря наложению отдельных максимумов, обусловленных переходами K -электрона на уровни $5p$, $6p$, $7p$, ..., эти максимумы сливаются в один, что удаляет его от A еще примерно на 2,5 эв. Это дает уже хорошее соответствие эксперименту. Аналогичная интерпретация K -спектра иона Zn^{++} также дает хорошее соответствие с данными, полученными из оптических спектров иона Ga III .

Ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$, имеющий поляризационные связи групп NH_3 с Cu^{++} , дает совершенно другой тип спектра. Наконец, третий тип спектра дал ион $[\text{Cu}_2(\text{CN})_4]^{-}$, имеющий ковалентные связи того же типа, что и в двухатомных молекулах Cl_2 , Br_2 . Это объясняет одинаковый характер этих спектров.

По исследованиям Вайнштейна [10, 35] K -спектров поглощения никеля ионы Ni^{++} в нормальных водном и спиртовом растворах $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дают тождественные спектры. Таким образом, эти спектры не зависят от природы сольватной оболочки ионов Ni^{++} в растворах. Ион Ni^{++} в нормальном водном растворе $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и комплексный ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ в аммиачной среде дали K -спектры поглощения, весьма близкие по типу к спектру иона Ni^{++} в растворе $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 152). Совершенно другой тип кривой поглощения дал комплексный ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ в растворе цианистого калия. Этот ион дал хорошо выраженную флуктуацию коэффициента поглощения в длинноволновой части спектра, тогда как в спектрах всех остальных ионов эта флуктуация отсутствует. Ион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ имеет тетраэдрическое расположение групп NH_3 относительно центрального иона Ni^{++} , тогда как ион $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ имеет плоскую структуру. Первый из этих комплексов парамагнитен, второй — диамагнитен. В комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ ион Ni^{++} имеет на $3d$ -уровне всего два неспаренных электрона, обеспечивающих парамагнитность комплекса, на $4s$ -уровне — два и на $4p$ -

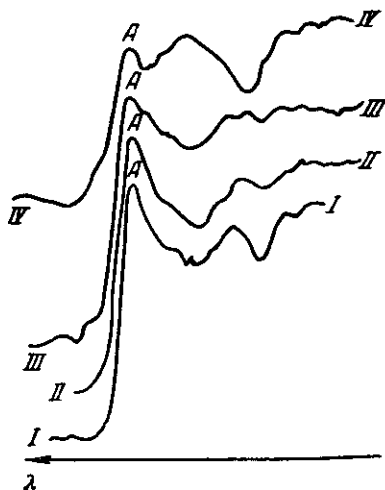


Рис. 152. Микрофотограммы K -спектров поглощения никеля в различных ионах, находящихся в водных растворах:

- (I) Ni^{++} в растворе $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- (II) Ni^{++} в растворе $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- (III) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{++}$;
- (IV) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$.

уровне — шесть электронов. Таким образом, в этом комплексе $4p$ -оболочка заполнена электронами и переходы K -электрона в процессе поглощения могут осуществляться лишь на уровень $5p$, дающий максимум A . В комплексе $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ центральный атом никеля имеет по два спаренных электрона на $3d$ - и $4s$ -уровнях и четыре электрона на уровне $4p$. В этом случае $4p$ -оболочка не заполнена и переходы электрона с K -уровня на уровень $4p$ могут осуществляться, что и дает длинноволновую флуктуацию K -спектра поглощения никеля в этом комплексе (рис. 152). Вайнштейн указывает, однако, что в исследованном им растворе, содержавшем цианистый комплекс, могло установиться динамическое равновесие между простыми ионами Ni^{++} и комплексными $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$, что осложняет интерпретацию экспериментальной кривой.

Как показали Вайнштейн, Нарбутт и Баринский [75], основное отличие спектров поглощения ионов в растворах от спектров молекул газов заключается в меньшей интенсивности селективных линий поглощения и значительно большей их ширине. Увеличение ширины линий может быть объяснено расщеплением наружных уровней ионов под влиянием возмущений со стороны молекул растворителя, образующих сольватную оболочку иона.

В этой работе было показано, что структуру рентгеновского спектра поглощения иона Zn^{++} можно рассчитать на основе представлений о водородоподобной модели этого иона, используя для определения положений селективных линий поглощения сериальную формулу Ридберга (9,17), а для нахождения интенсивности этих линий — формулу (9,14). При этом величина заряда ионного остатка принимается равной $\eta = 3$. Ширины всех линий считались в этой работе одинаковыми и определялись по ширине первой хорошо выраженной линии.

В работе Вайнштейна [82] ширина селективных линий поглощения в спектре растворенных веществ рассчитана на основе представлений о линейном штарк-эффекте в молекулярном поле растворителя.

Как известно (см., например, [83], стр. 184), расстояние ΔW между крайними компонентами расщепления атомного уровня в электрическом поле E равно

$$(\Delta W)_n = \frac{3}{\eta} E n (n - 1),$$

где n — главное квантовое число, а η — эффективный заряд ионного остатка для данного уровня. Для иона Zn^{++} главное квантовое число наружного уровня, соответствующего первой

хорошо выраженной селективной линии, равно четырем. Для этого уровня

$$(\Delta W)_4 = \frac{36}{\eta} E.$$

Ввиду значительной ширины отдельных компонентов расщепления они не обнаруживаются раздельно и сливаются в одну линию; в частности, ширина первой селективной линии Γ_4 может быть положена равной $(\Delta W)_4$ (если ширина K -уровня $\Gamma_K \ll (\Delta W)_4$):

$$\Gamma_4 = \frac{36}{\eta} E.$$

Точно так же ширины Γ_n всех остальных селективных линий могут быть положены равными $(\Delta W)_n$, откуда следует:

$$\Gamma_n = \frac{n(n-1)}{12} \Gamma_4.$$

Таким образом, ширины последовательных селективных линий не остаются постоянными, как это предполагалось в работе [75], а возрастают пропорционально $n(n-1)$.

Основываясь на изложенном методе расчета и приняв ради простоты (без достаточных оснований) для контура расщепленной линии дисперсионную форму:

$$\tau_\nu = \frac{\tau_n}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_n}{\Gamma_n/2}\right)^2} = \frac{\tau_n}{1 + \left[\frac{12(\nu - \nu_n)}{n(n-1)\Gamma_4}\right]^2}.$$

Нарбутт [84] разложил K -спектр поглощения иона Zn^{++} в водном растворе $Zn(NO_3)_2$ (рис. 153) на селективные линии и истинный край поглощения. На рис. 153 штриховой линией показана разность между экспериментальной кривой и суммарной теоретической кривой (не показанной на этом рисунке). Как видно, эта разность становится отличной от нуля и дает максимум на расстоянии 46 эв от первой селективной линии. Как предполагает Нарбутт, эта часть спектра может быть объяснена кратной ионизацией иона Zn^{++} в процессе K -поглощения, например двойным переходом:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1s \longrightarrow 4p, \\ 3d \longrightarrow \infty. \end{array} \right.$$

Положение этого максимума на шкале энергий хорошо совпадает с соответствующим оптическим термом Ga^{3+} , имитирующим ион цинка с отсутствующими $1s$ и двумя внешними электронами. Расстояние максимума первой селективной линии k_4/R

от границы серии k_{∞}/R , т. е. величина $(k_{\infty} - k_4)/R$, пересчитанная на электрон-вольты, составляет 22,2 эв (по расчетам рентгеновского спектра). Эта величина практически совпадает с той же величиной, измеренной по оптическим спектрам для термов иона Ga^{++} (22,6 эв), имитирующим ион цинка с отсутствующими $1s$ и одним внешним электронами. Это обстоятельство указывает на отсутствие квадратичного штарк-эффекта, который, как известно (см., например, [83], стр. 187), приводит к понижению термов без дополнительного расщепления их.

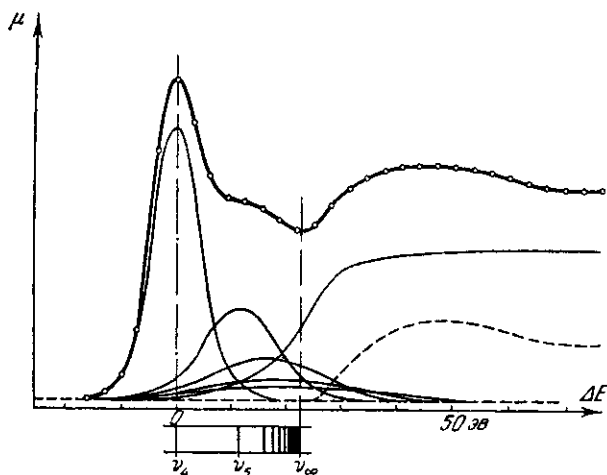


Рис. 153. К-спектр поглощения иона Zn^{++} в однонормальном водном растворе $Zn(NO_3)_2$. Жирная сплошная линия получена по экспериментальным данным, тонкие сплошные линии — результат теоретического разложения спектра.

В той же работе [84] Нарбутт экспериментально исследовал зависимость К-спектров поглощения ионов цинка в растворе от химического состава соли, концентрации раствора, природы растворителя и типа иона, образующегося в растворе. Расчет спектров поглощения проводился тем же методом и в случае хлористого цинка позволил установить соответствие между изменением ширины линии поглощения, обусловленной линейным штарк-эффектом, и величиной дипольного момента молекул растворителя. Для ионов сложного состава (типа комплексов) наблюдается дополнительное расщепление спектральных линий, связанное с полем присоединенных групп (NH_3 , OH , CN). Нарбутт исследовал также влияние замерзания раствора хлористого цинка в глицерине и обнаружил, что замерзание раствора сопровождается сильным расщеплением уровней ионов

Zn^{++} и что переход от жидкого состояния к твердому происходит не непосредственно, а через промежуточное состояние, соответствующее промежуточной температуре.

Нарбутт [85] исследовал также K -спектры флуоресценции ионов цинка в водных растворах и обнаружил резкую асимметрию $K\alpha_1, \alpha_2$ -линий цинка по сравнению с соответствующими линиями металлического цинка.

5. Спектры поглощения твердых тел

Спектр поглощения твердого тела можно разбить на три участка: главный край, представляющий собой крутой подъем коэффициента поглощения с уменьшением длины волны; далее в коротковолновую сторону следуют отдельные флуктуации коэффициента поглощения, достигающие иногда значительной амплитуды, сравнимой по величине с подъемом главного края, и распространяющиеся на несколько электрон-вольт (до 30 эв) от главного края. Эти флуктуации иногда начинаются еще в самом главном крае. Появление их связано с атомными уровнями, более или менее возмущенными воздействиями окружающих атомов. Флуктуации этой части спектра мы будем называть структурой начальной области поглощения (ее иногда называют «косселевской структурой»). Наконец, еще далее в коротковолновую сторону на протяжении нескольких сот электрон-вольт наблюдаются небольшие флуктуации коэффициента поглощения, целиком зависящие от окружения атома в кристаллической решетке и называемые тонкой структурой спектра поглощения (или «крониговской тонкой структурой»).

а) Природа главного края поглощения

Теория формы и ширины главного края поглощения металлов дана Ричтмайером, Барнсом и Рамбергом [14]. В процессе поглощения атом металла выбрасывает электрон с внутреннего уровня i в полосу проводимости за поверхность Ферми. Рассматривая полосу проводимости как область непрерывного распределения возможных значений энергии, Ричтмайер, Барнс и Рамберг развили теорию, изложенную выше в разделе о спектре поглощения одноатомных газов (переходы в непрерывную область энергии). Результатом этой теории является формула (9,28), показывающая, что главный край поглощения металлов должен иметь вид арктангенсоиды. В случае металлов E_{i_0} характеризует энергию перехода электрона с максимума распределения внутреннего уровня i на поверхность Ферми. Середина главного края (точка перегиба) характеризует, таким образом, положение

поверхности Ферми. Основное свойство этой арктангенсоиды, выражаемое формулой (9,29), позволяет воспользоваться главными краями спектров поглощения металлов для нахождения ширины Γ_i внутренних уровней. Этим путем, например, Биман и Фридман [36] нашли ширины K -уровней элементов 26 Fe—31 Ga, приведенные в таблице 32.

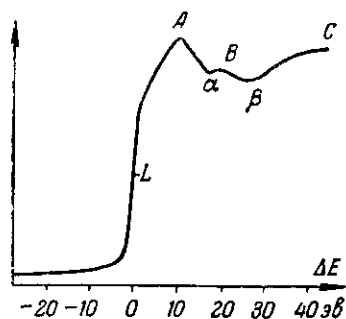
Используя эти данные, а также известные по другим работам ширины эмиссионных линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, можно было найти и ширины уровней L_{II} и L_{III} тех же элементов. Эти последние ширины также приведены в таблице 32.

Таблица 32

Ширины уровней элементов 26 Fe — 31 Ga
в электрон-вольтах

Элемент	Уровень		
	K	L_{II}	L_{III}
26 Fe	$1,8 \pm 0,5$	1,7	1,2
27 Co	$1,5 \pm 0,5$	2,1	1,3
28 Ni	$1,9 \pm 0,5$	1,7	0,7
29 Cu	$1,3 \pm 0,5$	2,4	1,4
30 Zn	$1,5 \pm 0,5$	2,0	1,4
31 Ga	$1,9 \pm 0,5$	1,4	1,2

Изложенные выше теоретические соображения применимы к интерпретации главных краев поглощения металлов в том случае, если разрешенные правилами отбора переходы внутреннего электрона за пределы поверхности Ферми совершаются в широкую полосу кристаллической решетки металла. Так, например, у цинка $3d$ -полоса заполнена электронами, $4s$ -полоса свободна лишь в верхней своей части и $4p$ -полоса (переходы в которую с K -уровня разрешены правилами отбора) почти вся свободна, за исключением самого ее начала.

Рис. 154. K -спектр поглощения цинка.

Так как $4p$ -полоса очень широкая, то для цинка имеются основания считать главный край поглощения арктангенсоидой и наметить точку перегиба ее, т. е. точку, которой соответствует положение поверхности Ферми. K -спектр поглощения цинка [36] представлен на рис. 154. Точка перегиба отмечена буквой L . Максимумы

структуры начальной области поглощения отмечены в соответствии с установившейся практикой буквами *A*, *B*, *C*, минимумы — буквами α , β .

В случае переходных элементов с недостроенными *d*-оболочками интерпретация главного края значительно усложняется, так как он искажается наложением узких полос (или линий) поглощения, возникающих при переходах внутреннего электрона в незаполненную часть *d*-полосы. В результате этих искажений главный край теряет свою арктангенсоидальную форму, как это хорошо видно на рис. 155, на котором представлен

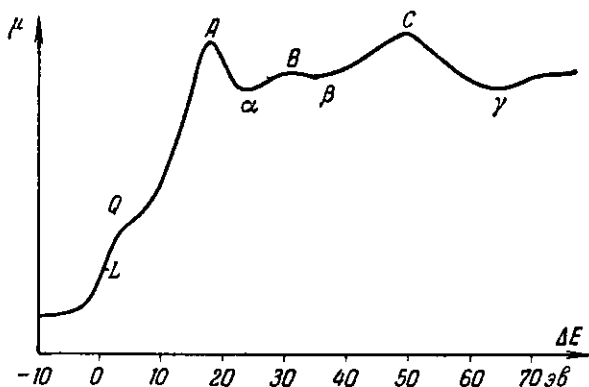


Рис. 155. *K*-спектр поглощения марганца.

K-спектр поглощения переходного элемента 25 Mn. Поэтому достоверность приведенных в таблице 32 данных о ширине уровней элементов 26 Fe—29 Cu можно поставить под сомнение.

В ионных кристаллах главный край поглощения образуется наложением ряда селективных линий поглощения, за которыми начинается непрерывная область поглощения. Таким образом, в спектрах поглощения таких кристаллов собственно главный край полностью замаскирован указанными линиями, благодаря чему форма начального подъема кривой поглощения не может быть интерпретирована как арктангенсоида.

б) Положение главного края поглощения

В дальнейшем под положением главного края поглощения мы будем понимать абсциссу точки перегиба его, т. е. энергию фотона, поглощение которого выбрасывает электрон внутреннего уровня атома на первый свободный уровень за поверхностью Ферми при условии, что правила отбора разрешают такой переход. Как указано было в главе 1, п. 10, графики,

выражающие зависимость от атомного номера Z разности энергий края поглощения и наиболее коротковолновой линии соответствующей эмиссионной серии (рис. 21 и 22), показывают, что при частичном заполнении верхнего уровня электроны этого уровня, переходя на внутренний уровень атома, дают эмиссионную линию, а в процессе поглощения электрон внутреннего уровня совершает обратный переход на тот же наружный уровень. С возрастанием атомного номера Z при заполнении верхнего уровня абсорбционный переход совершается на следующий разрешенный правилами отбора уровень: появляется энергетический разрыв между концом эмиссии и началом поглощения.

Абсорбционные переходы с разных внутренних уровней совершаются на различные верхние свободные уровни в зависимости от правил отбора. Так, например, было показано [38], что положения главных краев поглощения M_{IV} и M_V ($3d$) элементов 47 Ag, 48 Cd и 50 Sn могут быть вычислены по краю поглощения L_{III} ($2p$) (переход электрона с уровня $2p$ на частично свободный у металлов в твердом состоянии уровень $5s$) и эмиссионной линии $L\alpha$ (переход электрона с $3d$ на $2p$). Действительно, разность энергий, соответствующих краю L_{III} и линии $L\alpha$, равна

$$(E_{2p} - E_{5s}) - (E_{2p} - E_{3d}) = E_{3d} - E_{5s},$$

т. е. равна энергии, необходимой для выбрасывания электрона с уровня $3d$ ($M_{IV, V}$) на первый свободный уровень за поверхностью Ферми. Однако эта энергия оказалась меньше энергии, соответствующей главному краю поглощения $M_{IV, V}$. По правилам отбора в процессе поглощения электрон с уровня $3d$ может переходить только на уровень $5p$. В этом случае точка перегиба главного края $M_{IV, V}$ уже не будет соответствовать поверхности Ферми, ибо последняя находится в полосе проводимости, состоящей из уровней $5s$. Точка перегиба этого края будет соответствовать началу следующей полосы, состоящей из уровней $5p$. И в этом случае наблюдается разрыв между концом эмиссии и началом поглощения.

Такой разрыв у металлов наблюдается далеко не всегда, так как благодаря перекрытию двух-трех широких наружных полос происходит смешивание состояний электронов этих полос, и переходы становятся возможными непосредственно за поверхность Ферми, хотя соответствующие переходы у газов могут быть запрещены. Так, например, у переходных элементов группы железа поверхность Ферми находится в полосе $4s$. По правилам отбора K -электроны в процессе поглощения могут переходить только на $4p$, что должно дать разрыв между K -краем и последней разрешенной правилами отбора линией K -серии, т. е. $K\beta_1$ ($1s \rightarrow 3p$). Однако при уменьшении атомного номера Z в

области элементов 32 Ge—26 Fe уровни $3d$, $4s$ и $4p$ все больше расширяются, и происходит указанное смешивание состояний. В результате, с одной стороны, все более увеличивается яркость квадрупольной линии $K\beta_5 (1s \rightarrow 3d)$ [39] и становятся возможными эмиссионные переходы на K -уровень электронов, расположенных непосредственно под поверхностью Ферми; с другой стороны, становятся возможными абсорбционные переходы непосредственно за поверхность Ферми. Разрыв между концом эмиссии и началом поглощения исчезает: длины волн точек

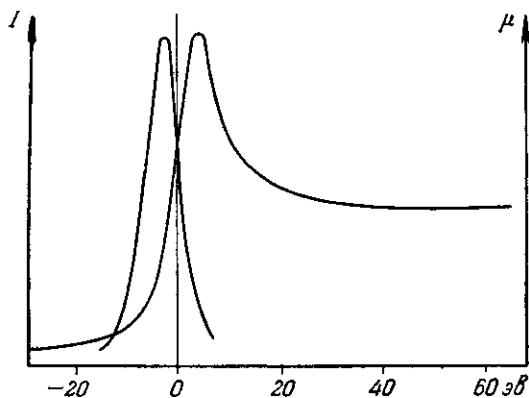


Рис. 156. Эмиссионная линия $L\gamma_6$ и край поглощения L_{II} вольфрама.

перегиба главного края K и коротковолновой ветви последней эмиссионной линии $K\beta_5$ совпадают [36].

Аналогичное сопоставление последних эмиссионных линий L -серии с краями L_I , L_{II} и L_{III} было сделано для вольфрама [40]. На рис. 156 представлены для примера кривые интенсивности I эмиссионной линии $L\gamma_6$ и $\lg \frac{I_0}{I}$ (т. е. величины, пропорциональной коэффициенту поглощения) для края L_{II} .

Такого совпадения конца эмиссии и начала поглощения можно ожидать только у металлов, так как у них поверхность Ферми разделяет полосу проводимости на заполненную и свободную части. У непроводников полоса валентных электронов заполнена, и поглощение возможно только в следующую разрешенную полосу, что приводит к разрыву между концом эмиссии и началом поглощения. Этот разрыв у полупроводников незначителен; у диэлектриков он значительно больше. Так, например, оказалось [40], что эмиссионные линии спектра вольфрама в окисле WO_3 не изменили своего положения, тогда как края поглощения сдвинулись на 2,5 эв в коротковолновую сторону, что привело к появлению упомянутого разрыва.

Измерение расстояния между концом эмиссии и началом поглощения является хорошим способом определения ширины разрыва энергий между соответствующими двумя полосами полупроводников и диэлектриков.

Этот способ применен Фогелем [41], исследовавшим спектры флуоресценции $K\beta$ -группы линий и K -края поглощения элементарной серы и серы в некоторых соединениях. Разрыв ΔE между коротковолновым краем $K\beta_x$ и началом K -поглощения у элементарной серы равен 1,15 эв, что соответствует тому факту, что сера является изолятором. В соединении CuS этот разрыв $\Delta E = 0,25$ эв лежит в пределах ошибок эксперимента, конец эмиссии совпадает с началом поглощения; это соответствует известной металлической электропроводности CuS . У MoS_2 разрыв $\Delta E = 1,33$ эв, что соответствует изолятору, хотя для этого соединения экспериментально установлена проводимость типа полупроводника; по-видимому, электропроводность MoS_2 объясняется примесями, так что молибденит является примесным полупроводником. Разрыв ΔE у стибнита Sb_2S_3 равен 1,18 эв, что также соответствует изолятору. Электронная проводимость, найденная некоторыми исследователями у стибнита, может быть объяснена, как и у молибденита, примесями. У ZnS разрыв $\Delta E = 4,48$ эв, что соответствует изолятору, чем ZnS в действительности и является.

Фогель провел сопоставление приведенных выше данных с определениями разрыва ΔE другими методами путем изучения фотоэлектрических, оптических и электрических свойств тех же веществ. Свойства эти в высшей степени чувствительны к различного рода примесям; расхождения данных в некоторых случаях укладываются в погрешности эксперимента, в других случаях превышают возможные погрешности. В случае ZnS вместо указанного выше значения $\Delta E = 4,48$ эв по порогу внутреннего фотоэффекта получается значение $\Delta E = 2,43$ эв. Это расхождение Фогель объясняет тем, что внутри разрыва между заполненной и свободной полосами серы имеется полоса состояний иона цинка, на которую и перебрасываются фотоэлектроны с уровня Zr серы.

Многочисленными работами было установлено влияние химической связи и других факторов на положение главного края поглощения. Рассмотрим основные причины, вызывающие эти смещения.

1. В металлах и сплавах положение точки перегиба главного края определяется энергией E_ϕ поверхности Ферми, которая может быть определена согласно формуле (8,9) следующим выражением:

$$E_\phi = E_{\text{макс}} - E_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{1/3},$$

где $n_0 = \frac{n}{v_a}$ представляет число свободных электронов в единице объема металла или сплава. По Вайнштейну [10, 42], с изменением числа n_0 свободных электронов энергия поверхности Ферми изменяется на величину

$$\Delta E_{\text{Ф}} = \left[\frac{\hbar^2}{12m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_0^{-1/3} \right] \Delta n_0,$$

а следовательно, смещается и главный край поглощения на величину (в шкале частот)

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E_{\text{Ф}}}{\hbar} = \left[\frac{\hbar}{12m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_0^{-1/3} \right] \Delta n_0.$$

Таким образом, при увеличении n_0 край смещается в коротковолновую сторону, так как с возрастанием кинетической энергии электронов полная их энергия уменьшается (потенциальная энергия электронов отрицательна). Так как при небольших смещениях можно считать $\Delta \nu \propto -\Delta \lambda$, то

$$\Delta \lambda \propto -\Delta n_0. \quad (9,33)$$

Рядом работ, как указывалось уже в предыдущей главе, установлено, что в бинарных сплавах происходит обмен электронов между атомами сплавов. В работе Дехтяра [43] исследованы K -края поглощения кобальта в сплавах Co-Cr . В этих сплавах, по-видимому, хром отдает электроны кобальту, поэтому с возрастанием содержания хрома K -край Co по (9,33) должен смещаться в коротковолновую сторону, как это и наблюдается на сплавах α -фазы с содержанием 100, 95, 90 и 75% Co .

В сплавах Mn-Al , по работе Сорокина [44], были исследованы K -края поглощения марганца. В этих сплавах электроны переходят от алюминия к марганцу, так что при увеличении содержания алюминия K -край поглощения согласно (9,33) должен смещаться в коротковолновую сторону. Можно, правда, предполагать, что часть электронов алюминия переходит в полосу $3d$ марганца. Как показал эксперимент, при переходе от чистого марганца к сплавам с содержанием его 78 и 64% происходит постепенное смещение края в коротковолновую сторону, доходящее до 3,75 эв. При дальнейшем увеличении содержания алюминия в сплавах с 34 и 20,3% марганца длина волны K -края начинает возрастать, что, возможно, связано с изменением решетки сплавов.

2. При переходе от металлов к ионным соединениям появляется разрыв между заполненной полосой и свободной от электронов полосой, что, очевидно, должно привести к смещению края в коротковолновую сторону. Это действительно

подтверждается экспериментом. Так, например, смещаются L -края вольфрама при переходе к окислу, как уже указывалось выше. Длина волны L_{III} -края алюминия [46] в чистом металле равна 170,56 Å, в окисле Al_2O_3 равна 161,96 Å. В ту же сторону на 2 эв смещается K -край Na при переходе от металла к окислу Na_2O [46]. Линд и Штеллинг исследовали многочисленные соединения калия, кальция, титана, ванадия, хрома, марганца, железа (см. сводки у Корсунского [47] и Вайнштейна [10]). Во всех этих соединениях длина волны K -края меньше, чем у соответствующего чистого металла.

3. Как показали те же исследования Линда и Штеллинга, с возрастанием валентности атомов в соединениях длина волны края поглощения анионов и катионов смещается в коротковолновую сторону. По экспериментальному правилу Кунцля [48] величина этого смещения растет линейно с возрастанием валентности. Закон этот, однако, является лишь весьма приближенным и теоретического обоснования до настоящего времени не получил, хотя он и совпадает с формулой (9,33), выведенной для металлов.

4. При переходе от чистых металлоидов к их соединениям с гомеоплярной связью в зависимости от изменения характера связи край может смещаться в ту или иную сторону, что также наблюдается в эксперименте. Так, например [49], длина волны K -края ромбической серы равна 5008,6 X, моноклинной серы 5009,0 X, в среднем 5008,8 X. В таблице 33 даны длины волн K -краев серы в различных соединениях и смещения их по сравнению с приведенным средним значением для чистой серы.

Таблица 33

 K -края серы в соединениях

Соединение	λ , X	$\Delta\lambda$, X	Соединение	λ , X	$\Delta\lambda$, X
Сера	5008,8	0,0	MoS	5009,9	+1,1
Cr_2S_3	5011,7	+2,9	Sb_2S_3	5009,9	+1,1
Cr_2S_3	5011,4	+2,6	Na_2S	5009,6	+0,8
FeS	5011,4	+2,6	CdS	5007,5	-1,3
CuS	5011,3	+2,5	BaS	5007,5	-1,3
SnS_2	5011,3	+2,5	H_2S	5007,1	-1,7
CoS	5010,9	+2,1	CaS	5006,6	-2,2
Sb_2S_5	5010,8	+2,0	MgS	5005,6	-3,2
Bi_2S_3	5010,3	+1,5	ZnS	5005,3	-3,5
Ag_2S	5010,1	+1,3	SO_2	5004,5	-4,3

Как видно из этой таблицы, смещения достигают значительной величины и в разных соединениях имеют разные знаки.

5. В ионных соединениях одной валентности и одинаковой кристаллической структуры наблюдается систематическое смещение края поглощения аниона в коротковолновую сторону с уменьшением ионного радиуса катиона, т. е. с увеличением поляризации аниона (катионы поляризуются сравнительно мало). Вайнштейн [50] положил это смещение (в шкале энергий или частот) пропорциональным энергии поляризации, которая обратно пропорциональна четвертой степени междоатомного расстояния r и уменьшает энергию связи электрона с атомом, благодаря чему энергия наружного уровня уменьшается и край смещается в сторону коротких волн.

Если обозначить через ν_∞ частоту края поглощения при $r = \infty$, т. е. «свободного аниона», то в соединениях частота края может быть выражена формулой

$$\nu = \nu_\infty + cr^{-4},$$

где c — некоторый коэффициент пропорциональности. Отсюда смещение длинны волны

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_\infty = -\frac{c\lambda_\infty^2}{r^4},$$

т. е. для данного ряда соединений при постоянном λ_∞ $\Delta\lambda$ обратно пропорциональна r^4 . Построенные Вайнштейном графики зависимости λ от r^{-4} (для соединений серы и хлора одинаковой валентности и структуры) дали линейную зависимость.

6. Было исследовано [51] влияние магнитного поля напряженностью в 10 000 гаусс на K -край α -железа. Оказалось, что край смещается в длинноволновую сторону на 3 эв.

в) Структура начальной области поглощения

Как уже указывалось, тонкая структура самого главного края поглощения и ближайшей к нему области спектра поглощения (на 5—30 эв в коротковолновую сторону) зависит в основном от атомных уровней и их деформации в решетке. Остановимся на отдельных работах, посвященных этой части спектра.

Биман и Фридман [36] исследовали K -края переходной группы элементов от 26 Fe до 32 Ge. Для пояснения предлагаемой ими интерпретации этих краев на рис. 157 представлено распределение возможных состояний электронов по энергиям по расчетам Слейтера для меди. Занятые электронами состояния заштрихованы. Точка L соответствует поверхности Ферми. Вблизи поверхности Ферми имеет место перекрытие полос

$3d$, $4s$ и $4p$, благодаря чему переходы K -электрона в процессе поглощения возможны непосредственно за поверхность Ферми. Ход величины коэффициента поглощения с изменением энергии определяется ходом суммарной плотности состояний этих трех

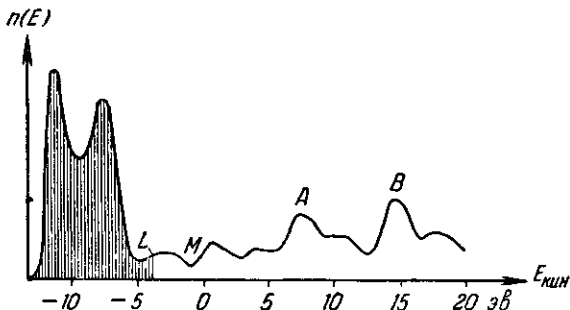


Рис. 157. Распределение разрешенных состояний электронов у меди.

полос, однако с учетом малой вероятности перехода в $3d$ - и $4s$ -состояния и большой вероятности перехода в $4p$ -состояния. Биман и Фридман считают, что полоса $3d$ идет от -13 до $-5,5$ эв,

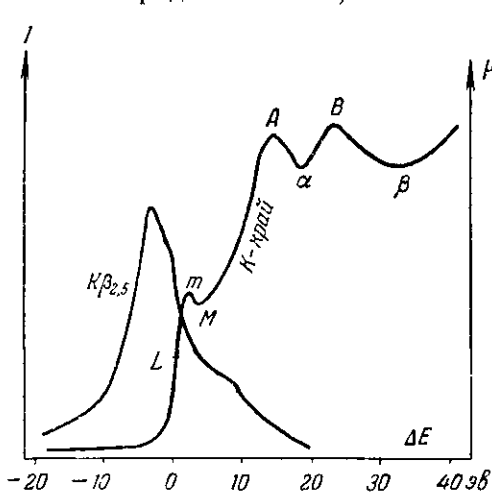


Рис. 158. Эмиссионная линия $K\beta_{2,5}$ и K -спектр поглощения меди.

полоса $4s$ идет от -13 до $-0,5$ эв и $4p$ начинается в точке M (рис. 157). Этой точке на кривой поглощения должно соответствовать начало резкого подъема коэффициента поглощения.

Кривая поглощения K -спектра меди, а также эмиссионная полоса $K\beta_{2,5}$ меди представлены на рис. 158. Как видно, точка перегиба L абсорбционной кривой и точка перегиба коротковолновой ветви эмиссионной полосы лежат почти на одной

ординате, т. е. эмиссия кончается там, где начинается поглощение. Эта точка соответствует поверхности Ферми. Вблизи точки M плотность состояний имеет минимум (рис. 157), который воспроизводится кривой поглощения (рис. 158). Далее боль-

шая вероятность перехода в $4p$ -состояния дает значительный подъем кривой поглощения, после чего наблюдаются колебания этой кривой, максимумы A и B которой соответствуют максимумам A и B кривой распределения состояний по Слейтеру (рис. 157).

Боровский [52-55] исследовал закономерности в спектрах поглощения элементов переходной группы железа от 22Ti до 29Cu как в чистых металлах, так и в ионных соединениях различной валентности. При этом замечено, что максимум поглощения m (белая линия, см. рис. 158) наблюдается не только у металлов, но и в некоторых соединениях. Расстояние от точки m до минимума M у металлов $0,7-1,2\text{ эв}$, а у катионов $4-7\text{ эв}$. Как указывает Боровский, участок кривой от начала края до точки M соответствует поглощению $3d$ -состояниями, т. е. сравнительно узкой полосой, мало возмущенной окружающими атомами. Ввиду того, что в металлах полоса $3d$ перекрывается с полосами $4s$ и $4p$, расстояние mM мало. В ионных соединениях имеется разрыв между полосами $3d$ и следующими, благодаря чему расстояние mM резко увеличивается. В металлах точка перегиба L соответствует поверхности Ферми. У катионов, дающих белую линию, последняя появляется в результате переходов электронов с K -уровня в незаполненную часть узкой полосы $3d$; это поглощение имеет характер линейчатого поглощения атомным уровнем. Далее после разрыва начинается поглощение широкой полосой $4p$, что и дает арктангенсоиду на участке MA . Таким образом, согласно Боровскому главный край поглощения элементов переходной группы железа представляет собой суперпозицию линейчатого и непрерывного поглощения.

Однако можно дать и другую интерпретацию K -спектров поглощения тех же элементов [37]. На рис. 159 представлено распределение плотности состояний $n(E)$ в $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -полосах никеля. В процессе поглощения K -электрон согласно правилам отбора может переходить в $4p$ -полосу, а также в ту часть $4s$ -полосы, которая частично перекрыта $4p$ -полосой. С увеличением атомного номера Z в области элементов от 25Mn до 30Zn $4s$ -полоса постепенно заполняется электронами, и абсорбционные переходы начинаются во все более и более высоких участках полосы $4s$. Согласно формуле (8,18) плотность состояний $n(E)$ возрастает по мере увеличения кинетической

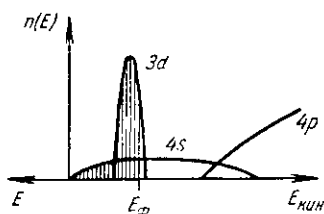


Рис. 159. Распределение плотности состояний $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -полос никеля. Заштрихована часть полос, заполненная электронами.

энергии электронов. Поэтому с возрастанием атомного номера Z в указанной области элементов должно возрастать начальное поглощение. Таким образом [37], начальное поглощение (до точки m на рис. 158) возникает при переходах K -электрона в $4s$ -полосу. Возрастание начального поглощения с атомным номером Z действительно наблюдается.

При переходе от металлов к окислам в той же группе элементов наблюдается резкое уменьшение поглощения. Это объясняется уходом $4s$ -электронов от атомов металла к атомам кислорода и освобождением нижней части $4s$ -полосы с малой плотностью состояний, что и приводит к уменьшению поглощения в начале главного края.

Большая величина флуктуаций в области до 50 эв у окислов по сравнению с металлами объясняется [37] большим удалением атомов металла друг от друга в окислах, что приводит к уменьшению ширины полос и увеличению разрывов между ними, благодаря чему флуктуации коэффициента поглощения делаются более ярко выраженными.

На основе разработанной С. В. Вонсовским модели взаимодействующих внутренних d - и внешних p -электронов переходных металлов А. В. Соколов [86–88] произвел расчет плотности состояний электронов проводимости в ферромагнитных кристаллах. Расчет показал, что эта плотность является функцией самопроизвольной намагниченности, а следовательно, зависит от температуры. Таким образом, теория предсказывает аномальный температурный ход плотности электронных состояний в ферромагнитном кристалле по сравнению с неферромагнитными металлами. Из этой теории следует, что испускание и поглощение рентгеновских лучей должны зависеть от величины самопроизвольной намагниченности ферромагнитного металла. Вблизи точки Кюри эта зависимость имеет простой квадратичный характер. Расчет также показывает, что кривая интенсивности K -излучения металла в ферромагнитном состоянии должна быть расположена несколько выше кривой в отсутствие намагниченности. Поэтому характер рентгеновского спектра должен претерпевать заметное изменение при переходе через точку ферромагнитного превращения. Соответствующие две кривые представлены на рис. 160. Указанный А. В. Соколовым аномальный температурный эффект еще не исследован экспериментально. Самый ход кривых, представленных на рис. 160, существенно отличается от экспериментальных кривых, полученных для элементов переходных групп, в частности и для ферромагнитных элементов.

Непосредственно определяемая по данным эксперимента зависимость интенсивности спектра испускания или коэффициента поглощения от энергии фотона еще не дает вида функ-

ции $n(E)P(E)$, так как экспериментальные кривые искажены, во-первых, благодаря конечной разрешающей силе аппаратуры, во-вторых, благодаря конечной ширине внутреннего уровня атома, на который (или с которого) совершают переходы внешние электроны атома. Для нахождения зависимости $n(E)P(E)$ по данным эксперимента необходимо найти прежде всего функцию искажения, что может быть сделано для любой аппаратуры с использованием данных, полученных на двукристалльном спектрометре. Зная искажение, можно затем восстановить

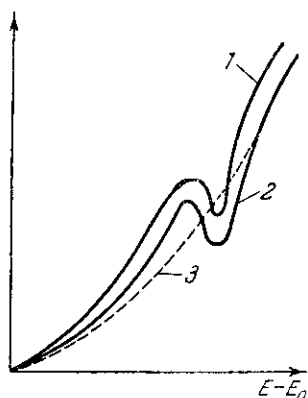


Рис. 160. Зависимость $n(E)P(E)$ для ферромагнитных металлов. 1 — ферромагнитное состояние; 2 — парамагнитное состояние; 3 — по модели свободных электронов.

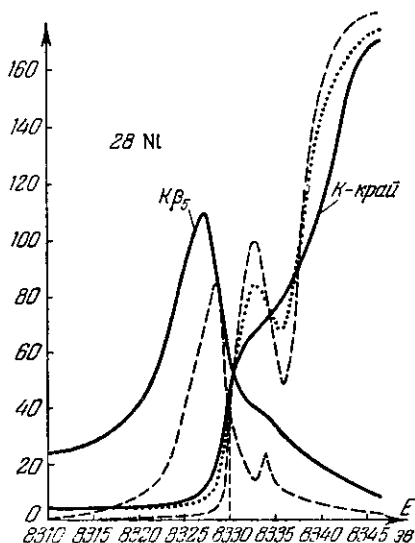


Рис. 161. Форма полосы испускания $K\beta_5$ металлического никеля и его K -край поглощения (сплошные кривые). Пунктиром показана кривая, исправленная на искажение аппаратуры. Штриховыми линиями изображены кривые $n(E)P(E)$.

истинную форму кривой $n(E)P(E)$. Эта задача практически решена в работах Блохина [89–91], использовавшего гармонический анализ для решения интегрального уравнения, связывающего форму экспериментальной кривой с формой кривой $n(E)P(E)$. Применение этого метода к K -спектрам поглощения и испускания металлического никеля позволило найти кривые $n(E)P(E)$ для заполненных электронами и свободных состояний (рис. 161). Эти кривые оказались в резком противоречии с теоретическими расчетами плотности состояний металлического никеля, основанными на одноэлектронной модели. Ширина $3d$ -полосы как в заполненной, так и в свободной ее части оказалась в несколько раз больше теоретической; вместо предска-

зываемых теорией двух максимумов в заполненной части обнаружен лишь один максимум. Одновременно выяснено, что ширина свободной части $3d$ -полосы слишком мала для того, чтобы начальную область кривой поглощения можно было аппроксимировать арктангенсоидой. Отсюда следует, что определение обычным способом ширины K -уровня в случае элементов переходных групп (таблица 32 и рис. 54) не может дать точного результата, и соответствующие данные, полученные в ряде работ ранее, являются ошибочными. Между тем, нахождение кривой $n(E)P(E)$ по экспериментальным данным требует знания ширины внутреннего уровня атома. Поэтому определение этой ширины является весьма важной задачей. Пути решения ее в настоящее время только намечаются. Многие в этом отношении смогут дать исследования спектров паров металлов. С достаточным приближением могут быть использованы ширины K -уровней, приведенные на рис. 54.

При сопоставлении кривой свободных состояний никеля (рис. 161) с теоретическими кривыми (рис. 160), полученными А. В. Соколовым, обнаруживается поразительное сходство этих кривых. Это указывает на существенный успех теории металлов на основе модели взаимодействующих внутренних d - и внешних p -электронов переходных металлов.

Были исследованы [56] L -края поглощения тантала, вольфрама, платины и золота. Наружные электроны этих металлов расположены на уровнях $5d$ и $6s$; $5d$ — сравнительно узкий атомный уровень, тогда как $6s$ — широкая обобщенная полоса проводимости. У 73 Ta и 74 W уровень $5d$ не заполнен электронами, и поглощение с переходом внутренних электронов на этот уровень возможно. Правила отбора позволяют перейти на этот уровень электронам L_{II} или L_{III} , тогда как с L_I переход запрещен. Поэтому начальное поглощение в L_{II} - и L_{III} -краях тантала и вольфрама (см. края вольфрама на рис. 162) характеризуется яркой белой узкой линией, отсутствующей у края L_I . У 78 Pt и 79 Au уровень $5d$ заполнен, поглощение возможно только в полосу $6s$ и выше; здесь белая линия отсутствует во всех L -краях (см. края поглощения золота на рис. 162).

Как известно, у редких земель не заполнен внутренний уровень N_{VI}, VII . Переходы с M_{IV} и M_V на N_{VI} и N_{VII} разрешены правилами отбора. Поэтому при исследовании абсорбционных спектров M_{IV} и M_V 62 Sm были обнаружены [57] вместо края поглощения четкие интенсивные белые линии.

Длинноволновые L -спектры поглощения натрия металлического и в галоидных соединениях были исследованы на протяжении 10 — 12 эв от начала поглощения [58]. Внешний вид спектров галоидных соединений резко отличен от спектра металлического натрия. В соединениях NaCl , NaBr и NaJ

наблюдается несколько узких абсорбционных линий — результат поглощения с переходами на оптические уровни натрия. Ширина этих линий порядка 0,2—0,5 эв на половине максимальной интенсивности. У NaF эта структура отсутствует благодаря сильному возмущающему действию иона фтора, размывающему внешние уровни натрия в широкие, перекрывающиеся полосы.

При переходе от NaCl к NaBr и далее к NaJ с увеличением ионного радиуса аниона и уменьшением энергии поляризации

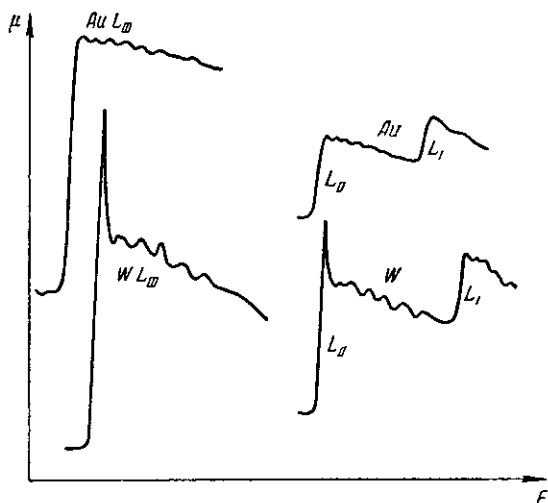


Рис. 162. Микрофотограммы L -спектров поглощения золота и вольфрама.

энергия абсорбционного перехода убывает в соответствии с формулой (9,32), что приводит к систематическому смещению спектра в длинноволновую сторону.

Иногда с длинноволновой стороны от главного края наблюдается белая линия. Такая линия наблюдается, например, у K -края кобальта в соединении $K_3[Co(NO_2)_6]$. Исследовавший этот спектр Дехтяр [43] дает интерпретацию этой линии, согласно которой в случае ионных связей трехвалентного кобальта шесть $3d$ -электронов распределяются по пяти $3d$ -уровням, избегая спаривания, так что на четырех из этих уровней остаются незанятые места, куда и возможны абсорбционные переходы, дающие белую линию с длинноволновой стороны от главного края.

В случае ковалентных связей те же шесть электронов распределяются по трем уровням парами и свободных мест для погло-

щения не оставляют. Таким образом, указанная белая линия может служить показателем ионных связей.

Из всего сказанного выше следует, что начальная область спектров поглощения элементов переходных групп железа и вольфрама представляет собой наложение непрерывного и линейчатого поглощения. В подтверждение этого взгляда Боровский и Баринский [59] указывают на аномальное поведение дисперсии вблизи границы поглощения переходных элементов.

Сравнивая кривые зависимости $\frac{\delta}{\lambda^2}$ от λ для K -краев кальция (в кальците) и никеля (в металле), можно заметить, что экспериментальная кривая для кальция весьма близко следует теоретической кривой (см. рис. 62), тогда как у никеля наблюдается резкое выпадение (в сторону больших значений $\frac{\delta}{\lambda^2}$) точки,

расположенной с длинноволновой стороны от K -края, в непосредственной близости к нему. Теоретическая кривая (см. гл. V) построена с учетом осцилляторов только непрерывного поглощения. Выпадение указанной точки из общего плавного хода кривой $\frac{\delta}{\lambda^2}$ для никеля указывает, что

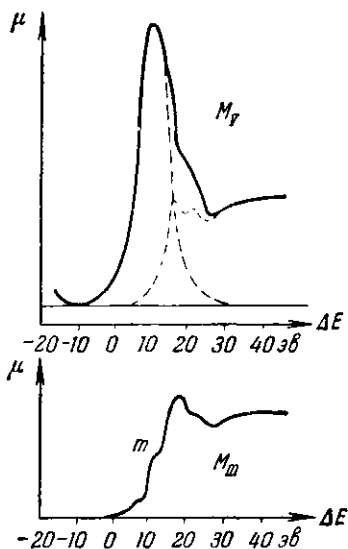


Рис. 163. M_{III} - и M_{IV} -спектры поглощения урана в UO_3 .

с длинноволновой стороны от начала непрерывного поглощения никеля имеется линия поглощения в полном соответствии с результатами непосредственных исследований спектров поглощения.

Применение изложенной выше теории селективных линий поглощения к спектрам калия и хлора в ионном кристалле KCl [3] позволило Вайнштейну, Нарбутту и Баринскому [76] найти энергетический спектр этого кристалла, оказавшийся в хорошем согласии с данными по исследованиям ультрафиолетового поглощения в том же кристалле.

Боровский и Баринский [59, 60] исследовали L_{III} , M_{III} - и M_{IV} -спектры поглощения урана в окислах UO_3 и UO_2 . На рис. 163 показаны M_{III} - и M_{IV} -спектры урана в UO_3 . Как видно из этого рисунка, M_{IV} -край поглощения содержит исключительно яркую линию поглощения, которая выделена на рис. 163 пунктиром. Если эту линию вычесть из экспериментальной

кривой, то остающееся поглощение (также показанное пунктиром на рис. 163) с большой точностью воспроизводит форму M_{III} -края поглощения. Это указывает на природу селективной линии M_V -края поглощения: как видно из таблицы 12, $5f$ -уровень урана не заполнен электронами, и согласно правилам отбора в процессе поглощения могут иметь место переходы на этот уровень $3d(M_V)$ -электронов. Уровень $5f$ является одним из внутренних уровней урана; над ним расположены замкнутые оболочки $6s$ и $6p$. Химические связи обусловлены $5d$ - и $7s$ -электронами. Таким образом, уровень $5f$ является узким атомным уровнем, обеспечивающим яркую дипольную линию поглощения $3d \rightarrow 5f$, наблюдающуюся в M_V -крае. M_{III} -край поглощения не имеет аналогичной по яркости линии, так как переход $3p \rightarrow 5f$ является квадрупольным и вероятность его должна быть во много раз меньше. Тем более, как видно из рис. 163, линия $3p \rightarrow 5f$ может быть обнаружена и на M_{III} -крае (она отмечена буквой m).

В соответствии с правилами отбора спектр поглощения M_{III} дает распределение $6d$ - и $7s$ -электронов, тогда как край M_V дает распределение $5f$ - и $7p$ -электронов.

Из сказанного в главе 8 следует, что у металлов последняя линия эмиссионных спектров дает распределение по энергиям заполненных состояний полосы проводимости, а из сказанного выше следует, что спектры поглощения дают это распределение для свободной части полосы проводимости и расположенных выше свободных полос разрешенных энергий. Ввиду того что у металлов эмиссия кончается там, где начинается поглощение, можно соединить обе кривые в одну общую, как это было сделано [61] для магния (рис. 164).

Рентгеновские K -спектры поглощения и испускания титана и L_{II} -, L_{III} -спектры поглощения бария в титанате бария ($BaTiO_3$), представляющем собой диэлектрик с решеткой типа перовскита, исследованы Блохиным и Смирновой [92-94]. Оказалось, что $3d$ -полоса титана расщепляется по крайней мере на три полосы, т. е. вырождение $3d$ -состояний частично снимается. Одна из

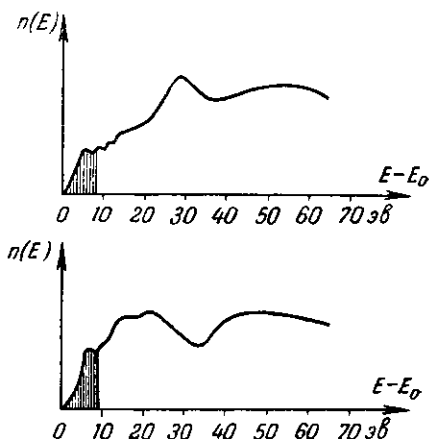


Рис. 164. Распределение плотности p - и $(s + d)$ -состояний магния.

этих полос заполнена электронами, две другие свободны. Эти последние составляющие $3d$ -полосы титана вместе с $5d$ -полосой бария образуют одну обобщенную d -полосу решетки титаната бария. На рис. 165 представлены K -спектры поглощения и испускания Ti в $BaTiO_3$. Расщепление $3d$ -полосы хорошо заметно. На этом же рисунке нанесен и L_{II} -спектр поглощения бария, представляющий собой одну узкую линию поглощения. Этот спектр искусственно смещен в сторону меньших энергий на величину разности энергий внутренних уровней, т. е. уров-

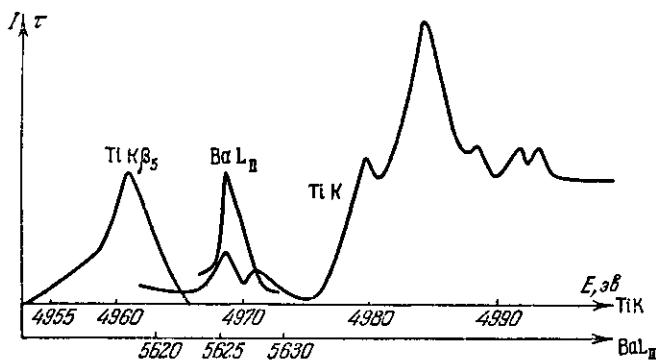


Рис. 165. K -спектры поглощения и испускания Ti и L_{II} -спектр поглощения Ba в $BaTiO_3$.

ней $Ba L_{II}$ и $Ti K$. Основной подъем кривой K -поглощения титана соответствует дипольным переходам в $4p$ -полосу и обнаруживает два максимума, соответствующих, по-видимому, ионам титана различной зарядности. Можно предположить, что первый из этих максимумов соответствует однозарядным ионам Ti^+ , второй — двухзарядным ионам Ti^{++} .

г) Тонкая структура спектра поглощения

Флуктуации коэффициента поглощения с коротковолновой стороны от главного края наблюдаются на расстоянии до 400 эв. В качестве примера на рис. 166 представлена тонкая структура K -спектра поглощения металлического хрома (по работе Дехтяра [43]).

Крониг [62] предложил теорию тонкой структуры спектров поглощения, основанную на теории полусвободных электронов и теории зон, изложенной в главе 8. Эта теория может быть названа теорией дальнего порядка, так как она учитывает влияние периодического поля решетки на возможные кинети-

ческие энергии фотоэлектронов, вырывааемых из атомов рентгеновскими лучами в процессе поглощения.

Если в пространстве обратной решетки следить за изменениями энергии почти свободных электронов кристаллической решетки при постепенном возрастании волнового вектора \mathbf{k} , то при условии (8,14)

$$k_{\nu} \cos \vartheta = \frac{1}{2d} \quad (9,34)$$

наступает разрыв возможных значений кинетической энергии электронов. На рис. 167 прямая (h, k, l) характеризует (в k -пространстве) плоскость разрыва энергии, перпендикуляр-

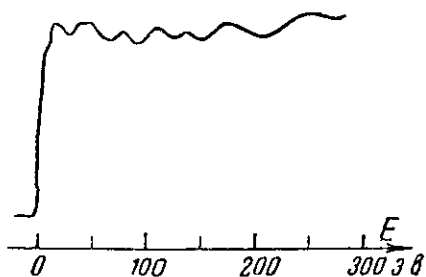


Рис. 166. Тонкая структура K -спектра поглощения металлического хрома (микрофотограмма).

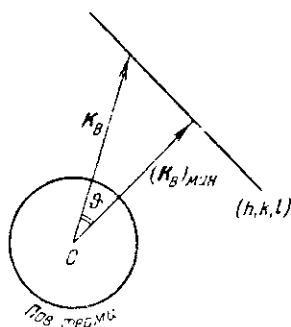


Рис. 167. Схема к выводу Кронига.

ную нормали к плоскости (h, k, l) прямой решетки и удаленную от начала координат на отрезок $\frac{1}{2d}$. Если фотоэлектрон вылетает в направлении самой нормали, то $\vartheta = 0$ и $k_{\nu} = (k_{\nu})_{\min}$, где согласно (9,34)

$$(k_{\nu})_{\min} = \frac{1}{2d}. \quad (9,35)$$

В случае кубической решетки согласно (8,12) величина d определяется через ребро a элементарного куба по формуле

$$d = \frac{a}{S}, \quad (9,36)$$

где S имеет значение

$$S = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (9,37)$$

Волновому вектору $(k_{\nu})_{\min}$ соответствует кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$, определяемая по (8,16) формулой

$$(E_{\text{кин}})_{\min} = \frac{h^2 (k_{\nu})_{\min}^2}{2m}. \quad (9,38)$$

Заменяя в (9,35) d по (9,36) и подставляя в (9,38), получим:

$$(E_{\text{кин}})_{\text{мин}} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} S^2. \quad (9,39)$$

В процессе поглощения фотоэлектрон может переходить на одно из возможных свободных состояний электронов в решетке, т. е. за поверхность Ферми, энергия которой определяется по (9,30):

$$E_{\Phi} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3},$$

где $n_0 = \frac{n_3}{a^3}$ — число электронов в cm^3 ; n_3 — число электронов в элементарной ячейке. Отсюда

$$E_{\Phi} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \left(\frac{3n_3}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (9,40)$$

Сравнивая (9,39) с (9,40), мы видим, что спектры поглощения могут иметь флуктуации коэффициента поглощения только при таких разрывах энергии на поверхностях зон Бриллюэна, для которых

$$S^2 \cong \left(\frac{3n_3}{\pi} \right)^{2/3}. \quad (9,41)$$

Плоскость (h, k, l) будет вызывать разрывы энергии и при других направлениях \mathbf{k} (рис. 167) — каждый раз, когда вектор \mathbf{k} имеет величину $k_{\text{в}}$, определяемую по (9,34). Усреднив рассматриваемый эффект по всем возможным направлениям, найдем, что плоскость (h, k, l) вызывает некоторую флуктуацию коэффициента поглощения вблизи значения энергии, определяемого по (9,39). Если учесть все плоскости (h, k, l) , удовлетворяющие условию (9,41) и имеющие структурный фактор, отличный от нуля, то получим ряд последовательных флуктуаций, объясняющий тонкую структуру спектров поглощения.

Из формулы (9,39) следует, что вещества, имеющие одинаковую кристаллическую структуру, должны иметь и сходные флуктуации тонкой структуры. Расстояния от главного края до отдельных соответствующих друг другу флуктуаций должны быть обратно пропорциональны квадрату постоянной решетки a . Эти два положения проверены на многочисленном экспериментальном материале и в ряде случаев оправдываются, во всяком случае в области тонкой структуры, расположенной на расстояниях, превышающих 80—100 эв (считая от главного края).

Фельдкамп [56] исследовал L_{I} -, L_{II} - и L_{III} -спектры поглощения тантала, вольфрама, платины и золота. В этой работе

было сделано сопоставление графиков тонкой структуры всех трех спектров для каждого из этих элементов. На графиках откладывались по шкале энергий расстояния максимумов (длинные черточки) и минимумов (короткие черточки) от главного края. На рис. 168 показано такое сопоставление для золота. Графики были расположены так, чтобы получилось наилучшее совпадение элементов тонкой структуры. При этом оказалось, что на графиках всех четырех элементов нули шкалы энергий (т. е. положения главного края) у L_{II} и L_{III} совпадают, а у L_I смещены на 15—20 эв в сторону больших энергий. Из этого следует, что в процессе поглощения L_{II} , L_{III} -электроны в согласии с правилами отбора переходят на $5d$ -, $6s$ -уровни, тогда как L_I -электроны — на уровень $6p$. Как указано было в предыдущем разделе, к тому же результату приводит и исследование структуры начальной области поглощения тех же спектров.

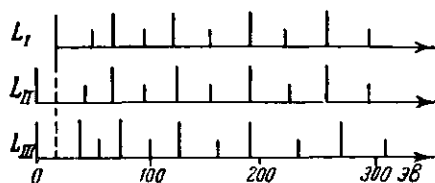


Рис. 168. Сопоставление тонкой структуры L -спектров поглощения золота.

Поскольку расстояния элементов тонкой структуры от главного края, определенные по формуле (9,39), обратно пропорциональны квадрату постоянной решетки a , то произведения этих расстояний на a^2 должны быть одинаковыми в спектрах разных веществ, имеющих одинаковую кристаллическую структуру. Такое сопоставление элементов тонкой структуры K -спектров поглощения меди и цинка было проведено для сплава Cu_5Zn_8 и для β -латуни [63]. Аналогичное сопоставление сделано для K -спектров цинка и серебра в сплаве Ag_5Zn_8 и железа в чистом α -Fe [63]. Во всех случаях получено хорошее совпадение указанных произведений.

С повышением температуры тонкая структура K -спектра железа размывается и пропадает, причем этот процесс начинается вдали от края и постепенно захватывает всю структуру [64]. Как показано в дальнейшем [51, 65], размывание это происходит вблизи точки перехода α -железа в γ -железо; при температурах выше этой точки (920° С) тонкая структура вновь появляется, но носит совершенно другой характер, так как α -Fe имеет решетку кубическую объемноцентрированную, а γ -Fe — кубическую гранецентрированную. Таким образом, вблизи точки перехода происходит постепенная перестройка решетки.

Ф. Гальперин [66] показал теоретически, что такое же размывание тонкой структуры может быть вызвано достаточно большим градиентом электрического поля в диэлектриках. Однако

экспериментальных работ в этом направлении произведено не было.

В процессе поглощения рентгеновских лучей фотоэлектроны вылетают из атома в решетку преимущественно в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения рентгеновских лучей, так как электрический вектор перпендикулярен к лучу. Поэтому тонкая структура, получаемая при поглощении в монокристаллах, должна зависеть от ориентировки кристалла по отношению к лучу. В теории Кронига сделано усреднение поглощения по всем направлениям в предположении поликристалличности поглотителя. Это усреднение для монокристалла должно быть сделано иначе. С целью проверить влияние ориентировки монокристалла на тонкую структуру Левитский [67] исследовал K -спектр поглощения цинка в монокристаллических фольгах, различно ориентированных по отношению к лучу. Однако влияние ориентации на тонкую структуру спектра не было обнаружено.

Мы видим, таким образом, что если ряд экспериментальных фактов, обнаруженных при исследованиях спектров поглощения металлов и сплавов, подтверждает теорию Кронига, то имеется и ряд фактов, опровергающих эту теорию. Кроме указанного выше отсутствия анизотропии тонкой структуры в монокристаллах, здесь следует указать еще на невозможность удовлетворительной интерпретации начальной области поглощения (до 80—100 эв). Если теория Кронига дает более или менее удовлетворительное объяснение остальной части спектра поглощения чистых металлов и бинарных сплавов, состоящих из компонент с близкими атомными номерами, то эта теория оказывается неудовлетворительной при применении ее к бинарным сплавам, состоящим из компонент со значительно отличающимися атомными номерами.

При определении положения флуктуаций тонкой структуры по методу Кронига составляется график «элементарных» флуктуаций, вызываемых отдельными плоскостями (h , k , l). Положения этих флуктуаций определяются по (9,39), а амплитуда их полагается равной структурному фактору. Эти флуктуации оказываются расположенными настолько близко друг к другу, что в значительной степени перекрываются. Поэтому при интерпретации отдельных флуктуаций тонкой структуры приходится искусственно разбивать «элементарные» флуктуации на группы. Однако разбивка «элементарных» флуктуаций на группы часто имеет весьма произвольный характер, и можно даже сомневаться в возможности правильной разбивки без заранее известных результатов эксперимента.

Стефенсон [68] исследовал K -спектры поглощения двух компонент различных ионных и гомеоплярных соединений.

В результате этого исследования были сделаны следующие заключения:

1. В случае различного окружения двух компонент одной ионной решетки спектры их различны.
2. В случае одинакового окружения спектры их одинаковы.
3. Гомеоплярные соединения не дают повторимой тонкой структуры.

Эти результаты находятся в резком противоречии с теорией дальнего порядка Кронига и указывают на существенную роль ближнего порядка.

Таким образом, накопившиеся к настоящему времени экспериментальные факты показывают несостоятельность теории Кронига.

Теория «ближнего порядка» развита Костаревым [69, 70]. Тонкая структура металлов (кроме переходных) приписывается главным образом изменениям вероятности перехода вырываемого в процессе поглощения электрона, т. е. обуславливается искажением (рассеянием) волны фотоэлектрона атомами ближнего окружения поглощающего атома. Сходство или различие дальнего порядка предполагает и сходство или различие ближнего порядка, но не наоборот. Поэтому там, где теория Кронига согласовалась с фактами, согласуется с ними и теория Костарева, объясняющая, кроме того, и ряд других фактов.

Согласно теории Костарева положения элементов тонкой структуры определяются в основном возмущающим действием первого слоя атомов окружения. Остальные слои дают «сверхтонкую» структуру, определяющую форму флуктуаций.

Полученная Костаревым довольно сложная формула была применена к расчету тонкой структуры K -спектра меди с учетом только атомов ближайшего слоя окружения. В таблице 34 приведено сопоставление результатов этой теории с экспериментальными данными.

Таблица 34

Тонкая структура K -спектра меди. Расстояния от главного края в электрон-вольтах

	A	α	B	β	C	γ	D	δ	E	ϵ	F	ζ	G
Теория	9	23	40	60	84	112	142	176	213	254	297	344	395
Эксперимент	17	26	40	56	82	108	144	170	220	250	299	340	397

Здесь, как обычно, A, B, C, . . . — максимумы, α , β , γ , . . . — минимумы поглощения. Как видно, теория Костарева хорошо

объясняет тонкую структуру за исключением максимума, ближайшего к главному краю.

Коротковолновая часть спектров поглощения ионных кристаллов, по Костареву, также объясняется изменениями вероятности переходов, но структура начальной области поглощения определяется изменениями плотности состояний, т. е. оптическими уровнями и зонами этих кристаллов. Это позволило Костареву [71] провести удачное сопоставление трех первых максимумов структуры начальной области поглощения калия и хлора в КС1 с уровнями энергии решетки КС1. Это показывает, что переходы внутреннего электрона в актах поглощения происходят на уровни и зоны решетки. Поэтому экстраполяцию изложенной выше теории Вайнштейна и Нарбутта спектров поглощения свободных атомов на ионные соединения без учета конкретных искажений атомных уровней в такой решетке следует считать неправильной.

Рассмотрев влияние тепловых колебаний атомов окружения на элементарный акт поглощения, Костарев [72, 73] развил теорию температурной зависимости тонкой и сверхтонкой структур спектров поглощения и определил в хорошем соответствии с экспериментальными данными температурные границы исчезновения (или появления) этих структур.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

Как указано было в главе 8, п. 1, наибольшая разрешающая сила в электрон-вольтах может быть получена на двукристалльном спектрометре или на спектрографе с дифракционной решеткой. Эти методы изучения спектров дают наилучшие результаты при исследовании ширины и формы эмиссионных линий и полос, краев поглощения, а также тонкой структуры спектров.

1. Двукристалльный спектрометр

В двукристалльном спектрометре осуществляется последовательное отражение рентгеновских лучей от двух плоских кристаллов. В качестве кристаллов с наиболее совершенной решеткой в коротковолновой области спектра применяются обычно пластинки оптического исландского шпата (кальцита — CaCO_3). Эти пластинки выкалываются из одного куска по плоскостям спайности (100), характеризуемым межплоскостным расстоянием $d_\infty = 3029,42 \text{ \AA}$. Значение d_n в n -м порядке отражения может быть вычислено по формуле

$$d_n = d_\infty \left(1 - \frac{139}{n^2} \cdot 10^{-6} \right).$$

Так, например, $d_1 = 3029,04 \text{ \AA}$, $d_2 = 3029,34 \text{ \AA}$, $d_3 = 3029,40 \text{ \AA}$, $d_4 = 3029,42 \text{ \AA}$. После выкалывания пластинок поверхность их слегка протравливается соляной кислотой.

За последние годы лучшие результаты были получены для кварца [23], поверхность которого вышлифована параллельно плоскости призмы (1010) и слегка протравлена плавиковой кислотой. Межплоскостные расстояния для этой плоскости в разных порядках приведены в главе 5, п. 4.

Последовательное отражение от двух кристаллов может быть осуществлено двумя способами. На рис. 169, *a* показан ход лучей *I* и *II* при двух различных параллельных положениях кристаллов. Оба кристалла в первом положении, так же как луч *I*, показаны сплошными линиями, а во втором положении — пунктирными линиями. Как видно из этого рисунка, углы падения и углы отражения для обоих кристаллов *1* и *2* при параллельном положении равны; следовательно, оба отражения предполагаются в одном порядке *n*.

При параллельном положении кристаллов луч, выходящий из спектрометра после отражения от обоих кристаллов, идет параллельно падающему на первый кристалл лучу, т. е. угол

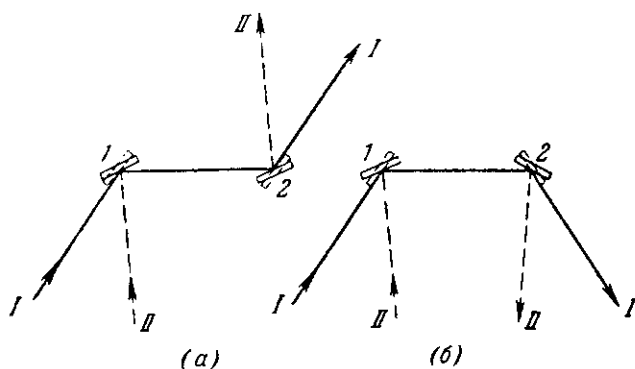


Рис. 169. Ход лучей в двукристалльном спектрометре: *a* — параллельное положение, *б* — непараллельное положение.

отклонения равен нулю. Отсюда следует, что и угловая дисперсия *D* при таком положении кристаллов равна нулю.

На рис. 169, *б* показан ход двух лучей *I* и *II* при двух разных непараллельных положениях кристаллов *1* и *2*. В этом случае луч, падающий на первый кристалл, и луч, отраженный вторым кристаллом, расположены по одну сторону от луча, идущего между кристаллами. Угловое отклонение луча в результате отражения от обоих кристаллов равно при непараллельном положении сумме угловых отклонений каждым из кристаллов *1* и *2*. Таким образом, угловая дисперсия *D* двукристалльного спектрометра при таком положении кристаллов равна сумме угловых дисперсий D_{φ_1} и D_{φ_2} каждого из кристаллов. Воспользовавшись формулой (8,1) для угловой дисперсии, получим:

$$D = D_{\varphi_1} + D_{\varphi_2} = \frac{1}{2d} \left(\frac{n_1}{\cos \varphi_1} + \frac{n_2}{\cos \varphi_2} \right), \quad (10,1)$$

где n_1 и n_2 — порядки отражения от первого и второго кристал-

лов. Если $n_1 = n_2 = n$, то $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ и D равно

$$D = \frac{n}{d \cos \varphi}. \quad (10,2)$$

Можно рассмотреть и такой случай расположения кристаллов, когда луч, падающий на первый кристалл, и луч, отраженный вторым кристаллом, расположены по разные стороны от луча, идущего между кристаллами. В этом случае отклонения луча, вызываемые обоими кристаллами, направлены в разные стороны, и следовательно, угловая дисперсия D двукристалльного спектрометра равна разности угловых дисперсий каждого из кристаллов:

$$D = D_{\varphi_1} - D_{\varphi_2} = \frac{1}{2d} \left(\frac{n_1}{\cos \varphi_1} - \frac{n_2}{\cos \varphi_2} \right). \quad (10,3)$$

В частном случае, когда $n_1 = n_2$, углы φ_1 и φ_2 равны, и мы получаем рассмотренное выше параллельное положение кристаллов, при котором $D = 0$.

Сравнивая формулы (10,1) и (10,3), мы видим, что их можно объединить в одну общую формулу

$$D = \frac{1}{2d} \left(\frac{n_1}{\cos \varphi_1} + \frac{n_2}{\cos \varphi_2} \right), \quad (10,4)$$

если при расположении входящего в спектрометр и выходящего из него лучей по разные стороны от луча, идущего между кристаллами, условиться порядку n_2 отражения от второго кристалла приписывать знак минус; при расположении этих лучей по одну сторону от луча, идущего между кристаллами, n_2 будем писать со знаком плюс.

Сказанное выше поясняет принятое в практике работы с двукристалльным спектрометром символическое обозначение установки кристаллов: $(n_1, \pm n_2)$. Здесь на первом месте указан порядок n_1 отражения от первого кристалла, на втором месте — порядок n_2 отражения от второго кристалла. Так, например, $(1, -1)$ означает, что кристаллы расположены в параллельном положении; оба кристалла отражают в первом порядке. Символом $(1, 1)$ отмечают непараллельное положение кристаллов, при котором каждый из них отражает в первом порядке.

Рассмотрим более подробно ход лучей в положении (n, n) при равенстве углов φ падения лучей на оба кристалла. В этом случае двугранный угол ψ между отражающими поверхностями обоих кристаллов будет равен $\psi = \pi - 2\varphi$. Отсюда следует, что при данном взаимном расположении кристаллов под углом ψ друг к другу, по закону Вульфа—Брэгга, может быть отражена только одна длина волны λ , соответствующая углу φ

падения лучей на кристалл:

$$\varphi = \frac{\pi - \varphi}{2}.$$

Пусть теперь из фокусного пятна на первый кристалл падает луч под углом $\varphi_1 < \varphi$; отраженный луч (с длиной волны $\lambda_1 < \lambda$) упадет на второй кристалл под углом $\varphi_2 > \varphi$, под которым этот луч не может быть отражен. Аналогичные рассуждения показывают, что при падении луча на первый кристалл под углом $\varphi_1 > \varphi$ угол $\varphi_2 < \varphi$ и, следовательно, луч с длиной волны $\lambda_1 > \lambda$ также не может быть отражен вторым кристаллом.

Таким образом, при отсутствии всяких щелей, коллимирующих луч, двукристалльный спектрометр отражает в каждом положении кристаллов монохроматический луч. В действительности, однако, как показывает динамическая теория интерференции [1-3], даже идеальный кристалл отражает строго монохроматический луч в пределах некоторого углового интервала конечной ширины. Всякий реальный монокристалл обладает, кроме того, некоторой мозаичностью. В результате этого даже наиболее совершенные кристаллы кварца и кальцита отражают монохроматический луч в угловом интервале порядка 1—1,5'. Наличие первого кристалла как бы эквивалентно коллиматору с угловой апертурой 1—1,5'.

При работе на двукристалльном спектрометре обычно исследуется лишь узкий интервал спектра — форма линии испускания или края поглощения. Так, например, если используются кристаллы кальцита, то в области спектра вблизи длины волны $\lambda = 1,5 \text{ кХ}$ участку спектра шириной 20 X соответствует угловой интервал $\Delta\varphi \approx 12'$. При неподвижном первом кристалле изменение угла φ на $\Delta\varphi$ требует поворота второго кристалла на угол $\Delta\varphi = 2|\Delta\varphi|$. Легко видеть, что отраженный от второго кристалла луч отклонится от своего прежнего направления на угол $3|\Delta\varphi| \approx 36'$. Если входная щель счетчика расположена на расстоянии 100 мм от второго кристалла, то линейное перемещение луча в плоскости щели составит около 1 мм. Таким образом, при ширине входной щели 1 мм счетчик может быть неподвижным. Распределение интенсивности по ширине исследуемого участка спектра находят путем поворотов только одного второго кристалла при неподвижных первом кристалле и счетчике.

При выборе линейных размеров кристаллов необходимо учесть, что (в случае точечного источника лучей) при повороте второго кристалла точки, в которых луч отражается от обоих кристаллов, не остаются неподвижными. Обозначим δ_1 линейное перемещение луча по первому кристаллу и δ_2 — то же по второму кристаллу при изменении угла φ на $\Delta\varphi$, т. е. при повороте

второго кристалла на угол $2 \Delta\varphi$. Пусть расстояние между обоими кристаллами $S=100$ мм и расстояние от второго кристалла до входной щели счетчика $D=100$ мм. Необходимую ширину входной щели обозначим w . При $\Delta\varphi < 5^\circ$ с достаточной точностью будут справедливы следующие формулы:

$$\delta_1 = L \frac{\Delta\varphi}{\sin(\varphi + \Delta\varphi)},$$

$$\delta_2 = \delta_1 \left(1 + \frac{S}{L}\right),$$

$$w = |3D - (L + S)| \Delta\varphi.$$

Некоторые данные, полученные расчетом по этим формулам, даны в таблице 35.

Т а б л и ц а 35

Минимальные геометрические размеры кристаллов и входной щели двукристалльного спектрометра

φ°	$(\Delta\varphi)^\circ$	$\delta_1,$ мм	$\delta_2,$ мм	$w,$ мм
5	0,25	14,3	19,1	0,4
	0,5	25,7	34,2	0,9
	1,0	49,5	65,9	1,7
	1,5	69,6	92,6	2,6
30	0,25	2,6	3,5	0,4
	0,5	5,2	6,9	0,9
	1,0	10,2	13,6	1,7
	1,5	15,1	20,0	2,6
50	0,25	1,7	2,3	0,4
	0,5	3,4	4,5	0,9
	1,0	6,7	9,0	1,7
	1,5	10,0	13,3	2,6

Если оси поворота обоих кристаллов вертикальны, то все сказанное выше относится к ходу лучей в горизонтальной плоскости, в которой расположены источник лучей и ось счетчика. Входная щель счетчика предполагается вертикальной. Как было показано, ограничение апертуры пучка лучей, падающего на первый кристалл, является излишним в горизонтальной плоскости. Рассмотрим теперь геометрический ход луча, выходящего из источника под углом ϑ к горизонтальной плоскости. Угол φ_0 падения этого луча на первый кристалл будет

меньше угла φ для горизонтального луча на величину $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_\theta$:

$$\Delta\varphi = 2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \operatorname{tg} \varphi \approx \frac{\theta^2}{2} \operatorname{tg} \varphi.$$

Это равенство при малых углах θ и $\Delta\varphi$ с достаточной точностью вытекает из следующего вполне точного равенства:

$$\sin \varphi_\theta = \sin \varphi \cdot \cos \theta.$$

После отражения от первого кристалла рассмотренный выше косой луч упадет на второй кристалл под тем же углом φ_θ и, следовательно, отразится и от него, что приведет к потере разрешающей силы. Ширина спектрального участка, пропускаемого при неподвижном спектрометре, будет равна

$$\Delta\lambda \approx \frac{1}{2} \lambda \theta^2.$$

Для примера приведем расчет предельной вертикальной расходимости при работе на кристаллах кальцита и длине волны $1,5 \text{ kX}$, чему соответствует угол $\varphi = 14^\circ 20'$. Если задать величину $\Delta\varphi = 1''$, то должно быть $|\theta| \ll 21'$. При этом $\Delta\lambda \ll 0,03 \text{ X}$. Соответствующий коллиматор при длине 100 мм должен иметь две горизонтальные щели по $0,6 \text{ мм}$ каждая, ограничивающие вертикальную расходимость пучка. При указанных выше размерах двукристального спектрометра этому соответствует использование $3,7 \text{ мм}$ по вертикали на первом кристалле и $6,2 \text{ мм}$ по длине входной щели счетчика. Таким образом, необходимость коллимирования пучка в вертикальном направлении при точной юстировке всего устройства лишь незначительно снижает интенсивность регистрируемого счетчиком спектра.

Для определения естественной ширины линий, а также истинной формы эмиссионных линий и краев поглощения необходимо учесть те искажения, которые вносит двукристальный спектрометр. Эти искажения в положении (n, n) налагаются на истинную форму спектра и размазывают ее. Учет искажений возможен в параллельном положении кристаллов $(n, -n)$ при дисперсии, равной нулю. Действительно, в этом случае все лучи, падающие из источника на первый кристалл под любыми углами φ , будут отражены вторым кристаллом, так как угол падения луча на второй кристалл будет всегда равен углу падения этого луча на первый кристалл. При повороте второго кристалла на сколь угодно малый угол отражение сразу погасло бы, если бы кристаллы были идеальными. Очевидно, что несовершенство кристаллов, а также указанное выше небольшое размытие, объясняемое динамической теорией интерференции, обуславливают постепенное изменение интенсивности

при прохождении максимума путем вращения второго кристалла в параллельном положении. Форма кривой, снятой таким образом, соответствует форме искажений, вносимых двукристалльным спектрометром. Ширину этой кривой в положении $(1, -1)$ обозначим $(\Delta\varphi)_{1,-1}$ в угловых единицах.

При определении формы линии в непараллельном положении $(1, 1)$ ширина линии будет зависеть, во-первых, от естественной ее ширины i , во-вторых, от указанных выше искажений. Обозначим угловую ширину линии в этом случае $(\Delta\varphi)_{1,1}$.

Для определения истинной угловой ширины линии $\Delta\varphi$ по двум измерениям ее в положениях $(1, -1)$ и $(1, 1)$ необходимо сделать предположение о действительной форме линий. Приняв для линий дисперсионную форму [22], получим простую аддитивность ширин: $(\Delta\varphi)_{1,1} = \Delta\varphi + (\Delta\varphi)_{1,-1}$, откуда следует:

$$\Delta\varphi = (\Delta\varphi)_{1,1} - (\Delta\varphi)_{1,-1}. \quad (10,5)$$

Аддитивность ширин в случае наложения двух дисперсионных распределений была показана в п. 2 главы 3.

Некоторые исследователи считали, что истинная форма линий ближе удовлетворяет гауссовой кривой распределения ошибок:

$$I(\varphi) = I_0 \exp(-\pi I_0^2 \varphi^2),$$

где I_0 — интенсивность максимума линии при $\varphi = 0$. Для истинной полной ширины линии $\Delta\varphi$ на середине ординаты максимума интенсивности получаем:

$$\Delta\varphi = \frac{2}{I_0} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}},$$

откуда следует:

$$I(\varphi) = I_0 \exp\left[-4(\ln 2) \left(\frac{\varphi}{\Delta\varphi}\right)^2\right].$$

Считая форму кривой искажений также гауссовой, т. е.

$$I_{1,-1}(\varphi - \varphi_0) = \frac{2S}{(\Delta\varphi)_{1,-1}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left\{-4(\ln 2) \left[\frac{\varphi - \varphi_0}{(\Delta\varphi)_{1,-1}}\right]^2\right\},$$

где S — площадь этой кривой, $(\Delta\varphi)_{1,-1}$ — ее ширина на середине ординаты максимума, найдем форму искаженной кривой:

$$\begin{aligned} I_{1,1}(\varphi) &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\varphi_0) I_{1,-1}(\varphi - \varphi_0) d\varphi_0 = \\ &= \frac{2I_0}{(\Delta\varphi)_{1,-1}} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-4(\ln 2) \left(\frac{\varphi_0}{\Delta\varphi}\right)^2\right] \exp\left\{-4(\ln 2) \left[\frac{\varphi - \varphi_0}{(\Delta\varphi)_{1,-1}}\right]^2\right\} d\varphi_0 = \\ &= I_{1,1} \exp\left\{-4(\ln 2) \left[\frac{\varphi}{(\Delta\varphi)_{1,1}}\right]^2\right\}. \end{aligned}$$

Здесь по условиям нормирования положено $S=1$; интенсивность искаженной линии в максимуме равна

$$I_{1,1} = I_0 \frac{\Delta\varphi}{(\Delta\varphi)_{1,1}},$$

а ширина ее на середине ординаты максимума равна

$$(\Delta\varphi)_{1,1} = \sqrt{(\Delta\varphi)^2 + (\Delta\varphi)_{1,-1}^2}.$$

Таким образом, наложение двух гауссовых распределений приводит к аддитивности квадратов ширин линий:

$$(\Delta\varphi)_{1,1}^2 = (\Delta\varphi)^2 + (\Delta\varphi)_{1,-1}^2,$$

откуда истинная ширина линии равна

$$\Delta\varphi = \sqrt{(\Delta\varphi)_{1,1}^2 - (\Delta\varphi)_{1,-1}^2}. \quad (10,6)$$

Считая, что $(\Delta\varphi)_{1,1} \gg (\Delta\varphi)_{1,-1}$, можем написать:

$$\Delta\varphi = (\Delta\varphi)_{1,1} \left[1 - \frac{(\Delta\varphi)_{1,-1}^2}{(\Delta\varphi)_{1,1}^2} \right]^{1/2} \approx (\Delta\varphi)_{1,1} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{(\Delta\varphi)_{1,-1}}{(\Delta\varphi)_{1,1}} \right)^2 \right],$$

откуда следует:

$$\Delta\varphi = (\Delta\varphi)_{1,1} - \frac{(\Delta\varphi)_{1,-1}^2}{2(\Delta\varphi)_{1,1}}. \quad (10,7)$$

Разные исследователи делали различные предположения относительно истинной формы линий. Так, некоторые авторы считают [4], что в области длин волн $0,5 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 3,0 \text{ \AA}$ истинная форма линий в положении (1, -1) хорошо описывается квадратом дисперсионной формулы и является промежуточной формой между дисперсионной и гауссовой кривыми. На основе последнего предположения в качестве поправки к $(\Delta\varphi)_{1,1}$ было принято [5] среднее арифметическое значение поправок в формулах (10,5) и (10,7):

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= (\Delta\varphi)_{1,1} - \frac{1}{2} \left[(\Delta\varphi)_{1,-1} + \frac{(\Delta\varphi)_{1,-1}^2}{2(\Delta\varphi)_{1,1}} \right] = \\ &= (\Delta\varphi)_{1,1} - \frac{(\Delta\varphi)_{1,-1}}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(\Delta\varphi)_{1,-1}}{(\Delta\varphi)_{1,1}} \right]. \end{aligned}$$

Считая по-прежнему, что $(\Delta\varphi)_{1,1} \gg (\Delta\varphi)_{1,-1}$, получим:

$$\Delta\varphi \approx (\Delta\varphi)_{1,1} - \frac{1}{2} (\Delta\varphi)_{1,-1}. \quad (10,8)$$

Были произведены [6] многочисленные измерения ширин линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ различных элементов в разных порядках

отражений в положениях (n, n) и $(n, -n)$. В результате была получена следующая эмпирическая формула, которой удовлетворяют наиболее совершенные из 16 пар исследованных кристаллов кальцита:

$$\Delta\lambda = (\Delta\lambda)_{1,1} - 2,9 (\Delta\lambda)_{1,-1}^2. \quad (10,9)$$

Здесь все $\Delta\lambda$ выражены в единицах X . Вычисленная по этой формуле поправка при $(\Delta\lambda)_{1,-1} < 0,219 X$ оказывается больше линейной поправки по формуле (10,5). Линейная поправка в свою очередь больше «квадратичной» поправки, вычисленной по формуле (10,6).

Перейдем теперь к описанию конструкций двукристалльных спектрометров. В качестве примера рассмотрим спектрометр [7],

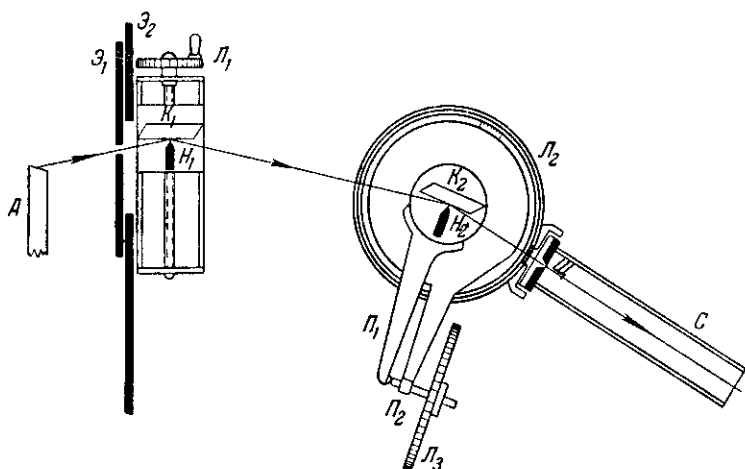


Рис. 170. Двукристалльный спектрометр [7].

представленный на рис. 170. Рентгеновские лучи проходят от анода A через окошко в подвижном экране \mathcal{E}_1 , укрепленном на неподвижном экране \mathcal{E}_2 с широкой прорезью. Лучи падают на первый кристалл K_1 , укрепленный на каретке, передвигаемой микрометрическим винтом. Положение этого кристалла отсчитывается с помощью кругового нониуса по делениям, нанесенным на головку L_1 винта. Перемещения кристалла пропорциональны тангенсу угла φ Вульфа—Брэгга. Это позволяет установить кристалл K_1 на требуемый угол φ . Для получения спектра применен «метод лезвия», в котором луч проходит через узкий зазор между кристаллом и лезвием H_1 , установленным на той же каретке, которая служит для перемещения кристалла K_1 .

После отражения от первого кристалла лучи падают на второй кристалл K_2 , установленный вместе со своим лезвием H_2 на спектрографе с прецизионным лимбом L_2 . Этот лимб позволяет устанавливать и отсчитывать положения второго кристалла K_2 и положения счетной трубки C , служащей для регистрации интенсивности лучей, отраженных вторым кристаллом. Эти лучи входят в счетную трубку через щель $Щ$. Точная установка и отсчет углового положения второго кристалла в пределах 3° производится с помощью микрометри-

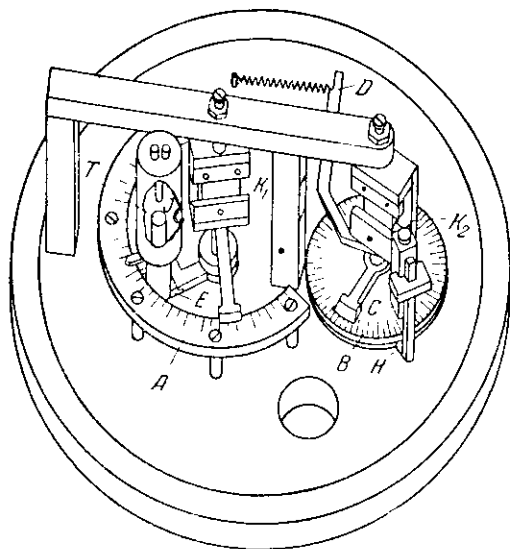


Рис. 171. Высоковакуумный двукристалльный спектрометр [9].

ческого винта, укрепленного на плече P_2 и упирающегося в плечо P_1 , связанное с кристаллом. Плечо P_2 может быть закреплено в нужном положении, после чего тонкие перемещения кристалла K_2 могут быть отсчитаны при помощи лимба L_3 диаметром 250 мм, связанного с микрометрическим винтом. На лимбе L_3 нанесено 600 делений. Цена одного деления — одна секунда углового перемещения кристалла K_2 .

Столь высокая точность отсчета положения второго кристалла необходима для измерения ширины и формы линий. Так, например [9], полная ширина линии на середине максимума в области 1116 X в положении (1, — 1) равна около $13''$.

Для работы в длинноволновой области спектра от 5 до 15 \AA был построен [9] высоковакуумный двукристалльный спектрометр, в котором были применены пластинки аквамарина

(тип берилла $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), вырезанные из одного кристалла параллельно направлению $(10\bar{1}0)$ с постоянной решетки $d_{10\bar{1}0} = 8,06 \text{ \AA}$. Схема спектрометра представлена на рис. 171. На стальной плите расположены две вертикальные оси. На одной из них могут поворачиваться первый кристалл K_1 и рентгеновская трубка, анод T которой может быть вынут через нижнюю разборную часть E . Трубка работает при напряжении 4,8 кв. Лучи проходят на кристалл K_1 через открытое окошко J . После отражения от этого кристалла лучи проходят через окошко в стойке на второй кристалл K_2 , поворачивающийся около второй оси. Около той же оси может поворачиваться и счетная трубка C , в которую лучи проходят через входную щель. Счетная трубка укреплена на рычаге H . Положения первого кристалла и рентгеновской трубки отсчитываются и устанавливаются по лимбу A , разделенному на градусы. При снятии формы линии эти положения остаются фиксированными.

Положения счетной трубки и второго кристалла K_2 устанавливаются и отсчитываются по лимбу B . Точные повороты кристалла K_2 в узких пределах осуществляются рычагом D , перемещаемым микрометрическим винтом, расположенным вне вакуумной части спектрометра. Эти перемещения передаются с помощью гофрированной томпаковой трубки (сильфона). Головка микрометрического винта снабжена большим лимбом с 200 делениями. Это обеспечило точность отсчета поворотов второго кристалла до $2''$, чему соответствует $0,07 \text{ X}$ при длине волны 7 \AA .

Ряд авторов [10, 11] утверждает, что однокристалльный спектрограф типа Брэгга с большим радиусом (115 см) позволяет получить такие же результаты, как и двукристалльный спектрометр. Однако на однокристалльном спектрографе [12] еще большего радиуса была получена ширина линии $\text{CuK}\alpha_1$, равная $44''$; измерение ширины той же линии на двукристалльном спектрометре дало $39''$. Таким образом, разрешающая сила двукристалльного спектрометра выше, чем у однокристалльного даже при столь большом радиусе его. Но основное преимущество двукристалльного спектрометра заключается в возможности определения искажений, зависящих от геометрических характеристик прибора и от условий образования дифракционного максимума при отражении от кристалла.

Вполне очевидно, что при работе на однокристалльном спектрографе непосредственное определение истинной (естественной) ширины линий невозможно. В этом случае могут быть, однако, использованы данные, полученные на двукристалльном спектрометре: сравнивая ширину линии, измеренную

на данном однокристалльном спектрографе, с шириной той же линии по измерениям на двукристалльном спектрометре, можно найти поправку, пользуясь законом аддитивности естественной ширины линии и поправки (10,5). Эта поправка может быть затем использована при измерениях ширин других линий в той же области длин волн. Точность таких измерений будет, однако, ниже, чем при непосредственных измерениях на двукристалльном спектрометре.

2. Методы исследования мягких рентгеновских спектров

Для исследования рентгеновских спектров в области длин волн от 15 до 500 Å применяются спектрографы с плоскими и вогнутыми стеклянными и металлическими дифракционными штриховыми решетками. Для получения четкого дифракционного максимума излучения, рассеянного решеткой, необходимо, чтобы расстояние между лучами, падающими на соседние штрихи решетки, было по порядку величины равно длине волны. В области средних длин волн рентгеновских спектров ($\lambda \approx 1 \text{ Å}$) этому условию удовлетворяют атомные кристаллические решетки. В оптической области спектра (тысячи онгстремов) этому условию могут удовлетворить искусственные дифракционные решетки, изготовленные путем нанесения специальными делительными машинами густой сети тонких параллельных царапин-штрихов. Расстояние между отдельными штрихами практически не может быть получено менее 8000 Å (0,8 μ). Однако, направляя на такую решетку лучи под очень малым углом скольжения, можно сократить расстояние между двумя лучами, падающими на два соседних штриха, в несколько десятков раз и более.

Таким образом, возможность применения дифракционных решеток в области мягких рентгеновских спектров основана на применении малых углов скольжения падающих на решетку лучей. Так как в области таких длинных волн единичный декремент δ показателя преломления имеет сравнительно большую величину ($\delta \sim \lambda^2$), то и предельный угол полного внешнего отражения $(\varphi_0)_{\text{макс}}$ согласно (5,89) значительно больше, чем в области средних длин волн, достигая нескольких градусов. Поэтому при получении дифракционного изображения от решетки будет наблюдаться также и простой отраженный луч. Так, например [13], при длине волны 43,5 Å для кронгласа $(\varphi_0)_{\text{макс}} = 6^\circ,5$.

Выведем уравнение плоской дифракционной решетки, т. е. найдем условие возникновения максимума дифракционного изображения. Схема хода лучей показана на рис. 172. DD' — поверхность дифракционной решетки, A и A' — два соседних

штриха, идущих перпендикулярно к плоскости чертежа. Рассмотрим параллельный пучок лучей, падающий под углом φ на поверхность решетки. Лучи I и III попадают на штрихи и рассеиваются по всем направлениям. Луч II попадает на гладкую поверхность решетки между штрихами, отражается под углом φ и распространяется по направлению II'.

Выделим из всех лучей, рассеянных штрихами A и A', параллельные лучи I' и III', образующие угол ψ с поверхностью решетки. Найдем значения угла ψ , при которых лучи I' и III' будут распространяться в одной фазе. На рис. 172 волновые поверхности падающих лучей (AB) и лучей, дифрагированных под углом ψ (A'B'), показаны пунктиром. Разность хода лучей I-I' и III-III' между этими волновыми поверхностями равна $\overline{A'B}$ — $\overline{A'B'}$. Если направлению ψ соответствует дифракционный максимум, эта разность хода равна целому числу n длин волн λ .

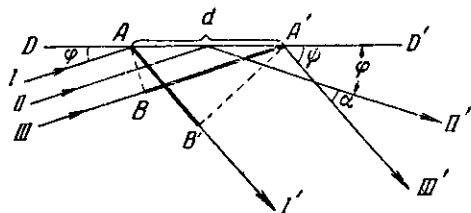


Рис. 172. Схема к выводу уравнения плоской дифракционной решетки.

Обозначим расстояние между штрихами $\overline{AA'} = d$. Как видно из рис. 172, $\overline{A'B} = d \cos \varphi$, $\overline{A'B'} = d \cos \psi$. Отсюда находим уравнение плоской дифракционной решетки

$$d [\cos \varphi - \cos \psi] = n\lambda. \quad (10,10)$$

Угол между отраженным и дифрагированным лучами обозначим α . Из рисунка видно, что $\psi = \varphi + \alpha$. Это позволяет представить (10,10) в следующем виде:

$$d [\cos \varphi - \cos (\varphi + \alpha)] = n\lambda. \quad (10,11)$$

Если, несмотря на то, что φ — малый угол, условие (10,10) может иметь место при $\psi < \varphi$, то уравнение плоской решетки можно сохранить в прежнем виде (10,10) или (10,11), считая n отрицательным. Таким образом, при падении рентгеновского луча на решетку под постоянным углом φ одновременно появляются простой отраженный луч и дифракционные спектры в различных порядках отражения, из которых один-два порядка могут быть отрицательными.

Спектры, даваемые плоскими решетками, очень слабы, поэтому в настоящее время применяются фокусирующие вогнутые решетки. Схема хода лучей в такой решетке показана на

рис. 173. Вогнутая решетка радиуса R (на рисунке решетка заштрихована) фокусирует спектры на круге Роуанда, радиус которого $r = \frac{R}{2}$. DD' — касательная плоскость, проведенная через центр решетки. Падающий луч I идет под углом скольжения φ к этой плоскости, проходя через щель S , расположенную

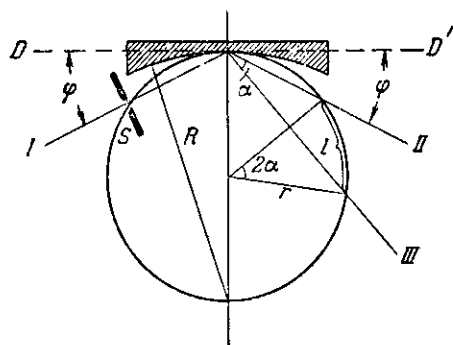


Рис. 173. Схема к выводу уравнения вогнутой дифракционной решетки.

на фокальном круге; отраженный луч II также идет под углом φ к той же плоскости; дифрагированный луч III идет под углом α к отраженному лучу. Если изогнуть тонкую фотопластинку по кругу Роуанда, на ней получатся изображения отраженного луча и нескольких дифрагированных лучей в зависимости от спектрального состава (длин волн λ) падающего луча и порядка спектра n .

Положения линий спектра могут быть на таком снимке отсчитаны от изображения отраженного луча.

Обозначим через l расстояние вдоль фокального круга между лучами II и III . Зная радиус R решетки, можно по измеренному на снимке расстоянию l определить угол α : по рис. 173 видно, что $2\alpha = \frac{l}{r}$, откуда $\alpha = \frac{l}{R}$. Подставляя это значение α в (10,11), получим уравнение вогнутой дифракционной решетки

$$d \left[\cos \varphi - \cos \left(\varphi + \frac{l}{R} \right) \right] = n\lambda, \quad (10,12)$$

откуда находим линейную дисперсию D_l :

$$D_l = \frac{dl}{d\lambda} = \frac{nR}{d \sin \left(\varphi + \frac{l}{R} \right)}. \quad (10,13)$$

Как видно из этой последней формулы, дисперсия решетки растет с увеличением ее радиуса R и порядка спектра n , а также с уменьшением расстояния d между соседними штрихами.

Как было показано [14], наибольшая интенсивность и разрешающая сила вогнутой решетки достигаются при ширине ее (в плоскости фокального круга), равной

$$W = 2,36 \left[\frac{4\lambda R^3}{\pi \cos \varphi \operatorname{ctg} \varphi + \cos (\varphi + \alpha) \operatorname{ctg} (\varphi + \alpha)} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (10,14)$$

Ширина s входной щели S (рис. 173) дает наилучшие интенсивность и разрешающую силу при условии [15]

$$s = \frac{\lambda R}{W}. \quad (10,15)$$

С уменьшением длины волны λ оптимальная ширина входной щели становится весьма малой (меньше микрона). Столь узкая щель не всегда может быть практически осуществлена, благодаря чему разрешающая сила спектрографа быстро падает с уменьшением длины волны.

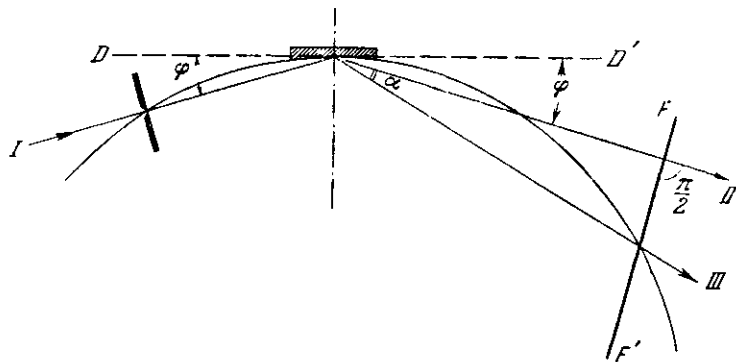


Рис. 174. Схема регистрации спектра вогнутой дифракционной решетки на фотопластинке, расположенной перпендикулярно к отраженному лучу.

Для того чтобы дать представление о применяемых в практике работы с дифракционными решетками реальных угловых и линейных размерах, приведем характеристику решетки, с которой работал Магнуссон [13]: $d = 3,47 \mu$, $R = 1800 \text{ мм}$, $\varphi = 2^\circ 26'$. При длине волны $\lambda = 43,5 \text{ \AA}$, $\alpha = 1^\circ 20'$, $\varphi + \alpha = 3^\circ 46'$, $W = 12,7 \text{ мм}$, $s = 0,62 \mu$. В других работах применялись дифракционные решетки с расстояниями между штрихами $d = 0,8 - 3,5 \mu$ при радиусе $R = 1 - 2 \text{ м}$. Углы падения в зависимости от изучаемой области спектра и параметра d выбираются равными $\varphi = 1 - 12^\circ$.

Как видно из рис. 173, при малых углах $\psi = \varphi + \alpha$ дифрагированные лучи падают на фотоэмульсию, расположенную вдоль фокального круга под столь малыми углами, что происходит существенное расширение линий на спектрограмме. Для уменьшения ширины линий плоскую фотоэмульсию FF' (рис. 174) можно располагать под прямым углом к отраженному лучу так, чтобы фотоэмульсия пересекала фокальный круг в центре изучаемой области спектра. Такой метод съемки спектра был в дальнейшем применен Магнуссоном [13]. Очевидно, что этот

метод дает более узкие линии только в очень малой области спектра вблизи пересечения пластинки с фокальным кругом. Для спектрографа Магнуссона, данные которого были приведены выше, при длине волны $\lambda = 43,5 \text{ \AA}$ это дает сужение линий спектра в 15,2 раза, что одновременно увеличивает во столько же раз их интенсивность.

В мягкой области рентгеновского спектра при $\lambda > 50 \text{ \AA}$ обычные фотоматериалы не могут быть применены для регистрации спектров, так как столь мягкие лучи почти полностью поглощаются уже в поверхностном слое желатины фотоэмульсии. В этой области спектра применяются специальные фотопластинки, в которых зерна бромистого серебра покрыты весьма тонким слоем желатины толщиной около $0,1 \mu$. Для регистрации мягких рентгеновских спектров могут быть применены также счетчики Гейгера и фотоэлектронные умножители. Описанный в работе [18] счетчик имел входное окошко со стороны цилиндрической поверхности катода. Длина катода 20 мм, диаметр его 10 мм. Входная щель окошка располагалась параллельно оси счетчика и имела размеры 5 мм \times 0,25 мм. Окошко закрывалось двумя пленками нитрата целлюлозы толщиной $0,05 \mu$ каждая. Коэффициент пропускания двух таких пленок в области длин волн от 46 до 220 \AA изменялся в пределах от 94 до 17%. Счетчик наполнялся ксеноном (без добавки гасящего газа) до давления 60 *торр*. Для того чтобы пленки, закрывающие окошко, не прорывались, счетчик откачивался вместе со спектрометром и наполнялся газом внутри вакуумного объема. Окошки давали утечку газа около 10^{-4} *торр-литра* в секунду; с этой утечкой откачивающие насосы справлялись.

От всех указанных неудобств свободны фотоэлектронные умножители, примененные в ряде работ [19, 20, 21]. В этих работах умножители использованы для автоматической записи кривой спектрального распределения интенсивности. Время, необходимое для регистраций эмиссионной полосы, исчисляется всего несколькими минутами, что в значительной мере облегчает технику работы с весьма тонкими слоями исследуемых веществ.

Особые экспериментальные трудности возникают при работе в области мягких рентгеновских лучей в связи с тем, что эти лучи сильно поглощаются веществом и потому могут выйти из мишени лишь с очень малой глубины. Как известно, при недостаточно высоком вакууме внутри рентгеновской трубки на аноде ее легко образуются тонкие пленки окислов. В обычной области рентгеновского спектра толщина этих пленок составляет лишь небольшую долю толщины эффективного слоя мишени. В области же мягких рентгеновских лучей оксидные пленки легко могут захватить весь эффективный объем мишени или значительную его долю. В связи с этим, при изготовлении

спектрометров для мягкой области спектра и при разработке методики работы на них должны быть предусмотрены специальные меры, обеспечивающие поддержание достаточно высокого вакуума (до 10^{-6} торр) внутри рентгеновской трубки.

Для исследования спектра поглощения металлов в области длин волн 100—250 Å применялся [17] следующий метод получения тонких слоев лития, магния, никеля и меди: стальная рамка, имевшая отверстие размером 8×3 мм², прижималась к стеклу и в отверстие наливался расплавленный нафталин (температура плавления 80°С). После застывания нафталина

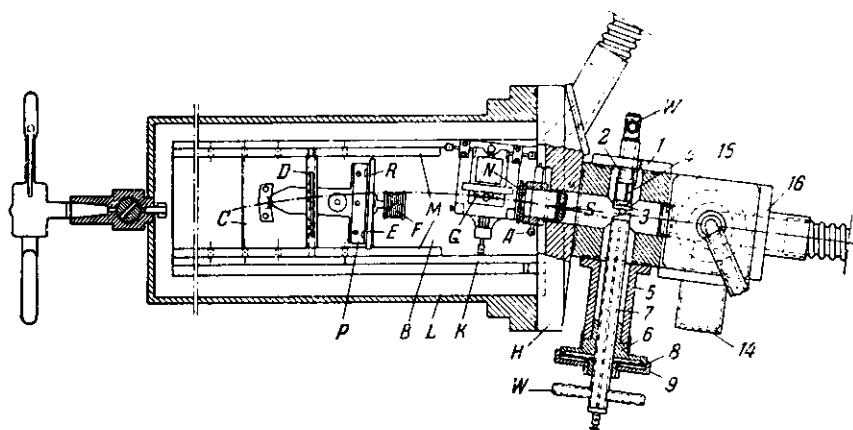


Рис. 175. Спектрограф Магнуссона для мягкой области рентгеновского спектра. Разрез, вид сверху.

рамка снималась со стекла и на гладкую поверхность нафталина накладывалась целлулоидная пленка толщиной 40 Å. Эта пленка получалась при растекании капли раствора целлулоида в амилацетате по поверхности воды. На целлулоидную пленку, лежащую на нафталиновой подкладке, наносился путем испарения в высоком вакууме (10^{-5} торр) слой металла толщиной от 0,1 до 1 м. После помещения такого образца в вакуум нафталин быстро испарялся при комнатной температуре, освобождая металлическую фольгу.

Для получения спектров поглощения газов в мягкой области рентгеновского спектра некоторые авторы наполняли разреженным газом самый спектрограф с дифракционной решеткой. Спектрограф отделялся от источника искрового спектра (высоковакуумного искрового разрядника; см. п. 1 гл. 9) только щелью шириной 1 м. В камере разрядника мощным насосом поддерживался высокий вакуум. Утечка газа через щель непрерывно компенсировалась подачей газа.

Конструкция [13] спектрографа для мягкой области рентгеновского спектра приведена на рис. 175 и 176. Спектрограф смонтирован на горизонтальной плите *B*, лежащей на кронштейне *K*. Последний укреплен на вертикальной стенке *H*, с другой стороны которой расположена рентгеновская трубка с искровой камерой. Спектрограф закрывается массивным цилиндрическим кожухом *L*, могущим перемещаться по рельсам. Вогнутая стеклянная решетка *G* расположена на специальном столике, имеющем приспособление для юстировки решетки. Горизонтальная плита *B* снабжена ребрами жесткости *M*. Эти ребра служат направляющими для перемещения второй горизонтальной плиты *C*, на которой смонтирован держатель *P* фотопластины *R*. Пластина располагается перпендикулярно к отраженному лучу. Плита *C* может быть прижата к плите *B* и зафиксирована в таком положении при помощи стержня *D* и сильной пружины.

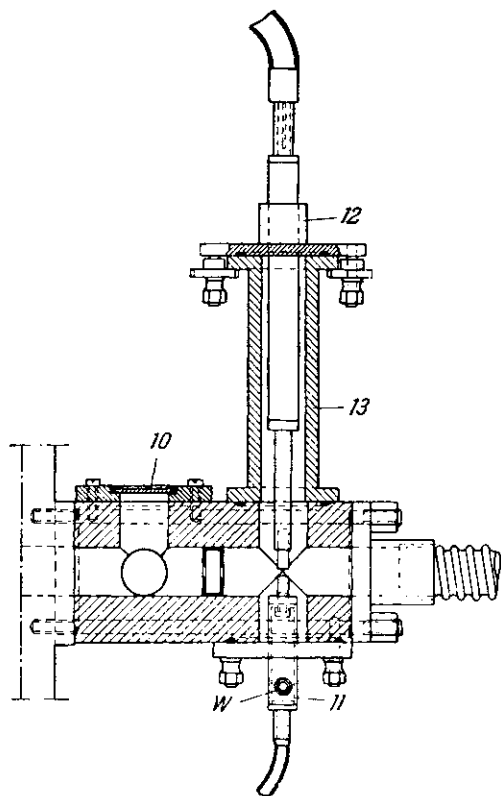


Рис. 176. Рентгеновская трубка и искровая камера спектрографа Магнуссона. Разрез, вид сбоку.

Впереди фотопластины расположена шторка *E*, закрывающая либо нижнюю, либо верхнюю половину, что позволяет сделать два разных снимка, перекрывающихся на 2 мм в средней части пластинки. Таким образом, например, могут быть сняты отдельно искровые линии сравнения, относительно которых производятся измерения длин волн рентгеновских спектров. Шторка *E* перемещается в вакууме при помощи электромагнита *F*. Щель *S* укреплена в трубке, с другой стороны которой (возле решетки) находится ограничитель *N* пучка. Щель вместе со своей трубкой может юстироваться при помощи

микрометрического винта *A*, поворачивающего эту трубку вокруг своей оси.

Рентгеновская трубка и искровая камера помещены в общем корпусе. Катод состоит из латунной пластины *1*, на которой укреплена медная трубка *2*. Во внутреннем конце этой трубки находится платиновая нить *3*, покрытая эмульсией окислов бария, стронция и кальция. Один из концов нити подведен к трубке *2*, другой имеет изолированный вывод *4*. Анод укреплен на фарфоровом изоляторе *5*. Изолятор соединен при помощи твердой вакуумной замазки с латунным фланцем *6*, внутри которого может перемещаться медная трубка *7*. Эта трубка припаяна к тонкой латунной мембране *8*, которая в свою очередь припаяна к фланцу *6*, чем достигается, во-первых, вакуумная непроницаемость, а во-вторых, возможность перемещения анода вдоль своей оси. Это перемещение осуществляется при помощи винтовой гильзы *9*. Катод и анод имеют водяное охлаждение *W*. За работой рентгеновской трубки можно наблюдать через стеклянное окошко *10* (рис. 176).

Искровая камера находится по линии луча точно позади рентгеновской трубки и отделена от последней двойной диафрагмой *15* (рис. 175), служащей для того, чтобы не допустить попадания в трубку вещества, распыленного в искровой камере. Нижний электрод *11* разрядника электрически соединен с корпусом, верхний электрод *12* изолирован фарфоровым изолятором *13*. Разрядник можно наблюдать снаружи через стеклянное окошко *14* (рис. 175). В камере создается вакуум через фланец *16*. Во время работы искрового разрядника анод сдвигается с пути прямого луча, идущего из разрядника через щель на решетку.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ЭНЕРГИИ УРОВНЕЙ АТОМА В ЭЛЕКТРОН-ВОЛЬТАХ

Элемент	Уровень								
	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V
92 U	115 591	21 753	20 943	17 163	5548	5181	4302	3725	3550
91 Pa	—	21 102	20 311	16 731	5366	5001	4174	3611	3440
90 Th	109 630	20 460	19 688	16 296	5181	4821	4038	3488	3330
88 Ra	—	19 233	18 481	15 442	4821	4488	3791	3248	3104
83 Bi	90 521	16 393	15 716	13 424	4006	3704	3186	2695	2588
82 Pb	88 001	15 870	15 207	13 044	3861	3567	3079	2596	2495
81 Tl	85 517	15 346	14 697	12 657	3706	3418	2959	2487	2391
80 Hg	83 106	14 841	14 212	12 285	3563	3281	2848	2389	2298
79 Au	80 713	14 357,2	13 734,3	11 919,2	3427	3151	2745	2294	2208
78 Pt	78 379	13 873	13 268	11 559	3293	3020	2643	2199	2118
77 Ir	76 097	13 413	12 819	11 211	3168	2904	2548	2113	2038
76 Os	73 860	12 965	12 383	10 869	3048	2791	2456	2029	1959
75 Re	71 662	12 522	11 955	10 531	2929	2677	2364	1947	1880
74 W	69 508	12 090	11 535	10 198	2812	2568	2275	1865	1802
73 Ta	67 400	11 676	11 130	9 876	2704	2464	2190	1789	1731
72 Hf	65 313	11 264	10 734	9 556	2597	2362	2104	1713	1658
71 Lu	63 304	10 867	10 345	9 241	2489	2262	2022	1637	1587
70 Yb	61 303	10 486	9 977	8 943	2398	2174	1951	1576	1529
69 Tu	59 373	10 118	9 615	8 648	2307	2094	1889	1516	1471
68 Er	57 456	9 752	9 260	8 356	2204	2009	1680	1451	1407
67 Ho	55 592	9 394	8 911	8 066	2124	1924	1743	1387	1347
66 Dy	53 768	9 043	8 579	7 789	2045	1857	1674	1332	1294
65 Tb	51 982	8 712	8 251	7 514	1968	1772	1617	1277	1242
64 Gd	50 213	8 376	7 929	7 242	1881	1691	1546	1217	1186
63 Eu	48 512	8 054	7 619	6 979	1803	1615	1483	1164	1134
62 Sm	46 835	7 738	7 312	6 716,1	1723	1542	1420	1108	1080

Элемент	Уровень											
	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	$N_{VI, VII}$	O_I	O_{II}	O_{III}	$O_{IV, V}$	P_I	$P_{II, III}$
92 U	1439	1272	1042	780	738	380	325	256	198	97	72	28
91 Pa	1385	1233	1007	752	709	—	303	224	—	98	—	—
90 Th	1323	1160	959	711	676	335	290	224	173	87	60	41
88 Ra	1209	1057	879	636	603	299	254	200	152	68	44	18
83 Bi	945	814	688	472	447	167	167	126	102	33	—	14
82 Pb	903	777	658	445	424	150	158	122	97	31	—	—
81 Tl	848	725	613	409	389	123	139	101	78	17	—	—
80 Hg	805	681	580	384	362	106	125	87	65	14	—	—
79 Au	762	647	548	354	337	87	111	76	57	5	—	—
78 Pt	732	604	513	329	310	70	99	61	48	—	—	—
77 Ir	688	574	492	310	293	61	94	60	48	—	—	—
76 Os	654	544	467	289	273	46	84	56	44	—	—	—
75 Re	623	515	442	271	258	38	81	43	32	—	—	—
74 W	589	485	418	252	239	27	70	40	30	—	—	—
73 Ta	562	462	401	238	227	21	68	41	33	—	—	—
72 Hf	535	434	377	220	210	14	61	35	28	—	—	—
71 Lu	505	406	358	203	193	—	56	25	—	—	—	—
70 Yb	487	398	344	198	185	—	55	—	—	—	—	—
69 Tu	472	390	341	191	181	—	53	36	9	—	—	—
68 Er	449	368	323	178	168	—	48	31	7	—	—	—
67 Ho	431	345	308	166	156	—	46	21	6	—	—	—
66 Dy	413	331	292	161	154	—	63	25	5	—	—	—
65 Tb	399	315	289	150	148	—	40	28	6	—	—	—
64 Gd	376	291	273	145	140	—	37	23	6	—	—	—
63 Eu	363	287	258	140	138	—	35	27	5	—	—	—
62 Sm	345	267	248	133	129	—	38	22	—	—	—	—

Продолжение

Элемент	Уровень								
	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V
60 Nd	43 564	7126	6721	6208,1	1576	1405	1297	1001	978
59 Pr	41 989	6838	6445	5968	1514	1340	1246	955	935
58 Ce	40 442	6553	6169	5728	1440	1276	1188	906	889
57 La	38 925	6269	5895	5489	1368	1207	1126	853	838
56 Ba	37 434	5993	5623	5246	1292	1141	1066	795	780
55 Cs	35 978	5720	5358	5010	1216	1071	1003	738	724
54 Xe	34 582	5452	5100	4781	—	941	—	—	—
53 J	33 166	5189	4853	4558	1074	932	876	633	621
52 Te	31 810	4938	4612	4341	1006	869	818	583	572
51 Sb	30 487	4698	4380	4132	944	812	766	537	487
50 Sn	29 196	4464	4155	3928	883	756	714	493	484
49 In	27 934	4236	3936	3729	824	701	663	450	442
48 Cd	26 707	4018	3727	3538	771	652	617	411	405
47 Ag	25 511	3806	3524	3352	719	603	572	374	368
46 Pd	24 345	3602	3329	3172	669	557	530	339	334
45 Rh	23 214	3410	3144	3002	625	520	495	310	305
44 Ru	22 114	3224	2966	2837	585	484	460	283	279
42 Mo	20 000	2867	2628	2523	506	412	394	234	230
41 Nb	18 986	2701	2468	2373	472	383	366	211	208
40 Zr	17 993	2529	2305	2220	429	342	328	181	178
39 Y	17 035	2372	2154	2079	394	312	300	159	157
38 Sr	16 104	2217	2008	1941	359	281	270	137	134
37 Rb	15 199	2067	1866	1806	324	250	240	114	112
36 Kr	14 322	1904	1726	1675	—	220	211	87	—
35 Br	13 474	—	1598	1552	259	192	185	72	—
34 Se	12 651	—	1472	1431	227	164	157	52	—
33 As	11 862	1529	1356	1320	200	144	138	38	—
32 Ge	11 102	—	1248	1217	180	126	122	29	—

Продолжение

Элемент	Уровень						
	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	O_I	$O_{II, III}$
60 Nd	316	244	225	120	119	39	20
59 Pr	309	240	222	123	118	42	23
58 Ce	295	228	212	118	116	44	26
57 La	276	210	195	107	106	39	17
56 Ba	253	196	184	92	90	39	19
55 Cs	230	178	167	78	75	22	18
54 Xe	—	139	—	—	—	—	—
53 J	188	124	—	53	51	17	5
52 Te	169	110	—	42	40	12	2
51 Sb	152	99	—	33	32	6	2
50 Sn	137	88	—	25	24	—	—
49 In	121	76	—	16	16	—	—
48 Cd	108	68	—	11	10	—	—
47 Ag	96	58	—	5	4	—	—
46 Pd	85	50	—	0	0	—	—
45 Rh	79	47	—	1	1	—	—
44 Ru	74	43	—	2	2	—	—
42 Mo	66	37	—	5	5	—	—
41 Nb	61	38	—	6	7	—	—
40 Zr	50	26	—	2	1	—	—
39 Y	45	25	—	—	—	—	—
38 Sr	39	21	—	—	—	—	—
37 Rb	31	17	—	—	—	—	—
36 Kr	—	10	—	—	—	—	—
35 Br	—	7	—	—	—	—	—
34 Se	—	1	—	—	—	—	—
33 As	—	0	—	—	—	—	—
32 Ge	—	3	—	—	—	—	—

Продолжение

Элемент	Уровень								
	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV, V}	N _{II, III}
31 Ga	10 367	—	1144	1117	160	108	104	19	2
30 Zn	9 659	1197	1045	1022	140	89		10	3
29 Cu	8 978	1100	951	931	120	77	74	2	2
28 Ni	8 330	1008	870	853	110	67		2	3
27 Co	7 707	927	793	778	100	59		1	—
26 Fe	7 110	841	720	707	93	53		2	—
25 Mn	6 536	752	650	639	82	47		2	—
24 Cr	5 988	680	583	574	73	42		2	—
23 V	5 463	—	519	511	65	36		1	—
22 Ti	4 964	—	459	453	58	33		1	—
21 Sc	4 496	—	411	406	58	36		10	—
20 Ca	4 037	—	350	346	44	25		5	—
19 K	3 607	—	297	294	34	18		5	—
18 Ar	3 202	—	247	245	27	12		—	—
17 Cl	2 819	—	199	197	14	4		—	—
16 S	2 470	—	164	163	15	7		—	—
15 P	2 142	—	128		—	6		—	—
14 Si	1 838	—	99	98	—	6		—	—
13 Al	1 559	117	73	72	—	6		—	—
12 Mg	1 303	63	49		—	6		—	—
11 Na	1 061	—	31		—	4		—	—
10 Ne	867	—	19		—	10		—	—
8 O	532	—	9		—	—		—	—
7 N	400	—	8		—	—		—	—
6 C	284	—	2		—	—		—	—
5 B	188	—	3		—	—		—	—
4 Be	112	—	2		—	—		—	—
3 Li	55	—	3		—	—		—	—

II. ЭНЕРГИИ ФОТОНОВ ОСНОВНЫХ ЛИНИЙ И КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ K- И L-СЕРИЙ В ЭЛЕКТРОН-ВОЛЬТАХ

Элемент	K-край поглощения	K-серия			L-края поглощения			L-серия	
		β_1	α_1	α_2	L _I	L _{II}	L _{III}	β_1	α_1
1 H	13,6	—	—	—	—	—	—	—	—
2 He	24,6	—	—	—	—	—	—	—	—
3 Li	55	—	54	—	—	—	—	—	—
4 Be	116	—	109	—	—	—	—	—	—
5 B	192	—	184	—	—	—	—	—	—
6 C	283	—	278	—	—	—	—	—	—
7 N	399	—	392	—	—	—	—	—	—
8 O	531	—	525	—	—	—	—	—	—
9 F	687	—	676	—	—	—	—	—	—
10 Ne	874	—	848	48	22	22	—	—	—
11 Na	1080	1067	1041	55	34	34	—	—	—
12 Mg	1303	1297	1254	63	50	49	—	—	—
13 Al	1559	1553	1487	1486	87	73	72	—	—
14 Si	1838	1832	1740	1739	118	99	98	—	—
15 P	2142	2136	2015	2014	153	129	128	—	—
16 S	2470	2464	2308	2306	193	164	163	—	—
17 Cl	2819	2815	2622	2621	238	203	202	—	—
18 Ar	3203	3192	2957	2955	287	247	245	—	—
19 K	3607	3589	3313	3310	341	297	294	—	—
20 Ca	4038	4012	3691	3688	399	352	349	344	341
21 Sc	4496	4460	4090	4085	462	411	406	399	395
22 Ti	4964	4931	4510	4504	530	460	454	458	452
23 V	5463	5427	4952	4944	604	519	512	519	510
24 Cr	5988	5946	5414	5405	679	583	574	581	571

Продолжение

Элемент	К-край поглощения				L-края поглощения				L-серия			
	β_2	β_1	α_1	α_2	I, I	L, II	L, III	γ_1	β_2	β_1	α_1	α_2
25 Mn	—	6 490	5 898	5 887	762	650	639	—	—	647	636	636
26 Fe	—	7 057	6 403	6 390	849	721	708	—	—	717	704	704
27 Co	—	7 649	6 930	6 915	929	794	779	—	—	790	775	775
28 Ni	8 328	8 264	7 477	7 460	1015	871	853	—	—	866	849	849
29 Cu	8 976	8 904	8 047	8 027	1100	953	933	—	—	948	928	928
30 Zn	9 660	9 571	8 638	8 615	1200	1045	1022	—	—	1032	1009	1009
31 Ga	10 368	10 263	9 251	9 234	1300	1134	1117	—	—	1122	1096	1096
32 Ge	11 100	10 981	9 885	9 854	1420	1248	1217	—	—	1216	1186	1186
33 As	11 863	11 803	10 543	10 507	1529	1359	1323	—	—	1317	1282	1282
34 Se	12 652	12 651	11 221	11 181	1652	1473	1434	—	—	1419	1379	1379
35 Br	13 475	13 465	11 923	11 877	1794	1599	1552	—	—	1526	1480	1480
36 Kr	14 323	14 313	12 648	12 597	1931	1727	1675	—	—	1638	1587	1587
37 Rb	15 201	15 184	14 960	14 922	2067	1866	1806	—	—	1752	1694	1692
38 Sr	16 106	16 083	15 834	15 822	2221	2008	1941	—	—	1872	1806	1805
39 Y	17 037	17 011	16 736	16 722	2369	2154	2079	—	—	1996	1922	1920
40 Zr	17 998	17 969	17 666	17 652	2547	2305	2220	2302	2219	2124	2042	2040
41 Nb	18 987	18 951	18 621	18 614	2706	2467	2374	2462	2367	2257	2166	2163
42 Mo	20 002	19 964	19 607	19 600	2884	2627	2523	2623	2518	2395	2293	2290
43 Tc	21 054	21 012	20 585	20 580	3054	2795	2677	2792	2674	2538	2424	2420
44 Ru	22 118	22 072	21 655	21 649	3236	2966	2837	2964	2836	2683	2558	2554
45 Rh	23 224	23 169	22 721	22 714	3419	3145	3002	3144	3001	2834	2696	2692
46 Pd	24 347	24 297	23 816	23 810	3617	3329	3172	3328	3172	2990	2838	2833
47 Ag	25 517	25 454	24 942	24 938	3810	3528	3352	3519	3348	3151	2984	2978
48 Cd	26 712	26 641	26 093	26 082	4019	3727	3538	3716	3528	3316	3133	3127
49 In	27 928	27 859	27 274	27 260	4237	3939	3729	3920	3713	3487	3287	3279
50 Sn	29 190	29 106	28 483	28 472	4464	4157	3928	4131	3904	3662	3444	3435
51 Sb	30 486	30 387	29 723	29 710	4697	4381	4132	4347	4100	3843	3605	3595

Элемент	К-край поглощения				L-край поглощения				L-серия				
	K	β_2	β_1	α_1	α_2	L _I	L _{II}	L _{III}	γ_1	β_2	β_1	α_1	α_2
52 Te	31 809	31 698	30 993	27 471	27 200	4 938	4 613	4 341	4 570	4 301	4 029	3769	3758
53 J	33 164	33 016	32 292	28 610	28 315	5 190	4 856	4 559	4 800	4 507	4 220	3937	3926
54 Xe	34 579	34 446	33 644	29 802	29 485	5 452	5 104	4 782	5 036	4 720	4 422	4111	4098
55 Cs	35 959	35 819	34 984	30 970	30 623	5 720	5 358	5 011	5 280	4 936	4 620	4286	4272
56 Ba	37 410	37 255	36 376	32 191	31 815	5 995	5 623	5 247	5 531	5 156	4 828	4467	4451
57 La	38 931	38 728	37 799	33 440	33 033	6 283	5 894	5 489	5 789	5 384	5 043	4651	4635
58 Ce	40 449	40 231	39 255	34 717	34 276	6 561	6 165	5 729	6 052	5 613	5 262	4840	4823
59 Pr	41 998	41 772	40 746	36 023	35 548	6 846	6 443	5 968	6 322	5 850	5 489	5034	5014
60 Nd	43 571	43 298	42 269	37 359	36 845	7 144	6 727	6 215	6 602	6 090	5 722	5230	5208
61 Pm	45 207	44 955	43 945	38 649	38 160	7 448	7 018	6 466	6 891	6 336	5 956	5431	5408
62 Sm	46 846	46 553	45 400	40 124	39 523	7 754	7 281	6 721	7 180	6 587	6 206	5636	5609
63 Eu	48 515	48 241	47 027	41 529	40 877	8 069	7 624	6 983	7 478	6 842	6 456	5846	5816
64 Gd	50 229	49 961	48 718	42 983	42 280	8 393	7 940	7 252	7 788	7 102	6 714	6059	6027
65 Tb	51 998	51 737	50 391	44 470	43 737	8 724	8 258	7 519	8 104	7 368	6 979	6275	6241
66 Dy	53 789	53 491	52 178	45 985	45 193	9 083	8 621	7 850	8 418	7 638	7 249	6495	6457
67 Ho	55 615	55 292	53 934	47 528	46 686	9 411	8 920	8 074	8 748	7 912	7 528	6720	6680
68 Er	57 483	57 088	55 690	49 099	48 205	9 776	9 263	8 364	9 089	8 188	7 810	6948	6904
69 Tu	59 335	58 969	57 576	50 730	49 762	10 144	9 628	8 652	9 424	8 472	8 103	7181	7135
70 Yb	61 303	60 959	59 352	52 360	51 326	10 486	9 977	8 943	9 779	8 758	8 401	7414	7367
71 Lu	63 304	62 946	61 282	54 063	52 959	10 867	10 345	9 241	10 142	9 048	8 708	7654	7604
72 Hf	65 313	64 936	63 209	55 757	54 579	11 264	10 734	9 556	10 514	9 346	9 021	7898	7843
73 Ta	67 400	66 999	65 210	57 524	56 270	11 676	11 130	9 876	10 892	9 649	9 341	8145	8087
74 W	69 508	69 090	67 233	59 310	57 973	12 090	11 535	10 198	11 283	9 959	9 670	8396	8333
75 Re	71 662	71 220	69 298	61 131	59 707	12 522	11 955	10 531	11 684	10 273	10 008	8651	8584
76 Os	73 860	73 393	71 404	62 991	61 477	12 965	12 383	10 869	12 094	10 596	10 354	8910	8840
77 Ir	76 097	75 605	73 549	64 886	63 278	13 413	12 819	11 211	12 509	10 918	10 706	9173	9098
78 Pt	78 379	77 866	75 736	66 820	65 111	13 873	13 268	11 559	12 939	11 249	11 069	9441	9360

Продолжение

Элемент	К-край поглощения			К-серия			L-край поглощения			L-серия			
	К-край поглощения	β_3	β_1	α_1	α_c	L I	L II	L III	γ_1	β_2	β_1	α_1	α_2
79 Au	80 713	80 165	77 968	68 794	66 980	14 353	13 733	11 919	13 379	11 582	11 439	9 711	9 625
80 Hg	83 106	82 526	80 258	70 821	68 894	14 841	14 212	12 285	13 828	11 923	11 823	9 987	9 896
81 Tl	85 517	84 904	82 558	72 860	70 820	15 346	14 679	12 657	14 288	12 268	12 210	10 266	10 170
82 Pb	88 001	87 343	84 922	74 957	72 794	15 870	15 207	13 044	14 762	12 620	12 611	10 549	10 448
83 Bi	90 521	89 833	87 335	77 097	74 805	16 393	15 716	13 424	15 244	12 977	13 021	10 836	10 729
84 Po	93 112	92 386	89 809	79 296	76 868	16 935	16 244	13 817	15 740	13 338	13 441	11 128	11 014
85 At	95 740	94 976	92 319	81 525	78 956	17 490	16 784	14 215	16 248	13 705	13 873	11 424	11 304
86 Rn	98 418	97 616	94 877	83 800	81 080	18 058	17 337	14 618	16 768	14 077	14 316	11 724	11 597
87 Fr	101 147	100 305	97 483	86 119	83 243	18 638	17 904	15 028	17 301	14 459	14 770	12 029	11 894
88 Ra	103 927	103 048	100 136	88 485	85 446	19 233	18 481	15 442	17 845	14 839	15 233	12 338	12 194
89 Ac	106 759	105 838	102 846	90 894	87 681	19 842	19 078	15 865	18 405	15 227	15 712	12 650	12 499
90 Th	109 630	108 671	105 592	93 334	89 942	20 460	19 688	16 296	18 977	15 620	16 200	12 966	12 808
91 Pa	112 581	111 575	108 408	95 851	92 271	21 102	20 311	16 731	19 559	16 022	16 700	13 291	13 120
92 U	115 591	114 549	111 289	98 428	94 648	21 753	20 943	17 163	20 163	16 425	17 218	13 613	13 438
93 Np	118 619	117 533	114 181	101 005	97 023	22 417	21 596	17 614	20 774	16 837	17 740	13 945	13 758
94 Pu	121 720	120 592	117 146	103 653	99 457	23 097	22 262	18 066	21 401	17 254	18 278	14 279	14 082
95 Am	124 876	123 706	120 163	106 351	101 932	23 793	22 944	18 525	22 042	17 677	18 829	14 618	14 411
96 Cm	128 088	126 875	123 235	109 098	104 448	24 503	23 640	18 990	22 699	18 106	19 393	14 961	14 743
97 Bk	131 357	130 101	126 362	111 896	107 023	25 230	24 352	19 461	23 370	18 540	19 971	15 309	15 079
98 Cf	134 683	133 383	129 544	114 745	109 603	25 971	25 080	19 938	24 056	18 980	20 562	15 661	15 420
99 E	138 067	136 724	132 781	117 646	112 244	26 729	25 824	20 422	24 758	19 426	21 166	16 018	15 764
100 Fm	141 510	140 122	136 075	120 598	114 926	27 503	26 584	20 912	25 475	19 879	21 785	16 379	16 113

Продолжение

Начальный уровень	К											Угол наклона
	Линия											
	L II	L III	M II	M III	M IV	M V	N II	N III	N IV	N V	O II, III	
Элемент	α_2	α_1	β_3	β_1	β_5	β_5^I	β_2^I	β_2^I	β_2^I	β_4		
63 Eu	302,69	297,99	263,86	263,07	—	—	—	—	256,45	—	—	254,8
62 Sm	313,20	308,54	273,25	272,50	—	—	—	—	265,75	—	—	264,4
60 Nd	335,77	331,15	293,41	292,68	—	—	—	—	285,73	—	—	284,58
59 Pr	348,03	343,43	304,35	303,63	—	—	—	—	296,43	—	—	295,1
58 Ce	364,94	359,36	315,86	315,16	312,91	312,77	307,73	307,51	306,72	306,03	306,03	306,23
57 La	374,52	369,96	327,99	327,30	324,95	324,78	319,73	319,47	319,01	318,64	317,97	318,14
56 Ba	388,86	384,31	340,79	340,10	337,64	337,44	332,07	—	331,59	—	330,57	330,35
55 Cs	403,99	399,46	354,31	353,63	—	—	—	—	345,38	—	—	343,80
54 Xe	419,60	415,10	—	367,70	—	—	—	—	359,20	—	—	357,77
53 J	436,92	432,42	383,76	383,11	—	—	—	—	374,71	—	—	373,44
52 Te	454,83	450,35	399,83	399,17	—	—	—	—	390,37	—	—	389,27
51 Sb	473,83	469,37	416,87	416,22	413,02	412,92	407,13	—	407,13	406,62	388,93	406,09
50 Sn	494,02	489,57	434,98	434,34	430,96	430,87	425,04	—	425,04	424,43	405,82	423,82
49 In	515,48	511,06	454,23	453,59	450,05	449,93	444,06	—	444,06	443,47	424,79	442,98
48 Cd	538,32	533,90	474,74	474,12	470,38	—	464,30	—	464,30	463,33	—	463,15
47 Ag	562,638	558,235	496,65	496,01	—	—	486,03	—	486,03	—	—	484,84
46 Pd	588,612	584,235	520,09	519,47	—	—	509,18	—	509,18	—	—	508,12
45 Rh	616,365	612,009	545,09	544,49	540,09	539,92	533,96	—	533,96	533,17	—	532,88
44 Ru	646,06	641,74	571,93	571,31	566,55	—	560,51	—	560,51	559,63	—	559,34
43 Tc	677,8	673,5	601,4	—	—	—	589,9	—	—	—	—	—
42 Mo	712,105	707,831	631,543	630,978	625,78	625,62	619,698	—	619,698	618,95	618,73	618,48
41 Nb	748,88	744,65	664,96	664,38	—	—	652,80	—	652,80	651,86	—	651,59
40 Zr	788,51	784,30	700,88	700,28	694,47	—	688,50	—	688,50	687,56	—	687,38
39 Y	831,22	827,03	739,72	739,19	733,01	—	727,27	—	727,27	726,19	—	726,15
38 Sr	877,61	873,45	781,83	781,30	774,80	—	769,21	—	769,21	768,30	—	768,14
37 Rb	927,76	923,64	827,49	826,96	820,17	—	814,76	—	814,76	813,64	—	813,85

Продолжение

Начальный уровень	К						Край поглощения
	Линия						
	L-II	L-III	M-II, III	M-IV, V	N-II, III		
Элемент	α_2	α_1	$\beta_{1,3}$	β_5	β_2	β_x	
36 Kr	982,10	978,10	876,79	—	864,80	—	863,72
35 Br	1041,66	1037,59	930,87	923,60	918,53	—	918,09
34 Se	1106,52	1102,44	990,13	982,30	977,91	—	977,73
33 As	1177,43	1173,44	1055,10	1046,60	1042,81	—	1042,63
32 Ge	1255,429	1251,478	1126,618	1117,40	1114,57	—	1114,3
31 Ga	1341,233	1337,329	1205,409	1195,90	1193,54	—	1193,4
30 Zn	1436,042	1432,219	1292,610	1282,20	1281,067	—	1280,7
29 Cu	1541,220	1537,400	1389,364	1378,28	—	—	1377,65
28 Ni	1658,336	1654,505	1497,080	1485,53	—	—	1485,02
27 Co	1789,173	1785,314	1617,483	1605,58	—	—	1604,87
26 Fe	1936,000	1932,070	1752,991	1740,54	—	—	1739,83
25 Mn	2101,442	2097,507	1906,301	1893,16	—	—	1892,54
24 Cr	2288,889	2285,000	2080,597	2066,53	—	—	2065,9
23 V	2502,243	2498,428	2279,730	2264,85	—	—	2263,0
22 Ti	2746,518	2742,866	2508,744	2493,49	—	—	2491,2
21 Sc	3028,59	3025,28	2774,05	2758,2	—	—	2751,7
20 Ca	3355,01	3351,73	3083,34	3067,3	—	—	3064,3

Начальный уровень	К						Край поглощения
	Линия						
	L _{II}	L _{III}	M _{II, III}	M _{IV, V}	N _{II, III}	β_x	
Элемент	α_2	α_1	$\beta_{1,3}$	β_5	β_2	β_x	
19 K	3736,75	3733,52	3446,94	3434,9	—	—	3431,0
18 Ar	4186,10	4183,17	3877,99	—	—	—	3862,88
17 Cl	4721,17	4718,20	4394,20	4390,8	—	—	4388,0
16 S	5363,92	5361,10	5021,56	—	—	—	5008,1
15 P	6142,5	6142,5	5792,1	—	—	—	5774,9
14 Si	7113,18	7110,66	6753,0	—	—	—	6715,2
13 Al	8324,62	8322,18	7962,0	—	—	—	7935,2
12 Mg	9869	9869	9532	—	—	—	9495,2
11 Na	11,886	11,886	11,598	—	—	11,554	11,516
10 Ne	14,5847	14,5847 kX	14,430 kX	—	—	—	14,217 kX
9 F	18,318	18,318	—	—	—	—	18,00
8 O	23,61	23,61	—	—	—	—	23,32
7 N	31,57	31,57	—	—	—	—	31,00
6 C	44,78	44,78	—	—	—	—	43,68
5 B	67,2	67,2	—	—	—	—	—
4 Be	113,7	113,7	—	—	—	—	—
3 Li	228,5	228,5	—	—	—	—	226,5

Длины волн в X до 33 Аэ;

Начальный уровень	L_I							
	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_{II}	N_{III}	O_{II}	O_{III}
Конечный уровень	Лн							
Элемент	β_4	β_3	β_{10}	β_9	γ_2	γ_3	γ_4	γ_4
	94 Pu	—	—	—	—	—	—	—
93 Np	—	—	—	—	—	—	—	—
92 U	746,4	708,79	686,4	679,5	603,86	597,11	575,3	573,6
91 Pa	768,3	730,7	707,3	700,3	622,6	615,6	592,5	
90 Th	791,92	753,24	728,6	721,8	640,79	634,13	611,2	609,5
84 Po	—	905,8	—	—	769,9	762,0	—	—
83 Bi	975,01	936,66	903,5	896,0	794,00	789,46	760,5	759,3
82 Pb	1005,63	967,21	932,3	925,1	819,17	812,93	784,3	
81 Tl	1036,99	998,50	961,6	954,5	845,71	839,34	810,1	
80 Hg	1069,2	1030,46	993,6	984,2	872,4	866,2	831,6	
79 Au	1104,34	1065,64	1025,60	1018,64	902,44	896,20	866,53	865,34
78 Pt	1139,86	1101,65	1066,0	1052,4	932,33	925,99	895,2	
77 Ir	1177,15	1138,47	1094,8	1087,4	963,32	957,13	925,7	
76 Os	1215,0	1177,2	—	—	—	—	—	
75 Re	1256,3	1217,6	1169,8	1162,4	1029,9	1023,6	991,0	
74 W	1299,14	1260,3	1209,77	1202,37	1065,89	1059,80	1025,69	1026,57
73 Ta	1343,07	1304,09	1251,4	1244,4	1103,0	1097,08	1062,4	
72 Hf	1389,3	1349,7	1296,7	1287,0	1141,3	1135,6	1100,1	
71 Lu	1437,2	1398,2	1339,8	1333,0	1183,2	1177,5	1141,1	
70 Yb	1488,2	1449,4	—	—	1225,6	1219,8	1182,0	
69 Tu	1541,2	1502,3	—	—	1271,2	1265,3	1226,4	
68 Er	1596,4	1557,9	1491,3	1482,3	1318,4	1311,8	1273,2	
67 Ho	1655,3	1616,0	—	—	1366,99	1361,48	1319,7	
66 Dy	1716,7	1677,0	—	—	1420,3	1413,9	1371,4	
65 Tb	1782,66	1742,5	1664	—	1473,34	1468,77	1423,9	

серия

с 32 Ge до конца таблицы — в кХ или А

		L_{II}					
$P_{II, III}$	M_I	M_{IV}	N_I	N_{IV}	O_I	O_{IV}	
ния							
γ_{13}	η	β_1	γ_5	γ_1	γ_8	γ_6	
—	—	676,5	—	—	—	—	
—	—	696,5	—	596,0	—	—	
568,9	803,5	718,51	634,2	613,59	600,0	593,4	
—	827,8	740,7	653,6	632,5	—	612,0	
604,6	852,8	763,56	673,4	651,76	637,4	631,13	
—	—	919,4	—	784,5	—	—	
755,3	1056,5	950,02	837,7	811,43	—	788,74	
—	1090,0	980,83	864,7	838,01	822,0	815,14	
—	1125,4	1012,99	892,9	865,71	849,0	842,28	
—	1161,6	1046,52	922,9	894,6	—	872,4	
—	1200,27	1081,26	953,73	924,70	908,25	901,15	
—	1240,3	1117,58	985,7	955,99	938,6	932,3	
—	1281,7	1155,40	1019,5	988,76	971,9	964,9	
—	—	1194,90	—	1022,96	—	—	
—	1370,6	1236,03	1091,2	1058,7	—	1034,4	
—	1418,26	1279,18	1130,09	1096,31	1078,93	1072,26	
—	1467,9	1324,23	1170,8	1135,58	1118,5	1111,5	
—	1519,7	1371,1	1212,1	1176,5	—	—	
—	1573,8	1420,7	1256	1220,3	1202	1196,9	
—	1631	1472,5	1303,0	1264,8	1248,3	1240,5	
—	1692,3	1526,8	1352,3	1312,7	—	—	
—	1754,8	1583,4	1403	1362,6	—	—	
—	1822,0	1643,5	1459	1414,48	—	—	
—	1893,5	1706,6	1515,2	1469,7	—	—	
—	1935	1773,76	1574,2	1527,00	—	—	

Начальный уровень	L_{III}						
	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	
Конечный уровень	L_{II}						
Элемент	t	t	s	a_2	a_1	β_6	
	94 Pu	—	—	—	878,4	866,8	—
93 Np	—	—	—	—	886,9	—	
92 U	1064,9	1032,9	961,42	920,62	908,74	786,79	
91 Pa	1088,5	—	—	942,7	930,9	806,2	
90 Th	1112,8	1078,5	1009	965,85	954,05	826,46	
88 Ra	—	—	—	—	—	—	
84 Po	1200,2	—	—	1123,7	1112,2	965,3	
83 Bi	1313,7	1269,3	1209,1	1153,01	1141,50	991,31	
82 Pb	1347,4	1305,0	1242,0	1184,08	1172,58	1019,06	
81 Tl	1381,9	—	—	1216,26	1204,93	1047,48	
80 Hg	1418,41	—	—	1249,51	1238,63	1076,8	
79 Au	1456,67	1410,0	1348,21	1285,02	1273,68	1108,79	
78 Pt	1496,4	1449,0	—	1321,55	1310,33	1141,00	
77 Ir	1530,9	1490,0	1429,5	1359,8	1348,47	1175,45	
76 Os	—	—	—	1398,66	1388,59	1204,8	
75 Re	1627,3	—	—	1441,0	1429,97	1248,1	
74 W	1674,75	1621,6	1561,0	1484,42	1473,37	1287,32	
73 Ta	1724,9	1671,7	1608,6	1529,78	1518,85	1328,4	
72 Hf	1774,4	—	—	1577,04	1566,07	1371,1	
71 Lu	1831,8	—	—	1626,36	1615,51	1414,3	
70 Yb	1890	—	—	1678,9	1667,8	1462,7	
69 Tm	1951,1	—	—	1733,9	1722,8	1511,5	
68 Er	2015,1	—	—	1791,4	1780,4	1563,6	
67 Ho	2082,1	—	—	1852,1	1841,0	1618,8	
66 Dy	2154,0	—	—	1915,96	1904,90	1677,7	
65 Tb	2229,0	—	—	1982,3	1971,5	1737,5	

Продолжение

					Край поглощения		
N_{IV}	N_V	$N_{VI, VII}$	O_I	$O_{IV, V}$			
ния					L_I	L_{II}	L_{III}
β_{15}	β_2	β'_7	β_7	β_5	L_I	L_{II}	L_{III}
—	717,0	—	—	—	535,4	555,95	685,25
—	734,2	—	—	—	—	—	—
755,14	753,07	739,3	734,6	724,85	568,0	591,3	720,8
—	772,1	—	753,0	743,7	—	—	—
793,94	791,92	775,2	772,8	763,6	603,9	629,3	760,0
—	—	—	—	—	—	670	802
—	927,0	—	—	—	—	—	—
955,08	953,24	933,0	933,0	923,65	755,9	787,8	922,1
980,83	980,83	959,5	960,3	950,77	781,2	814,3	949,2
1010,0	1008,22	987,0	988,0	978,49	807,2	841,9	977,8
—	1037,70	—	1015,5	1006,7	834,2	870,8	1007,5
1069,80	1068,01	1045,30	1047,79	1038,31	861,62	900,70	1037,86
1101,6	1099,74	1076,9	1079,4	1070,21	891,4	932,1	1070,0
1134,8	1132,97	1109,1	1112,6	1103,57	922,3	965,4	1103,8
—	1168,84	—	—	1140	955,8	999,8	1139,0
1205,7	1204,1	—	1183,3	1174,7	987,3	1035,4	1175,5
1243,80	1242,07	1216,23	1221,51	1213,01	1022,53	1072,15	1212,52
1283,8	1281,90	—	1261,3	1253,2	1057	1110,2	1251,7
	1323,5	—	1303,5	1296,7	1095,3	1151,5	1293,0
	1367,2	—	1345,9	1339,8	1136,21	1194,0	1337,5
	1412,8	—	—	—	1176,4	1239,2	1382,64
	1460,2	—	—	—	1219,6	1284,9	1429,9
	1510,6	—	1489,2	—	1265,5	1335,60	1479,19
1565,43	1563,92	—	—	—	1314,6	1386,9	1532,2
	1619,8	—	1595,7	—	1362	1435	1576
1679,88	1679,48	—	1655,8	1656	1418,1	1498,1	1645,3

Начальный уровень	L_1					
	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_{II}	N_{III}
Конечный уровень	Ли					
Элемент	β_4	β_3	β_{10}	β_9	γ_2	γ_3
	64 Gd	1850,22	1810,9	1728,1	—	1529,90
63 Eu	1922,1	1882,7	1796	1788	1592,79	1586,99
62 Sm	1996,4	1958,0	1865,7	1858,1	1655,9	1651,7
61 Pm	—	2037,9	—	—	—	—
60 Nd	2162,2	2122,2	2019,3	2011,7	1797,4	1792,5
59 Pr	2250,1	2212,4	2102,5	2095,8	1875,0	1869,9
58 Ce	2344,2	2305,9	2191,6	2184,0	1955,9	1950,9
57 La	2443,8	2405,3	2285	2277	2041,6	2036,6
56 Ba	2549,7	2510,9	2381,7	2371,3	2134,1	2129,6
55 Cs	2661,1	2622,9	2486,6	2473,0	2232,4	2228,0
53 J	2906,10	2868,40	2715,4	2707,95	2442,4	
52 Te	3040,35	3002,75	2841,00	2833,20	2562,1	
51 Sb	3183,60	3146,10	2973,05	2966,50	2689,7	
50 Sn	3336,50	3299,10	3115,35	3108,80	2826,8	
49 In	3499,75	3462,70	3267,35	3260,95	2973,8	
48 Cd	3674,35	3637,40	3429,6	3423,10	3131,2	
47 Ag	3862,40	3825,45	3604,15	3597,70	3300,0	
46 Pd	4062,7	4026,2	3791,0	3784,2	3482,1	
45 Rh	4280,0	4243,5	—	—	3678,0	
44 Ru	4513,7	4477,5	—	—	3889,4	
42 Mo	5038,4	5003,0	—	—	4370,9	
41 Nb	5334,5	5299,3	—	—	4644,7	
40 Zr	5656,5	5621,4	—	—	4943,4	

Продолжение

		L _{II}				
ОII, III	M _I	M _{IV}	N _I	N _{IV}	O _I	
ния						
γ ₁	γ	ρ ₁	γ _б	γ ₁	γ ₈	
1481,8	2045,2	1843,01	1637,6	1589,13	—	
1540,7	—	1916,3	1705	1654,05	1629	
1603,3	2214	1993,6	1775,1	1723,1	—	
—	—	2075,4	—	1795,2	—	
1740,8	2404,2	2162,2	1931,3	1873,8	1851,4	
1815,3	2507	2253,9	2016,1	1956,8	1932,2	
1895,2	2614,7	2351,0	2105,6	2044,3	2019	
1978,7	2734	2453,3	2200,8	2137,2	—	
2071,9	2856,2	2562,2	2302,5	2236,7	2218	
2169,6	2986,7	2678,0	2412,2	2343,0	—	
2386,3	3273,25	2931,41	2651,65	2577,14	—	
2506,1	3431,30	3070,46	2784,35	2706,84	—	
2634,3	3600,25	3219,09	2925,85	2845,75	—	
2771,7	3780,95	3377,96	3078,50	2995,01	—	
2920,3	3975,05	3548,03	3242,45	3155,71	—	
—	4184,50	3730,54	3418,50	3328,80	—	
—	4409,2	3926,50	3609,05	3515,45	—	
—	4650,8	4137,60	3814,4	3716,9	—	
—	4911,6	4365,10	4036,6	3935,5	—	
—	5194,4	4611,10	4278,5	4173,6	—	
—	5835,4	5166,35	4827,0	4716,1	—	
—	6198,1	5481,0	5141,1	5025,8	—	
—	6593,3	5824,0	5486,4	5373,2	—	

Начальный уровень	L_{III}			
	M_I	M_{IV}	M_V	N_I
Конечный уровень	L_{II}			
Элемент	l	a_2	a_1	β_6
	64 Gd	2307,1	2052,6	2041,9
63 Eu	2390,3	2127,3	2116,3	1870,5
62 Sm	2477	2205,7	2195,0	1942,2
61 Pm	—	2287,9	2277,5	—
60 Nd	2670,3	2375,6	2365,3	2099,3
59 Pr	2778,1	2467,6	2457,7	2185,9
58 Ce	2885,7	2565,1	2556,0	2276,9
57 La	3000	2668,9	2659,7	2373,9
56 Ba	3128,7	2779,3	2769,6	2477,3
55 Cs	3260,1	2895,8	2886,2	2587,6
54 Xe	—	—	—	—
53 J	3550,20	3151,43	3142,14	2830,90
52 Te	3709,40	3291,70	3282,46	2964,80
51 Sb	3880,30	3441,33	3432,22	3108,75
50 Sn	4063,25	3601,46	3592,61	3262,90
49 In	4259,95	3772,98	3764,31	3429,00
48 Cd	4470,95	3956,83	3948,30	3607,20
47 Ag	4697,9	4154,30	4145,75	3800,10
46 Pd	4942,3	4366,90	4358,80	4007,9
45 Rh	5206,2	4596,00	4588,00	4233,0
44 Ru	5492,3	4843,65	4835,75	4477,5
42 Mo	6138,1	5403,15	5395,35	5038,4
41 Nb	6504,2	5720,1	5712,5	5350,3
40 Zr	6904,3	6065,3	6058,0	5698,4

Продолжение

			Край поглощения		
N_{IV}	N_V	O_I			
ния			L_I	L_{II}	L_{III}
β_{15}	β_2	β_7			
1743,12	1741,86	1719,6	1474,0	1558,1	1706,0
1808,64	1808,03	1784	1533,3	1622,8	1771,7
—	1878,1	1852,3	1596,90	1691,79	1841,90
—	1951,8	—	—	—	—
—	2031,4	2004,3	1735,45	1840,16	1992,62
—	2114,8	2087,4	1807,1	1920,1	2072,8
—	2204,1	2176,3	1885,6	2006,7	2159,5
—	2298,0	2270	1968,9	2098,9	2253,7
—	2399,4	2375,7	2063,5	2200,2	2358,0
—	2506,4	2479,6	2162,8	2309,1	2468,9
—	—	—	2269,1	2424,1	2587,2
—	2744,89	—	2383,9	2547,5	2713,9
—	2876,26	—	2505,4	2682,0	2849,6
—	3017,24	—	2634,1	2824,0	2993,9
—	3168,79	—	2771,5	2976,3	3149,5
—	3331,59	—	2919,8	3140,6	3317,7
—	3506,99	—	3078,3	3319,0	3496,7
—	3695,60	—	3247,4	3506,7	3690,8
—	3900,8	—	3427,8	3716,3	3900,2
—	4122,2	—	3618,60	3934,3	4121,3
—	4362,7	—	—	4171,1	4360,1
—	4913,1	—	4289,7	4708,5	4902,6
—	5227,1	—	4571,7	—	5212,1
—	5574,8	—	4857,4	5367,0	5571,6

Начальный уровень	L_I			L_{II}		
	M_{II}	M_{III}	$N_{II, III}$	M_I	M_{IV}	N_I
Конечный уровень						
Элемент	Лн					
	β_4	β_3	$\gamma_{2,3}$	η	β_1	γ_5
39 Y	6006,2	5970,8	5272,2	7026,1	6199,2	5863,3
38 Sr	6389,7	6354,4	5632,8	7501,6	6610,3	6283,5
37 Rb	6806,7	6773,6	6033,4	8024,7	7061,4	6741,4
35 Br	—	—	—	9235	8109	—
34 Se	—	—	—	9939	8718	—
33 As	8912	—	—	10711	9395	—
32 Ge	—	—	—	11,587	10,174	—
31 Ga	—	—	—	12,595	11,023	—
30 Zn	11,163	—	—	13,692	11,985	—
29 Cu	12,070	—	—	14,870	13,053	—
28 Ni	13,120	—	—	16,280	14,279	—
27 Co	14,240	—	—	18,0	15,657	—
26 Fe	15,710	—	—	19,73	17,255	—
25 Mn	17,54	—	—	21,82	19,12	—
24 Cr	—	—	—	24,29	21,28	—
23 V	—	—	—	27,32	23,85	—
22 Ti	—	—	—	30,88	27,02	—
21 Sc	—	—	—	35,13	31,01	—
20 Ca	—	—	—	40,46	35,95	—
19 K	—	—	—	47,23	—	—
18 Ar	—	—	—	—	—	—
17 Cl	—	—	—	67,25	—	—
16 S	—	—	—	79,29	—	—
15 P	—	—	—	—	103,8	—
14 Si	—	—	—	—	135,5	—
13 Al	—	—	—	—	169,62	—
12 Mg	—	—	—	—	249,08	—
11 Na	—	—	—	—	405,45	—

Продолжение

L_{III}				Край поглощения		
M_I	M_{IV}	M_V	N_I			
ния						
l	a_2	a_1	β_6	L_I	L_{II}	L_{III}
7341,2	6442,5	6435,5	6081,7	5221,6	5737,3	5944,4
7819,9	6855,6	6848,7	6505,7	5571,3	6662,1	6362,0
8346,4	7310,1	7303,3	6969,8	5985,4	6630,0	6849,5
9564	8358		—	—	—	—
10272	8972		—	7490,4	8389,7	8628,2
11048	9652		—	8090,8	9106	9348,2
11,922	10,435		—	—	—	—
12,950	11,290		—	—	—	—
14,053	12,257		—	—	11,837	12,1064
15,296	13,330		—	—	13,012	13,287
16,708	14,566		—	—	—	—
18,297	15,968		—	—	—	—
20,149	17,567		—	—	—	—
22,27	19,45		—	—	—	—
24,79	21,67		—	16,7	17,9	20,7
27,77	24,26		—	—	—	—
31,36	27,39		—	—	26,29	—
35,60	31,33		—	—	—	—
40,96	36,32		—	—	35,13	35,49
47,74	—		—	—	42,1	—
—	—		—	—	50,1	—
67,84	—		—	—	60,9	—
79,98	—		—	—	75,7	—
	103,8			—	—	—
	135,5			—	—	125,5
	170,56			142,5	169,90	170,56
	250,45			197,3	249,3	250,7
	405,45			—	—	—

3. М-серия
Длины волн в кХ или Å

Начальный уровень	M I			M II			M III					
	M I	N I	O IV	N I	N IV	O IV	N I	N IV	N V	O I	O IV, V	
Конечный уровень	N II, III											
Элемент	Линия											
											γ	
92 U	2,745	3,322	2,440	4,322	3,514	3,473	3,114	2,941				
90 Th	2,938	—	2,613	4,554	3,710	3,672	—	3,124				
83 Bi	3,732	—	—	5,526	4,560	4,522	4,096	3,926				
82 Pb	3,864	—	—	5,694	4,705	4,665	4,235	4,063				
81 Tl	4,005	—	—	5,870	4,855	4,815	—	4,207				
79 Au	4,291	—	—	6,241	5,175	5,135	4,693	4,514				
78 Pt	4,451	—	—	6,442	5,346	5,309	4,806	4,682				
77 Ir	—	—	—	6,653	5,529	5,490	—	4,859				
76 Os	—	—	—	—	5,712	5,670	—	—				
75 Re	—	—	—	—	5,919	5,875	—	—				
74 W	5,163	—	—	—	6,121	6,076	5,620	—				
73 Ta	—	—	—	7,346	6,340	6,299	—	—				
72 Hf	—	—	—	7,596	—	—	—	—				
71 Lu	—	—	—	7,871	—	—	—	—				
70 Yb	—	—	—	—	—	—	—	—				
68 Er	—	—	—	—	—	—	—	—				
67 Ho	—	—	—	—	—	—	—	—				
66 Dy	—	—	—	—	—	—	—	—				
65 Tb	—	—	—	—	—	—	—	—				

Продолжение

Начальный уровень	M _I		M _{II}		M _{III}		N _V			
	M _{II}	M _{III}	N _{II, III}	M _{IV}	N _I	N _{IV}		M _{IV}	M _V	N _I
Конечный уровень	M _{II}	M _{III}	N _{II, III}	M _{IV}	N _I	N _{IV}	M _{IV}	M _V	N _I	N _V
Линия										
Элемент										γ
64 Gd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,826
63 Eu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,192
62 Sm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,580
60 Nd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,483
59 Pr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,975
58 Ce	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,511
50 Sn	—	—	—	47,3	—	—	—	54,15	—	—
47 Ag	—	—	18,80	54,00	24,35	20,65	—	60,63	25,95	21,80
46 Pd	—	—	20,1	56,64	26,2	22,1	—	63,00	28,0	—
45 Rh	—	—	—	59,54	27,95	—	—	65,45	29,79	25,00
44 Ru	—	—	—	62,18	32,30	25,50	—	68,35	—	26,85
42 Mo	—	—	—	68,90	—	—	—	74,90	—	—
41 Nb	—	—	—	72,13	—	33,0	—	78,45	37,60	34,85
40 Zr	—	—	—	76,60	—	—	—	81,71	40,70	—
39 Y	—	—	—	81,50	—	—	—	86,50	—	—
38 Sr	—	—	—	85,93	51,32	—	—	91,38	48,50	—
37 Rb	—	—	—	91,51	57,04	—	—	96,69	53,61	—
35 Br	156,1	144,41	—	109,41	76,86	—	—	113,8	59,48	—
									79,76	—

Продолжение

Начальный уровень	M _{IV}				M _V							Край поглощения				
	N _{II}	N _{III}	N _{IV,VII}		N _{II}	N _{III}	N _{VI}	N _{VII}	O _{III}	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V		
			O _{II, III}	O _{III}												
Конечный уровень	Линия															
Элемент	δ	β	γ	ζ ₁	ζ ₂	α ₂	α ₁	M _I	M _{II}	M _{III}	M _{IV}	M _V				
													α ₂	α ₁		
92 U	5,040	4,615	3,708	3,570	4,937	3,914	3,902	2,228	2,385	2,877	2,327	3,491				
90 Th	5,329	4,901	3,934	3,804	5,229	4,143	4,130	2,388	2,571	3,062	3,550	3,722				
83 Bi	6,571	6,149	4,899	4,813	6,508	5,119	5,108	—	—	3,893	4,568	4,762				
82 Pb	6,788	6,371	5,065	—	6,729	5,288	5,274	3,219	3,469	4,034	4,747	4,945				
81 Tl	7,017	—	5,239	—	6,960	5,461	5,450	—	—	4,184	4,936	5,136				
80 Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,340	5,139	5,331				
79 Au	7,507	7,086	5,612	—	7,451	5,842	5,828	3,742	4,085	4,508	5,330	5,529				
78 Pt	7,774	7,356	5,816	—	7,722	6,045	6,043	3,603	3,738	4,676	5,544	5,746				
77 Ir	8,048	7,629	6,025	—	8,002	6,262	6,249	—	—	4,270	4,851	5,961				
76 Os	8,342	—	6,254	—	8,293	—	6,477	—	—	4,037	5,027	6,194				
75 Re	8,646	8,222	6,491	—	8,611	—	6,715	—	—	—	—	—				
74 W	8,977	8,559	6,743	6,794	8,943	6,978	6,969	4,365	4,800	5,427	6,487	6,702				
73 Ta	9,311	—	7,008	7,083	9,297	—	7,237	—	—	—	—	—				
72 Hf	9,666	—	7,289	—	9,666	—	7,524	—	—	—	—	—				
71 Lu	—	—	7,583	—	10,047	—	7,824	—	—	—	—	—				
70 Yb	—	—	7,893	—	10,458	—	8,122	—	—	—	—	—				
68 Er	—	—	8,576	—	11,348	—	8,783	—	—	—	—	—				
67 Ho	—	—	8,947	—	11,839	—	9,143	—	—	—	—	—				
66 Dy	—	—	9,345	—	12,401	—	9,524	—	—	—	—	—				
65 Tb	—	—	9,772	—	12,949	—	9,917	—	—	—	—	—				

Продолжение

Начальный уровень	MIV			MV			Край поглощения					
	NII	NIII	NVI, VII	NII, III	NVI, VII		M I	M II	M III	M IV	M V	
Конечный уровень	Линия											
Элемент			β	ζ	$\alpha_{1,2}$	M I	M II	M III	M IV	M V		
64 Gd	—	—	10,233	13,541	10,394	—	—	—	—	—		
63 Eu	—	—	10,723	14,191	10,932	—	—	—	—	—		
62 Sm	—	—	11,238	—	11,406	—	—	—	—	—		
60 Nd	—	—	12,375	—	12,650	—	—	—	—	—		
58 Ce	—	—	13,755	—	14,030	—	—	—	—	—		
56 Ba	—	—	—	20,59	—	—	—	—	15,56	15,89		
53 J	—	—	—	—	—	—	—	—	19,66	—		
51 Sb	—	28,76	—	28,76	—	—	—	—	—	—		
50 Sn	—	31,23	—	31,23	—	—	—	—	—	24,28		
48 Cd	—	36,75	—	36,75	—	—	—	—	—	28,13		
47 Ag	—	39,71	—	39,71	—	—	—	—	30,82	31,14		
46 Pd	—	43,36	—	43,36	—	—	—	—	—	—		
45 Rh	—	47,67	—	47,67	—	—	—	—	—	—		
44 Ru	—	52,34	—	52,34	—	—	—	—	—	—		
42 Mo	—	64,36	—	64,36	—	—	—	—	—	—		
41 Nb	—	72,20	—	72,20	—	—	—	—	—	—		
40 Zr	—	81,71	—	—	—	—	—	—	—	—		
39 Y	—	93,60	—	93,60	—	—	—	—	—	—		
37 Rb	127,84	126,71	—	128,66	—	—	—	—	—	—		
35 Br	191,04	186,97	—	192,57	—	—	—	—	—	—		
34 Se	—	—	—	—	—	—	—	—	—	227,76		
30 Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
29 Cu	—	—	—	—	—	110,7	137,0	142,0	—	—		
28 Ni	—	—	—	—	—	—	159,5	160,0	—	—		
27 Co	—	—	—	—	—	—	188,4	202	—	—		

4. N-серия
Длины волн в Å

Началь- ный уровень	N _{IV}			N _V			N _{VI}		N _{VII}
	N _{VI}	O _{II}	O _{III}	N _{VI,VII}	O _{II}	O _{III}	O _{IV}	O _V	O _V
92 U	31,78	—	—	34,81	—	—	42,08	—	42,08
90 Th	33,57	—	—	36,32	—	—	49,53	48,18	50,00
83 Bi	—	—	—	—	—	—	91,59	—	93,09
82 Pb	42,25	—	—	44,95	—	—	102,38	100,21	104,30
81 Tl	—	—	—	46,35	—	—	115,34	113,03	117,74
80 Hg	43,6	—	—	46,4	—	—	—	—	—
79 Au	46,9	—	—	49,4	—	—	—	—	—
78 Pt	48,0	—	—	50,9	—	—	—	—	—
77 Ir	50,1	—	—	52,8	—	—	—	—	—
76 Os	51,8	—	—	54,6	—	—	—	—	—
74 W	55,8	—	—	58,5	—	—	—	—	—
73 Ta	58,1	—	—	61,0	—	—	—	—	—
71 Lu	62,99	—	—	65,7	—	—	—	—	—
70 Yb	65,1	—	—	69,4	—	—	—	—	—
68 Er	72,7	—	—	76,3	—	—	—	—	—
66 Dy	—	97,2	—	83,37	—	—	—	—	—
65 Tb	—	102,23	—	86,76	—	—	—	—	—
63 Eu	—	112,0	—	—	—	—	—	—	—
62 Sm	—	118,12	—	—	—	—	—	—	—
60 Nd	—	129,0	—	—	—	—	—	—	—
59 Pr	—	136,5	—	—	—	—	—	—	—
58 Ce	—	144,4	—	—	144,4	—	—	—	—
57 La	—	152,62	—	—	152,62	—	—	—	—
56 Ba	—	163,25	159,06	—	—	164,60	—	—	—
55 Cs	—	188,60	183,8	—	—	190,3	—	—	—

ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ТАБЛИЦ I, II И III ИСПОЛЬЗОВАНЫ
СЛЕДУЮЩИЕ ИСТОЧНИКИ

К т а б л и ц е I

1. Y. Cauchois, Journ. de Phys. et Rad **13**, № 3, 113—121 (1952).
2. Y. Cauchois, Journ. de Phys. et Rad. **16**, № 4, 253—262 (1955).
3. P. Callon, C. R. Acad. Sci. **240**, № 6, 615—617 (1955).
4. P. Callon, C. R. Acad. Sci. **240**, № 8, 854—855 (1955).
5. C. Mande, C. R. Acad. Sci. **240**, № 23, 2222—2224 (1955).

К т а б л и ц е II

1. S. Fine a. C. F. Hendee, Nucleonics **13**, № 3, 36—37 (1955).
2. F. C. Chalklin, Proc. Roy. Soc. **194**, 42 (1948).
3. H. W. B. Skinner, Phil. Trans. **239A**, № 801, 95—134 (1940).
4. F. Tyrén, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Uppsal. **12**, № 1 (1940).
5. H. M. O'Бryan a. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. **176A**, № 965, 229—262 (1940).
6. V. Kunzl, Rozpravy Čes. Ak. věd. a. umění **56**, № 12 (1947).
7. J. Ваčkovský, Чехосл. физ. ж. **3**, № 2, 137—150 (1953).

К т а б л и ц е III

1. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1931.
2. А. Комптон и С. Аллисон, Рентгеновские лучи, Л.—М., 1941.
3. J. A. Prins u. A. J. Takens, Zeits. f. Physik **84**, 65 (1933).
4. M. Siegbahn u. T. Magnusson, Zeits. f. Physik **87**, № 5/6, 291 (1934).
5. M. Siegbahn u. T. Magnusson, Zeits. f. Physik **95**, 133 (1935).
6. J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **48**, № 1, 18 (1935).
7. P. Haglund, Zeits. f. Physik **94**, 369 (1935).
8. H. Sanner, Zeits. f. Physik **95**, 523 (1935).
9. V. Kunzl, C. R. Acad. Sci. **201**, № 16, 656 (1935).
10. H. Kiessig, Zeits. f. Physik **95**, 555 (1935).
11. A. Sandström, Диссертация, Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis (IV), **9**, № 11, 1—92 (1935).
12. F. Tyrén, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **25A**, № 32, 1—11 (1937).
13. E. Ingelstam, Диссертация, Уппсала (1937).
14. Y. Cauchois, C. R. Acad. Sci. **205**, 519 (1937).
15. H. W. B. Skinner a. J. E. Johnston, Proc. Roy. Soc. **161A**, 420 (1937).
16. N. G. Johnson, Phys. Rev. **53**, № 5, 434 (1938).
17. M. Rokault, C. R. Acad. Sci. **209**, № 18, 650 (1939).
18. Mc Grath, Phys. Rev. **56**, № 8, 765 (1939).
19. W. W. Beeman a. H. Friedman, Phys. Rev. **56**, № 5, 392 (1939).
20. D. Coster a. S. Hof, Physica **7**, 655 (1940).
21. J. H. Munier, J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **58**, № 6, 537 (1940).

22. H. W. B. Skinner, *Phil. Trans. Royal Soc.* **239A**, № 801, 95 (1940).
23. W. M. Cady a. D. H. Tomboulion, *Phys. Rev.* **59**, № 4, 381 (1941).
24. E. A. Woodall, *Phil. Mag.* (7), **32**, № 210, 1 (1941).
25. J. A. Bearden a. T. Snyder, *Phys. Rev.* **59**, № 2, 162 (1941).
26. H. Sanner, Диссертация, Уппсала (1941).
27. P. Haglund, Диссертация, Уппсала (1941).
28. A. Lindh u. Å. Nilsson, *Ark. f. Mat., Astron. och Fysik* **29A**, № 27, 1—17 (1943).
29. A. Lindh u. Å. Nilsson, *Ark. f. Mat., Astron. och Fysik* **31B**, № 11, 1—5 (1944).
30. K. C. Rule, *Phys. Rev.* **66**, № 7/8, 199 (1944).
31. G. Brogren, *Ark. f. Mat., Astr. och Fys.* **31A**, № 23, 1—11 (1945).
32. V. P. Barton a. G. A. Lindsay, *Phys. Rev.* **71**, № 7, 406 (1947).
33. L. E. Burkhardt, W. F. Peed a. Saunders, *Phys. Rev.* **73**, № 4, 347 (1948).
34. W. F. Peed, E. J. Spitzer a. L. E. Burkhardt, *Phys. Rev.* **76**, № 1, 143 (1949).
35. H. Hulubei, *C. R. Acad. Sci.* **201**, № 26, 1356 (1935).
36. S. Elg, *Zeits. f. Physik* **106**, № 5/6, 315 (1937).
37. A. E. Lindh u. Å. Nilsson, *Ark. f. Mat., Astr. och Fys.* **31A**, № 7, 1—10 (1945).
38. H. R. Moore, F. C. Chalklin, *Proc. Phys. Soc.* **68A**, № 8, 717—725 (1955).
39. O. Beckman, *Ark. f. Fysik* **9**, № 32, 495—529 (1955).
40. P. Snelgrove, J. El-Husaini a. J. W. M. Du Mond, *Phys. Rev.* **95**, № 5, 1203—1204 (1954).
41. Y. Cauchois, I. Manescu et Le Berquier, *C. R. Acad. Sci.* **239**, № 25, 1780—1782 (1954).
42. P. Callon, *C. R. Acad. Sci.* **240**, № 6, 615—617 (1955).
43. P. Callon, *C. R. Acad. Sci.* **240**, № 8, 854—855 (1955).
44. C. Mande, *C. R. Acad. Sci.* **240**, № 23, 2222—2224 (1955).
45. P. Sakellaris, *Journ. de Phys. et Rad.* **16**, № 5, 422—427 (1955).
46. Y. Cauchois, *Phil. Mag.* **44**, № 349, 173—186 (1953).
47. W. F. Peed, L. E. Burkhardt, R. A. Staniforth a. L. G. Fauble, *Phys. Rev.* **105**, № 2, 588, 589 (1957).

IV. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ

1. К-серия

Элемент	α_1	α_2		β_1		β_2		β_3
		1)	2)	1)	2)	1)	2)	
23 V	100	52,1	—	20,5	—	—	—	0,48
24 Cr	100	50,6	51,5	21,0	17,9	—	—	0,66
25 Mn	100	54,9	—	22,4	—	—	—	0,34
26 Fe	100	49,1	50,0	18,2	16,7	—	—	0,26
27 Co	100	53,2	49,7	19,1	16,0	—	—	0,23
28 Ni	100	47,6	49,5	17,1	18,7	—	—	0,20
29 Cu	100	46,0	49,7	15,8	20,0	—	—	0,15
30 Zn	100	48,9	50,3	18,5	20,7	0,19	0,36	—
31 Ga	100	50,6	—	21,6	—	—	—	—
32 Ge	100	50,7	49,9	22,8	24,0	0,46	1,32	—
33 As	100	49,2	—	21,7	—	0,69	—	—
34 Se	100	50,3	—	21,0	—	1,07	—	—
35 Br	100	50,9	—	22,2	—	1,73	—	—
37 Rb	100	49,3	—	23,0	—	2,62	—	—
38 Sr	100	48,6	50,3	21,8	27,4	2,72	4,16	—
39 Y	100	50,0	—	23,3	—	3,19	—	—
40 Zr	100	49,1	50,2	21,9	27,4	3,28	4,50	—
41 Nb	100	49,7	49,8	21,4	27,9	3,32	4,90	—
42 Mo	100	50,6	49,9	23,3	27,9	3,48	5,17	—
44 Ru	100	51,1	50,1	23,3	29,3	3,96	5,63	—
45 Rh	100	51,2	50,3	25,3	27,9	3,97	5,78	—
46 Pd	100	52,3	50,0	24,8	29,0	4,14	6,13	—
47 Ag	100	51,7	49,9	24,0	29,0	4,22	6,17	—
48 Cd	100	53,8	49,9	26,1	29,7	4,18	6,42	—
49 In	100	51,8	49,9	21,7	29,6	3,65	6,47	—
50 Sn	100	—	49,8	—	29,6	—	7,02	—
51 Sb	100	—	50,3	—	31,0	—	7,08	—
52 Te	100	—	49,7	—	30,6	—	7,35	—

1) Источник: Н. Т. М е у е р, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern 7, 108 (1929).

2) Источник: J. H. Williams, Phys. Rev. 44, 146 (1933).

Элемент	α_1	α_2	β_1	β_2	β_2^I	β_2^{II}	β_3	β_4	$K \rightarrow O_{II}, III$
74 W	100	47	18,1	9,6	3,1	1,7	0,25	0,036	0,04
78 Pt	100	52	20,0	10,2	4,8	3,0	0,38	0,8	1,2

Источник: W. H. Kliever, Phys. Rev. 56, № 5, 387—391 (1939).

Элемент	KL_I	a_2	a_1	β_3	β_2	β_4	β_5	β_6	$KO_{II, III}$
73 Ta	—	52,4	100	12,5	24,3	0,57	7,8	0,08	0,7
74 W	0,16	53,2	100	13,3	24,8	0,56	8,5	0,14	0,9
75 Re	—	54,7	100	12,8	24,6	0,57	8,5	0,19	1,0
76 Os	—	54,9	100	12,9	25,0	0,69	8,9	0,20	1,0
77 Ir	—	53,0	100	12,7	24,3	0,64	7,8	0,16	1,0
78 Pt	—	53,6	100	12,9	24,6	0,69	9,0	0,21	1,1
79 Au	0,22	51,9	100	13,2	25,8	0,77	8,8	0,16	1,1
80 Hg	—	51,0	100	13,1	26,6	0,72	10,0	—	1,8
81 Tl	—	56,0	100	13,9	25,7	0,65	10,1	0,20	1,7
82 Pb	—	53,2	100	14,0	26,2	0,74	10,0	0,24	1,5
83 Bi	—	55,3	100	13,4	26,8	0,80	10,0	0,24	1,4
90 Th	—	53,0	100	14,0	28,4	0,98	11,8	0,48	3,1
92 U	—	55,3	100	14,0	27,8	0,98	12,0	0,47	3,0

Источник: О. В е с к м а н , Ark. f. Fysik 9, № 32, 495—529 (1955).

2. L-серия

Линия	Элемент								
	42 Mo ¹⁾	45 Rh ¹⁾	46 Pd ¹⁾	47 Ag ¹⁾	73 Ta ²⁾	74 W ²⁾	78 Pt ¹⁾	90 Th ²⁾	92 U ²⁾
α_1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
α_2	13	13	12	12	11	11,5	11,4	12	11
β_1	62	61	59	59	57	52	51	52	49,4
β_2	8	13	13	21	20	20	23	26	28
β_3	14,2	12,1	10,0	9,4	7,4	8,2	8,2	3,3	4,2
β_4	9,9	7,9	6,4	5,8	6,4	5,2	5,2	—	4,1
β_5	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—
β_6	—	—	—	—	—	1,0	1,5	1,4	1,6
β_7	—	—	—	—	0,4	—	—	0,5	—
β_9	—	—	—	—	0,4	0,5	—	—	—
β_{10}	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—
γ_1	6,8	7,7	8,5	12	11	9	11	14	12
γ_2	—	—	—	—	2,0	1,5	—	1,5	1,5
γ_3	—	—	—	—	2,7	2,0	—	—	1,4
γ_4	—	—	—	—	0,8	0,6	—	0	0
γ_5	—	—	—	—	0,6	0,4	—	0	0
γ_6	—	—	—	—	0,2	0,3	—	3,9	2,2
l	—	—	—	—	3,6	3,2	3,4	3,6	2,4
η	—	—	—	—	1,2	1,3	1,5	1,8	1,0

¹⁾ Источник: A. Jönsson, Zeits. f. Physik 36, 426 (1926).

²⁾ Источник: V. Hicks, Phys. Rev. 36, 1273 (1930); 38, 572 (1931).

³⁾ Источник: S. K. Allison, Phys. Rev. 41, 1 (1932).

Линия	Элемент								
	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co
$\alpha_{1, 2}$	—	2	2	2	2	3	4	5	4
β_1	—	1	0	1	2	1	3	3	2
l	5	5	5	5	5	3	4	4	3
η	4	3	1	1	1	1	1	1	1

Источник: M. Siegbahn u. T. Magnusson, Zeits. f. Phys. 95, 133 (1935).

V. ШИРИНЫ ЛИНИЙ

(на середине ординаты максимума интенсивности в положении (1, 1))

1. К-серия

 $\Delta\lambda$ — в X, ΔE — в эВ

Элемент	α_1		α_2		Элемент	α_1		α_2	
	$\Delta\lambda$	ΔE	$\Delta\lambda$	ΔE		$\Delta\lambda$	ΔE	$\Delta\lambda$	ΔE
20 Ca	1,60	1,76	1,50	1,69	32 Ge	0,43	3,4	0,46	3,7
22 Ti	1,06	1,74	1,43	2,34	38 Sr	0,35	5,7	0,36	5,8
23 V	1,15	2,26	1,35	2,67	40 Zr	0,33	6,6	0,35	6,9
24 Cr	1,03	2,43	1,23	2,90	41 Nb	0,33	7,4	0,31	6,9
25 Mn	1,05	2,96	1,23	3,44	42 Mo	0,29	7,2	0,32	7,7
26 Fe	0,95	3,15	1,11	3,67	44 Ru	0,29	8,7	0,29	8,6
27 Co	0,81	3,1	0,95	3,7	45 Rh	0,29	9,5	0,29	9,4
28 Ni	0,68	3,07	0,85	3,78	46 Pd	0,28	10,1	0,29	10,3
29 Cu	0,27	2,76	0,77	4,0	47 Ag	0,28	11,1	0,29	11,3
30 Zn	0,51	3,18	0,615	3,69	74 W	0,196	55,8	0,210	56,8

- Источники: 1. L. G. Parratt, Phys. Rev. **44**, 695 (1933).
 2. S. K. Allison, Phys. Rev. **44**, 63 (1933).
 3. S. K. Allison a. J. H. Williams, Phys. Rev. **35**, 1476 (1930).
 4. F. K. Richtmyer a. S. W. Barnes, Phys. Rev. **46**, 252 (1934).
 5. H. H. Roseberry a. J. A. Bearden, Phys. Rev. **50**, № 3, 204 (1936).

Продолжение

Линия	Элемент												
	47 Ag	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	81 Tl	82 Pb	83 Bi	92 U	
β_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,97 19,4	
γ_1	2,88 3,95	0,99 9,5	0,91 9,3	0,87 9,5	0,80 9,4	1,12 9,6	0,85 11,4	0,80 11,5	0,71 11,7	0,65 11,4	0,67 12,5	0,49 15,9	
γ_2	9,7 11,0	1,15 111,6	1,12 12,1	1,14 13,2	1,13 14,0	1,10 14,6	—	1,20 18,1	1,12 19,3	1,08 19,9	—	1,17 39,4	
γ_3	9,0 10,2	0,99 10,0	1,00 11,0	1,02 12,0	1,00 12,6	0,99 13,3	1,09 15,6	1,07 16,4	1,02 17,8	1,04 19,4	—	0,94 32,4	
γ_4	—	—	1,40 16,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
γ_6	—	—	0,62 7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,47 16,4	

- Источники: 1. R. C. Spencer, Phys. Rev. **38**, 630 (1931).
 2. J. H. Williams, Phys. Rev. **40**, 791 (1932).
 3. J. H. Williams, Phys. Rev. **45**, 71 (1934).
 4. J. A. Bearden а. T. Snyder, Phys. Rev. **59**, № 2, 162 (1941).
 5. J. N. Cooper, Phys. Rev. **65**, № 5/6, 155 (1944).

3. М-серия

 $\Delta\lambda$ — в Å, ΔE — в эв

Элемент	Линия	$\Delta\lambda$	ΔE	Элемент	Линия	$\Delta\lambda$	ΔE
38 Sr	ζ	2,02	1,99	47 Ag	$M_{II} \rightarrow M_{IV}$	0,9	3,8
40 Zr	ζ	1,17	2,06	47 Ag	$M_{III} \rightarrow M_V$	1,1	3,7
41 Nb	ζ	1,45	3,44	47 Ag	$M_{II} \rightarrow N_{IV}$	0,26	7,5
42 Mo	ζ	1,02	3,05	48 Cd	ζ	1,65	14,8
44 Ru.	ζ	0,85	3,79	50 Sn	ζ	1,32	16,4
45 Rh	ζ	0,84	4,57	51 Sb	ζ	1,26	18,5
46 Pd	ζ	1,03	6,74	52 Te	ζ	1,07	18,5
47 Ag	γ	0,33	8,6	56 Ba	ζ	0,24	7,0
47 Ag	ζ	1,45	13,6	57 La	ζ	0,27	9,1
				58 Ce	ζ	0,28	10,6

Источники: 1. H. Kiessig, Zeits. f. Physik **95**, 555 (1935).
 2. J. H. Cooper, Phys. Rev. **65**, № 5/6, 155 (1944).

 $\Delta\lambda$ — в X, ΔE — в эв

Элемент		Линия								$M_{III} \rightarrow N_I$
		α_1	α_2	β	γ	δ	η	ζ_1	ζ_2	
74 W	$\Delta\lambda$	6,6	1,2	7,85	18,0	4,97	10,9	80,5	13,3	—
	ΔE	1,68	0,31	2,14	6,0	0,84	3,01	12,5	2,3	—
77 Ir	$\Delta\lambda$	7,7	—	6,5	23,0	—	—	—	—	—
	ΔE	2,5	—	2,2	9,5	—	—	—	—	—
78 Pt	$\Delta\lambda$	5,8	—	5,3	—	—	—	—	—	—
	ΔE	2,0	—	1,9	—	—	—	—	—	—
79 Au	$\Delta\lambda$	6,8	6,4	18,0	—	—	—	—	—	32
	ΔE	2,5	2,5	8,5	—	—	—	—	—	10,0

Источники: 1. K. Molin, Диссертация, Уппсала (1935).
 2. J. H. Munier, J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **58**, № 6, 537 (1940).

VI. ИНДЕКСЫ АСИММЕТРИИ

Элемент	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	Элемент	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	Элемент	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
17 Cl	0,9	1,0	25 Mn	1,5	1,3	31 Ga	1,0	1,2
19 K	1,0	1,0	26 Fe	1,6	1,3	32 Ge	1,0	1,1
21 Sc	1,0	1,0	27 Co	1,4	1,3	35 Br	1,0	1,1
22 Ti	1,2	1,0	28 Ni	1,2	1,3	38 Sr	1,0	1,1
23 V	1,2	1,1	29 Cu	1,2	1,3	40 Zr	1,0	1,1
24 Cr	1,4	1,0	30 Zn	1,1	1,3	42 Mo	1,0	1,0

- Источники: 1. H. H. Roseberry a. J. A. Bearden, Phys. Rev. **50**, № 3, 204 (1936).
 2. L. Parratt, Phys. Rev. **50**, 1 (1936).
 3. T. Snyder, Phys. Rev. **59**, № 2, 168 (1941).
 4. J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **48**, № 1, 18 (1935).
 5. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.

VII. ТАБЛИЦЫ ИОНССОНА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Значения $N(\tau_e)_K$ для $Z\lambda$ от 8,0 до 16,9

$Z\lambda$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8	7,20	7,46	7,73	8,00	8,27	8,54	8,81	9,09	9,39	9,70
9	10,0	10,3	10,6	11,0	11,3	11,7	12,1	12,8	12,8	13,1
10	13,4	13,8	14,2	14,6	15,0	15,4	15,9	16,4	16,9	17,4
11	17,9	18,4	18,9	19,4	19,9	20,5	21,1	21,7	22,3	22,9
12	23,5	24,1	24,7	25,3	25,9	26,5	27,2	27,9	28,6	29,3
13	30,1	30,9	31,6	32,4	33,2	34,0	34,7	35,4	36,1	36,9
14	37,7	38,5	39,3	40,1	40,9	41,7	42,5	43,3	44,1	44,9
15	45,9	46,8	47,7	48,6	49,5	50,4	51,3	52,2	53,1	54,0
16	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0

Продолжение

Значения $N(\tau_e)_K$ для $Z\lambda$ от 17,0 до 29,9

$Z\lambda$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	65,0	66,1	67,2	68,3	69,4	70,5	71,7	72,8	73,9	75,0
18	76,2	77,4	78,6	79,9	81,2	82,4	83,6	84,8	86,0	87,2
19	88,4	89,6	90,8	92,0	93,2	94,4	95,6	96,8	98,0	99,3
20	101	102	103	104	105	107	109	110	112	113
21	115	116	118	119	120	121	122	123	125	127
22	129	131	133	135	137	139	141	143	145	147
23	149	151	153	155	157	159	161	163	165	167
24	169	171	173	175	177	179	182	184	186	188
25	190	192	194	196	199	201	203	205	207	210
26	212	214	216	219	221	223	225	227	229	231
27	233	235	238	240	242	245	247	250	252	255
28	258	260	263	266	269	272	275	278	281	284
29	287	290	293	296	299	302	305	308	311	314

Значения $N(\tau_e)_K$ для $Z\lambda$ от 30 до 149

$Z\lambda$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	318	352	387	417	450	488	522	564	605	647
4	694	744	795	848	906	968	1 030	1 110	1 180	1 230
5	1 290	1 370	1 450	1 530	1 610	1 690	1 770	1 850	1 940	2 030
6	2 120	2 220	2 320	2 430	2 530	2 630	2 740	2 840	2 940	3 050
7	3 160	3 270	3 380	3 500	3 650	3 800	3 950	4 100	4 250	4 400
8	4 550	4 700	4 850	5 000	5 150	5 300	5 450	5 600	5 750	5 900
9	6 050	6 200	6 350	6 500	6 650	6 800	6 950	7 100	7 250	7 400
10	7 600	7 800	8 000	8 100	8 300	8 500	8 700	8 900	9 100	9 300
11	9 500	9 700	10 000	10 200	10 400	10 700	11 000	11 200	11 500	11 700
12	12 000	12 300	12 500	12 800	13 100	13 400	13 700	14 000	14 300	14 600
13	14 900	15 200	15 500	15 900	16 300	16 600	16 900	17 300	17 600	17 900
14	18 300	18 700	19 100	19 500	19 800	20 200	20 600	21 000	21 300	21 700

Продолжение

Значения $N(\tau_0)_K$ для $Z\lambda$ от 150 до 790

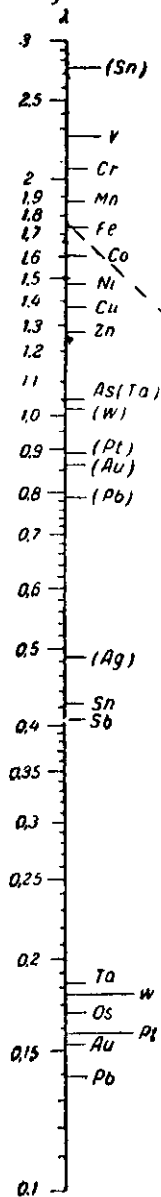
$Z\lambda$	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	—	—	—	—	—	22 000	25 000	28 000	31 000	34 500
2	38 500	43 000	48 000	53 500	59 000	64 500	70 000	76 000	82 000	89 000
3	95 000	101 000	107 000	113 000	119 000	125 000	132 000	138 000	145 000	153 000
4	161 000	168 000	176 000	183 000	191 000	199 000	207 000	216 000	224 000	233 000
5	242 000	251 000	260 000	270 000	280 000	290 000	300 000	315 000	330 000	345 000
6	360 000	375 000	390 000	405 000	420 000	435 000	450 000	460 000	480 000	500 000
7	520 000	530 000	550 000	570 000	590 000	600 000	620 000	640 000	660 000	680 000

Источник: Е. Jönsson, Диссертация, Уппсала (1929).

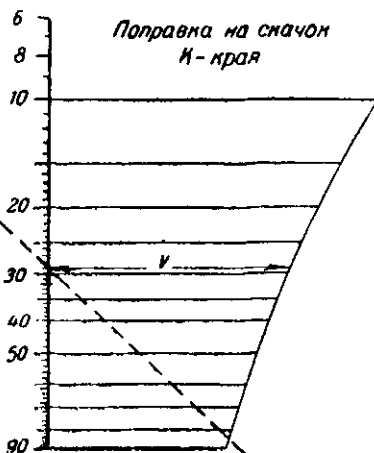
VIII. НОМОГРАММА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

(см. стр. 160, 161)

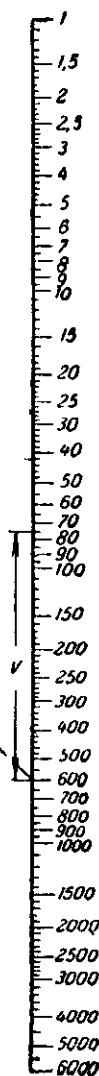
Излучение



Поглотитель
 Z



ρ



ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

1. Э. В. Шпольский, Атомная физика, тома I и II, Гостехиздат, 1949—1950.
2. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, изд. 2-е, Гостехиздат, 1949.
3. Г. Семат, Введение в атомную физику, ИЛ, 1948.
4. Е. Кондон и Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
5. Г. Эйринг, Д. Уолтер и Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.
6. W. L. Bragg, Phys. Rev. **72**, 437 (1947).

К главе 2

1. И. В. Поройков, Рентгенометрия, Гостехиздат, 1950.
2. К. К. Аглинцев, Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат, 1950.
3. И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Рентгеноспектральный анализ, ГОНТИ, 1939.
4. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, Гостехиздат, 1940.
5. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935.
6. W. Rump, Zeits. f. Phys. **43**, 254 (1927).
7. H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, № 275, 836—871 (1923).
8. G. Wentzel, Zeits. f. Phys. **27**, 257—284 (1924).
9. A. Sommerfeld, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **15**, 393 (1929).
10. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **11**, 257 (1931).
11. R. Honerjager, Ann. d. Phys. (5), **38**, 33 (1940).
12. K. Böhm, Ann. d. Phys. (5), **33**, 315 (1938).
13. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. (5), **33**, 600 (1938).
14. H. Determann, Ann. d. Phys. (5), **30**, 481 (1937).
15. S. Tordarson, Ann. d. Phys. (5), **35**, 135 (1939).
16. H. Kulenkampff, Phys. Zeits. **30**, 513 (1929).
17. B. Davis, Phys. Rev. **11**, 433 (1918).
18. B. Wooten, Phys. Rev. **13**, 71 (1919).
19. J. Hill a. H. Terrey, Phil. Mag. **23**, 339 (1937).
20. A. Jönsson, Zeits. f. Phys. **36**, 426 (1926).
21. D. Webster a. H. Clark, Phys. Rev. **9**, 571 (1917).
22. S. Allison, Phys. Rev. **32**, 1 (1928).
23. S. Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65 (1923).
24. A. Jönsson, Zeits. f. Phys. **43**, 845 (1927).
25. K. Harworth a. P. Kirkpatrick, Phys. Rev. **60**, 163 (1941).
26. P. Ohlin, Диссертация, Уппсала, 1941.

27. Å. Nilsson, P. Ohlin, Ark. för Mat., Astr. och Fysik 33A, № 23, 1—12 (1947).
28. O. Scherzer, Ann. d. Phys. 13, № 2, 137—160 (1932).
29. A.-W. Maue, Ann. d. Phys. 13, № 2, 161—190 (1932).
30. F. Sauter, Ann. d. Phys. 18, № 5, 486—496 (1933).
31. G. Elwert, Ann. d. Phys. 34, № 2, 178—208 (1939).
32. R. Weinstock, Phys. Rev. 61, № 9/10, 584—590 (1942); 64, № 9/10, 276—278 (1943).
33. P. Kirkpatrick a. L. Wiedmann, Phys. Rev. 67, 321 (1945).
34. H. Amrehn u. H. Kulenkampff, Zeits. f. Phys. 140, № 4, 452—464 (1955).
35. M. Sheer u. E. Zeitler, Zeits. f. Phys. 140, № 6, 642—647 (1955).
36. R. Kerscher u. H. Kulenkampff, Zeits. f. Phys. 140, № 6, 632—641 (1955).
37. H. Kulenkampff, S. Leisegang u. M. Scheer, Zeits. f. Phys. 137, № 4, 435—444 (1954).
38. R. Fuchs u. H. Kulenkampff, Zeits. f. Phys. 137, № 5, 583—587 (1954).
39. M. Ehrlich, J. Res. Nat. Bur. Stand. 54, № 2, 107—118 (1955).

К главе 3

1. В. Вейскопф, Успехи физических наук 13, № 4, 552—592 (1933).
2. V. Weisskopf u. E. Wiegner, Zeits. f. Physik 63, № 1/2, 54—73 (1930).
3. E. Ramberg a. F. K. Richtmyer, Phys. Rev. 51, № 11, 913 (1937).
4. J. Cooper, Phys. Rev. 61, № 5/6, 234—242 (1942).
5. Zinn, Phys. Rev. 46, 659 (1934).
6. J. Cooper, Phys. Rev. 65, № 5/6, 155—161 (1944).
7. L. Pincherle, Atti Accad. Lincei 20, 29—35 (1934).
8. А. З. Жмудский, Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов. ЛОНИТОМАШ, книга 15, Машгиз, 1949, стр. 273—282.
9. А. И. Красников, ДАН, XLIX, № 5, 346 (1945).
10. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. Изд. АН СССР, 1950.
11. F. K. Richtmyer, S. Barnes a. E. Ramberg, Phys. Rev. 46, № 10, 843—860 (1934).
12. Э. Е. Вайнштейн, ДАН XL, № 3, 116—119 (1943).

К главе 4

1. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, Гостехиздат, 1940.
2. R. Böklen u. S. Geiling, Zeits. f. Metallkunde 40, вып. 4, 157—158 (1949).
3. Y. Sugiura, Journ. de Phys. 8, 113 (1927).
4. R. Kronig u. H. Kramers, Zeits. f. Phys. 48, 174—179 (1928).
5. H. Hönl, Ann. d. Phys. 18, 538 (1933).
6. B. Walter, Fortschr. a. d. Geb. der Röntgenstr. 35, 929 и 1308 (1927).
7. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A143, 358 (1934).
8. M. Wolf, Ann. d. Phys. (5), 16, № 8, 973—981 (1933).
9. H. A. Kramers, Phil. Mag. 46, № 275, 836—871 (1923).
10. M. Stobbe, Ann. d. Phys. 7, 661 (1930).
11. Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935.

12. H. Skinner, Proc. Camb. Phil. Soc. **379**, 22 (1923).
13. G. Hevesey a. E. Alexander, Nature **129**, 315 (1932).
14. D. Coster u. van Zuuylen, Nature **129**, 943 (1932).
15. J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, № 1, 57—64 (1930).
16. Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт. ДАН **79**, № 2, 225—228 (1951).

К главе 5

1. A. Larsson, Диссертация, Уппсала, 1929.
2. H. Kallman u. H. Mark, Naturwiss. **14**, 648 (1926).
3. H. Kallman u. H. Mark, Ann. d. Physik. (4), **82**, 585 (1927).
4. J. A. Prins, Zeits. f. Phys. **47**, 479 (1928).
5. H. Hönl, Ann. d. Physik. **18**, 538 (1933).
6. Nähring, Phys. Zeits. **31**, 799 (1930).
7. А. А. Эйхенвальд, ЖРФХО **41**, 131 (1909).
8. A. Larsson, M. Siegbahn, J. Waller, Naturwiss. **12**, 1212 (1924).
9. Bergen Davis, C. M. Slack, Phys. Rev. **25**, 881 (1925); **27**, 18 (1926); C. M. Slack, Phys. Rev. **27**, 691 (1926).
10. W. Stenström, Диссертация, Лунд, 1919.
11. M. Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstrahlen, 1931.
12. Bergen Davis, H. M. Terrill, Proc. Nat. Acad. Sci. **8**, 357 (1922); Bergen Davis a. R. Nardroff, Proc. Nat. Acad. Sci. **10**, 60 и 384 (1924); R. Nardroff, Phys. Rev. **24**, 143 (1924).
13. C. C. Hatley, Phys. Rev. **24**, 486 (1924).
14. A. H. Compton, Bull. Nat. Res. Council. **20**, 48 (1922); Phys. Rev. **20**, 84 (1922); Phil. Mag. **45**, 1121 (1923).
15. В. П. Линник и В. Е. Лашкарев, Zeits. f. Phys. **38**, 659 (1926).
16. H. Kiessig, Ann. d. Phys. **10**, 715 и 769 (1931).
17. А. И. Алиханов и Л. А. Арцимович, Zeits. f. Phys. **82**, 489 (1933).
18. А. И. Алиханов, Оптика рентгеновских лучей, ГТТИ, 1933.
19. L. G. Parratt a. C. F. Hempstead, Phys. Rev. **94**, № 6, 1593—1600 (1954).

К главе 6

1. H. R. Robinson, Proc. Roy. Soc., London (A) **104**, 455 (1923).
2. П. И. Лукирский, Zeits. f. Phys. **22**, 351 (1924); Phil. Mag. **47**, 266 (1924).
3. А. Базин, ЖЭТФ **14**, № 1/2, 23—29 (1944).
4. P. Auger, F. Perrin, Journ. de Phys. et Rad. **8**, 93 (1927).
5. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, Гостехиздат, 1949, § 93.
6. P. Auger, C. R. Acad. Sci. **178**, 929 (1924); **180**, 65 (1925); **182**, 773 и 1215 (1926); Journ. de Phys. et Rad. **6**, 205 (1925); Ann. de Phys. **6**, 183 (1926).
7. H. R. Robinson a. A. M. Cassie, Proc. Roy. Soc., London, **113**, 282 (1926).
8. А. Н. Сомптон, Phil. Mag. **8**, 961 (1929).
9. Г. Хевеши, Рентгенохимический анализ и его применения, Госхимиздат, 1940.
10. М. А. Блохин, Зав. лаб. **16**, № 6, 681—687 (1950).
11. Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. II, Гостехиздат, 1950.
12. J. E. Edwards, M. L. Pool, F. C. Blake, Phys. Rev. **67**, № 5/6, 150—152 (1945).
13. J. E. Edwards, M. L. Pool, Phys. Rev. **69**, № 1/2, 49 (1946).

14. M. L. Pool, J. E. Edwards, Phys. Rev. **69**, № 1/2, 49 (1946).
15. D. E. Matthews, M. L. Pool, Phys. Rev. **72**, № 2, 163 (1947).
16. K. D. Coleman, R. Nudenberg, M. L. Pool, Phys. Rev. **72**, № 2, 164 (1947).
17. P. Marmier, J. P. Blaser, P. Preiswerk, P. Scherrer, Helv. Phys. Acta **22**, № 2, 155—163 (1949).
18. R. M. Steffen, O. Huber, F. Humbel, Helv. Phys. Acta **22**, № 2, 167—224 (1949).

К главе 7

1. F. Bloch, Phys. Rev. **46**, № 8, 674—687 (1934).
2. P. A. Ross a. P. Kirkpatrick, Phys. Rev. **46**, № 8, 668—673 (1934).
3. B. L. Hicks, Phys. Rev. **57**, № 7, 665 (1940).
4. А. Зоммерфельд, Волновая механика, ГТТИ, 1933, гл. II, § 7.
5. O. Klein u. I. Nishina, Zeits. f. Phys. **52**, 853 (1929).
6. В. Гейтлер, Квантовая теория излучения, Гостехиздат, 1940, гл. III, § 16.
7. A. H. Compton a. C. F. Hagenow, Phys. Rev. **18**, 97 (1921).
8. W. Friedrich u. G. Goldhaber, Zeits. f. Phys. **44**, 700 (1927).
9. A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 715 (1923); **22**, 409 (1923).
10. H. Kallman u. H. Mark, Naturwiss. **13**, 297 (1925).
11. Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 119 (1926).
12. A. A. Bless, Phys. Rev. **30**, 871 (1927).
13. A. H. Compton a. A. W. Simon, Phys. Rev. **25**, 309 (1925).
14. J. M. Nuttall a. E. J. Williams, Phil. Mag. **1**, 1217 (1926).
15. F. Kirchner, Ann. d. Physik. **83**, 969 (1927).
16. Г. С. Жданов, Основы рентгеновского структурного анализа, Гостехиздат, М.—Л., 1940.
17. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, М.—Л., 1950.
18. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, М., 1950.
19. А. Комптон и С. Аллисон, Рентгеновские лучи. Теория и эксперимент, Гостехиздат, Л.—М., 1941.
20. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях, ОНТИ, М.—Л., 1935.
21. E. O. Wollan, Proc. Nat. Acad. Sci. **17**, 475 (1931); Phys. Rev. **37**, 862 (1931); Phys. Rev. **38**, 15 (1931).
22. Г. С. Жданов и Я. С. Уманский, Рентгенография металлов, Metallurgizdat, М.—Л., 1941.
23. См., например, L. Pauling a. E. Wilson, Introduction to quantum mechanics, 1935.
24. Э. В. Шпольский, Атомная физика, Гостехиздат, т. I, М.—Л., 1949, гл. VIII, § 106.

К главе 8

1. И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Рентгеноспектральный анализ, ГОНТИ, Л.—М., 1939.
2. Э. Е. Вайнштейн, УФН, **25**, № 3, 362—367 (1941).
3. В. Н. Протопопов, Зав. лаб. **14**, № 2, 196—201 (1948).
4. В. Н. Протопопов, Зав. лаб. **16**, № 6, 706—708 (1950).
5. И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Изв. АН СССР, сер. физич. **5**, № 2—3, 196—200 (1941).

6. И. Б. Боровский, ДАН **72**, № 3, 485—487 (1950).
7. А. Б. Гильварг, ДАН **72**, № 3, 489—491 (1950).
8. М. А. Блохин, Зав. лаб. **15**, № 3, 365—366 (1949).
9. М. А. Блохин, Зав. лаб. **16**, № 6, 681—687 (1950).
10. М. А. Блохин, Зав. лаб. **16**, № 8, 941—948 (1950).
11. И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Изв. АН СССР, сер. физич. **5**, № 2—3, 196—200 (1941).
12. В. Н. Протопопов, Зав. лаб. **9**, № 11—12, 1283 (1940).
13. В. Н. Протопопов, Зав. лаб. **14**, № 1, 52—58 (1948).
14. В. Н. Протопопов, Зав. лаб. **14**, № 6, 687—692 (1948).
15. И. Б. Боровский, ДАН **59**, № 1, 29—31 (1948).
16. И. Б. Боровский, Зав. лаб. **14**, № 11, 1335—1343 (1948).
17. Г. Хевеши, Рентгенохимический анализ и его применения, Госхимиздат, Л.—М., 1940.
18. Н. Д. Борисов и Я. М. Фогель, ЖТФ **17**, № 5, 599—612 (1947).
19. A. Björkeson, Zeits. f. Phys. **55**, 327 (1929).
20. Y. Cauchois, H. Hulubei, C. R. Acad. Sci. **196**, 1590 (1933).
21. Y. Cauchois, H. Hulubei, C. R. Acad. Sci. **197**, 644 и 681 (1933).
22. Y. Cauchois, Ann. de Physique (11), **1**, 215 (1934).
23. Vačkovský, C. R. Acad. Sci. **202**, 1671 (1936).
24. V. Kunzl, M. Svobodova-Joanelli, Bull. Intern. de l'Acad. Tchèque des Sciences **47**, 12 (1946).
25. A. Lindh, Å. Nilsson, Ark. för Mat., Astr. och Fysik **31A**, № 7 (1944).
26. Å. Nilsson, H. Slatis, Ark. för Mat., Astr. och Fysik **31A**, № 8 (1944).
27. L. Groven, C. R. Acad. Sci. **208**, 182 (1939); Bull. de la Classe des Sciences, Acad. Royale de Belgique (5) **25**, 399 (1939).
28. L. Groven, Ann. de Physique (12) **4**, 62—104 (1949).
29. L. Groven, A. Lagasse, C. R. Acad. Sci. **228**, № 21, 1642—1644 (1949).
30. H. Sanner, K-Emissions u. Absorptionsspektren, Диссертация, Уппсала, 1941.
31. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
32. J. A. Bearden a. H. Friedmann, Phys. Rev. **58**, 387 (1940).
33. W. W. Beeman a. H. Friedmann, Phys. Rev. **56**, 392 (1939).
34. H. M. O'Bryan a. H. W. B. Skinner, Phys. Rev. **45**, 370 (1934).
35. J. Farineau, Ann. de Physique (11) **10**, июль—август, 20—102 (1938).
36. В. А. Казанцев, Рентгеноспектральное исследование системы сплавов железо—хром. Диссертация. Ростовский университет, 1951.
37. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи химии **18**, № 3, 288—301 (1949); Ф. Ф. Волькенштейн и В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ **20**, № 7, 624—635 (1950); Ф. Ф. Волькенштейн, УФН **43**, № 1, 11—29 (1951).
38. Г. С. Жданов и Я. С. Уманский, Рентгенография металлов, ч. 1, М.—Л., 1941.
39. Г. Беге и А. Зомерфельд, Электронная теория металлов. М.—Л., 1938; Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехиздат, 1949.

40. N. F. Mott a. H. Jones, Theory of the properties of metals and alloys, 1936 (переиздана в 1945 г.).
41. H. Jones, N. F. Mott a. H. W. B. Skinner, Phys. Rev. **45**, 379—384 (1934).
42. H. W. B. Skinner, Phil. Trans. Roy. Soc. **A239**, № 801, 95—134 (1940).
43. N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. **32**, 282 (1936).
44. J. Farineau, Journ. Phys. et le Radium (7), **10**, 327 (1939).
45. H. W. B. Skinner a. J. E. Johnston, Proc. Phys. Soc. **34**, 109 (1938).
46. J. Farineau et M. Morand, Journ. phys. et rad. (7), **9**, № 10, 447 (1938).
47. H. M. O'Bryan a. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. **A176**, № 965, 229—262 (1940).
48. H. W. B. Skinner, Nature **142**, 432—433 (1938).
49. G. Wentzel, Ann. d. Physik **66**, 437 (1921); Zeits. f. Phys. **31**, 445 (1925).
50. M. J. Druyvesteyn, Zeits. f. Phys. **43**, 707 (1928).
51. D. Coster u. R. Kronig, Physica **2**, 13 (1935).
52. J. Cooper, Phys. Rev. **61**, 234 (1942).
53. F. R. Hirsh, Phys. Rev. **50**, 191 (1936).
54. C. J. Burbank, Phys. Rev. **56**, 142 (1939).
55. R. D. Richtmyer, Phys. Rev. **56**, 146 (1939).
56. W. Veith a. P. Kirkpatrick, Phys. Rev. **56**, 705 (1939).
57. F. K. Richtmyer, Phil. Mag. **6**, 64 (1928); Journ. Frankl. Inst. **208**, 325 (1929).
58. F. Bloch, Phys. Rev. **48**, 187 (1935).
59. L. Pincherle, Nuovo Cimento **14**, 185 (1937).
60. F. Wisshak, Ann. d. Physik. (5), **28**, 71 (1937).
61. E. Kennard a. E. Ramberg, Phys. Rev. **46**, 1040 (1934).
62. R. D. Richtmyer, Phys. Rev. **49**, 1 (1936).
63. J. Valasek, Phys. Rev. **52**, 250 (1937); **53**, № 4, 274—277 (1938).
64. А. И. Костарев, ЖЭТФ **22**, № 5, 628—635 (1952).
65. J. Valasek, Phys. Rev. **58**, № 3, 213—218 (1940).
66. H. Hulubei, C. R. Acad. Sci. **201**, 1356 (1935); **205**, 440 (1937).
67. H. Karlsson u. M. Siegbahn, Zeits. f. Phys. **88**, 76 (1934).
68. М. А. Блохин, ЖЭТФ **9**, 1515 (1939).
69. F. Bloch a. Ross, Phys. Rev. **47**, 884 (1935).
70. Я. М. Фогель, ЖЭТФ **10**, 1455 (1940).
71. См. М. А. Блохин, УФН **39**, 125 (1946).
72. E. Carlsson, Zeits. f. Phys. **84**, 119 (1933).
73. Y. Cauchois, C. R. Acad. Sci. **201**, 1359 (1935).
74. C. H. Shaw a. L. G. Parratt, Phys. Rev. **50**, 1006 (1936).
75. T. Hayasi, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (1), **25**, 785 (1936).
76. H. Tazaki, Journ. Sci. Hiroshima Univ. **A6**, 299 (1940).
77. H. Hulubei, C. R. Acad. Sciences **224**, 770 (1947).
78. H. Hulubei, Y. Cauchois et J. Morand, C. R. Acad. Sci. **226**, 764 (1948).
79. Y. Cauchois et H. Hulubei, Tables des longueurs d'ondes sélectionnées des émissions X et des discontinuités d'absorption X, Paris, 1947.
80. C. A. Randall a. L. G. Parratt, Phys. Rev. **57**, 786 (1940).
81. J. H. Munier, J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **58**, 537 (1940).
82. F. K. Richtmyer a. E. Ramberg, Phys. Rev. **51**, 925 (1937).

83. L. Pincherle, *Phys. Rev.* **61**, 225 (1942).
84. Я. М. Фогель, *ЖЭТФ* **15**, № 10, 545 (1945).
85. P. Ohlin, *Ark. för Mat., Astr. och Fys.* **A29**, № 3 (1943).
86. Å. Nilsson a. P. Ohlin, *Ark. för Mat., Astr. och Fys.* **A33**, № 23, 1—12 (1947).
87. J. Lindhard, *Ark. för Mat., Astr. och Fys.* **B31**, № 7, 1—8 (1945).
88. B. R. A. Nijboer, *Physica* **12**, № 7, 461—466 (1946).
89. L. Albert, *Zeits. f. Phys.* **143**, № 5, 513—532 (1956).
90. Å. Nilsson, *Ark. f. Fysik.* **6**, № 6, статья 49, 513—592 (1953).
91. G. Schwarz a. G. L. Rogosa, *Phys. Rev.* **92**, № 1, 88—89 (1953).
92. R. H. Kingston, *Phys. Rev.* **84**, № 5, 944—949 (1951).
93. H. W. B. Skinner, T. G. Bullen a. J. E. Johnston, *Phil. Mag.* **45**, № 369, 1070—1080 (1954).
94. J. R. Townsend, *Phys. Rev.* **92**, № 3, 556—560 (1953).
95. D. J. Candlin, *Proc. Phys. Soc.* **68A**, № 4, 322—328 (1955).
96. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **42**, 33 (1932).

К главе 9

1. A. Sandström, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* (4), **9**, № 11, 1—92 (1935).
2. С. Кугуленко, Диссертация, Париж, 1939.
3. J. W. Trischka, *Phys. Rev.* **67**, № 11/12, 318—320 (1945).
4. И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Рентгеноспектральный анализ, ГОИТИ, Л.—М., 1939, стр. 187—189.
5. H. W. B. Skinner a. J. E. Johnston, *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 420 (1937).
6. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, Гостехиздат, 1944.
7. Э. Е. Вайнштейн и К. И. Нарбутт, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 1, 71—73 (1945).
8. Э. Е. Вайнштейн и К. И. Нарбутт, *Изв. АН СССР, ОХН*, № 4, 344—349 (1950).
9. Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, *ДАН* **77**, № 6, 1003—1006 (1951).
10. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
11. К. И. Нарбутт, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **15**, № 2, 231—238 (1951).
12. С. Э. Фриш, *Атомные спектры*, ГТТИ, Л.—М., 1933, гл. 2, § 5.
13. L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **56**, 295 (1939).
14. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes a. E. Ramberg, *Phys. Rev.* **46**, 843 (1934).
15. J. Prins, *Nature* **133**, 795—796 (1934).
16. C. H. Shaw, *Phys. Rev.* **57**, 876 (1940).
17. К. И. Нарбутт, *Изв. АН СССР, серия физич.* **15**, № 2, 231—238 (1951).
18. Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, *ДАН* **78**, № 1, 39—42 (1951).
19. G. Brogren, *Ark. för Mat., Astr. och Fysik* **A31**, № 23, 1—11 (1945).
20. B. Cioffari, *Phys. Rev.* **51**, 630—637 (1937).
21. J. Prins, *Physica* **1**, 1174—1180 (1934).
22. R. de L. Kronig, *Zeits. f. Phys.* **75**, № 7/8, 468—475 (1932).

23. H. Petersen, Zeits. f. Phys. **80**, 258—266 (1933).
24. A. E. Lindh, Zeits. f. Phys. **6**, 303 (1921).
25. A. E. Lindh u. Å. Nilsson, Ark. för Mat., Astr. och Fysik **A29**, № 27, 1—17 (1943).
26. D. R. Hartree, R. de L. Kronig a. H. Petersen, Physica **1**, 895—924 (1934).
27. D. Costera a. G. H. Klamer, Physica **1**, 889—894 (1934).
28. C. H. Shaw, Phys. Rev. **70**, № 9/10, 643—645 (1946).
29. В. Богданович, ЖЭТФ **7**, 1342 (1937).
30. В. Богданович, ЖЭТФ **7**, 1351 (1937).
31. E. M. Corson, Phys. Rev. **70**, № 9/10, 645—652 (1946).
32. Å. Nilsson, Ark. för Mat., Astr. och Fys. **A29**, № 28, 1—9 (1943).
33. T. Drynski a. R. Smoluchowski, Physica **6**, № 9, 929—940 (1939).
34. W. W. Веeman a. J. A. Bearden, Phys. Rev. **61**, № 7/8, 455—458 (1942).
35. Э. Е. Вайнштейн, ДАН **69**, 771 (1949).
36. W. W. Веeman a. H. Friedman, Phys. Rev. **56**, № 5, 392—405 (1939).
37. D. Costera a. S. Kiestra, Physica **14**, № 2—3, 175—188 (1948).
38. J. Prins u. Takens, Zeits. f. Phys. **84**, 65—74 (1933).
39. J. A. Bearden a. C. H. Shaw, Phys. Rev. **48**, № 1, 18—30 (1935).
40. J. A. Bearden a. T. Snyder, Phys. Rev. **59**, № 2, 162—168 (1941).
41. Я. М. Фогель, ЖЭТФ **15**, № 10, 545—555 (1945).
42. Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 406 (1942).
43. И. Я. Дехтяр, ЖЭТФ **10**, 499—519 (1940).
44. См. М. А. Блохин, УФН **39**, 125 (1946).
45. H. Sanner, Zeits. f. Phys. **95**, 523 (1935).
46. K. C. Rule, Phys. Rev. **66**, 199 (1944).
47. М. Корсунский, Физика рентгеновских лучей, ОНТИ, стр. 129—130, 1936.
48. V. Kunzl, Collec. Czechosl. Chem. Commun. **4**, 5 (1932).
49. O. Stelling, Zeits. phys. Chem. **117**, 175 (1925).
50. Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 382 (1944).
51. С. Кугуленко, Диссертация, Париж (1939).
52. И. Б. Боровский, ДАН **26**, № 8, 772—777 (1940).
53. И. Б. Боровский, Изв. АН СССР, сер. физич. **5**, № 2—3, 184 (1941).
54. И. Б. Боровский, Известия физико-химического анализа **17**, 33 (1943).
55. И. Б. Боровский и Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 309—318 (1942).
56. J. Veldcamp, Physica **2**, 25 (1935).
57. K. C. Rule, Phys. Rev. **68**, № 11/12, 246 (1945).
58. H. O'Byrne, Phys. Rev. **57**, 995 (1940).
59. И. Б. Боровский и Р. Л. Баринский, ДАН **72**, № 1, 31—34 (1950).
60. И. Б. Боровский и Р. Л. Баринский, Изв. АН СССР, сер. физич. **15**, № 2, 225—230 (1951).
61. H. Skinner, Reports on Progress in Physics (Roy. Soc. London) **5**, 257 (1939).
62. R. de L. Kronig, Zeits. f. Phys. **75**, 191 (1932).
63. R. Smoluchowski, Zeits. f. Phys. **94**, 775 (1935).
64. J. Hanawalt, Zeits. f. Phys. **70**, 293 (1931).

65. D. Costera, H. Levi, *Physica* **6**, 44 (1939).
66. Ф. М. Гальперин, *ЖЭТФ* **8**, 1147 (1938).
67. См. Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, 1950, стр. 178.
68. S. Stephenson, *Phys. Rev.* **58**, 873 (1940).
69. А. И. Костарев, *ЖЭТФ* **11**, № 1, 60—73 (1941).
70. А. И. Костарев, *ЖЭТФ* **19**, 413 (1949).
71. А. И. Костарев, *ЖЭТФ* **22**, № 5, 628—635 (1952).
72. А. И. Костарев, *ЖЭТФ* **20**, № 9, 811—823 (1950).
73. А. И. Костарев, *ЖЭТФ* **21**, № 8, 917—922 (1951).
74. Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн и К. И. Нарбутт, *ДАН* **82**, № 3, 355—358 (1952).
75. К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский и Э. Е. Вайнштейн, *ДАН* **82**, № 4, 567—570 (1952).
76. Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт и Р. Л. Баринский, *ДАН* **82**, № 5, 701—704 (1952).
77. J. Vačkovský, *Českosl. časop. fys.* **4**, № 2, 118 (1954).
78. Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт и Э. Е. Вайнштейн, *ДАН* **79**, № 1, 49—52 (1951).
79. А. И. Костарев и И. Б. Боровский, *ЖЭТФ* **26**, № 3, 377—384 (1954).
80. H. Glaser, *Phys. Rev.* **82**, 616 (1951).
81. А. И. Костарев, *Журн. физ. химии* **20**, 1 (1946).
82. Э. Е. Вайнштейн, *ДАН* **91**, 1059 (1953).
83. Г. Беге, *Квантовая механика простейших систем*, ОНТИ, 1935.
84. К. И. Нарбутт, *ЖЭТФ* **26**, № 2, 208—223 (1954).
85. К. И. Нарбутт, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **20**, № 1, 118—121 (1956).
86. А. В. Соколов и С. М. Циприс, *ЖЭТФ* **28**, № 3, 321—325 (1955).
87. А. В. Соколов, *ЖЭТФ* **28**, № 3, 326—329 (1955).
88. А. В. Соколов, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **20**, № 1, 113—117 (1956).
89. М. А. Блохин, *ДАН* **107**, № 1, 33—36 (1956).
90. М. А. Блохин, *ДАН* **107**, № 2, 229—232 (1956).
91. М. А. Блохин, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **20**, № 1, 142—151 (1956).
92. М. А. Блохин, *ДАН* **95**, № 5, 965—968 (1954).
93. М. А. Блохин, *ДАН* **95**, № 6, 1165—1167 (1954).
94. В. А. Смирнова, *Спектры поглощения бария*. Дипломная работа, Ростовский гос. университет, 1955.

К главе 10

1. Г. С. Жданов, *Основы рентгеновского структурного анализа*, Гостехиздат, М.—Л., 1940.
2. Р. Джеймс, *Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей*, ИЛ, М., 1950.
3. А. Комптон и С. Аллисон, *Рентгеновские лучи, теория и эксперимент*, Гостехиздат, Л.—М., 1941.
4. L. G. Parratt a. Miller, *Phys. Rev.* **49**, 280 (1935).
5. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes a. E. Ramberg, *Phys. Rev.* **46**, 843 (1934).
6. L. G. Parratt, *Rev. Sci. Instr.* **6**, 387 (1935).
7. P. Ross, *Phys. Rev.* **3**, 253 (1932).
8. S. T. Stephenson, *Phys. Rev.* **71**, № 2, 84—87 (1947).

9. J. H. Munier, J. A. Bearden a. C. H. Shaw, *Phys. Rev.* **58**, № 6, 537—543 (1940).
 10. D. Coster a. H. de Lang, *Physica* **13**, 379 (1947).
 11. D. Coster a. S. Kiestra, *Physica* **14**, № 2—3, 175—188 (1948).
 12. J. A. Bearden a. G. L. Rogosa, *Phys. Rev.* **75**, № 8, 1304 (1949).
 13. T. Magnusson, Диссертация, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis (IV)* **11**, № 3 (1938).
 14. J. E. Mack, J. R. Stehna. B. Edlén, *Journ. Opt. Soc. Amer.* **22**, 245 (1932).
 15. B. Edlén, Диссертация, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis (IV)*, **9**, № 6 (1934).
 16. M. Söderman, Диссертация, *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis (IV)*, **9**, № 8 (1935).
 17. H. W. B. Skinner a. J. E. Johnston, *Proc. Roy. Soc.* **A161**, 420—440 (1937).
 18. J. L. Rogers a. F. C. Chalklin, *Proc. Phys. Soc., London* **64A**, № 382, 935—936 (1951); **67B**, № 412, 348—356 (1954).
 19. E. M. Gyorgy a. R. H. Kingston, *Phys. Rev.* **83**, № 1, 220 (1951).
 20. E. R. Piore, G. G. Harvey, E. M. Gyorgy a. R. H. Kingston, *Rev. Sci. Instr.* **23**, № 1, 8—12 (1952).
 21. А. И. Ефремов и А. М. Тютиков, *Изв. АН СССР, сер. физич.* **20**, № 7, 794—797 (1956).
 22. G. Brogren, *Ark. f. Fysik* **8**, № 4, 391—400 (1954).
 23. G. Brogren, *Ark. f. Fysik* **8**, № 4, 371—382 (1954).
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 374, 409
Акварин 448, 449
Алмаз 334
Алюминий 97—100, 111, 179, 333, 334, 350—352, 354—356, 366, 371, 373, 374, 421, 422
Аргон 388—390, 396
Атомный магнитный момент 333
— объем 331, 361
— полиэдр 355
— фактор см. Фактор атомный
Атомы малой примеси 356, 357
- Барий 373, 431, 432
Безрадиационная ширина см. Оже-ширина
Берилл 449
Бериллий 100, 334, 347—350, 356, 360, 361, 374
Бор 334, 374
Бром 374, 406, 410
- Валентность 371, 372, 422, 425
Валентные электроны 16, 329, 336, 339, 344, 349, 351, 355, 358, 368, 375
—, полоса энергий 347, 348, 382
Ванадий 334, 422
Вектор Умова—Пойнтинга 76, 284
Векторная модель атома 19
Вероятность ионизации атома 105, 110, 364, 368
— перехода атома 53, 66, 131, 178, 181, 269, 273, 274, 346, 351, 382, 388, 398, 424, 437
— в поле излучения 117—119
—, уравнения Эйнштейна 120
— поглощения 150, 175, 181, 258, 394
- Вероятность рассеяния 296
Внутренняя конверсия атома 136, 281, см. также Оже-эффект
— прецессия атома 23, 43
Водород 403
Водородоподобный атом 17, 335, 388, 406, 412
—, энергия уровней 23—24
Вольфрам 101, 189, 190, 373, 379, 419, 422, 428, 429, 434
Вторичные спектры см. флуоресценция
- Галлий 397
Галонды 374, 375
Гамма-сумма 46, 49—51
—, правило постоянства 46, 51
Гауссова кривая распределения ошибок 445, 446
Германий 403—405, 407—410
Графит 334
- Двойная ионизация атома 266, 268, 350, 362—367, 371, 373, 397
—, —, вероятность 368
Двукристалльный спектрометр 143, 237, 302, 325, 380, 390, 408 427, 439—450
—, измерение ширин линий 445—447
—, конструкция 447—449
—, сравнение с однокристалльным 449
Диамagnetизм 411
Динамическая теория интерференции 319, 442
Дипольный момент молекул 414
Дискретные потери энергий электронов 85, 379

- Дисперсионная форма, см. Линии
 спектра, форма
 — формула 128, 129, 132, 136, 394
 Дисперсия 192, 206, 236, 322, 430
 — аномальная 202, 203, 208, 316
 — линейная 323
 — решетки 452
 — угловая 322, 440, 441
 Дифрагированный луч 452
 Дифракционная решетка 324, 439,
 450—453, 455
 — —, оптимальная ширина входной
 щели 453
 Диффузия электронов обратная 87,
 93, 111
 Диэлектрики 419, 420, 435
 Диэлектрическая проницаемость
 среды 166, 192
 — — — частичная 166, 193
 Дублеты экранирования 37, 39

 Естественная ширина линий, см.
 Истинная ширина линий

 Железо 189, 190, 334, 335, 358,
 359, 373, 422, 435
 Жидкое состояние 353

 Закон Вульфа—Брэгга 211, 216,
 319—322, 324, 337, 338, 441
 — Мозли для линий 29, 30, 34
 — — для уровней атома 27, 28
 — Уиддингтона 82, 307
 Затухание, логарифмический дек-
 ремент 124, 129, 164
 Захват электрона атома ядром 281
 Зееман-эффект 44
 Золото 373, 428, 429, 434
 Зонная теория 335, 336, 351, 353
 Зоны Бриллюэна 337, 339—346,
 352, 432, 438
 — — гексагональной решетки плот-
 ной упаковки 342
 — — границы или поверхности 346,
 351, 434
 — — кубической гранцентрирован-
 ной решетки 341, 352
 — — — объемноцентрированной ре-
 шетки 342
 — — — решетки типа алмаза 343
 — —, особые точки 346
 — разрешенных энергий см. Зоны
 Бриллюэна

 Изоляторы 420
 Изохромата непрерывного спектра
 81, 88, 376—379

 Изохромата характеристического
 спектра 379—381
 Икс 32
 Индексы кристаллографические 337
 Интеграл действия 320
 Интенсивность рентгеновских лучей
 68
 — — — вторичного спектра см. Флу-
 оресценция
 — — — интегральная 83
 — — — линейчатого спектра 105—
 117, 132, 133, 183, 274
 — — — непрерывного спектра см.
 Энергия рентгеновских лу-
 чей
 — — — отраженных 221, 224, 227
 — — — рассеянных 282—286, 300,
 304, 312, 313, 317
 — — — спектральная 68, 81, 84—86
 Интерметаллические соединения
 359
 Иод 406
 Ионизационная камера, 73, 385
 Ионные кристаллы 369, 417, 430,
 438
 — соединения 421, 423, 425, 436
 Ионный радиус 429
 Искажения формы спектров 427,
 444—447
 Искровой спектр 360, 388, 455
 Искровые линии см. Сателлиты
 Искусственные радиоактивные ато-
 мы 281
 — — —, период полураспада 281
 Исландский шпат см. Кальцит
 Истинная форма линий 444—446
 — ширина линий 444—447

 Кадмий 418
 Калий 334, 336, 369, 390, 422,
 430, 438
 Кальций 334, 422, 430
 Кальцит 439, 441
 Камера Вильсона 105, 266, 305,
 306, 308
 Квантовое число азимутальное 18,
 38
 — — внутреннее 20, 38
 — — главное 17, 22, 38
 — — магнитное орбитальное m_l 19,
 45—49
 — — — спиновое m_s 20, 45—49
 — — эффективное главное 185, 389
 Квантовый дефект 389, 406
 Кварц 215, 375, 439, 441
 Килоикс 32
 Кислород 374, 375, 409, 426

- Кобальт 333, 334, 380, 381, 421, 429
 Комплексный ион 411
 Комптон-эффект см. Рассеяние рентгеновских лучей некогерентное
 Конфигурация электронов 41, 42, 46, 47
 —, полный угловой момент 42
 —, тип 46—48, 50
 Коселевская структура спектра поглощения см. Спектры поглощения, структура начальной области
 Коэффициент ионизации газа 71
 — обратной диффузии см. Диффузия электронов обратная
 — полезного действия рентгеновской трубки 71, 83, 84
 Край поглощения 156, 369, 371, 397, 439
 — главный 383, 387, 408, 415—423, 432, 434
 —, наибольшая контрастность 383, 385
 Кремний 334, 353
 Криптон 180, 325, 396
 Кристаллический клин 240
 Крониговская структура спектра поглощения см. Тонкая структура спектра поглощения
 Круг Роуланда см. Фокальный круг
 Ксенон 325
 k-пространство см. Пространство волновых векторов
 Латунь 332, 333, 354, 355, 435
 Линейчатый спектр 13, 14, 268
 —, интенсивность см. Интенсивность рентгеновских лучей
 Линии спектра, асимметрия 143—146, 328
 — диаграммные 55, 362
 —, индекс асимметрии 144—146, 328, 359
 — искровые см. Сателлиты
 — когерентные 296, 301, 304
 —, контрастность 325, 327
 — магнитные дипольные 54, 115
 —, мультиплетная структура 141, 142
 — недиаграммные 55
 — некогерентные 293, 296, 301, 304
 — полуоптические 64, 368
 — последние в серии 329, 335, 431
 Линии спектра производящие 362, 363, 367, 371, 372, 374
 — форма 128, 129, 132—136, 328, 332, 335, 439, 445, 448
 —, ширина 129—136, 139, 143, 145, 328, 333, 335, 438, 445—449
 — электрические дипольные 53, 54, 115
 — квадрупольные 54, 67, 419
 Линия магнитного превращения 358
 Литий 334, 348, 350, 360, 388, 455
 Магний 333, 334, 347—351, 354, 360, 371, 373, 374, 431, 455
 Магнитное поле, влияние на атом 44—47
 —, — на край поглощения 423
 Магнитные превращения 358, 382
 Магнитный спектр электронов 254, 258, 259, 267
 — спектрограф 253, 257, 258, 265, 267, 268, 305, 308
 Марганец 334, 373, 417, 421, 422
 Медь 328, 332—334, 354, 355, 357, 410, 423, 424, 435, 437, 455
 Металлоиды 422
 Металлы 421, 425, 426, 431, 436, 455
 Метод косо́го среза кристалла 323 — лезвия 447
 Микрофотограмма 385, 406
 Мозаичность кристаллов 441
 Молибден 366, 373
 Мощность дозы 72
 Мультиплет 116, 117
 —, относительная интенсивность линий 116, 117
 —, правило Бургера и Доргело 116, 117
 Мышьяк 373
 Мягкие рентгеновские спектры 324, 375, 450, 454
 Натрий 334, 336, 360, 422, 428, 429
 Неон 396
 Непараллельное положение кристаллов 440, 441, 445
 Непрерывная область энергий атома 388, 391—396
 — кристаллической решетки 415
 Непрерывный спектр 13, 56, 268, 378, 387

- Непрерывный спектр, интенсивность см. Энергия рентгеновских лучей
 —, коротковолновая граница 14, 80, 89, 278, 378
 —, коэффициент поляризации 103—105
 —, поляризация 101—105
 Непроницающие орбиты 389
 Никель 328, 333, 334, 355, 357, 425, 427, 428, 430, 455
 Нормальный дозиметр 72
 Обменное взаимодействие 142, 144, 145
 Оже-ширина 138, 269
 Оже-электроны 265—268
 — вторичные 268
 Оже-эффект 136, 147, 183 265—268, 364—366
 — вторичный 268
 Окислы 374—376, 426
 Олово 186—188, 418
 Онгстрем 31, 32
 Орбитальный момент электрона магнитный 18
 — — — механический 18
 Ослабление рентгеновских лучей 148
 — — —, атомный коэффициент 150, 151
 — — —, линейный коэффициент 148, 271, 383
 — — —, массовый коэффициент 149
 Осциллятор электронный 14, 77, 112, 120—122, 430
 —, амплитуда колебаний 113—115
 —, излучение 122—130
 —, интегральная сила 173—175
 —, сила 14, 113, 121, 168, 171, 172, 198, 199, 204, 206—208
 —, эффективное время жизни 126, 130
 Отражение 211, 233
 —, коэффициент 227, 248, 249
 — несимметричное 217—220, 239
 — полное внешнее 220, 223, 228, 229, 232
 — — —, предельный угол 221, 227, 230, 243—247, 249, 450
 — симметричное 212, 217, 239, 241
 Отраженный луч 221, 224, 235, 452
 Палладий 373
 Параллельное положение кристаллов 440, 441
 Парамагнетизм 335, 358, 411
 Параметр орбиты электрона 76, 110
 Переход атома абсорбционный 56—58, 118, 429
 — — безрадиационный 138—140, 267, 348, 364, 365
 — —, вероятность см. Вероятность перехода
 — — индуцированный 118
 — — квадрупольный 54, 67, 431
 — — радиационный 138
 — — самопроизвольный 118
 Переходные элементы 379, 418, 425, 428, 430
 Переходы электрона перекрестные 372
 Платина 428, 434
 Плоскости разрыва энергии 345
 Плотность излучения 118—120
 —, формула Планка 120
 —, — Рэлея-Джинса 119
 — состояний 344—346, 350, 351, 373, 382, 392, 423—428, 431, 438
 Поверхность ферми 331, 349, 350, 359, 360, 369, 373, 378, 415—421, 423—425, 433
 —, тепловое размытие 359
 Поглотитель, изготовление 387, 455
 —, оптимальная толщина 383—385
 Поглощение рентгеновских лучей 56, 147, 150, 161, 271, 369, 382
 — — —, атомный коэффициент 151, 153, 155, 156, 171, 175, 179
 — — —, граница см. Край поглощения
 — — —, линейный коэффициент 151, 271, 272, 388
 — — —, массовый коэффициент 151, 155, 157, 188, 272, 290
 — — —, молекулярный коэффициент 152
 — — —, нахождение коэффициентов 154, 159—161
 — — —, скачок 156—159, 180, 181, 189, 190, 384, 385
 — — —, сложный скачок 158, 159
 — — — фотоэлектрическое 252, 319
 — — —, частичный атомный коэффициент 152, 163, 169, 179, 181, 182, 252, 393, 394
 — — —, — линейный коэффициент 169, 272
 — — —, — массовый коэффициент 157, 188

- Поглощение рентгеновских лучей, электронный коэффициент 151, 154, 162, 181
 — ультрафиолетовых лучей 430
 Показатель преломления абсолютный 191, 192
 — — — вещественный 193
 — — — — — частичный 193, 201
 — — — — —, единичный декремент 193, 195—197, 236—246, 249, 450
 — — — — —, — —, таблица значений 244
 — — — — —, — — — — — частичного 193—195, 201, 202, 204, 205
 — — — — — относительный 191, 234
 — — — — — частичный 193, 198, 204
 — — — — —, экспериментальное определение 236 и след.
 — — — — —, — — — — — интерференционным методом 246
 — — — — —, — — — — — методом несимметричного отражения 239—243
 — — — — —, — — — — — предельного угла полного отражения 243—245
 — — — — —, — — — — — призмы 236—239
 — — — — —, — — — — — симметричного отражения 239
 Полиэдрическая ячейка см. Атомный фактор
 Полоса возможных энергий электронов 330, 377, 432
 — — — — —, ширина 329—335, 426
 — — — — —, проводимости 332, 350, 355, 371, 373, 378, 415, 418, 419, 428, 431
 — — — — —, эмиссионная 331, 349—361, 375, 432
 — — — — —, длинноволновая часть 348
 — — — — —, — — — — —, длинноволновый хвост 348, 361
 — — — — —, коротковолновая часть 349—353, 360
 — — — — —, коротковолновый хвост 350
 — — — — —, форма 335, 344, 346, 348, 350, 352, 354, 355, 357, 358, 439
 — — — — —, ширина 331—334, 351, 355, 357, 360, 439
 — — — — —, — — — — — коротковолнового края 360
 Полупроводники 419, 420
 — примесные 420
 Поляризация аниона 369
 — атомного остатка 389
 — ионов 406
 —, коэффициент 389
 — рентгеновских лучей 221
 — — — — — непрерывного спектра см. Непрерывный спектр, поляризация
 — — — — — рассеянных 284, 297, 298
 Поляризация среды 165
 —, энергия 423, 429
 Поправка Ридберга см. Квантовый дефект
 Порядок отражения 212, 319, 440, 441, 446, 447
 Постоянная экранирования 24, 34, 362
 — — — — — внутреннего 25, 36, 40, 185, 186
 — — — — — полного 25, 40
 Правила отбора магнитные дипольные 54
 — — — — — спектров поглощения 57, 58, 382, 388, 417, 425, 428, 430, 435
 — — — — — электрические дипольные 53, 54, 347, 410, 416, 418
 — — — — — квадрупольные 54
 — — — — — пространственного квантования 17, 19, 41, 48, 51
 Правило вакансий Паули см. Принцип вакансий Паули
 Преломленный луч 209, 230
 — — — — —, предельный угол 210, 211
 — — — — —, угол отклонения 209—211
 Преломляющий угол призмы 236—239
 Приближение полусвободных электронов 335, 337, 347, 351, 432
 — — — — —, сильно связанных электронов 335, 336, 347
 Принцип вакансий Паули 17, 41, 48, 53, 172, 173
 — — — — —, исключения Паули 46, 330, 336
 Пропорциональный счетчик 98
 Пространство волновых векторов 331, 336, 339, 433
 Псевдодиаграммы Мозли 363, 367
 Работа выхода электрона 378
 Радиационная ширина 138, 269
 Разрешающая сила 322, 373, 380, 427
 — — — — —, вогнутой решетки 452, 453
 — — — — —, волновая 323
 — — — — —, частотная 324
 — — — — —, энергетическая 324, 360, 438
 Разрыв энергий 340, 345, 378, 419, 420, 426, 434
 Распределение электронов по состояниям см. Плотность состояний
 — — — — —, по уровням свободных атомов 21, 22, 59—63
 Рассеяние рентгеновских лучей 147, 150, 271, 282—321, 383
 — — — — —, аномальное 316

- Рассеяние рентгеновских лучей, атомный коэффициент 151, 287, 298
 — — атомом многоэлектронным 292, 293, 296, 313—316
 — — — одноэлектронным 308—313
 — — — газами и жидкостями 316, 318
 — — —, интенсивность см. Интенсивность рентгеновских лучей рассеянных
 — — классическое или томсоновское 284, 312, 314, 317, 337
 — — — когерентное 288, 296, 316, 318
 — — — кристаллами 319—321
 — — —, линейный коэффициент 151, 257, 286
 — — —, массовый коэффициент 151, 286, 290
 — — — некогерентное 288—296, 299, 316—318
 — — —, поляризация см. Поляризация рентгеновских лучей рассеянных
 — — —, электронный коэффициент 286
 — — — электроном 103, 288, 290, 291
 — — —, энергия 285
 Расстояние межплоскостное 212, 215
 — — истинное 214
 — — условное 214
 Рентген 72, 74, 75
 Рентгенметр см. Нормальный дозиметр
 Рефракция 406
 Решетка гексагональная компактная 342, 351, 361
 — ионная 336, 437
 — кубическая 337, 433
 — гранцентрированная 341, 352, 435
 — объемноцентрированная 341, 342, 355, 435
 — типа алмаза 343, 353
 — обратная 339—341, 433
 —, периодическое поле 432
 Ридберг 15
 Ртуть 373
 Рубидий 373, 374

 Сателлитная структура 373
 Сателлиты 55, 350, 361—376
 —, возбуждающее напряжение 364
 — длинноволновые 363, 372
 —, интенсивность 364, 368, 372, 373
 Сателлиты коротковолновые 361, 363, 368, 369, 371, 374
 —, теория двойных переходов 367, 368, 371
 —, — кратной ионизации 361—368
 —, форма 371
 Световое давление 261
 Свинец 376, 378
 Связь в магнитном поле 44—47
 — (*jj*) 42—44, 52
 — нормальная или (*LS*) 42—44, 46, 47, 53
 — промежуточная 43
 Сера 334, 369, 376, 420, 422, 423
 Серебро 189, 190, 366, 373, 418, 435
 Серия рентгеновского спектра 55, 56
 Сила фиктивного торможения 123, 165
 Сольватная оболочка ионов 411, 412
 Соотношение неопределенностей 131 330
 Спектрографы для мягких рентгеновских спектров 439, 455—457
 Спектры поглощения 56—59, 380; см. также Тонкая структура спектра поглощения
 —, белые линии 396, 406, 428, 429
 — — двухатомных молекул 398—403
 — — жидкостей 410
 —, край см. Край поглощения
 — — многоатомных молекул 403—409
 — —, непрерывная полоса 388, 396, 406, 409, 417, 425, 430
 — — одноатомных газов и паров 388—397, 415
 — — растворов 410—414
 —, сверхтонкая структура 437, 438
 —, селективные линии 180, 388—391, 396, 397, 405, 406, 408, 409, 412, 413, 417, 423, 429, 430
 — —, структура начальной области 415, 423—432, 430, 435, 436, 438
 — — твердых тел 415—438
 — —, тонкая структура см. Тонкая структура спектра поглощения
 — — эмиссионные паров и газов 325
 — — растворов 415
 Спин электрона 19

- Спин-дублеты, линии 33—36
 — обращенные 52
 — регулярные 52
 —, уровни 33, 52
 —, формула 33, 52
 Сплавы бинарные 332, 333, 354—357, 373, 421, 436
 Сплошной спектр см. Непрерывный спектр
 Статистика Ферми—Дирака 330
 Структурный фактор 337, 339—341, 434, 436
 Сурьма 373
 Сцинтилляционный счетчик 281
 Счетчик Гейгера 258, 281, 385, 448, 454
- Тантал 428, 434
 Твердые растворы разбавленные 356, 357
 Тепловые колебания атомов и молекул 356, 403, 438
 Терм уровня энергии атома 15, 257
 Термоэлектронная эмиссия 378
 Тип состояния 22
 Титан 334, 422, 431, 432
 Тонкая структура спектра поглощения 382—439
 — — — в монокристаллах 436
 — — — в поликристаллах 436
 — — —, зависимость от электрического поля 436
 — — —, максимумы 369, 407, 413, 416, 417
 — — —, минимумы 402
 — — —, наибольшая контрастность 383—385
 — — —, температурная зависимость 435, 437, 438
 — — —, теория ближнего порядка 437
 — — —, — дальнего порядка 432
 — — —, экстремумы 404, 408
 Точка Кюри 335, 358, 426
- Углерод 334
 Угол Вульфа—Брэгга 216, 217, 240, 447
 Уран 430
 Уровни энергии атома 14, 15, 16
 — — —, дисперсионная форма 132, 133
 — — —, нуль шкалы 15
 — — —, обозначения 23
 — — — оптические 16, 368, 369, 389, 392, 405, 410, 429, 438
 — — — резонансные 132, 392—394
- Уровни энергии атома, статистический вес 51, 52, 105, 116—118
 — — —, тонкая структура 41, 46
 — — —, ширина 131, 138, 139, 141—143, 329, 332, 333, 392, 394, 416, 427
 U-полоса 368, 369
 U-центр 369
- Фазовая медленность 167
 — скорость 166, 192
 Фазовое пространство 330, 331
 —, ячейка 330
 Фазовые превращения 333, 359, 382, 435
 Фактор атомный 315, 316, 337
 — Больцмана 118
 — поляризации рассеянных лучей 284
 — структурный см. Структурный фактор
 — электронной структуры 312—318
 Ферромагнетизм 333, 335, 358, 426, 427
 Физическая доза 72
 Фильтр 269
 Флуоресцентный спектрограф 277, 279
 Флуоресценция 268
 —, интенсивность 275—281
 —, отдача или коэффициент выхода 269, 270, 274, 275
 —, применения 280, 281
 Фокальный круг 452, 453
 Формула Клейна и Нишины 296
 Формулы Френеля 223
 Фосфор 334
 Фотографическая регистрация 325, 385, 454
 —, оптимальная экспозиция 325, 385
 Фотоплотность 326, 385, 387
 — оптимальная 327
 Фотоэлектронные умножители 454
 Фотоэлектроны 147, 176, 251—266, 281, 306, 392, 433, 434
 — вторичные см. Оже-электроны
 —, импульс 259 и след.
 —, конус разделения 263
 —, определение энергии методом задерживающего поля 255, 256
 — третичные см. Оже-электроны вторичные
 —, угловое распределение 259—265
 Фотоэффект 147, 251—265, 306
 — внутренний 281, 420

- Фотоэффект вторичный см. Оже-эффект
 —, закон Эйнштейна 252
 —, теория квантовомеханическая 263
 —, — корпускулярная 263
 — третичный см. Оже-эффект вторичный
 Фтор 374, 429
 F-кривые 316
 F-полоса 368, 369
 F-центр 369
 Характеристический спектр см. Линейчатый спектр
 Химическая связь в твердом теле 64, 371, 431
 — — и вероятность перехода 64
 — — и замкнутая оболочка 65
 — — и линии рентгеновского спектра 328
 — — и спутники 368, 371, 372
 — — и спектры поглощения 420—423, 437
 — — и форма линии некогерентного рассеяния 293
 — — ионная или гетерополярная 375, 376, 421, 429, 430, 436
 — — ковалентная или гомеополярная 375, 403, 411, 422, 429, 436, 437
 — — поляризованная 411
 — — смешанная 375
 Хлор 368, 369, 372, 374, 402, 423, 430, 438
 Хром 334, 335, 358, 359, 371—373, 421, 422, 432, 433
 Цезий 373
 Цинк 276, 328, 332—334, 354, 355, 373, 397, 411—416, 435, 436
 Шероховатость отражающей поверхности 228
 Штарк-эффект 412, 414
 Экстинкция 319
 Электрод защитный 73
 — измерительный 73
 Электронные оболочки замкнутые 16, 22, 65, 336, 431
 — — —, магнитный момент 16, 25
 — — —, обозначения 22
 Электроны отдачи 288, 293—295, 305—308
 Электропроводность 349, 351, 353, 355, 359, 420
 — металлов 349, 382
 — полупроводников 382, 420
 Элементарная ячейка 330, 337, 341—343, 361, 433
 Энергия ионизации 72, 75, 110, 148, 394, 409
 — рентгеновских лучей 69
 — — —, калориметрическое измерение 69—71
 — — —, пространственное распределение 92—101
 — — —, распределение по спектру 75—91, 101
 — уровней атома 16, 23—26
 — — —, определение по Слейтеру 184 и след.
 — — —, основной член 16, 17, 23
 — — —, поправка на взаимодействие магнитных моментов электронов 16, 23, 41, 43—46
 — — —, релятивистская поправка 16, 28
 Эффективное время жизни атома 124
 — сечение атома 84, 110, 150
 Эффективный атомный номер 184
 — заряд атомного остатка 389, 412
 — — ядра 24, 25, 267

М. А. ВЛОХИН.

ФИЗИКА
РЕНТЕГЕНОВСКИХ
ЛУЧЕЙ