

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г.**

# **РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ**

**Конспект лекций**

Издательство  
Казанского государственного университета  
2008

УДК 535-34

ББК 22.34

Д

Печатается по рекомендации Ученого Совета  
физического факультета  
Казанского государственного университета

Рецензент: кандидат физико-математических наук, доцент, Манапов Р.А.

**Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г.**

**Д Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ:** Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета / Е.Н. Дулов, Н.Г. Ивойлов. – Казань: Издательство Казанского государственного университета, 2008. – 50 с.: 15 илл.

Конспект составлен по 9 лекциям и предназначен для студентов физического факультета вечернего отделения, к курсу «Компьютерный гамма- и рентгеноспектральный анализ», а также для студентов дневного отделения, к курсу «Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ».

УДК 535-34  
ББК 22.34

© Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., 2008  
© Казанский государственный университет, 2008

## Оглавление

Введение в рентгеноспектральный анализ .....	5
Источники рентгеновского излучения. ....	8
Классификация рентгеновских переходов .....	12
Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.....	19
Спектрометрические схемы в РСФА.....	26
Интенсивность линий флуоресценции .....	33
Количественный анализ в РСФА .....	37
Приложение 1. Классическая теория поглощения рентгеновских лучей.....	40
Приложение 2. Квантовая теория поглощения рентгеновских лучей .....	43
Список литературы.....	51

## Введение в рентгеноспектральный анализ

В основе спектроскопии рентгеновского излучения лежит идея, общая для всех видов спектроскопии. Излучение, содержащее частицы различных энергий, или предварительно монохроматизированное, с известной энергией частиц, взаимодействует с исследуемым образцом. В зависимости от механизма взаимодействия, регистрируются частицы либо того же сорта, либо другие частицы, появившиеся в результате взаимодействия (в рентгеновской спектроскопии – оже-электроны). По энергетическому составу регистрируемых частиц делаются выводы о физических свойствах образца. Схема спектрометра рентгеновского излучения содержит те же самые основные узлы, что и, например, схема оптического спектрометра (Рис. 1). Излучение, генерируемое источником излучения  $S$ , попадает на образец  $O$ , отклик регистрируется детектором  $D$ , полученная информация представляется в виде зависимости интенсивности регистрируемого излучения  $I$  от его длины волны  $\lambda$  или энергии  $E$ . Отдельно можно выделить рентгеноструктурный анализ (РСА), в котром явление дифракции рентгеновского излучения используется для определения типа и параметров кристаллических решеток. В рентгеноструктурном анализе спектр представляет собой зависимость интенсивности  $I$  от угла дифракции  $\theta$ .

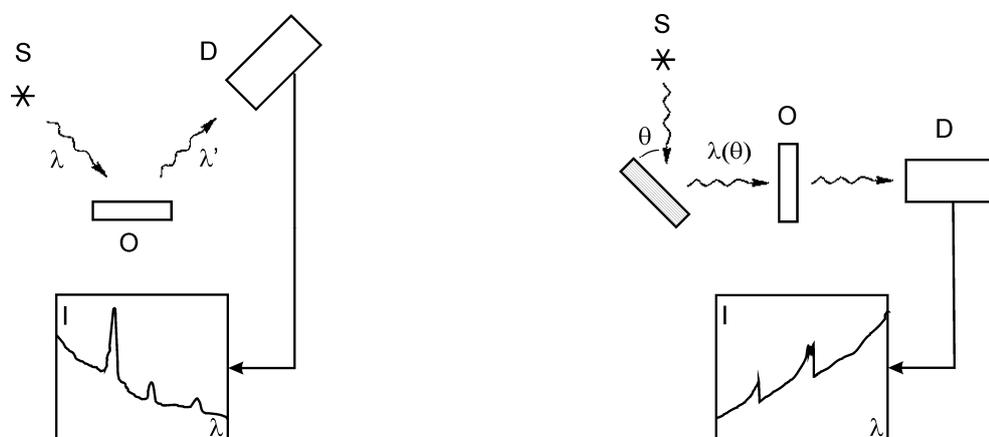


Рисунок 1. Блок схема рентгенофлуоресцентной спектрометрии (слева) и рентгеновской спектроскопии поглощения (справа).

Удобно рассматривать возможности рентгеновской спектроскопии в сравнении с оптической спектроскопией. Это сравнение, выполненное в табл.1, помогает также показать основные проблемы оптики жесткого электромагнитного излучения, с которыми сталкивается рентгеновская спектроскопия.

Таблица 1. Рентгеновская спектроскопия в сравнении с оптической

Рентгеновская спектроскопия	Оптическая спектроскопия
Переходы между глубоко залегающими уровнями энергии атома, задействуются электроны внутренних оболочек атома:	Переходы между внешними уровнями энергии атома, задействуются электроны внешних оболочек атома:
а) энергии переходов практически не зависят от локального окружения и валентности (химического состояния) изучаемых атомов	а) энергии переходов сильно зависят от локального окружения и валентности (химического состояния) изучаемых атомов
б) энергии переходов уникальны для каждого атома; энергии переходов имеют монотонную зависимость от зарядового числа атома	б) энергии переходов не имеют однозначной, монотонной зависимости от зарядового числа атома
в) возможен неразрушающий элементный анализ	в) элементный анализ возможен при переводе вещества в состояние плазмы
Диапазон энергий от 13 эВ (характеристическое излучение атома водорода) до 115 кэВ (характеристическое излучение атома урана):	Диапазон энергий от 0.01 эВ до 10 эВ:
а) прозрачность веществ зависит от зарядовых чисел атомов, составляющих вещество, и от плотности вещества	а) прозрачность веществ зависит от их электропроводности, электронной структуры.
б) показатель преломления $n=1-\epsilon$ , $\epsilon=10^4 \dots 10^6$ для всех веществ; многие аппаратные приемы оптической спектроскопии непригодны	б) показатель преломления $n$ может быть $>1$ , может быть $<1$ , причем для многих веществ $ n-1 $ велико ( $\sim 1$ ); легко фокусировать, изменять направление распространения, разлагать в спектр, используя явление дисперсии
в) $\lambda \approx 0.1 \div 1000 \text{ \AA}$ ( $1 \text{ \AA} \leftrightarrow 12.6 \text{ кэВ}$ ); имеют место дифракционные эффекты на кристаллической решетке образцов (зачастую – помеха при количественном анализе в рентгеновской спектроскопии), проявляются корпускулярные свойства излучения	в) $\lambda \approx 100 \text{ нм} \div 100 \text{ мкм}$ , дифракционные эффекты возможны на текстурированных образцах, их легко избежать
г) как правило, излучение регистрируется почастично	г) как правило, регистрируется интегральная интенсивность

Табл.1 показывает, что различные методы рентгеновской спектроскопии оказываются удобными для решения задачи неразрушающего анализа элементного состава веществ. Наибольшее применение для этих целей нашел рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА), хотя этот метод и имеет ряд ограничений.

Анализ элементного состава веществ можно также выполнять с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения, но со значительными потерями в чувствительности, т.е. с меньшим пределом обнаружения элементов. На практике обычно используется РСФА, а спектроскопия поглощения высокого разрешения находит применение в методе тонкой структуры края поглощения XAFS (X-ray absorption fine structure) и его разновидностях XANES (X-ray absorption near edge structure) и EXAFS (Extended XAFS). EXAFS позволяет получать информацию о локальном окружении атомов как в твердых телах, так и отдельных молекулах, определить тип атомов окружения и расстояние до них. Возможности EXAFS обеспечили ему широкое применение в физике конденсированного состояния, химии. Метод XANES позволяет получать информацию о зонной структуре твердых тел и восстанавливать картину внутрикристаллического поля. Следует отметить, что исторически именно рентгеновская спектроскопия поглощения позволила установить многие основные закономерности взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Поэтому, метод рентгеновской спектроскопии поглощения имеет большое значение для понимания ключевых вопросов рентгеноспектрального анализа.

## Источники рентгеновского излучения.

Известны следующие способы получения рентгеновских лучей:

1. Рентгеновские трубки с горячим катодом
2. Рентгеновские трубки с холодным катодом
3. Синхротронное излучение (в частности, ондуляторное)
4. Газоразрядные трубки

Рентгеновские трубки с горячим катодом в настоящее время наиболее часто встречаются в рентгеновской аппаратуре. Упрощенно, такая трубка представляет собой вакуумный диод с прозрачным (в рентгеновском диапазоне) окном для вывода излучения. Электроны эмиттируются горячим катодом, ускоряются до энергий  $10 \div 250$  кэВ, и попадают на анод, в котором тормозятся. При торможении электрон, как любая другая заряженная частица, двигающаяся с ускорением, является источником излучения. Это полихроматическое излучение называют тормозным. Мощность излучения приблизительно зависит от параметров питания трубки и от свойств материала анода как

$$W \propto ZU^2I \quad (1)$$

где  $Z$  – зарядовое число атомов материала анода,  $U$  и  $I$  – напряжение и ток трубки, соответственно.

КПД трубки приблизительно зависит от  $Z$  и  $U$  как

$$\eta \propto ZU \quad (2)$$

То есть выгодно использовать большие  $U$  и тяжелые элементы в составе материала анода. Однако выражение для КПД учитывает лишь тормозное излучение. Быстрые электроны могут также вызывать ионизацию внутренних оболочек атомов анода. При последующем переходе атомов в основное состояние испускаются высокоэнергетичные фотоны, которые составляют характеристическое рентгеновское излучение с дискретным спектром. Вероятность ионизации напротив, уменьшается с увеличением энергии

электронов. Поэтому питающее напряжение трубки делают большим только для дефектоскопических рентгеновских трубок, где требуется высокоэнергетичное рентгеновское излучение с большой проникающей способностью. Рентгеновские трубки, применяемые в РСФА и РСА, обычно имеют питающие напряжения в диапазоне 20-60 кВ. Спектр рентгеновской трубки представляет собой суперпозицию непрерывного тормозного и дискретного характеристического спектров и имеет характерный вид, показанный на рис.2.

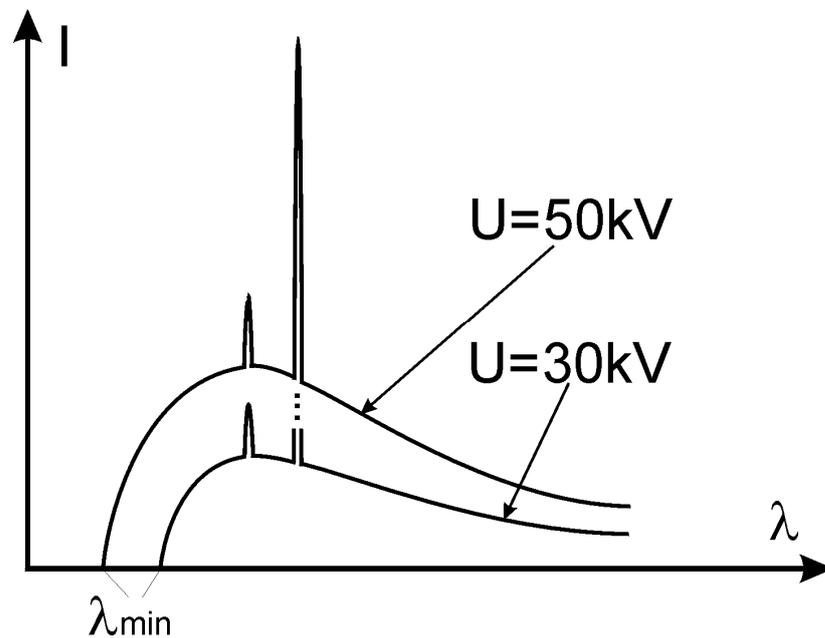


Рисунок 2. Спектр рентгеновской трубки. Соотношение интенсивностей характеристического и тормозного спектров не соблюдено.

Нижняя граница тормозного спектра трубки  $\lambda_{\min}$  связана с квантовой природой излучения – спектр излучения «классического» тормозящегося электрона не должен был бы иметь такой границы.  $\lambda_{\min}$  определяется из соотношения

$$\frac{hc}{\lambda_{\min}} = eU \quad (3)$$

Интересно отметить, что до открытия эффекта Джозефсона метод определения постоянной Планка по нижней границе тормозного спектра рентгеновской трубки был рекордным по точности среди других методов.

Рентгеновские трубки с холодным катодом имеют схожий принцип работы, но для получения свободных электронов в них используется эффект автоэлектронной эмиссии вместо термоэлектронной эмиссии. Эффект автоэлектронной эмиссии известен давно и состоит в туннелировании с поверхности заостренных проводников электронов под действием электрического поля. Этот эффект используется в экспериментальной методике автоэлектронной и автоионной микроскопии, позволяющей наблюдать отдельные атомы на поверхности острия проводника (иголки). Однако в рентгеновских трубках автоэлектронную эмиссию удалось использовать сравнительно недавно – около 10 лет назад. Дело в том, что ток, который возможно получить от одной иголки, не разрушая ее, измеряется пикоамперами, тогда как для работы трубки необходимы хотя бы единицы миллиампер. Технология заострения проводников до радиусов скруглений несколько десятков ангстрем – дорогостоящая и медленная технология. Создать автоэмиссионный катод с миллионами иголок было бы практически невозможно. Трубки с автоэмиссионным катодом появились благодаря достижениям одного из раздела нанотехнологий – углеродным нанотрубкам. Углеродные нанотрубки служат аналогом острых иголок, причем радиус скругления всех нанотрубок будет примерно одинаков, а технология их получения сравнительно проста. В настоящее время промышленностью выпускаются портативные рентгеновские спектрометры с рентгеновскими трубками с холодным катодом из углеродных нанотрубок и с бездифракционным детектором на основе охлаждаемого элементом Пельтье полупроводникового детектора. Габариты таких спектрометров значительно меньше, а экспрессность и разрешение не уступает устаревшим стационарным аналогам.

Синхротронное излучение, получаемое на циклических ускорителях электронов, образуется в местах искривлений траектории электронов отклоняющим магнитным полем, соединяющих прямолинейные отрезки их пути. Поскольку природа синхротронного излучения заключается в

движении частиц с ускорением, как и в рентгеновских трубках, а ускорение возникает при движении частиц в магнитном поле, такое излучение иногда называют магнитно-тормозным. Синхротронное излучение (СИ) имеет одно важное преимущество – его интенсивность и энергия может быть намного выше чем у рентгеновской трубки. Монохроматизация рентгеновского излучения с помощью эффекта дифракции на кристаллах характеризуется высокими потерями интенсивности (не менее 99.9% интенсивности излучения теряется), однако интенсивности СИ оказывается достаточно для того, чтобы получать мощные монохроматические пучки. СИ используется также в ядерной физике и гамма-оптике. В технике СИ есть отдельный раздел – ондуляторное излучение. Если быструю заряженную частицу (электрон) заставить пройти через область, в которой создана пространственно-периодичная картина магнитного поля, то длина волны СИ будет связана с периодом изменения магнитного поля. Такие участки с периодичным полем встраиваются в участки траекторий электронов на синхротроне и называются ондуляторами. Монохроматичность ондуляторного излучения позволила впервые создать лазеры в рентгеновской области (длина волны около 4 нм).

Газоразрядные трубки использовались на самых ранних этапах изучения рентгеновского излучения, и представляют собой отпаянную колбу с двумя электродами и парами газа (например, ртути) при низком давлении. Давление выбирается таким, чтобы при приложении рабочей разности потенциалов к электродам трубки, на длине свободного пробега электрон приобретал энергию, достаточно большую для ионизации внутренних оболочек атомов газа. В таких трубках трудно получить долговременную стабильность рабочих характеристик, поэтому в настоящее время они практически не применяются.

## Классификация рентгеновских переходов

Наиболее просто начать разбор классификации рентгеновских переходов на основе результатов старой квантовой теории (теории Бора-Зоммерфельда).

Вспомним некоторые результаты боровской модели атома. Положение равновесия электрона в атоме по Бору описывается системой уравнений:

$$\begin{cases} mv_0 r_0 = n\hbar \\ \frac{mv_0^2}{r_0} = \frac{kZe^2}{r_0^2} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} mv_0 r_0 = n\hbar \\ mv_0^2 r_0 = kZe^2 \end{cases} \quad (4)$$

Решая эту систему, получаем

$$v_0 = \frac{kZe^2}{n\hbar}, \quad r_0 = \frac{n\hbar}{mv_0} = \frac{n^2\hbar^2}{mkZe^2} \quad (5)$$

Энергия ионизации  $n$ -й оболочки атома по Бору:

$$E_b = \frac{kZe^2}{r_0} - \frac{mv_0^2}{2} = \frac{kZe^2}{2r_0} = m \frac{k^2 Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = \frac{mc^2}{2} \left( \frac{ke^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{Z^2}{n^2} = R \frac{Z^2}{n^2} \quad (6)$$

Здесь  $R \approx 13.6 \text{ эВ}$  - постоянная Ридберга.

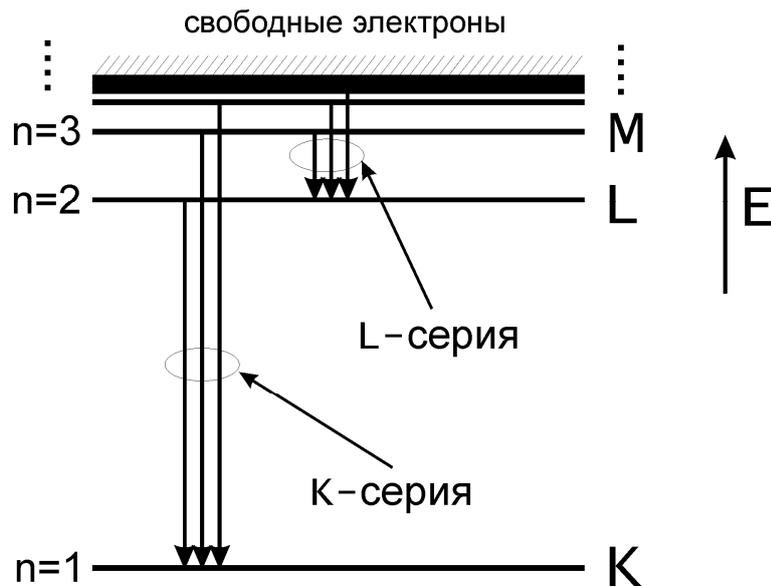


Рисунок 3. Схема уровней энергии в модели атома Бора

Схема уровней энергии электронов атома по Бору показана на рис.3. По порядку возрастания квантового числа  $n$  (единственного в первом варианте

боровской теории) уровни энергии называют оболочками и обозначают латинскими буквами  $K, L, M, N, \dots$

Картина уровней энергии на рис.3 представлена без искажений, т.е. по этому рисунку можно определять соотношение энергий для различных электронных переходов. Видно, что спектральные линии, соответствующие переходам на какую-либо оболочку, образуют группы близких по значениям энергии линий. Эти группы в рентгеновской спектроскопии называют сериями и добавляют обозначение нижнего уровня переходов серии. Так, все переходы на уровень  $K$  объединяют названием  $K$ -серия, переходы на уровень  $L$  –  $L$ -серия и т.д.

В спектральной серии, например, в  $K$ -серии, могут наблюдаться линии, соответствующие переходам на уровень  $K$  с различных уровней  $L, M, N, \dots$ . В начале XX века, для того, чтобы различать эти линии, вводят индекс линии в серии – греческую букву. Техника рентгеновской спектроскопии в это время еще не обладала достаточным разрешением, поэтому разрешались не все возможные спектральные линии. Не было также и достоверной картины уровней энергии атома - квантовомеханическая теория атома была создана только в 20-е годы XX века. В развитии систематики рентгеновских переходов большую роль сыграл закон, открытый Мозли в 1911г. Анализируя спектры рентгеновской флуоресценции различных веществ, Мозли обнаружил, что экспериментальные результаты, отложенные точками в координатах  $1/\sqrt{\lambda}$ ,  $Z$ , образуют семейство прямых линий. Так, например, линии различных элементов, обозначаемые как  $K_\alpha$ , описываются следующим уравнением прямой:

$$\sqrt{\frac{hc}{\lambda} \frac{1}{R}} = 0.866(Z - 1) \quad (7)$$

Линиям  $K_\beta$  соответствует уравнение

$$\sqrt{\frac{hc}{\lambda} \frac{1}{R}} = 0.943(Z - 1) \quad (8)$$

Закон Мозли просто объясняется в рамках теории атома Бора. Действительно, электронным переходам с оболочки  $n$  на оболочку  $K$  соответствует энергия фотонов

$$\frac{hc}{\lambda} = RZ^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (9)$$

Учитывая, что в действительности на уровне  $K$  находится два электрона, в формулу Бора для энергии связи электрона в атоме нужно вводить поправки, описывающие экранирование заряда ядра вторым электроном. В случае  $K$ -оболочки эффект экранирования приводит к приближенному выражению:

$$\sqrt{\frac{hc}{\lambda} \frac{1}{R}} = (Z - 1) \sqrt{\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}} \quad (10)$$

Приближение здесь заключается в том, что экранирование для различных оболочек будет различным, и правильнее было бы записать:

$$\frac{hc}{\lambda} = R \left( \frac{(Z - 1)^2}{1^2} - \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} \right) \quad (11)$$

Где  $\sigma_n$  - коэффициент экранирования для оболочки  $n$ .

Сравнивая с экспериментальным законом Мозли, видим:

$$\begin{aligned} 0.866 &= \sqrt{\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}} \\ 0.943 &= \sqrt{\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2}} \end{aligned} \quad (12)$$

Введенная систематика рентгеновских переходов не учитывала различия в коэффициенте экранирования оболочек, тонкие эффекты в атоме и была полуэмпирической. Казалось бы, индекс  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... однозначно должен был соответствовать номеру оболочки, с которой происходит переход. Но приближенность закона Мозли и неучет в теории Бора важных эффектов привел к довольно запутанной системе обозначений. По современным представлениям, только название спектральной серии имеет однозначную

связь с главным квантовым числом, тогда как индекс  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... ставится в соответствии с исторически принятыми правилами.

По мере улучшения техники рентгеновской спектроскопии и энергетического разрешения рентгеновских спектрометров обнаружилось, что некоторые спектральные линии, ранее считавшиеся одиночными, в действительности состоят из двух и более линий. Их стали различать, добавляя к уже принятому обозначению линии арабское число, которое показывало интенсивность линии в ранее неразрешенном дублете (триplete и т.д.). Число 1 соответствует наиболее интенсивной линии. Обозначение  $K_{\alpha_1}$  соответствует самой интенсивной линии среди всех линий (дублета)  $K_{\alpha}$ . Впоследствии пришлось добавить еще и римское число верхним индексом. Преемственность в обозначении рентгеновских переходов привела к не очень удобному способу их обозначения, который широко употребляется и в настоящее время. Впервые обобщил экспериментальные результаты и описал обозначения рентгеновских переходов Зигбан (Siegbahn) в начале 1920-х. Поэтому иногда такую систематику, хотя и дополненную по сравнению с оригинальными работами Зигбана, называют его именем - систематикой Зигбана.

В 1991 году Международным Сообществом по Теоретической и Прикладной Химии (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) была предложена другая систематика рентгеновских переходов, которую легко связать с современной теорией атома. Для того чтобы рассмотреть обозначения IUPAC нужно вспомнить некоторые результаты современной теории атома.

Старая квантовая теория не может описать всей картины уровней энергии атома и их заселенностей, поскольку в ней еще присутствуют понятия траектории электрона в атоме и электрона-материальной точки, ошибочные по представлениям современной квантовой теории. В современной теории электрон описывается волновой функцией, вид которой определяется из уравнения Шредингера, а положение электрона в атоме

характеризуется четырьмя квантовыми числами –  $n, l, m, s$  или  $n, l, j, m_j$ . В рентгеновской спектроскопии удобно использовать второй набор, поскольку для внутренних оболочек атома выражен эффект спин-орбитального взаимодействия. Этот эффект приводит к снятию вырождения по  $j$ . По последнему числу  $m_j$  состояния остаются вырожденными, поэтому паспортом рентгеновского уровня можно считать первые три квантовых числа. Кроме того, решение релятивистского аналога уравнения Шредингера для электрона – уравнения Дирака – приводит к выводу, что состояния с различным  $l$  также должны немного различаться по энергии, т.е. релятивистские эффекты приводят к снятию вырождения по  $l$ . Эффекты релятивистского сдвига уровней и спин-орбитального взаимодействия показаны на рис.4.

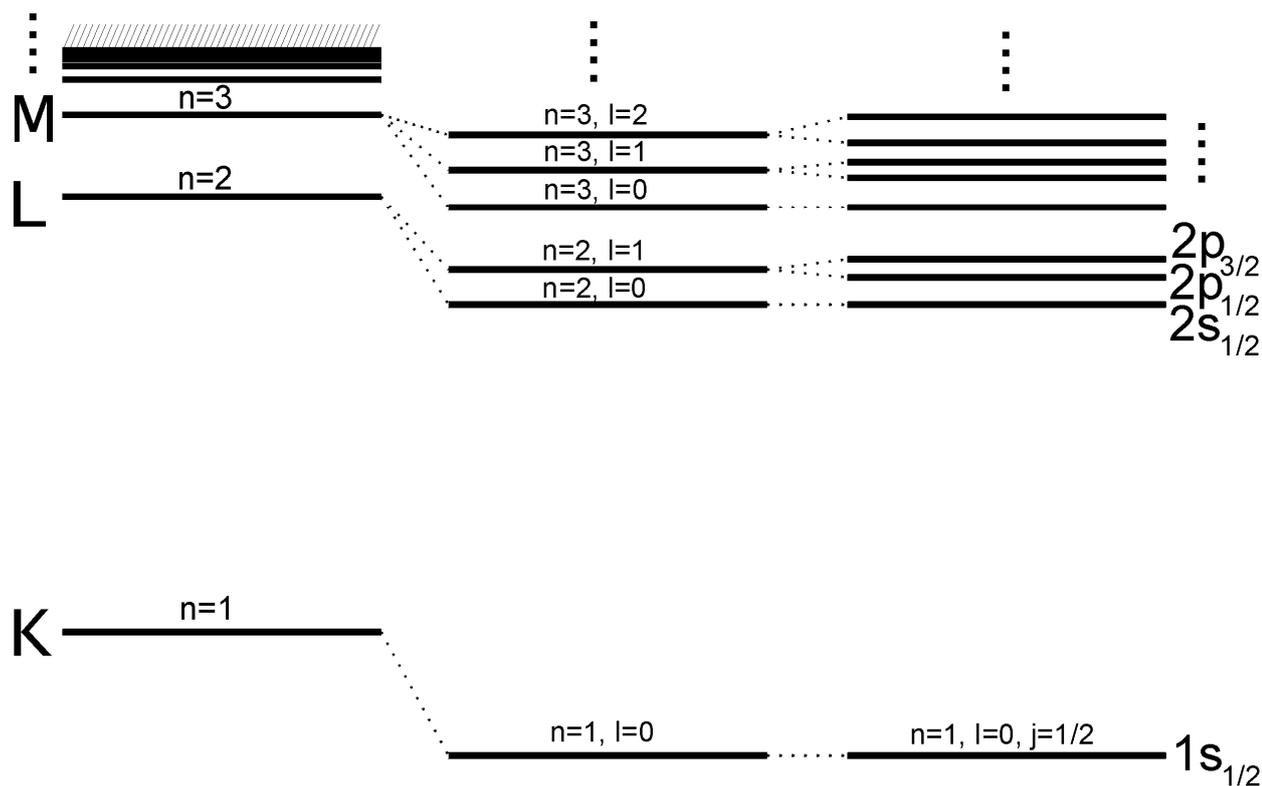


Рисунок 4. Влияние релятивистского сдвига и спин-орбитального расщепления на картину уровней энергии атома.

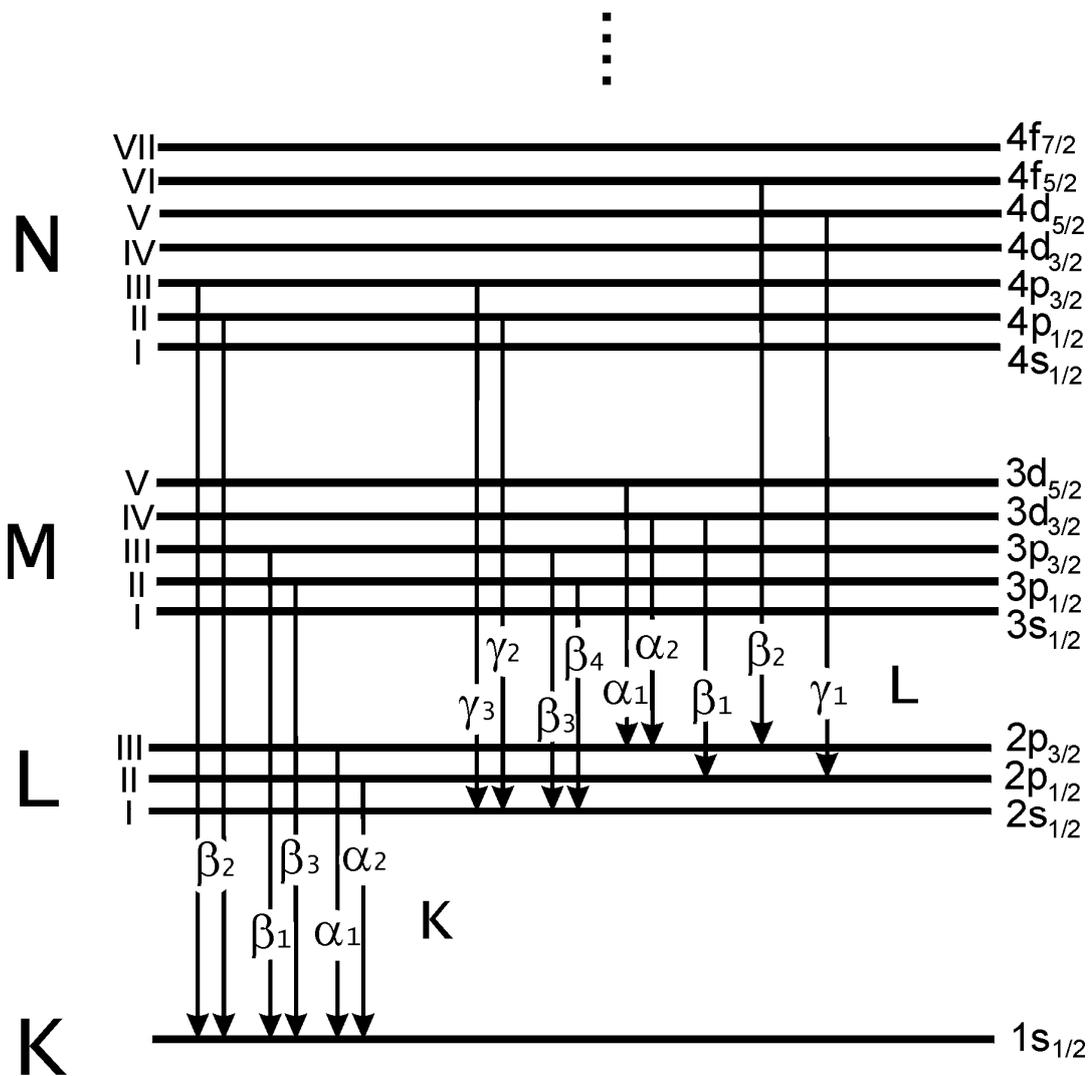


Рисунок 5. Схема рентгеновских переходов по Зигбану и обозначение уровней энергии. Масштаб не соблюден. Показаны только линии K-серии и часть линий L-серии. Правила отбора для электронных переходов -  $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta j = 0, \pm 1$ .

Спин-орбитальное взаимодействие может просто проанализировано в рамках теории Бора. Примем, что электрон имеет спин, связанный со спином магнитный момент и возможны две пространственные ориентации магнитного момента по отношению к внешнему магнитному полю. Перейдем в систему отсчета (СО), в которой боровский электрон неподвижен. В этой СО ядро будет двигаться относительно электрона и создавать на нем магнитное поле с индукцией

$$B = \frac{k}{c^2} \frac{Zev_0}{r_0^2} = \frac{kZe}{c^2} \frac{kZe^2}{n\hbar} \frac{m^2 k^2 e^4 Z^2}{n^4 \hbar^4} = \frac{m^2 k^4 e^7 Z^4}{n^5 \hbar^5 c^2} = \alpha^4 mc^2 \frac{1}{2} \frac{2m}{\hbar e} \frac{Z^4}{n^5} = \frac{\alpha^2 R}{\mu_B} \frac{Z^4}{n^5} \quad (13)$$

Здесь  $\alpha \approx 1/137$  - постоянная тонкой структуры,  $\mu_B$  - магнетон Бора.

Добавка к энергии электрона, обусловленная взаимодействием его магнитного момента с полем  $B$ :

$$\Delta E = -(\vec{\mu}\vec{B}) = \pm\mu_B B = \pm\alpha^2 R \frac{Z^4}{n^5} \quad (14)$$

С учетом спин-орбитальной поправки, выражение для энергии связи электрона в атоме:

$$E_b = R \frac{Z^2}{n^2} \left( 1 \pm \alpha^2 \frac{Z^2}{n^3} \right) \quad (15)$$

Полученное выражение дает качественно верное представление о зависимости величины эффекта спин-орбитального взаимодействия от номера оболочки и зарядового числа атома.

Из рис.4,5 видно, что каждая оболочка содержит  $2n-1$  уровней. В рентгеновской спектроскопии эти уровни нумеруются римскими цифрами в порядке уменьшения энергии ионизации уровня. Так, оболочка  $L$  содержит три уровня –  $L_I, L_{II}, L_{III}$ , причем энергия ионизации уровня  $L_I$  наибольшая. Этим трем уровням соответствуют обозначения уровней, принятые в атомной физике –  $2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ , соответственно. Обозначения уровней энергии электронов атома, их соответствие электронным конфигурациям, а также систематика рентгеновских переходов атома по Зигбану показаны на рис.5. Соответствие старой систематики Зигбана и новой IUPAC показаны в табл.2. Из табл.2 понятно, что обозначение переходов по IUPAC это запись через дефис конечного и начального состояния электрона.

Таблица 2. Обозначение переходов по Зигбану и соответствие новой систематике IUPAC

Зигбан (1924)	IUPAC (1991)	Зигбан (1924)	IUPAC (1991)
$K_{\alpha_1}$	$K-L_3$	$L_{\alpha_1}$	$L_3-M_5$
$K_{\alpha_2}$	$K-L_2$	$L_{\alpha_2}$	$L_3-M_4$
$K_{\beta_1}$	$K-M_3$	$L_{\beta_1}$	$L_2-M_4$
$K_{\beta_2}^I$	$K-N_3$	$L_{\beta_2}$	$L_3-N_5$

## Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

Ослабление рентгеновского излучения при прохождении вещества описывается законом Ламберта-Буггера

$$I = I_0 e^{-\mu D} \quad (16)$$

Который является решением дифференциального уравнения

$$dI = -\mu I dx \quad (17)$$

где  $\mu$  - линейный коэффициент ослабления.

Это дифференциальное уравнение отражает дискретный характер взаимодействия фотонного излучения с атомами – фотон не теряет энергию по мере проникновения внутрь поглотителя, но случайным образом поглощается или рассеивается атомами вещества поглотителя. Законом Ламберта-Буггера описывается также ослабление в веществе излучения оптического диапазона. Если представить атом в виде площадки  $\sigma$ , попадая в которую фотон выбывает из рассмотрения, то дифференциальное уравнение можно переписать

$$dI = -n\sigma I dx \quad (18)$$

Где  $n$  - концентрация атомов. Таким образом, линейный коэффициент ослабления и сечение взаимодействия это величины пропорциональные друг другу.

Кроме линейного коэффициента ослабления поглощающая способность веществ характеризуется толщиной слоя половинного ослабления  $D_{1/2}$ . Из названия понятно, что это такая толщина поглотителя, которая ослабляет интенсивность излучения вдвое. Легко получить связь между  $D_{1/2}$  и  $\mu$

$$\frac{I_0}{2} = I_0 e^{-\mu D_{1/2}}, \quad D_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (19)$$

$D_{1/2}$  для различных веществ и различных длин волн рентгеновского излучения заключено в широких пределах. Некоторые значения  $D_{1/2}$  приведены в табл.3.

Таблица 3. Толщины слоев половинного ослабления

$\lambda, \text{Å}$	C	Al	Cu	Pb
0.22	12 мм	8 мм	0.4 мм	0.1 мм
1.00	1.3 мм	0.2 мм	0.05 мм	8 мкм
1.93	0.2 мм	0.03 мм	7 мкм	1 мкм

Заметим, что величина  $1/\mu$  имеет смысл среднего пробега фотонов в веществе.

Из-за того, что рентгеновское излучение взаимодействует главным образом с внутренними оболочками атомов, вклад атомов данного сорта в поглощающую способность веществ определяется их объемной концентрацией, но не типом химической связи, валентностью и локальным окружением. Так, линейный коэффициент ослабления воды, льда, снега будет отличаться точно во столько же раз, во сколько различаются объемные концентрации атомов водорода и кислорода в этих веществах. Иначе говоря, отношение линейных коэффициентов ослабления воды, льда и снега будет таким же, как и отношение их плотностей. Это свойство высокоэнергетичного фотонного излучения сделало выгодным введение и использование массового коэффициента ослабления – нормированного на плотность линейного коэффициента ослабления. Так, три агрегатных состояния воды могут быть охарактеризованы одним единственным массовым коэффициентом ослабления. Кроме того, знание массовых коэффициентов ослабления для одноэлементных веществ легко позволяет рассчитывать массовые коэффициенты ослабления для любых многоэлементных веществ в любом агрегатном состоянии – химических соединений, сплавов, растворов, смесей:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (20)$$

Где  $C_i$  - массовая доля вещества  $i$  в смеси веществ.

Ослабление рентгеновского излучения происходит за счет двух механизмов – поглощения (фотоэффекта, фотоабсорбции) и рассеяния. В отношении каждого из механизмов можно ввести сечение. Сумма сечений рассеяния и поглощения даст полное сечение процесса взаимодействия

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_a \quad (21)$$

И, следовательно, линейный коэффициент ослабления

$$\mu = \tau + \gamma \quad (22)$$

где  $\tau$  - линейный коэффициент поглощения,  $\gamma$  - линейный коэффициент рассеяния.

По аналогии парциальные коэффициенты поглощения можно приписать различным электронным оболочкам атома.

Важным для рентгенофлуоресцентного анализа является то, что в большинстве практических случаев, в широком интервале длин волн, ослабление излучения обусловлено поглощением, а процессами рассеяния можно пренебрегать, т.е.

$$\tau \gg \gamma, \mu \approx \tau \quad (23)$$

Вклад коэффициента поглощения в коэффициент ослабления рентгеновского излучения для некоторых веществ показан в табл.4.

Таблица 4. Вклад коэффициента поглощения в ослабление рентгеновского излучения

Элемент	Доля $\tau$ , % при различных длинах волн рентг-го изл-я $\lambda$		
	0.2	0.7	2.0
C(Z=6)	10	71	98
Mg(Z=12)	60	95	99
Cu(Z=29)	90	>99	>99
Ag(Z=47)	95	>99	>99

Зависимость линейного коэффициента поглощения  $\tau$  от длины волны  $\lambda$  (спектр поглощения рентгеновских лучей) для любого выбранного атома имеет характерный вид, показанный на рис.6. На спектре имеются скачки,

называемые краями поглощения, которые возникают из-за квантового характера поглощения. Для того чтобы произошел фотоэффект на какой-либо оболочке энергия фотона должна быть больше энергии ионизации оболочки. При движении вправо по спектру на рис.6, скачки будут соответствовать «выключениям» процессов фотоэффекта на различных электронных оболочках атома  $K, L, M, N, \dots$

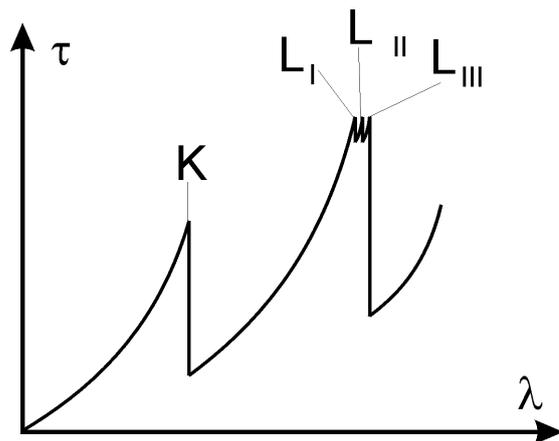


Рисунок 6. Зависимость линейного коэффициента поглощения от длины волны рентгеновского излучения

Если построить кривую поглощения в логарифмических координатах, то получится график, показанный на рис.7.

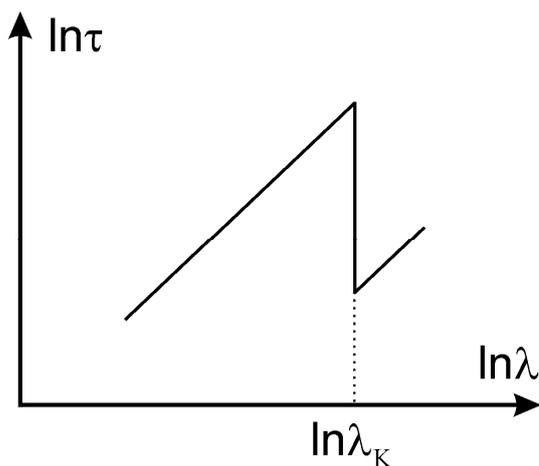


Рисунок 7. Зависимость логарифма линейного коэффициента поглощения от логарифма длины волны рентгеновского излучения.

Этот график состоит из участков прямых, что позволило в начале XX века установить эмпирическую связь поглощения с длиной волны:

$$\ln \tau \approx 3 \ln \lambda + C$$

$$\tau \propto \lambda^3 \tag{24}$$

Интересно, что  $\tau$  имеет зависимость от  $Z$  при фиксированном  $\lambda$ , внешне похожую на  $\tau(\lambda)$  для фиксированного  $Z$  (рис.8).

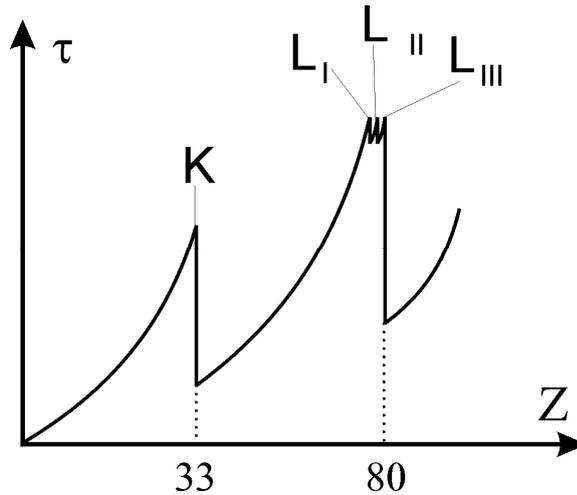


Рисунок 8. Зависимость  $\tau$  от  $Z$  при поглощении различными атомами излучения с длиной волны  $\lambda = 1\text{Å}$ .

Из графика рис.8 видно, что излучение с длиной волны  $\lambda = 1\text{Å}$  ( $E \approx 13$  кЭв) не может ионизовать  $K$ -оболочку атомов, стоящих в таблице Менделеева после мышьяка ( $Z=33$ ).

Точно так же, как и для зависимости  $\tau(\lambda)$ , построением графика в логарифмической шкале, была установлена эмпирическая связь  $\tau$  и  $Z$ :

$$\tau \propto Z^3 \tag{25}$$

В результате, эмпирический закон поглощения рентгеновских лучей может быть записан как:

$$\tau \propto \rho \lambda^3 Z^3 \tag{26}$$

где  $\rho$  - плотность вещества.

Нужно принять во внимание, что показатели степени в законе поглощения определены приближенно и округлены до ближайшего целого.

Важной характеристикой, получаемой из спектров поглощения, является безразмерная величина скачка поглощения  $S$ , которая находится как отношение линейных коэффициентов ослабления слева и справа от края поглощения. Так, скачок поглощения для  $K$ -края будет равен

$$S_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} +}{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} +} = \frac{\tau}{\tau - \tau_K} \quad (27)$$

Видно, что, зная величину скачка поглощения и коэффициент поглощения слева от края поглощения, можно определить  $\tau_K$ , а значит и сечение фотоабсорбции на  $K$ -оболочке. Знание сечений фотоабсорбции для отдельных атомных оболочек имеет важное значение при количественном РСФА, поскольку интенсивность флуоресценции линий, например, серии  $K$ , пропорциональна количеству атомов с ионизованными  $K$ -оболочками, т.е. вероятности возбуждения этих атомов. Скачок поглощения слабо зависит от порядкового номера элемента ( $S \propto 1/\sqrt{Z}$ ). Так, скачок поглощения  $K$ -края  $S_K$  для алюминия ( $Z=13$ ) равен 13.3, а для таллия ( $Z=81$ ) – 5.5. Этому диапазону скачков поглощения соответствует диапазон значений

$$0.818 < \left( 1 - \frac{1}{S_K} = \frac{\tau_K}{\tau} = \frac{\sigma_K}{\sigma} \right) < 0.926 \quad (28)$$

который показывает, что ионизация происходит преимущественно на  $K$ -оболочке для атомов всех элементов (значение 0.926 соответствует алюминию).

Кроме вероятности фотоэффекта нужно еще учитывать, что не каждый ионизованный атом релаксирует с испусканием фотона. Вместо фотона атом может испустить Оже-электрон, непосредственно передав энергию возбуждения электрону из своей оболочки. Доля возбужденных атомов, испускающих фотон, определяется с помощью безразмерного параметра

выхода флуоресценции  $\omega$ . Табл.5 показывает значение выхода флуоресценции для  $K$  и  $L$  оболочек некоторых атомов. Для легких элементов выход флуоресценции оказывается неожиданно малым – только 9 из 10000 атомов углерода с ионизованной  $K$ -оболочкой релаксируют с испусканием фотона.

Таблица 5. Выход флуоресценции некоторых элементов

элемент	$\omega_K$	Элемент	$\omega_L$
C(Z=6)	0.0009	Ag(Z=47)	0.096
Mg(Z=12)	0.03	Ba(Z=56)	0.152
Cu(Z=29)	0.41	W(Z=74)	0.302
Ag(Z=47)	0.83	Pb(Z=82)	0.391
Ba(Z=56)	0.90	U(Z=92)	0.443

Доминирование рассеяния и малая величина выхода флуоресценции в области легких элементов, трудности при работе с мягким рентгеновским излучением – основные причины, ограничивающие применимость метода РСФА и его чувствительность. На практике, РСФА проводят для элементов, начиная со фтора ( $Z \geq 9$ ) для спектрометров с вакуумированием, или кальция ( $Z \geq 20$ ) для спектрометров без вакуумирования. Вакуумирование необходимо при работе с мягким излучением, так как оно хорошо рассеивается окружающим воздухом. Пределом применимости РСФА можно считать  $Z=6$  (углерод).

## Спектрометрические схемы в РСФА

Основные задачи при разработке спектрометров для РСФА можно сформулировать одним предложением. При заданной мощности излучения рентгеновской трубки необходимо как можно быстрее получить спектр флуоресценции исследуемого вещества и при этом должно разрешаться возможно большее число спектральных линий.

В настоящее время широко используется разложение рентгеновского излучения в спектр с помощью дифракционных решеток, роль которых играют монокристаллы, называемые кристалл-анализаторами. Поскольку дифракция рентгеновских лучей может быть представлена как интерференция лучей, рассеяных различными атомными плоскостями, оказывается выгодным выбирать монокристаллы, состоящие из легких атомов. У легких атомов велико сечение рассеяния и мало сечение поглощения. Излучение глубже проникает в монокристалл и в интерференции участвует больше атомных плоскостей. В результате потери интенсивности излучения при разложении в спектр оказываются минимальными. В качестве примеров кристалл-анализаторов можно привести монокристаллы фторида лития, углерода (графит), кремния. Заметим, что самые лучшие кристалл-анализаторы характеризуются отражающей способностью порядка  $10^{-3}$  в максимуме дифракционного пика.

Характеристикой энергетического разрешения спектрометра является разрешающая сила

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{hc/\lambda}{\Delta(hc/\lambda)} = \frac{1/\lambda}{\Delta\lambda/\lambda^2} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (29)$$

Которая находится как отношение измеренной энергии линии спектра к измеренной ширине спектральной линии.

Энергетическое разрешение рентгеновских спектрометров в настоящее время ограничено методами детектирования. Естественная ширина линий

флуоресценции ничтожно мала и может быть оценена из соотношения неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta E \tau \propto h \quad (30)$$

где  $\tau \approx 10^{-6}..10^{-10}$  сек - время жизни ионизованного атома,  $\Delta E$  - неопределенность энергии возбужденного состояния атома, т.е. естественная ширина линии флуоресценции  $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек - постоянная Планка.

В наихудшем случае  $\tau \approx 10^{-10}$  сек получаем

$$\Delta E \approx 7 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \quad (31)$$

Естественная ширина линии является предельной, минимально возможной шириной линии, которую когда-либо можно будет получить на спектре. Для наблюдения естественной ширины линий некоторых атомов спектрометр должен обладать разрешающей силой не меньше чем  $10^8$ . Наилучшие спектрометры в настоящее время имеют разрешающую силу порядка  $10^3$ .

Рассмотрим факторы, ограничивающие разрешающую силу спектрометров РСФА, построенных на принципе разложения излучения в спектр кристалл-анализаторами. Дифракция рентгеновских лучей при обратном рассеянии на монокристаллах описывается условием Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (32)$$

где  $\theta$  - угол между плоскостями дифракции и направлением распространения рентгеновских лучей.

При фиксировании угла падения  $\theta$  условию первого порядка дифракции будет соответствовать только определенная длина волны  $\lambda$ . Таким образом, подавая на кристалл-анализатор излучение флуоресценции исследуемого вещества и фиксируя дифрагировавшее под разными углами излучение, получают спектр в виде  $I(\theta)$ , который легко переводится в  $I(\lambda)$ .

В идеале нужно обеспечить попадание излучения на кристалл анализатор строго под углом  $\theta$  во всех его точках. В действительности всегда наблюдается небольшие вариации в угле падения и излучение

попадает на монокристалл с разбросом  $\Delta\theta$ . Этот разброс появляется из-за неточности источника излучения, сферического характера излучения флуоресценции, конечной точности задания формы кристалл-анализатора, а также из-за протяженности рабочей области счетного детектора. Разброс по углам дифракции приведет к размазыванию, уширению спектра  $I(\theta)$ ,  $I(\lambda)$ . Это уширение и разрешающую силу спектрометра можно оценить, зная  $\Delta\theta$ .

Вклад каждого фактора в  $\Delta\theta$  можно уменьшать, используя простую коллимацию излучения. Однако коллимация всегда приводит к потерям интенсивности, поэтому необходимо искать компромисс между разрешающей силой спектрометра и экспрессностью измерений на нем. Из-за того, что излучение флуоресценции, попадающее на плоский кристалл анализатор, должно иметь вид, по возможности близкий к плоской волне, для его коллимирования были изобретены микроканальные пластины или коллиматоры Солера. Такие коллиматоры применялись в одном из первых методов разложения рентгеновского излучения в спектр – методе Солера. Хотя в настоящее время этот метод не используется в РСФА, на его примере просто показать основные закономерности, которым подчиняется разрешающая сила спектрометров. Спектрометрическая схема метода Солера показана на рис.9.

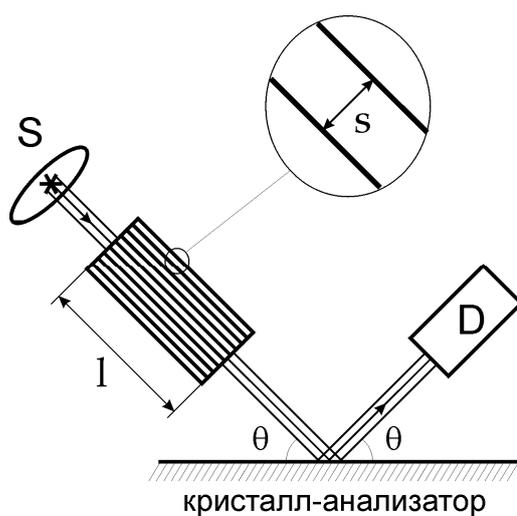


Рисунок 9. Спектрометрическая схема метода Солера. S – флуоресцирующий образец, D – детектор.

Разброс углов падения излучения на образец ограничен параметрами каналов  $l$  и  $s$  в коллиматоре Солера:

$$\Delta\theta \approx \frac{s}{l/2} \quad (33)$$

Рассмотрим параметры одного из реально существующих коллиматоров Солера:  $l=15$  см,  $s=0,3$  мм. Расходимость излучения после такого коллиматора будет  $\Delta\theta = 0.004 \text{ рад} \approx 0.23^\circ$ . Такому разбросу углов падения соответствует разброс длин волн:

$$\begin{aligned} \Delta(n\lambda) &= \Delta(2d \sin \theta) \\ \Delta\lambda &= \frac{2d}{n} \cos \theta \Delta\theta \end{aligned} \quad (34)$$

Учитывая, что из условия Вульфа-Брегга

$$\lambda = \frac{2d}{n} \sin \theta \quad (35)$$

Получаем

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{1}{\Delta\theta} \operatorname{tg} \theta \quad (36)$$

Таким образом, разрешающая сила в методе Солера будет зависеть не только от степени коллимированности излучения  $\Delta\theta$ , но и от угла его падения  $\theta$ , т.е. будет разным для различных длин волн. Наилучшим разрешение будет в области больших углов, которым соответствуют большие длины волн и малые энергии излучения. Так,  $\lambda = 1\text{А}$  соответствует  $\Delta\lambda = 32\text{мА}$ , а  $\lambda = 7\text{А}$  соответствует  $\Delta\lambda = 15\text{мА}$  при дифракции на кристалл-анализаторе  $\text{LiF}$ . Разрешающая сила увеличивается в 15 раз при увеличении длины волны в 7 раз.

Аналогичной зависимостью разрешающей силы от длины волны обладают современные, используемые в лабораториях, спектрометрические схемы, в основе которых лежит брегговская дифракция.

Первой идеей улучшения характеристик спектрометра было использование неплоских кристалл-анализаторов. Изгибая кристалл-анализатор по окружности радиуса  $2R$ , и размещая источник с детектором на

окружности радиуса  $R$  (окружности Роуланда) можно добиться выполнения с хорошей точностью условия равенства углов дифракции для различных участков кристалла. При этом телесный угол сбора излучения источника будет намного больше, чем в методе Солера, а значит, спектры в схеме с изогнутым кристалл-анализатором будут получаться намного быстрее. Эта идея была реализована Иоганном в 1931г. и спектрометрическая схема, показанная на рис.10 носит его имя.

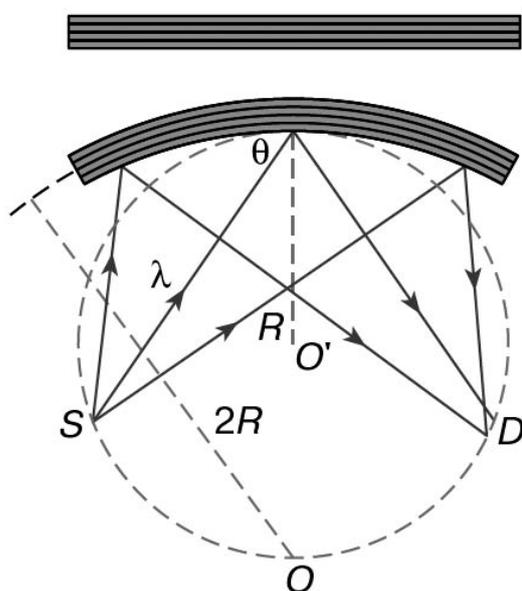


Рисунок 10. Спектрометрическая схема Иоганна.

Довольно быстро выяснилось, что схема Иоганна имеет недостаток – дифрагировавшее излучение плохо фокусируется на детекторе, и, даже обеспечив равенство углов дифракции, нельзя поднять разрешающую силу спектрометра выше определенного предела. Условие фокусировки излучения и равенства углов дифракции от различных участков кристалла казалось бы противоречат друг-другу. Для выполнения условия фокусировки кристалл должен быть изогнут с радиусом  $R$ . Решение было найдено Иоганнсоном в 1933 г и оно заключается в следующем. В плоском кристалл-анализаторе вышлифовывается выемка радиуса  $2R$ , затем кристалл-анализатор изгибается по кругу Роуланда. При этом дифрагирующие плоскости оказываются

изогнуты с радиусом  $2R$ , а участки кристалла, на которых происходит рассеяние и дифракция лежат на круге радиуса  $R$ . Схема Иоганнсона показана на рис.11.

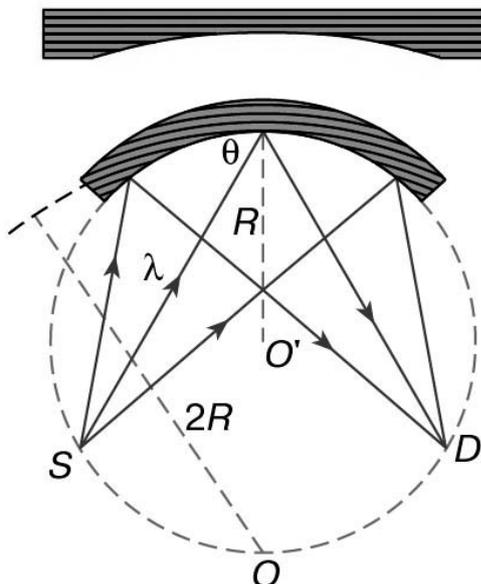


Рисунок 11. Спектрометрическая схема Иоганнсона.

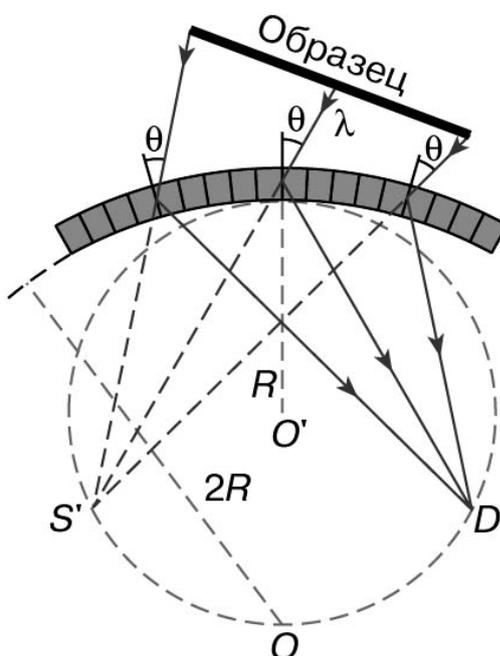


Рисунок 12. Спектрометрическая схема Кошуа.

Схемы Иоганна и Иоганнсона обладают недостатком схемы Солера – их разрешающая сила падает с уменьшением длины волны излучения. Это

свойство делает их неудобными в коротковолновой области. Для коротковолновой области выгоднее использовать не брегговскую дифракцию, а дифракцию при прохождении тонкого монокристалла. Модификация схемы Иоганна для коротковолновой области носит название схемы Кошуа и показана на рис.12.

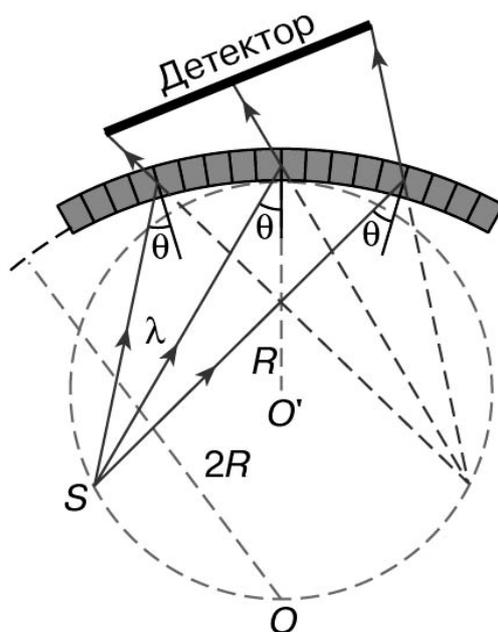


Рисунок 13. Спектрометрическая схема Дю-Монда.

В схеме Кошуа источник излучения может быть протяженным, за счет чего может быть увеличена светосила прибора. Кристаллографические плоскости, на которых происходит дифракция, расположены, как показано на рисунке. Модификация метода Кошуа, в которой источник и детектор меняются местами, называется схемой Дю-Монда (рис.13). В этой схеме светосила может быть увеличена использованием детектора с большим рабочим объемом.

## Интенсивность линий флуоресценции

Рассмотрим вклад в интенсивность флуоресценции спектральной линии с номером  $i$  в серии  $q$  от тонкого слоя  $dx$  на расстоянии  $x$  от поверхности образца (рис.14). Будем считать, что атомы образца возбуждаются монохроматическим рентгеновским излучением с интенсивностью  $I_1$  и длиной волны  $\lambda_1$ , а интенсивность и длина волны излучения флуоресценции равны  $I_{2i}$  и  $\lambda_{2i}$ , соответственно.

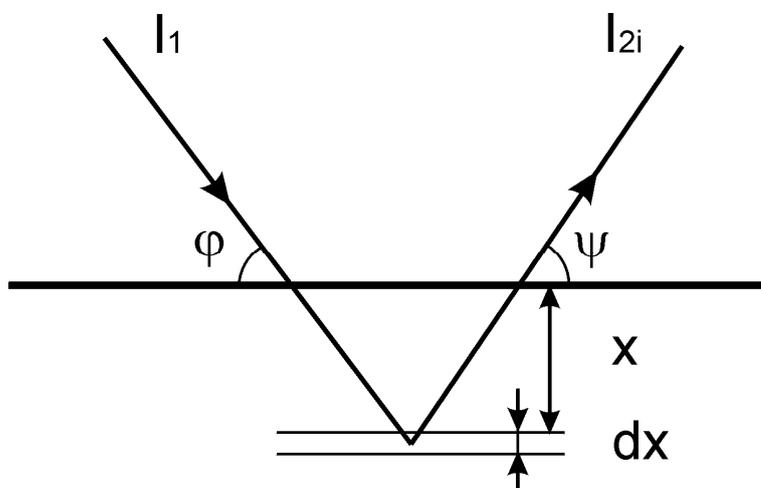


Рисунок 14. Вклад в интенсивность флуоресценции тонкого заглубленного слоя.

Для нахождения вклада в интенсивность линии флуоресценции слоя  $dx$  необходимо найти вероятность возбуждения атомов вещества, учесть конечный выход флуоресценции, долю интенсивности линии  $i$  в серии  $q$ , а также учесть ослабление излучения при прохождении вещества.

Число ионизованных атомов в слое  $dx$  можно оценить из закона Ламберта-Буггера, записанного в дифференциальной форме

$$dI = -\tau_1 I \frac{dx}{\sin \varphi} \quad (37)$$

Здесь  $I$  – интенсивность излучения, дошедшего до слоя  $dx$ ,  $\tau$  – линейный коэффициент поглощения для излучения с длиной волны  $\lambda_1$ . Для простоты будем рассматривать образец с единичной площадью.

Учитывая вероятность ионизации  $P_q$  оболочки  $q$  среди всех возможных процессов ионизации, и разделив на энергию связи электронов в оболочке  $E_q$ , находим

$$dN \propto n \tau_1 I \frac{dx}{\sin \varphi} \frac{1}{E_q} P_q \quad (38)$$

Здесь  $n$  – объемная концентрация интересующих нас атомов. Как уже говорилось ранее, вероятность ионизации оболочки  $q$  может быть найдена из значения скачка поглощения. Учтем, что  $q$ -краю соответствует линейный коэффициент поглощения  $\tau_{2i}$  (взятый слева в шкале длин волн на крае поглощения)

$$\frac{S_q - 1}{S_q} = \frac{\tau_q}{\tau_{2i}} \quad (39)$$

где  $\tau_q$  – парциальное поглощение оболочкой  $q$  на  $q$ -крае, т.е. при длине волны поглощаемого излучения  $\lambda_{2i}$ . Но нам надо найти парциальное поглощение для  $\lambda_1$ . Для этого можно использовать закон поглощения

$$\tau \propto \rho \lambda^3 Z^3$$

$$\frac{\tau_q(\lambda_1)}{\tau_q(\lambda_{2i})} = \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_{2i}} \right)^3 \quad (40)$$

Откуда

$$\tau_q(\lambda_1) = \tau_{2i} \frac{S_q - 1}{S_q} \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_{2i}} \right)^3 \quad (41)$$

Но

$$\tau_q(\lambda_1) = \tau_1 P_q \quad (42)$$

Поэтому

$$dN \propto I \tau_{2i} \left( \frac{\lambda_{2i}}{\lambda_1} \right)^3 \frac{S_q - 1}{S_q} \frac{dx}{\sin \varphi} \frac{n}{E_q} \quad (43)$$

Найдем вклад в интенсивность флуоресценции слоя  $dx$ , считая, что ионизированный атом излучает изотропно.

Для этого нам нужно учесть следующее:

1. излучения  $I_1$  и  $I_{2i}$  будут ослабевать по закону Ламберта-Буггера
2. только доля  $w_q$  всех возбужденных атомов будет излучать, остальные испустят оже-электрон
3. только доля  $p_i$  всех переходов будет соответствовать интересующей нас спектральной линии  $i$  в серии  $q$
4. выходное излучение будет ослабевать по закону обратных квадратов расстояний, как сферическая волна

Теперь запишем выражение для  $dI_{2i}$

$$dI_{2i} \propto I_1 \exp\left(-\frac{\tau_1 x}{\sin \varphi} - \frac{\tau_{2i} x}{\sin \psi}\right) dx \left(\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_1}\right)^3 \frac{S_q - 1}{S_q} \frac{\tau_{2i}}{\sin \varphi} p_i w_q \frac{E_{2i}}{E_q} \frac{s}{4\pi R^2} n \quad (44)$$

Здесь  $R$  – расстояние от образца до детектора, а  $s$  – площадь рабочей части детектора. Заметим, что  $hc/\lambda_1 \approx E_q$ .

Для толстого образца, интегрируя от нуля до бесконечности, получим:

$$I_{2i} \propto I_1 \left(\frac{\lambda_{2i}}{\lambda_1}\right)^2 \frac{S_q - 1}{S_q} \frac{\tau_{2i}}{\sin \varphi} p_i w_q \frac{s}{4\pi R^2} \frac{n}{\frac{\tau_1}{\sin \varphi} + \frac{\tau_{2i}}{\sin \psi}} \quad (45)$$

На практике, при работе с рентгеновскими трубками, необходимо учитывать спектральное распределение излучения трубки, т.е. брать свертку полученного выражения с функцией спектра трубки. В некоторых случаях оказывается возможным приближенно считать излучение трубки монохроматичным и использовать усредненные характеристики  $\tilde{\lambda}_1$  и  $\tilde{\tau}_1$ . В этом случае

$$I_{2i} = K \frac{n}{\frac{\tilde{\tau}_1}{\sin \varphi} + \frac{\tau_{2i}}{\sin \psi}} \quad (46)$$

где  $K$  – аппаратный коэффициент, постоянный для данного спектрометра.

Основной результат вывода – интенсивность должна быть пропорциональна концентрации исследуемых атомов и должна зависеть от поглощающей способности вещества, в котором эти атомы находятся – так

называемой матрицы. Причем интенсивность флуоресценции одинакового количества атомов в различных матрицах может различаться так же сильно, как могут различаться толщины слоев половинного ослабления веществ матриц – на 2 порядка.

При выводе выражения для интенсивности флуоресценции не учитывалась возможность возбуждения одних атомов излучением флуоресценции других. В действительности интенсивность и концентрация могут быть связаны нелинейно из-за эффекта межэлементного возбуждения. Так, атомы железа ( $Z=26$ ), рассеянные в хромовой матрице ( $Z=24$ ), своим излучением флуоресценции с большой вероятностью будут возбуждать атомы хрома – энергия квантов  $K$ -серии флуоресценции железа чуть выше энергии ионизации  $K$ -оболочки атомов хрома. Таким образом, интенсивность флуоресценции железа будет уменьшена за счет возбуждения атомов матрицы - хрома. Напротив, излучение флуоресценции хрома не сможет возбуждать атомы железа – ему не хватит энергии. Если же рассмотреть атомы железа ( $Z=26$ ) в никелевой матрице ( $Z=28$ ), то будет обратный эффект – флуоресцентное излучение никеля будет «подсвечивать» атомы железа и измеряемая интенсивность флуоресценции железа будет повышенной. Эффект межэлементного возбуждения наиболее выражен в бинарных системах, в которых зарядовые числа атомов различаются на 2.

## Количественный анализ в РСФА

Кроме эффекта межэлементного возбуждения, при количественном анализе спектров РСФА возникает целый ряд трудностей. Из-за невысокой разрешающей силы спектрометров линии различных элементов могут перекрываться, счетная характеристика детектора рентгеновского излучения может быть нелинейной, разделение интенсивности флуоресценции и фонового спектра рассеяния может быть выполнено недостаточно точно, фоновый спектр рассеяния может зависеть от элементного состава матрицы и т.д. Кроме того, для количественного решения задачи об интенсивности линий флуоресценции нужно определять спектр рентгеновской трубки, а это далеко не всегда возможно. Детальный анализ всех факторов, влияющих на интенсивность линий флуоресценции, все-таки может быть проделан с необходимой точностью. Такой анализ представляет собой основу модели фундаментальных параметров в количественном РСФА. Этот метод применяется редко из-за своей сложности. На практике проще использовать полуэмпирические модели вместо детального аналитического подхода. Так в модели поправок по интенсивности искомая концентрация  $C_i$  элемента  $i$  считается неизвестной функцией от интенсивностей всех линий, например,  $K_\alpha$ , входящих в спектр:

$$C_i = f(I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_m) \quad (47)$$

где  $m$ -число элементов в образце,  $I_i$  – интенсивности линий  $K_\alpha$  для  $m$  элементов.

В первом приближении, с учетом фоновой интенсивности рассеянного образцом излучения трубки:

$$C_i = \alpha_{i0} + \alpha_{i1} I_i \quad (48)$$

Учет эффекта межэлементного возбуждения может быть выполнен введением слагаемых вида  $m_{ij} I_i I_j$ , так как этот эффект пропорционален концентрации каждого из атомов, а концентрация, в свою очередь, примерно

линейно связана с интенсивностью соответствующей линии. При этом, конечно, элемент не может возбуждать сам себя. Однако слагаемое вида  $a_{i2}I_i^2$  все же имеет обоснование – оно описывает просчеты детектора рентгеновского излучения. Наконец, нужно учесть эффект матрицы, поэтому полуэмпирически вводятся слагаемые вида  $b_{ij}I_j$  и соответствующие просчетам квадратичные  $d_{ij}I_j^2$ . В итоге выражение для концентрации принимает вид:

$$C_i = \alpha_{i0} + \alpha_{i1}I_i + \alpha_{i2}I_i^2 + I_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m m_{ij}I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m b_{ij}I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m d_{ij}I_j^2 \quad (49)$$

Это выражение формально является разложением в ряд Тейлора исходной функции неизвестного вида  $f(I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_m)$  с ограничением до квадратичных слагаемых.

Полученное выражение можно упрощать из физических соображений. Например, можно учитывать межэлементное возбуждение только для близких по таблице Менделеева элементов.

В полученном разложении экспериментально определяют неизвестные коэффициенты при интенсивностях с помощью набора калибровочных образцов с заранее известным составом и концентрациями атомов различного сорта. Если требуется определять содержание какого-то единственного элемента, число калибровочных образцов будет невелико.

Модель поправок по концентрациям более физична. В ее основе лежит полученное ранее выражение (39):

$$I_i = K \frac{C_i}{\frac{\tilde{\tau}/\rho}{\sin \varphi} + \frac{\tau_i/\rho}{\sin \psi}} \quad (50)$$

Здесь  $C_i$  – массовая доля элемента  $i$ , а не его объемная концентрация.

Полагают, что знаменатель можно представить в виде

$$\frac{\tilde{\tau}/\rho}{\sin \varphi} + \frac{\tau_i/\rho}{\sin \psi} = \sum_{j=1}^m C_j (\tau/\rho)_j \quad (51)$$

Одноэлементному веществу  $i$  будет соответствовать интенсивность

$$I_i^{100} = K \frac{1}{(\tau/\rho)_i} \quad (52)$$

А в общем случае

$$I_i = K \frac{C_i}{\sum_{j=1}^m C_j (\tau/\rho)_j} \quad (53)$$

Тогда

$$\frac{I_i}{I_i^{100}} = \frac{C_i (\tau/\rho)_i}{\sum_{j=1}^m C_j (\tau/\rho)_j} \quad (54)$$

Или, перенося слагаемые с  $C_i$  в левую часть

$$C_i \left( \frac{I_i^{100}}{I_i} - 1 \right) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m C_j \frac{(\tau/\rho)_j}{(\tau/\rho)_i} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m \alpha_{ij} C_j \quad (55)$$

Здесь  $\alpha_{ij}$  – неизвестные коэффициенты, которые, как и в методе поправок по интенсивности, определяются с помощью калибровочных образцов.

Если теперь учесть эффект межэлементного возбуждения, который в методе поправок по концентрации вводится без приближений, в отличие от метода поправок по интенсивности, то получим

$$C_i \left( \frac{I_i^{100}}{I_i} - 1 \right) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m C_j \frac{(\tau/\rho)_j}{(\tau/\rho)_i} = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m \alpha_{ij} C_j + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m \beta_{ij} C_i C_j \quad (56)$$

В методе поправок по концентрациям может потребоваться большее число стандартных образцов, так как требуется знать интенсивность флуоресценции от одноэлементных веществ. Однако этот метод имеет наглядную интерпретацию коэффициентов  $\alpha_{ij}$  и явно учитывает эффект матрицы в отличие от метода поправок по интенсивности.

## Приложение 1. Классическая теория поглощения рентгеновских лучей

Эта теория, разработанная Томсоном в начале XX века, использует модель атома Бора и необычные представления о фотоне. Томсон рассматривал фотон как плоский электромагнитный волновой пакет, характерные размеры которого  $d$  совпадают с длиной волны рентгеновского излучения. Волновой пакет состоит из двух частей, в которых вектор напряженности электрического поля имеет одинаковый модуль, но разное направление. Волновой пакет распространяется со скоростью света. Действие пакета на электрон атома сводится к действию силы сначала одного, затем противоположного направления в течение времени  $t = d/c$ . В результате электрон смещается из положения равновесия, за счет чего приобретает дополнительную энергию. Эта энергия отбирается у электромагнитной волны.

Выпишем результаты боровской теории, изложенной в основном курсе:

$$v_0 = \frac{kZe^2}{n\hbar}, \quad r_0 = \frac{n^2\hbar^2}{mkZe^2}, \quad E_b = R \frac{Z^2}{n^2} \quad (1.1)$$

$R \approx 13.6 \text{ эВ}$  - постоянная Ридберга.

Сила, действующая на электрон в атоме (электрон движется со скоростью  $v$  тангенциально на расстоянии  $r$  от ядра)

$$f_{\perp}(r) = \frac{kZe^2}{r^2} - \frac{mv^2}{r} \quad (1.2)$$

В случае, когда электрон находится на стационарной боровской орбите:

$$f_{\perp}(r_0) = \frac{kZe^2}{r_0^2} - \frac{mv^2}{r_0} = 0 \quad (1.3)$$

Рассмотрим силу, стремящуюся вернуть возмущенный электрон в положение равновесия. Возмущение будем описывать, как  $r = r_0 + \Delta r$  и будем считать его малым, т.е.  $\Delta r \ll r_0$

$$\begin{aligned}
f_{\perp}(r_0 + \Delta r) &= \frac{kZe^2}{(r_0 + \Delta r)^2} - \frac{mv^2}{(r_0 + \Delta r)} = \frac{kZe^2}{r_0^2} \frac{1}{(1 + \Delta r/r_0)^2} - \frac{mv^2}{r_0} \frac{1}{(1 + \Delta r/r_0)} \approx \\
&\approx \frac{kZe^2}{r_0^2} \left(1 - 2 \frac{\Delta r}{r_0}\right) - \frac{mv^2}{r_0} \left(1 - \frac{\Delta r}{r_0}\right) = f_{\perp}(r_0) - \frac{kZe^2}{r_0^3} \Delta r = -\frac{kZe^2}{r_0^3} \Delta r
\end{aligned} \tag{1.4}$$

То есть на возмущенный электрон будет действовать квазиупругая сила, которой соответствует коэффициент жесткости

$$K = \frac{kZe^2}{r_0^3} = m^3 \frac{(kZe^2)^4}{n^6 \hbar^6} = \frac{4m}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} \left[ \frac{1}{4} \left( \frac{ke^2}{\hbar c} \right)^4 m^2 c^4 \frac{Z^4}{n^4} \right] = \frac{4m}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} E_b^2 \tag{1.5}$$

При выведении электрона из положения равновесия он приобретет добавочную энергию, аналогично деформированной пружине

$$\Delta W = \frac{K \Delta r^2}{2} \tag{1.6}$$

Теперь найдем смещение электрона. При прохождении через электрон волнового пакета на него будет действовать сила

$$f = e\varepsilon \tag{1.7}$$

Под действием этой силы в течение времени прохождения первой половины волнового пакета электрон сместится на расстояние

$$\frac{\Delta r}{2} = \frac{at^2}{2} = \frac{e\varepsilon}{2m} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \tag{1.8}$$

В течение времени прохождения второй половины волнового пакета электрон сместится на то же расстояние  $\Delta r/2$ . Общее смещение будет  $\Delta r$ .

В результате, добавочная энергия будет равна

$$\Delta W = \frac{K \Delta r^2}{2} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} E_b^2 \frac{e^2 \varepsilon^2}{m^2} \left( \frac{d}{c} \right)^4 \tag{1.9}$$

Энергия волнового пакета, перенесенная через единицу поверхности

$$W = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon^2 d}{2} \tag{1.10}$$

Поэтому

$$\Delta W = \frac{4m}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} E_b^2 \frac{e^2}{\varepsilon_0 m^2 c^4} W d^3 \quad (1.11)$$

По Томпсону  $\lambda \equiv d$ , поэтому

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{16\pi}{\hbar^2 c^2} \frac{1}{n^2} R^2 \frac{Z^4}{n^4} \frac{ke^2}{mc^2} \lambda^3 \quad (1.12)$$

Свяжем теперь линейный коэффициент поглощения с найденным выражением. Пусть число электронов на единицу площади поверхности поглотителя равно  $N_e$ . Тогда, по определению линейного коэффициента поглощения

$$N_e \Delta W = -\tau W \Delta x \quad (1.13)$$

Но  $N_e / \Delta x = n_e$  есть объемная концентрация электронов. Таким образом, зная потери энергии на одном электроне и объемную концентрацию электронов (например, электронов К-оболочки) мы можем вычислить линейный коэффициент поглощения

$$\begin{aligned} \tau &= n_e \frac{\Delta W}{W} \\ \tau &= n_e \frac{16\pi\alpha}{\hbar c} \frac{1}{n^6} R^2 \frac{1}{mc^2} Z^4 \lambda^3 = \chi Z^4 \lambda^3 \end{aligned} \quad (1.14)$$

Несмотря на сделанные модельные упрощения, теория Томпсона обнаруживает лишь небольшие количественные расхождения с экспериментально измеренными линейными коэффициентами ослабления (предсказанный Томсоном коэффициент  $\chi$  примерно в 5 раз меньше экспериментального) и качественно правильно предсказывает зависимость линейного коэффициента поглощения от  $Z$  и  $\lambda$ .

## Приложение 2. Квантовая теория поглощения рентгеновских лучей

Выведем выражение для линейного коэффициента ослабления в рамках нестационарной теории возмущений Ферми.

Пусть гамильтониан электрона атома имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.1)$$

Где  $\hat{H}_0$  - гамильтониан невозмущенного электрона атома, т.е. в отсутствие электромагнитной волны рентгеновского кванта,  $\hat{V}$  - возмущающая добавка, вызванная взаимодействием с рентгеновским квантом.

Считаем, что стационарное, невозмущенное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_0 = \hat{H}_0 \psi_0 = E_0^{(n)} \psi_0 \quad (2.2)$$

Имеет решение

$$\psi_0 = \sum_n a_n^{(0)} u_0^{(n)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0^{(n)} t} \quad (2.3)$$

Где  $\{u_0^{(n)}\}$  и  $\{E_0^{(n)}\}$  - набор собственных функций и собственных значений энергии, соответственно, для стационарного уравнения

$$\hat{H}_0 \psi_0 = E_0^{(n)} \psi_0 \quad (2.4)$$

Считаем, что возмущение  $\hat{V}$  мало по сравнению с  $\hat{H}_0$  и наборы  $\{u_0^{(n)}\}$ ,  $\{E_0^{(n)}\}$  можно считать неизменными. Представим, что наложение возмущения приведет к перераспределению заселенностей уровней  $\{E_0^{(n)}\}$ , то есть нужно положить, что решением возмущенного уравнения

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \psi \quad (2.5)$$

Будет волновая функция вида

$$\psi = \sum_n a_n(t) u_0^{(n)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0^{(n)} t} \quad (2.6)$$

Подставляя  $\psi$  в уравнение Шредингера, получим

$$\sum_n \frac{\partial a_n(t)}{\partial t} u_0^{(n)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0^{(n)} t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) \hat{V} u_0^{(n)} e^{-\frac{i}{\hbar} E_0^{(n)} t} \quad (2.7)$$

Домножая слева на  $\langle u_0^{(f)} |$  и учитывая ортонормированность собственных функций, получаем

$$\frac{\partial a_f(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) \langle u_0^{(f)} | \hat{V} | u_0^{(n)} \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_0^{(f)} - E_0^{(n)}) t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(t) V_{fn} e^{\frac{i}{\hbar} (E_0^{(f)} - E_0^{(n)}) t} \quad (2.8)$$

Полученная система дифференциальных уравнений для  $\{a_n(t)\}$  в точности эквивалентна исходному уравнению Шредингера. Так как возмущение  $\hat{V}$  мало, можно считать, что перераспределение заселенностей происходит медленно и хорошим начальным приближением будет  $a_n(t) \approx a_n(0) \equiv a_n^{(0)}$ . Это позволяет записать приближенное решение системы д.у.

$$a_f(t) \approx a_f(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n a_n(0) \int_0^t V_{fn}(t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_0^{(f)} - E_0^{(n)}) t} dt \quad (2.9)$$

Теперь полагаем, что в начальный момент времени система находится в одном из собственных состояний  $s$ . Тогда  $a_{n \neq s}(0) \equiv a_s(0) = 1$ , а  $a_{n \neq s}(0) = 0$ . Выражение (9) упрощается:

$$a_f(t) \approx -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{fs}(t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_0^{(f)} - E_0^{(s)}) t} dt \quad (2.10)$$

Рассмотрим случай, когда в качестве возмущающей добавки выступает электромагнитная волна. Возмущающую добавку можно записать как

$$\hat{V} = e\varepsilon \cos \omega t \quad (2.11)$$

Где  $\varepsilon$  и  $\omega$  - напряженность и частота электромагнитной волны, соответственно.

Тогда

$$V_{fs} = \langle u_0^{(f)} | \hat{V} | u_0^{(s)} \rangle = e\varepsilon \langle u_0^{(f)} | u_0^{(s)} \rangle \cos \omega t = e\varepsilon Z_{fs} \cos \omega t$$

$$\begin{aligned} a_f(t) &\approx -\frac{ie\varepsilon}{\hbar} Z_{fs} \int_0^t e^{i\omega_{fs} t} \cos \omega t dt = -\frac{ie\varepsilon}{2\hbar} Z_{fs} \int_0^t e^{i\omega_{fs} t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) dt = \\ &= -\frac{ie\varepsilon}{2\hbar} Z_{fs} \left[ \int_0^t e^{i(\omega_{fs} + \omega)t} dt + \int_0^t e^{i(\omega_{fs} - \omega)t} dt \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Здесь  $\omega_{fs} = (E_0^{(f)} - E_0^{(s)})/\hbar$  - циклическая частота, соответствующая переходу электрона между уровнями. Первым интегралом можно пренебречь, если  $\omega_{fs}$  близко к  $\omega$ . Тогда получаем

$$a_f(t) \approx -\frac{ie\varepsilon}{2\hbar} Z_{fs} \int_0^t e^{i(\omega_{fs}-\omega)t} dt = -\frac{e\varepsilon}{2\hbar} Z_{fs} \frac{e^{i(\omega_{fs}-\omega)t} - 1}{\omega_{fs} - \omega} \quad (2.13)$$

Вероятность электрону через время  $t$  оказаться в состоянии  $f$

$$|a_f(t)|^2 \approx \left(\frac{e\varepsilon}{2\hbar}\right)^2 |Z_{fs}|^2 \frac{(e^{i(\omega_{fs}-\omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{fs}-\omega)t} - 1)}{(\omega_{fs} - \omega)^2} = \left(\frac{e\varepsilon}{2\hbar}\right)^2 |Z_{fs}|^2 \frac{2 - 2\cos(\omega_{fs} - \omega)t}{(\omega_{fs} - \omega)^2}$$

$$|a_f(t)|^2 \approx \left(\frac{e\varepsilon}{\hbar}\right)^2 |Z_{fs}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{fs} - \omega)\frac{t}{2}}{(\omega_{fs} - \omega)^2} \quad (2.14)$$

Мы получили решение задачи о переходе электрона с одного уровня энергии на другой под действием электромагнитного излучения. В случае, когда рассматривается фотоэффект, конечное состояние электрона – свободный электрон не может быть описано только одним уровнем энергии. Нужно рассматривать переход в множество (континуум) состояний, которое характеризуется плотностью состояний  $\rho(E)$ .

$$|a_f(t)|^2 \approx \left(\frac{e\varepsilon}{\hbar}\right)^2 |Z_{fs}|^2 \sum_s \frac{\sin^2(\omega_{fs} - \omega)\frac{t}{2}}{(\omega_{fs} - \omega)^2} \approx \left(\frac{e\varepsilon}{\hbar}\right)^2 |Z_{fs}|^2 \int \frac{\sin^2(\omega_{fs} - \omega)\frac{t}{2}}{(\omega_{fs} - \omega)^2} dn_s =$$

$$= \left(\frac{e\varepsilon}{\hbar}\right)^2 |Z_{fs}|^2 \int_0^\infty \frac{\sin^2(\omega_{fs} - \omega)\frac{t}{2}}{(\omega_{fs} - \omega)^2} \left(\frac{dn_s}{d\omega_{fs}}\right) d\omega_{fs} \approx \left(\frac{e\varepsilon}{\hbar}\right)^2 \hbar\pi \frac{t}{2} |Z_{fs}|^2 \rho(E) \quad (2.15)$$

Объемная плотность энергии электромагнитной волны есть  $\varepsilon^2/8\pi$ . Учитывая, что волна распространяется со скоростью света, количество энергии, переносимое волной через единичную площадь в единицу времени есть  $c\varepsilon^2/8\pi$ . По определению это интенсивность электромагнитного излучения  $I$ . Тогда вероятность перехода в единицу времени (скорость перехода)

$$W \approx I \frac{e^2}{\hbar c} 4\pi |Z_{fs}|^2 \rho(E) = I 4\pi\alpha |Z_{fs}|^2 \rho(E) \quad (2.16)$$

Где  $\alpha \approx 1/137$  - постоянная тонкой структуры.

Вычислим сначала квадрат матричного элемента  $|Z_{fs}|^2$ . Рассмотрим процесс фотоэффекта на 1s-электроне (электрон К-оболочки). Для этого выпишем волновую функцию 1s-электрона и свободного электрона

$$\begin{aligned}\psi_{1s} &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \\ a &= \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{1}{Z}\end{aligned}\quad (2.17)$$

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i(\vec{p}\vec{r})}{\hbar}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} p r \cos \theta}$$

Здесь  $V$  - это объем, в котором заключен свободный электрон,  $a$  - боровский радиус. Это может быть объем комнаты, солнечной системы или любой другой, ограничивающий электрон. Его необходимо ввести формально, для того чтобы записать нормировочный коэффициент при плоской волне, которой описывается электрон. Впоследствии этот объем сократится.

$$\begin{aligned}Z_{fs} &= \langle \psi_f | \psi_{1s} \rangle = \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{\sqrt{\pi V a^3}} e^{\frac{i}{\hbar} p r \cos \theta} e^{-r/a} \\ &= \int_0^\pi d\theta \sin \theta \frac{2\pi}{\sqrt{\pi V a^3}} \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r} dr \\ \alpha &= \frac{1}{a} - i \frac{p \cos \theta}{\hbar} = A + B \cos \theta \\ \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r} dr &= \frac{1}{\alpha^3} \int_0^\infty (\alpha r)^2 e^{-\alpha r} d(\alpha r) = \frac{\Gamma(2)}{\alpha^3} = \frac{2}{\alpha^3} \\ \langle \psi_f | \psi_{1s} \rangle &= \frac{4\pi}{\sqrt{\pi V a^3}} \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{(A + B \cos \theta)^3} = \frac{4\pi}{\sqrt{\pi V a^3}} \int_{-1}^1 \frac{d\tau}{(A + B\tau)^3} = \frac{4\pi}{\sqrt{\pi V a^3}} \frac{1}{2B} \left( \frac{1}{(A-B)^2} - \frac{1}{(A+B)^2} \right) = \\ &= \frac{4\pi}{\sqrt{\pi V a^3}} \frac{1}{2B} \frac{4AB}{(A^2 - B^2)^2} = \frac{8\pi}{\sqrt{\pi V a^3}} \frac{1}{a} \frac{1}{\left( \frac{1}{a^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \right)^2} = 8 \sqrt{\frac{\pi a^3}{V}} \frac{1}{(1 + p^2 a^2 / \hbar^2)^2} \\ |Z_{fs}|^2 &= \left| \langle \psi_f | \psi_{1s} \rangle \right|^2 = \frac{64\pi a^3}{V} \frac{1}{(1 + p^2 a^2 / \hbar^2)^4}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Теперь найдем плотность состояний свободного электрона.

Рассмотрим сначала простую вспомогательную задачу – движение частицы в одномерном потенциальном ящике (рис.15)

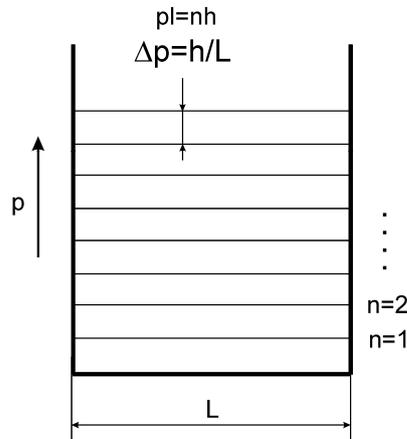


Рисунок 15. Квантовая частица в одномерном потенциальном ящике

Возможные значения импульса и энергии локализованной квантовой частицы ограничены дискретным набором значений, которые наиболее просто определяются из условия квантования Бора-Зоммерфельда:

$$pL = nh, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.19)$$

При этом любым двум соседним состояниям соответствует разница импульсов

$$\Delta p = h/L \quad (2.20)$$

Если электрон представить существующим в трехмерном кубическом потенциальном ящике  $L \times L \times L$  объемом  $V = L^3$ , то каждая из его компонент импульса будет обладать дискретным набором значений

$$\begin{aligned} p_x L &= n_x h \\ p_y L &= n_y h \\ p_z L &= n_z h \end{aligned} \quad (2.21)$$

Здесь  $n_x, n_y, n_z$  - целые квантовые числа, описывающие состояние электрона.

Расстояние между двумя ближайшими значениями любой проекции импульса всегда одинаково и равно  $h/L$ . Это означает, что если мы

представим состояние электрона точками в фазовом пространстве импульсов, то эти точки будут образовывать однородную сетку, причем объем, занимаемый одним состоянием в пространстве импульсов, будет равен

$$v_p = \frac{h^3}{V} \quad (2.22)$$

Здесь  $V$  - имеет смысл того же самого, ранее введенного вспомогательного объема, ограничивающий фотоэлектрон.

Число состояний электрона в интервале его значений импульса  $(p, p + dp)$

$$dn = 4\pi p^2 V \frac{1}{h^3} dp \quad (2.23)$$

В общем случае – электрон релятивистская частица. Полная энергия электрона:

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

$$\frac{1}{c^2} EdE = pdp$$

$$p = \frac{1}{c} \sqrt{E^2 - m^2 c^4}$$

$$dn = 4\pi V \frac{1}{h^3} \frac{1}{c^3} \sqrt{E^2 - m^2 c^4} EdE \quad (2.24)$$

$$\rho(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \sqrt{E^2 - m^2 c^4} E = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} mp \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2}$$

Выражение для вероятности переходов в единицу времени

$$W \approx I \frac{e^2}{\hbar c} 4\pi \frac{64\pi\alpha^3}{V} \frac{1}{\left(1 + p^2 a^2 / \hbar^2\right)^4} \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} mp \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2} = 128\alpha I \frac{\hbar^3}{m^2 e^6 Z^3} \frac{p \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2}}{\left(1 + \frac{p^2 \hbar^2}{m^2 e^4 Z^2}\right)^4}$$

$$W \approx 128\alpha I \frac{\hbar^3 c^3}{m^2 c^4 e^6 Z^3} \frac{pc \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2}}{\left(1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2 \frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right)^4} = \frac{64I}{R} \frac{1}{Z^3} \frac{\frac{p}{mc} \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2}}{\left(1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2 \frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right)^4} \quad (2.25)$$

Мы представили выражение для вероятности перехода как функцию  $Z$  и  $p$ , поскольку так легче выполнять анализ предельных случаев.

Для рентгеновской спектроскопии наиболее важен нерелятивистский предел, когда энергия фотоэлектрона значительно меньше его энергии покоя

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{hc}{\lambda} - E_b, \quad p \ll mc \quad (2.26)$$

здесь  $E_b$  - энергия связи электрона в атоме.

$$\begin{aligned} W &\approx \frac{64I}{R} \frac{1}{Z^3} \frac{\sqrt{2m \frac{hc - \lambda E_b}{\lambda}}}{\left(1 + \left(\frac{1}{mc}\right)^2 \frac{hc - \lambda E_b}{\lambda} \frac{1}{\alpha^2 Z^2}\right)^4} = \frac{64I}{R} \lambda^{3.5} Z^5 \frac{\sqrt{2m(hc - \lambda E_b)}}{\left(\lambda Z^2 + \frac{2}{mc^2} \frac{hc - \lambda E_b}{\alpha^2}\right)^4} = \\ &= 64IR^3 \sqrt{2m} \lambda^{3.5} Z^5 \frac{\sqrt{(hc - \lambda E_b)}}{(hc - \lambda E_b + R\lambda Z^2)^4} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Заметим, что энергия связи электрона 1s-оболочки по теории Бора

$$E_b = RZ^2 \quad (2.28)$$

Поэтому

$$W \approx 64I \left(\frac{R}{hc}\right)^3 \sqrt{\frac{2m}{hc}} \left(1 - \frac{E_b}{E_f}\right)^{\frac{1}{2}} \lambda^{3.5} Z^5 \approx 64I \left(\frac{R}{hc}\right)^3 \sqrt{\frac{2m}{hc}} \lambda^{3.5} Z^5 \quad (2.29)$$

Здесь мы обозначили энергию фотона  $E_f$  и считаем, что поглощение рассматривается вдали от скачка, где  $\left(1 - \frac{E_b}{E_f}\right)^{\frac{1}{2}}$  слабо зависит от  $E_f$ .

Мы нашли скорость процесса фотоэффекта или величину, пропорциональную сечению фотоэффекта при заданной интенсивности излучения. При единичном акте фотоабсорбции одним атомом будет поглощаться энергия  $hc/\lambda$ . Тогда при прохождении излучением единичной

площадки и слоя толщиной  $dx$  в единицу времени будет возбуждаться  $Wn_e dx$  атомов ( $n_e$  - объемная концентрация К-электронов), а потеря интенсивности будет

$$dI = -\frac{hc}{\lambda} \frac{Wn_e}{I} I dx = -\tau I dx \quad (2.30)$$

Отсюда линейный коэффициент поглощения  $\tau$  вдали от края поглощения

$$\tau \approx 64n_e \frac{R^3}{h^2 c^2} \sqrt{\frac{2m}{hc}} \lambda^{2.5} Z^5 \quad (2.31)$$

В гамма-спектроскопии и в спектроскопии синхротронного излучения интересен также ультррелятивистский предельный случай ( $p \approx h/\lambda$ ):

$$W \approx \frac{64I}{R} \frac{1}{Z^3} \alpha^8 Z^8 \frac{\left(\frac{p}{mc}\right)^2}{\left(\frac{p}{mc}\right)^8} = \frac{64I}{R} \alpha^8 Z^5 \left(\frac{mc}{p}\right)^6 \approx \frac{64I}{R} \alpha^8 \left(\frac{mc}{h}\right)^6 \lambda^6 Z^5 \quad (2.32)$$

Переходя к линейному коэффициенту поглощения:

$$\tau \approx \frac{64}{R} hc n_e \alpha^8 \left(\frac{mc}{h}\right)^6 \lambda^5 Z^5 = \frac{64}{R} n_e \alpha^8 m^4 c^8 \frac{m^2 c^4}{h^5 c^5} \lambda^5 Z^5 = 1024 n_e R^3 \frac{m^2 c^4}{h^5 c^5} \lambda^5 Z^5 \quad (2.33)$$

Подводя итог заметим, что вероятность фотоэффекта пропорциональна плотности конечных состояний электрона. Зависимость вероятности перехода от плотности состояний используется в разделе спектроскопии тонкой структуры края поглощения XANES для определения зонной структуры твердых тел.

## Список литературы

1. Э.В.Шпольский. Атомная физика. Том I, Москва, «Наука», 1974, 575 с.
2. Э.В.Шпольский. Атомная физика. Том II, Москва, «Наука», 1974, 447 с.
3. Э.Ферми. Лекции по квантовой механике. Ижевск, «Регулярная и хаотическая динамика», 2000, 246 с.
4. R.Jenkins et al. Nomenclature system for X-Ray spectroscopy. Pure & Appl. Chem., Vol.63. №5, 1991, pp.735-746.
5. М.И.Мазурицкий. Способы фокусировки и разложения в спектр рентгеновского излучения. Соросовский образовательный журнал, Том 7, №10, 2001, pp.95-101.
6. Р.Вольдсет. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. Перевод с английского, Москва, «Атомиздат», 1977, 192 с.
7. Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Москва, «Химия», 1982, 208 с.
8. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сборник научных трудов, под. ред. Х.Эрхардта. Перевод с немецкого. Москва, «Металлургия», 1985, 255 с.
9. М.И.Корсунский. Физика рентгеновых лучей. Ленинград, «ОНТИ», 1936, 302 с.