

Темы лекции

- 1. Взаимодействие рентгеновского излучения с твердым телом (фотоэффект, эффект Комптона).*
- 2. Сечение фотоэффекта и его связь с линейным коэффициентом поглощения рентгеновского излучения.*
- 3. Расчет массового коэффициента поглощения для полиатомных образцов.*

Полезное соотношение при переходе от энергии фотона к длине волны

Произведение энергии на длину волны = $hc = 12,4 \text{ кэВ} \cdot \text{Å}$

При прохождении пучка фотонов через твердое тело возможны следующие процессы, приводящие к ослаблению интенсивности пучка:

- рождение фотоэлектронов в результате фотоэффекта;
- комптоновское рассеяние;
- образование электрон-позитронных пар.

Последний из этих процессов, заключающийся в поглощении фотона с образованием электрон-позитронной пары, может происходить только в случае если энергия фотона $\geq 2m_e c^2 = 1,02 \text{ МэВ}$. В методах элементного и структурного анализа фотоны с такими энергиями не используются, поэтому данный процесс рассматриваться не будет.

Комптоновское рассеяние приводит в принципе не к поглощению фотона, а к изменению направления его движения (рассеянию на угол θ) с

одновременным увеличением его длины волны на величину $\Delta\lambda = (h/m_e c)(1 - \cos\theta)$, где $h/m_e c = 0,0243 \text{ \AA}$ – **комптоновская длина волны электрона**.

Энергии фотонов, используемых в методах анализа, обычно не превышают 10 кэВ, что соответствует длине волны $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$. Поэтому, даже для максимального угла рассеяния $\theta = 90^\circ$ относительное изменение длины волны в результате комптоновского рассеяния $\Delta\lambda/\lambda \cong 2 \cdot 10^{-2}$. Кроме того, при указанных энергиях, вероятность процесса комптоновского рассеяния значительно ниже вероятности рождения фотоэлектрона.

Таким образом, **преобладающий вклад в ослабление пучка фотонов (рентгеновских квантов) вносит фотоэффект.**

Напомним, что при фотоэффекте рентгеновский квант с энергией $\hbar\omega$ передает **всю** энергию атомному электрону, в результате чего последний вылетает из атома с энергией

$$E_e = \hbar\omega - E_{\text{св}},$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона в атоме.

Для осуществления фотоэффекта необходимо условие $\hbar\omega \geq E_{\text{св}}$, поэтому при фиксированной энергии кванта фотоэффект может иметь место на одних оболочках (подоболочках) и отсутствовать на других.

При облучении образца рентгеновскими квантами фиксированной энергии (монохроматическим рентгеновским излучением) из образца будут вылетать фотоэлектроны с различными энергиями, отвечающие различным энергиям связи. Измерив E_e и зная $\hbar\omega$, можно определить $E_{\text{св}}$ и установить, каким атомом испущен фотоэлектрон. Эта возможность лежит в основе метода анализа, называемого **рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией**.

Квантовомеханический расчет дает следующее выражение для зависимости сечения фотоэффекта на оболочке (подоболочке) с энергией связи $E_{\text{св}}$

$$\sigma_{\text{обол}}^{\text{ph}} = \frac{128\pi e^2 \hbar}{3 m_e c (\hbar\omega - E_{\text{св}})^{7/2}} E_{\text{св}}^{5/2}$$

Так как $e^2 \hbar / m_e c = 5,56 \cdot 10^{-2} \text{кэВ} \cdot \text{Å}^2$, то, объединив все константы, получим

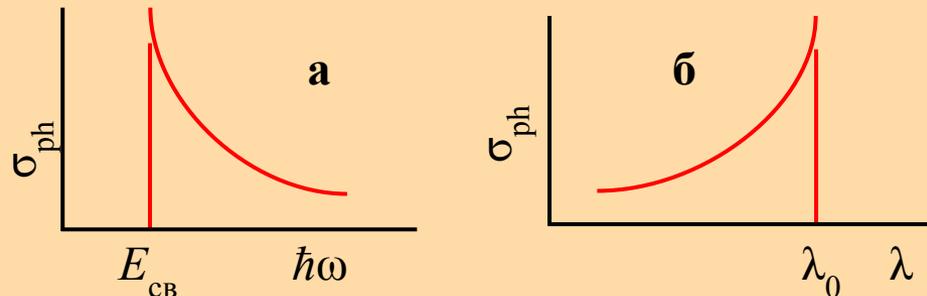
$$\sigma_{\text{обол}}^{\text{ph}} = \frac{7,45}{(\hbar\omega - E_{\text{св}})} \cdot \left(\frac{E_{\text{св}}}{\hbar\omega - E_{\text{св}}} \right)^{5/2} \text{Å}^2, \text{ если } \hbar\omega \text{ в кэВ.}$$

Если ввести $\hbar\omega_0 = hc/\lambda_0 = E_{\text{св}}$, то получим зависимость сечения фотоэффекта от длины волны рентгеновского излучения в виде

$$\sigma_{\text{обол}}^{\text{ph}} = \frac{7,45 \text{ эВ} \cdot \text{А}^2}{\hbar\omega} \cdot \frac{(\hbar\omega_0 / \hbar\omega)^{5/2}}{(1 - \hbar\omega_0 / \hbar\omega)^{7/2}} = \frac{7,45 \text{ эВ} \cdot \text{А}^2}{\hbar\omega} \cdot \frac{(\lambda / \lambda_0)^{5/2}}{(1 - \lambda / \lambda_0)^{7/2}}$$

λ_0 называется **длиной волны края поглощения** (если K -оболочка, то K -край поглощения, если L_1 , то L_1 -край поглощения).

Из приведенных выражений следует, что при $\hbar\omega \rightarrow E_{\text{св}}$ ($\lambda \rightarrow \lambda_0$) сечение фотоэффекта стремится к бесконечности. В действительности, наблюдается резкий рост величины σ_{ph} до некоторой величины, после чего сечение фотоэффекта на данной оболочке (подоболочке) становится равным нулю ($\hbar\omega < E_{\text{св}}$). При этом, естественно, сечение фотоэффекта на оболочке с меньшей энергией связи не равно нулю.



Полное сечение фотоэффекта в атоме σ^{ph} складывается из сечений фотоэффекта на каждой из s оболочек/подоболочек σ_s^{ph} , которые зависят от $\hbar\omega$ и $E_{\text{св}}$ данной оболочки/подоболочки.

Если сечение фотоэффекта рентгеновского кванта с энергией $\hbar\omega$ на оболочке/подоболочке в моноатомном образце с атомной концентрацией n_0 равно σ_s^{ph} , тогда средняя длина свободного пробега кванта до его поглощения с выходом фотоэлектрона с s оболочки/подоболочки

$$\lambda_s = \frac{1}{n_0 n_s \sigma_s^{\text{ph}}}$$

где n_s – число электронов на s оболочке/подоболочке.

Пусть внутри образца интенсивность потока рентгеновских квантов равна I перед входом в слой толщиной dx , тогда доля поглощенного пучка за счет фотоэффекта в этом слое есть

$$dI = -I \sum_s \frac{dx}{\lambda_s} = I \left(\sum_s \frac{1}{\lambda_s} \right) dx = I \left(\sum_s \mu_s \right) dx$$

где $\mu_s = n_0 n_s \sigma_s^{\text{ph}}$

Интенсивность потока рентгеновских квантов после прохождения образца толщиной l связана с интенсивность потока на входе в образец I_0 следующим соотношением:

$$I(l) = I_0 \exp \left[-l \left(\sum_s \mu_s \right) \right] = I_0 \exp(-l\mu)$$

где $\mu = \sum_s \mu_s$ – **коэффициент линейного поглощения.**

Единица измерения μ – см⁻¹.

Иногда используется понятие **длина ослабления** – расстояние вдоль нормали к поверхности образца, на котором интенсивность рентгеновского излучения спадает в e раз. Длина ослабления обычно измеряется в мкм.

Существующие в настоящее время модели расчета, особенно при энергии кванта $\hbar\omega$ близкой к $E_{св}$, недостаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, поэтому на практике предпочитают пользоваться экспериментально определенными значениями коэффициента линейного поглощения рентгеновских квантов различных энергий в моноатомных материалах, которые определяются по изменению интенсивности потока рентгеновских квантов после прохождения образца известной толщины.

В справочниках обычно приводятся значения **массового коэффициента поглощения μ/ρ** , где ρ – плотность поглотителя, единица измерения μ/ρ – $\text{см}^2/\text{г}$. Использование массового коэффициента поглощения обусловлено во-первых тем, что для определения линейного коэффициента поглощения необходимо измерять с большой точностью толщину тонкого (порядка микрона) поглотителя, для определения же массового коэффициента поглощения достаточно взвесить образец и определить площадь, облучаемую рентгеновским излучением на поглотителе, что можно сделать с существенно большей точностью. При известной плотности поглотителя ρ очевидно, что $\mu = (\mu/\rho) \cdot \rho$.

Во-вторых, **использование массового коэффициента поглощения позволяет рассчитать μ/ρ для соединения, состоящего из различных элементов по известным значениям $(\mu/\rho)_i$ каждого из элементов, входящего в состав соединения.**

Пусть σ_i^{ph} – полное сечение (по всем оболочкам и подоболочкам) фотоэффекта на атоме i -го компонента соединения. Тогда линейный коэффициент поглощения в соединении может быть записан как

$$\mu = \sum_i n_i \sigma_i^{ph} = \sum_i \frac{M_i m_0 n_i (n_{0i} \sigma_i^{ph})}{M_i m_0 n_{0i}}$$

где n_i и M_i – атомная концентрация и атомная масса i -го компонента в соединении, n_{0i} – атомная концентрация моноэлементного образца, состоящего только из i -го компонента, m_0 – атомная единица массы. Произведение в круглых скобках равно линейному коэффициенту поглощения i -го компонента; произведение, стоящее в знаменателе, представляет собой плотность i -го компонента, поэтому линейный коэффициент поглощения может быть представлен в виде

$$\mu = \sum_i M_i m_0 n_i (\mu/\rho)_i$$

Плотность соединения можно представить в виде

$$\rho = \sum_i n_i M_i m_0$$

и массовый коэффициент поглощения записать как

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu}{\sum_i n_i M_i m_0} = \frac{\sum_i M_i n_i m_0 (\mu/\rho)_i}{\sum_i n_i M_i m_0} = \frac{\sum_i M_i n_i (\mu/\rho)_i}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i \frac{n_i}{n} M_i (\mu/\rho)_i}{\sum_i \frac{n_i}{n} M_i}$$

Если стехиометрический состав соединения известен, то известны и относительные концентрации каждого i -го компонента C_i .

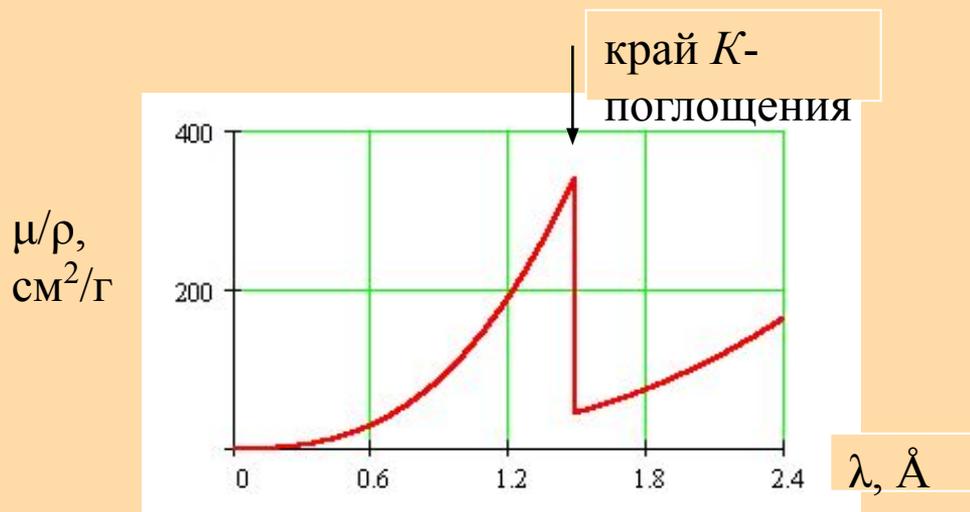
Так как $C_i = n_i/n$, то окончательно, **массовый коэффициент поглощения соединения** имеет вид:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sum_i C_i M_i (\mu/\rho)_i}{\sum_i C_i M_i} = \sum_i P_i (\mu/\rho)_i$$

Иногда массовый коэффициент поглощения записывают через весовые доли P_i i -го компонента соединения

$$P_i = C_i M_i / \sum_i C_i M_i$$

Зависимость массового коэффициента поглощения в никеле от длины волны рентгеновского излучения.



Сильная зависимость μ/ρ следует из энергетической зависимости сечения фотоэффекта от энергии рентгеновского кванта (длины волны). При длине волны меньше K -края поглощения, определяемой как $hc/E_{\text{св}}^K$ (соответственно при $\hbar\omega > E_{\text{св}}^K$ кванты в основном поглощаются на K оболочке ($\sigma_K^{ph} \gg \sigma_L^{ph}$). При длине волны большей K -края поглощения этот процесс происходит на L -подоболочках, где для массового коэффициента поглощения также наблюдаются соответственно края L_1 , L_2 и L_3 – поглощения.