

Spektroskopia Fluorescencyjna promieniowania X

Technika „X-ray Energy Spectroscopy” (XES)

- a) XES dla określenia składu substancji (jakie pierwiastki)
- b) XES dla ustalenia struktury elektronicznej (informacja o wiązaniach chemicznych)
- c) Pomiar promieniowania X o pewnej energii oznacza obecność pierwiastka ${}_Z A$. Trzeba jeszcze ocenić czułość (jaka jest zmiana natężenia linii wraz ze zmianą koncentracji ${}_Z A$) oraz granicę wykrywalności (detection limit, tj. najmniejsza ilość lub koncentracja)

Promieniowanie charakterystyczne

- a) uproszczony obraz atomu jako struktury powłokowej (model N. Bohra) . Rys. 1
- b) elektrony zajmują orbity (powłoki): K($n=1$), L($n=2$), M($n=3$), N($n=4$)
- c) energia (charakterystyczna) wiązania elektronów (tj. minimalna energia potrzebna dla uwolnienia elektronu K_{ab} , L_{ab})
- d) energia ta ma związek z ładunkiem jądra (liczba atomowa Z)

c.d. Promieniowanie charakterystyczne

- e) Fluorescencja --> wtórne promieniowanie z atomu w wyniku:
usunięcia elektronu --> wtedy „reorganizacja powłok” i emisja fotonu $E_{\gamma} = E_i - E_f$
(początkowa (i) i końcowa (f) energia emitowanego elektronu)

Linie serii K i L charakterystycznego promieniowania X.

- seria K

- $K_{\alpha 1} = K - L_{III}$

- $K_{\alpha 2} = K - L_{II}$

- $K_{\beta 1} = K - M_{III}$

- $K_{\beta 3} = K - M_{II}$

- $K_{\beta 2} = K - N_{II,III}$

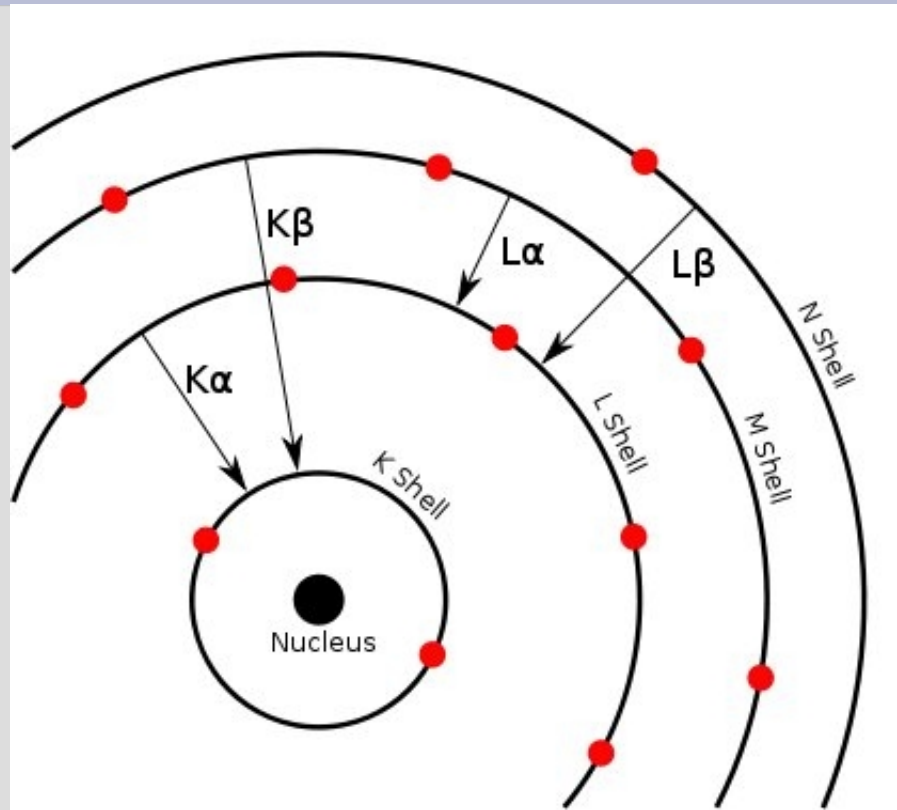
- seria L

- $L_{\alpha 1} = L_{III} - M_V$

- $L_{\alpha 2} = L_{III} - M_{IV}$

- $L_{\beta 1} = L_{II} - M_{IV}$

Model atomu, pokazujący przejścia elektronów, które następują gdy pojawiają się miejsca wolne w powłokach.



Promieniowanie charakterystyczne to zwyczajowa nazwa linii widmowych atomów pierwiastków, powstających w wyniku wybicia elektronu z dolnych powłok elektronowych i przejścia elektronów "w dół". Związane jest to z tym, że gdy nastąpi wybicie elektronu z niskiej powłoki (np. K, lub L) następuje wzbudzenie atomu (atom „bez” elektronu z powłoki K ma większą energię niż „z”), które po pewnym czasie zanika w wyniku kaskadowego przejścia elektronów na niższe powłoki (efekt Augera).

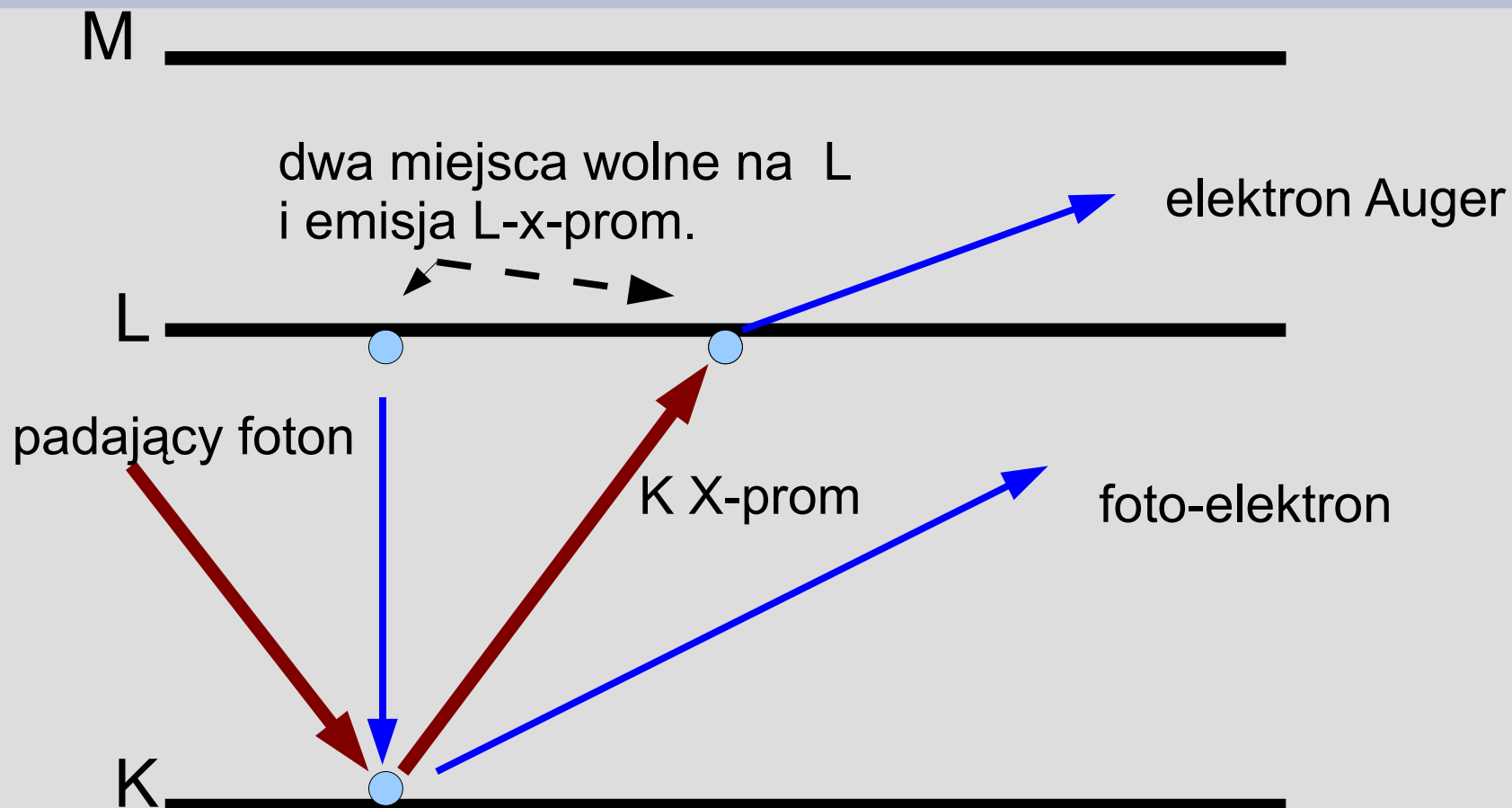
Oznaczenia linii widmowych promieniowania charakterystycznego:

wybicie elektronu z powłoki K - linia K przejście elektronu z powłoki L - $K\alpha$
przejście elektronu z powłoki M - $K\beta$. wybicie elektronu z powłoki L - linia L
przejście elektronu z powłoki M - $L\alpha$ przejście elektronu z powłoki N - $L\beta$
kolejne przejścia indeksuje się kolejnymi literami alfabetu greckiego

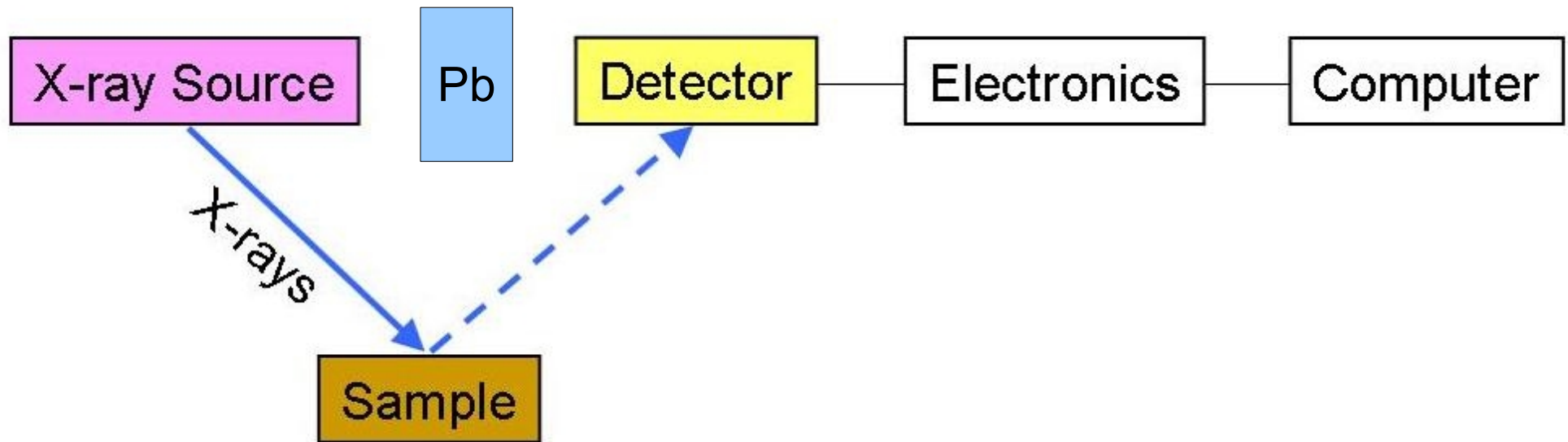
Dla pierwiastków ciężkich promieniowanie charakterystyczne jest promieniowaniem Röntgena.

Za odkrycie promieniowania charakterystycznego fizyk brytyjski Charles Glover Barkla w roku 1917 otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki

Schematyczna prezentacja efektu Auger



Schemat aparatury dla eksperymentu XES



Detektory promieniowania X/ γ

Si-det, HPGE, LP

- Det. półprzewodnikowe Si(Li) z okienkiem Be
HPGe - " -
kwant-->e-h
 $E > 1 \text{ keV}$
 $\Delta E/E$ zdolność rozdzielcza lepsza od lp
- Licznik proporcjonalny (lp)
Liczba par jonów po absorpcji X/ γ prop. do energii fotonu. okienko Be HV $\sim +2 \text{ kV}$
Eg od ok.3 keV do $\sim 60 \text{ keV}$

Komplikacje w XES (pewne utrudnienia)

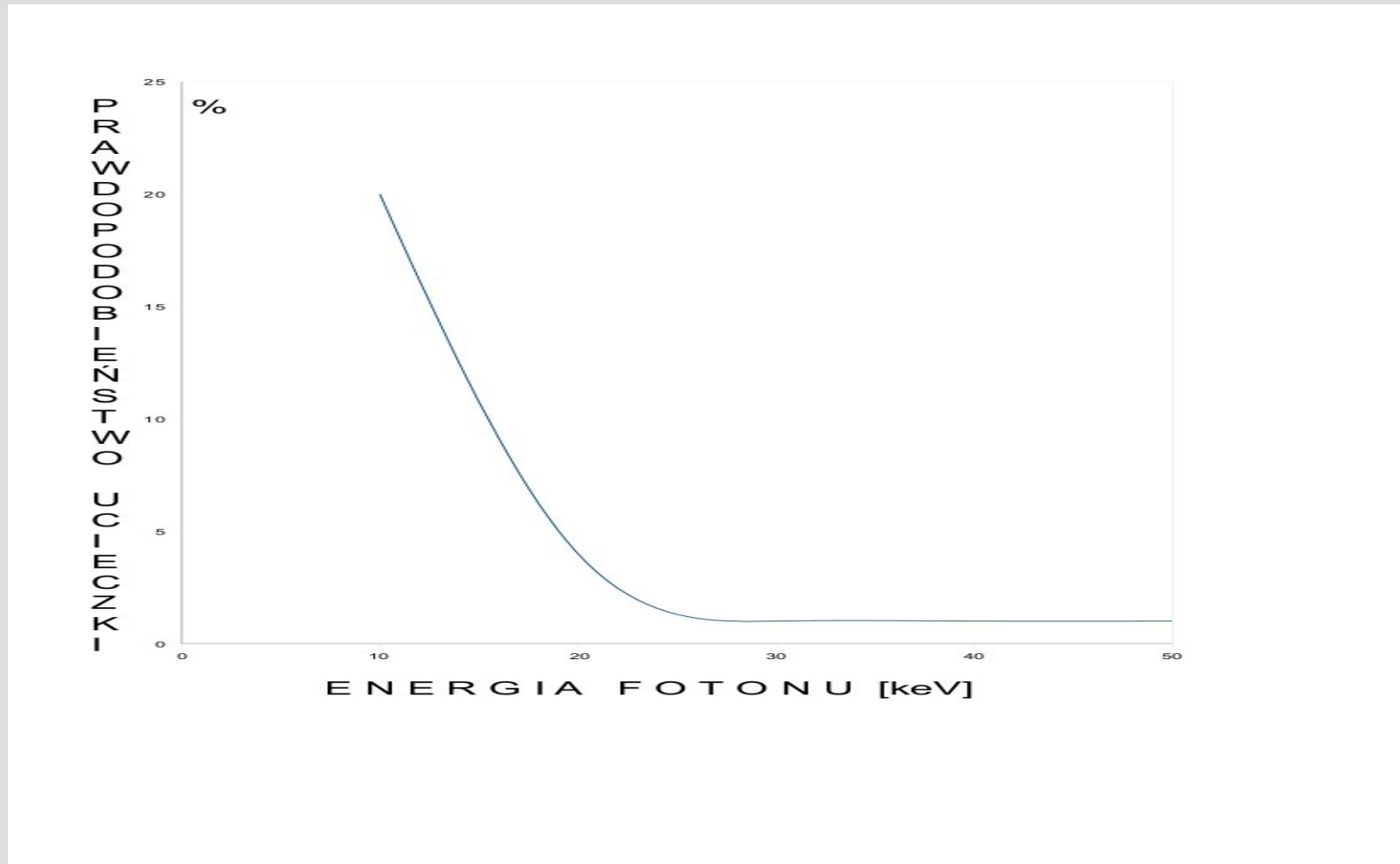
- Elektrony Auger zmniejszają intensywność promieniowania charakterystycznego
- Linie „ucieczki” (escape peaks”) powstają w wyniku transferu porcji energii do detektora (np. Ge) poprzez absorpcję fotoelektryczną, a następnie wytworzenie Ge prom-X, które jest reabsorbowane ($E K_{\alpha} = 9.88 \text{ keV}$). Istnieje prawdopodobieństwo ucieczki Ge K X-prom. Energia zdeponowana w det HPGe jest: $(E - 9.88) \text{ keV}$ (są linie o takich energiach)

cd. komplikacji widm XES

- Pojawienie się rozpraszania elastycznego w postaci linii wysyłanej ze źródła
 - nie ma straty energii ! prop $\sim Z^2$
- nieelastyczne rozpraszanie (Compton)
prop $\sim Z$

Prawdopodobieństwo ucieczki Ge K_{α}

(przybliżone)



Plan eksperymentów -pomiarów

- Włączenie det. Ge
- Kalibracja det: ^{241}Am , ^{133}Ba i liniami KX, Lx
- Opt. geometria pomiaru fluoresc.
- Zd. rozd. w $F(E_{x/\gamma})$
- Pomiar wydajności det. HPGe
- Oznaczenie składu farb w obrazie
- XES z licz. prop.
- Zd. rozd. $\rightarrow f(E_{x/\gamma})$
- Zd. rozd. w $f(HV)$
- Pomiar widma z Cd i porównanie z widmem na Ge
- Poszukiwanie linii „ucieczki”

Konwersja widm otrzymywanych w systemie zbierania danych SMAN do formatu widm używanych w gf3

Opis w jaki sposób pojedyncze widmo ze smana przekonwertować na widmo czytane przez gf3:

1. Zapisujesz w smanie dane widmo jako .spe
2. Wychodzi się ze smana i programem spf konwertuje widmo ze .spe na .txt
Można to zrobić pod linuxem - aby przekonwertować widmo używasz analogicznego programu działającego pod linuxem o nazwie spfl.
3. programem txt2spn konwertuje się widmo na .spn czytane przez gf3.

Oczywiście w ramach jednego .spn można mieć zapisanych kilka widm typu .spe

Rzeczywiste rozmiary atomów i jego części składowych podaje tabela 2.1

Tabela 2.1 Promień atomu i jego części składowych

Promień

Atomu ok. 10^{-10} m

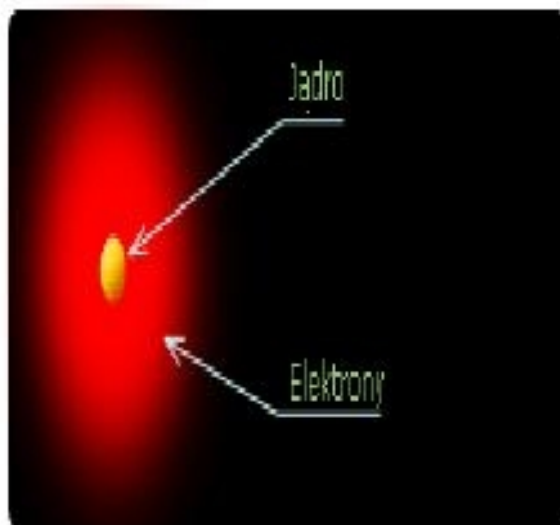
Wnioski, które sformułował Rutherford stały się podstawą wszystkich współczesnych teorii budowy atomu.

Jądra ok. 10^{-15} m

Ustalono, że głównymi elementami składowymi jądra są **neutrony i protony**.

Elektronu? jest 1837 razy
lżejszy od jądra
atomu wodoru

*Protony i neutrony noszą wspólną nazwę **nukleonów**.*



Rys. 3 Uproszczony model atomu

Atom

W atomie znajduje się jednakowa ilość elektronów i protonów, dlatego jest elektrycznie obojętny. Protony i neutrony znajdują się w jądrze. Jądro jest bardzo małe w porównaniu z wymiarem całego atomu. Całą pozostałą przestrzeń wokół jądra zajmują elektrony.

Elektrony są przyciągane siłami elektrostatycznymi przez protony znajdujące się w jądrze. Siła przyciągania elektronów przez protony decyduje o własnościach atomów (pierwiastków). Elektrony odgrywają dużą rolę w reakcjach chemicznych.

Elektron

Jest to cząstka materii o ładunku ujemnym obdarzona masą ($m_e = 1/1823m_p$), rozmieszczona w powłoce elektronowej atomu.

Masa elektronu wynosi $m_e = 1/1823$ masy protonu i posiada ujemny ładunek elementarny o wartości $-1.602 \times 10^{-19}(C)$. Dla wygody przyjęto, że elektron ma ładunek -1 .

Elektrony znajdują się w przestrzeni wokół jądra atomowego i poruszają się z bardzo dużą prędkością. Liczba elektronów w powłoce elektronowej jest równa liczbie protonów w jądrze atomu.

Proton

Cząstka która posiada dodatni ładunek elementarny o wartości $+1.602 \times 10^{-19}(C)$.

Dla wygody przyjęto, że proton ma ładunek $+1$.

Neutron

Cząstka elektrycznie obojętna.

Masy części składowych atomu

Masy atomów są ekstremalnie małe. Przykładowo masa atomu węgla wyrażona w kilogramach ma wartość $m_a({}_6^{12}\text{C}) = 1,993 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$.

Odpowiednio dla magnezu $m_a({}_{12}^{24}\text{Mg}) = 4 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Dlatego, żeby nie posługiwać się tak małymi wartościami mas, do wyrażania masy atomów zastosowano jednostkę masy atomowej - **unit** (u).

Wyrażając w jednostkach masy atomowej masy składników atomu otrzymamy

**Jednostka masy atomowej jest dwunastą częścią masy jądra atomu węgla ${}_6^{12}\text{C}$.
1 u (unit) odpowiada $1.66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.**

Proton 1.00727 u

Neutron 1.00866 u

Elektron 0,00055 u

Z powyższego wynikają wnioski:

- masy protonu i neutronu są prawie identyczne
- w jądrze (protony plus neutrony) skupiona jest prawie cała masa atomu
- elektrony które równoważą dodatni ładunek protonów mają masę równą tylko o 0.05% całej ich masy

2. Jaką gęstość ma jądro atomu?

W rozważaniach przyjmiemy, że jądro składa się z 1 protonu i 1 neutronu:

Wtedy masa jądra = $\sim 2.0 \text{ u} = 2 \cdot (1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g}) = 3.32 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

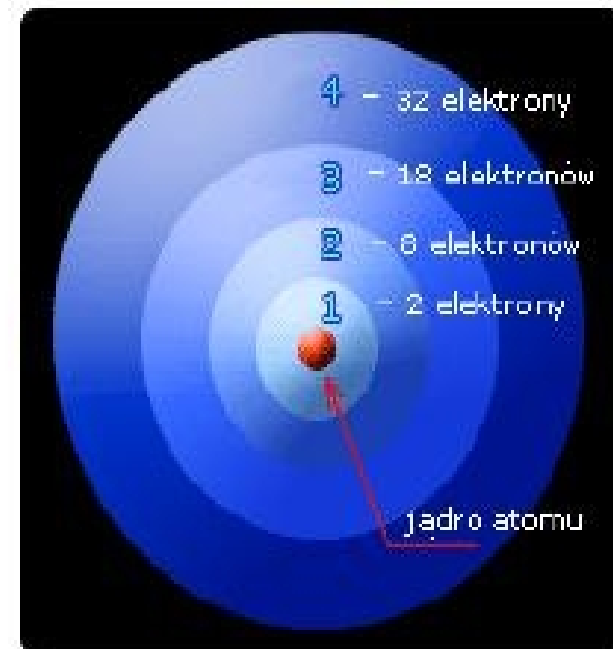
- średnica jądra = $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}$
- promień jądra $r = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m} / 2 = 0.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}$
- objętość jądra = $(4/3)\pi(r)^3 = 5.24 \cdot 10^{-43} \text{ m}^3$
- masa/objętość = $3.32 \cdot 10^{-24} \text{ g} / 5.24 \cdot 10^{-43} \text{ m}^3 = 6.34 \cdot 10^{18} \text{ g/m}^3$
- oznacza to, że 1 cm^3 materii składającej się tylko z neutronów i protonów będzie miał masę - $6.34 \cdot 10^{18} \text{ g/m}^3 \cdot (1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3) = 6.34 \cdot 10^{12} \text{ g/cm}^3$
- Czyli 1 cm^3 jądra atomowego wazy sześć miliardów kilogramów, lub **sześć milionów ton**.

W czasach na współczesnych w miejsce orbity wprowadzono pojęcie **powłoki**, a elektron spostrzegany jest jako "**chmura elektronowa**" posiadającą swoją energię. Elektrony o zbliżonych energiach zajmują w atomie jedną powłokę a jeżeli różnią się energią to zajmują różne powłoki. Poziomy energetyczne elektronów mają oznaczenia $n = 1, 2, 3, 4, \dots$). Często w podręcznikach oprócz oznaczeń cyfrowych, powłokom nadaje się symbole literowe.

Wartość n 1 2 3 4 5 6

Symbol literowy K L M N O P

Oznaczenia K, L, M, N, O, P są obecnie traktowane jako historyczne i nie zaleca się ich stosować. Każdy z poziomów energetycznych może pomieścić maksymalnie ściśle określoną ilość elektronów, która odpowiednio wynosi odpowiednio $2n^2$



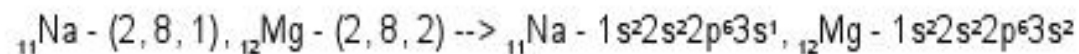
Analiza widm atomów oraz zastosowanie zasad mechaniki kwantowej do wyjaśnienia budowy powłok elektronowych wykazały, że elektrony zajmujące określone poziomy energetyczne wykazują niewielkie różnice energii i są rozmieszczone na podpowłokach. Podpowłoka najniższego poziomu energetycznego ma oznaczenie **s** a kolejne według wzrastającej energii **p**, **d** i **f**. Maksymalna liczba elektronów na tych podpoziomach wynosi:

$$2(2l+1) \longrightarrow \quad \mathbf{s} - 2; \quad \mathbf{p} - 6; \quad \mathbf{d} - 10; \quad \mathbf{f} - 14$$

s, p, d, f, g, h, i, j

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$$

Jeżeli w zapisie konfiguracji elektronowej atomów uwzględnimy podział powłok elektronowych na podpoziomy energetyczne (s, p, d i f), otrzymamy nowy bardziej czytelny sposób rozmieszczenia elektronów w atomie:

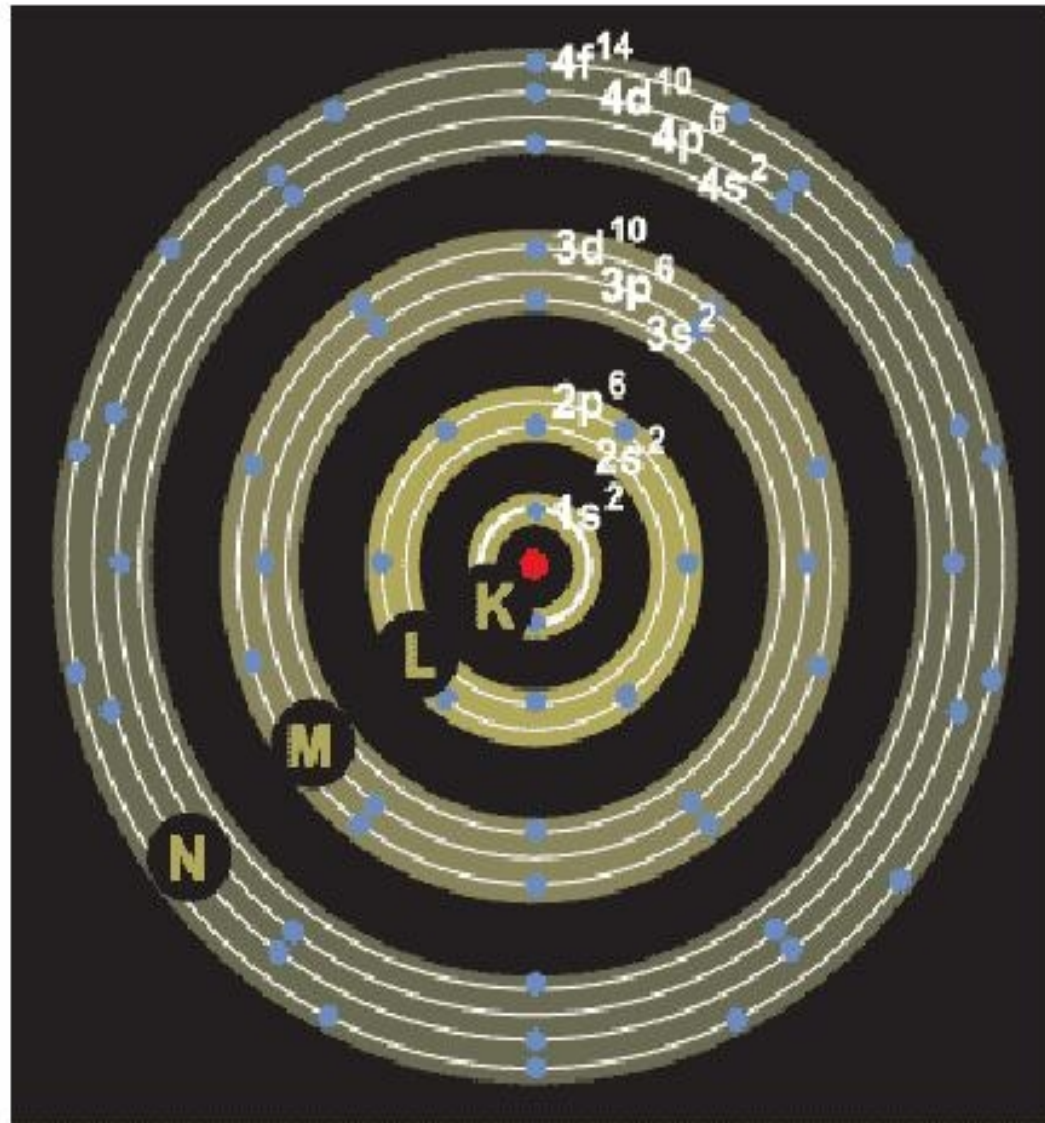


Przy nowym sposobie przedstawiania konfiguracji elektronowej atomów, należy przed symbolem podpoziomu energetycznego umieścić liczbę równą numerowi powłoki ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$). W prawym górnym rogu nad symbolem podpowłoki liczbę elektronów zajmującą dany podpoziom (np. p^6).

Dla przykładu ${}_{11}\text{Na} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ odczytamy, że atom sodu ma 11 elektronów, które są rozmieszczone na trzech powłokach. Na pierwszej powłoce znajdują się dwa elektrony i zajmują tylko jeden podpoziom energetyczny s ($1s^2$), na drugiej powłoce znajduje się 8 elektronów i zajmują dwa podpoziomy energetyczne s i p ($2s^2 2p^6$), zaś na ostatniej powłoce znajduje się jeden elektron zajmujący tylko jeden podpoziom energetyczny s ($3s^1$).

Do zapisania konfiguracji elektronowej atomu konieczna jest znajomość:

- liczby elektronów w atomie
- numeru powłoki elektronowej
- symbolu podpoziomu energetycznego
- liczby elektronów w każdej powłoce
- kolejności zapełniania powłok i podpowłok



Liczby kwantowe – w **mechanice kwantowej** nazywane są tak **wartości własne** odpowiadające określonym **stanom własnym** **operatorów kwantowych**, które odpowiadają energii i innym cechom układów kwantowych.

Symbole liczb kwantowych są tradycyjnie ustalone. Na przykład **elektronowi** w atomie przypisane są następujące liczby kwantowe:

- „ n ” oznacza numer orbity i przyjmuje wartości całkowitych liczb dodatnich,
- „ l ” oznacza wartość bezwzględną orbitalnego **momentu pędu** i przyjmuje wartości liczb naturalnych z zakresu $\langle 0, n - 1 \rangle$,
- „ m ” oznacza rzut orbitalnego momentu pędu na wybraną oś i przyjmuje wartości liczb całkowitych z zakresu $\langle -l, 0, +l \rangle$,
- „ s ” oznacza **spin**. Dla elektronu przyjmuje wartości $+1/2$ („prawoskrętny”) lub $-1/2$ („lewoskrętny”)

Małymi literami oznacza się liczby kwantowe opisujące stan jednego elektronu. Stany wieloelektronowe opisuje się literami dużymi.

główna liczba kwantowa "n"	symbol powłoki	maksymalna pojemność powłoki "2n ² "	poboczna liczba kwantowa "L"				maksymalne zapętnienie powłoki i podpowłok
			0	1	2	3	
			symbol podpowłoki				
			s	p	d	f	

			magnetyczna liczba kwantowa "m"				
			0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	-3, -2, -1, 0, +1, +2 +3	
1	K	2					1s ²
2	L	8					2s ² 2p ⁶
3	M	18					3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4	N	32					4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ⁴
5	O	(50)					5s ² 5p ⁶ 5d ¹⁰ 5f ⁴
6	P	(72)					6s ² 6p ⁶ 6d ¹⁰
7	Q	(98)					7s ² 7p ⁶ 7d ¹⁰