Зміст

Вступ

1. Рентгенівське випромінювання
   1. Природа та одержання рентгенівського випромінювання
   2. Гальмівне та характеристичне рентгенівське випромінювання та його спектри
2. Рентгенівські спектри атомів
3. Поглинання і розсіяння рентгенівського випромінювання
4. Застосування рентгенівського випромінювання

Висновок

Література

Вступ

У міру поглиблення і розширення знань про структуру хімічних сполук, металів і сплавів інтерес хіміків і металознавців до проблеми хімічного зв'язку усе більш підвищується. Це знаходить|находить| своє вираження в інтенсивній розробці багатьох питань теорії і в ще більшій мірі - в розвитку багаточисельних|численних| нових експериментальних методів дослідження. Важливого|поважного| значення набувають фізичні методи дослідження, що дозволяють більш менш безпосередньо встановлювати зв'язок хімічних і фізичних властивостей речовини з його будовою і з особливостями розподілу по енергіях електронів в металі або в з'єднанні|сполуці|. До таких методів належать, в першу чергу, вивчення магнітних характеристик речовини, рентгенівські і деякі оптичні методи.

Зараз немає необхідності пропагувати вживання рентгенографічних і электроннографічних методів дослідження в хімії. Їх роль в хімії взагалі, і головним чином в стереохімії і металознавстві, загальновідома і загальнопризнана. Навпаки, доречніше вказати на властивих цим методам недоліки. Рентгенографічний і электроннографічний методи, як правило, не є «прямими» методами вивчення просторового розташування атомів в молекулах і кристалах, що дозволяють «бачити» основні структурні складові з'єднання. Найбільш достовірним зазвичай є той варіант структури, в якому що найкраще узгоджуються обчислена і спостережена картини інтерференції рентгенівських або електронних хвиль в речовині. При цьому фіксованими виявляють лише центри тяжіння атомів, створюючи структуру. Думка ж про типа сі;: хімічному зв'язку, що обумовлюють стійкість з'єднання, робиться з різною мірою достовірності, на підставі непрямих міркувань і напівемпіричних узагальнень. Фур’є-аналіз, за допомогою якого можна вивчати розподіл електронної щільності в з'єднання і таким чином кількісно оцінювати характер хімічного зв'язку між складовими їх атомами, широкого вживання ще не отримав: він використовується лише для кристалів із заздалегідь добре вивченою кристалічною структурою. Таким чином, здається виправданим залучення до сфери физико-хімічних досліджень нових фізичних методів вивчення мікроскопічної структури твердих і рідких тіл; ці методи чутливіші до зміни електронної будови атомів, чим сучасний структурний аналіз.

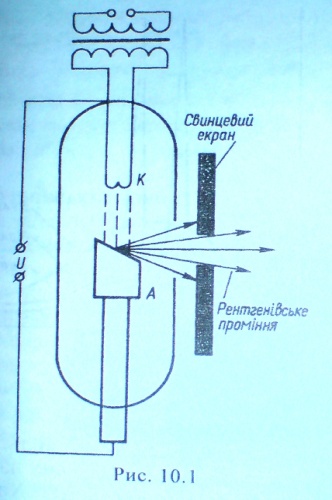
1. Рентгенівське випромінювання

Рентгенівське випромінювання було відкрите у 1895 р. видатним німецьким вченим В. Рентгеном (1845-1923), яке він назвав λ-променями. Пізніше воно було названо на його честь. Якщо основні властивості рентгенівського випромінювання були вивчені в досить короткий час після їх відкриття, то їх природа довгий час залишалась нез'ясованою.

* 1. Природа та одержання рентгенівського випромінювання

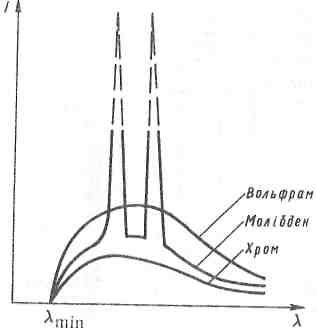
В 1912 р. М. Лауе одержав дифракцію рентгенівського випромінювання на монокристалах, що довело їх хвильову природу. Оскільки воно сильно іонізує повітря, не зазнає відхилення в електричному і магнітному полях, викликає почорніння фотоемульсій, то було зроблено висновок про його електромагнітну природу.

У 1907 р. В. Він (1864-1928), вимірюючи енергію фотоелектронів, які звільнялися під дією рентгенівського випромінювання, визначив довжину його хвилі. Було встановлено, що довжина хвилі '= 7\*10 -5 мкм. Таким чином було доведено, що рентгенівське випромінювання має ту саму природу, що й світло, і відрізняється від нього лише досить малими довжинами хвиль. Рентгенівські хвилі охоплюють широкий інтервал довжин: від 0,01 до 10-8 мкм.



Джерелами рентгенівського випромінювання є рентгенівські трубки, які в простіших випадках являють собою двоелектродні вакуумні прилади різних конструкцій і розмірів. На рис. 1.1 наведена схема рентгенівської трубки. У скляну трубку введено електроди: К (катод) і А (анод). Катод розжарення є джерелом електронів. Між катодом і анодом підтримується різниця потенціалів U в десятки і сотні кіловольтів. Електрони, які набули високих енергій у прискорювальному електричному полі, бомбардують анод А, площина якого утворює з напрямом руху електронів кут 45°. Внаслідок цього рентгенівське випромінювання, що виникає при гальмуванні електронів анодом, виходить із трубки через отвір захисного свинцевого екрану. Оскільки напруга на трубці досить висока, то вона завжди працює в режимі струму насичення. Щоб змінити інтенсивність рентгенівського випромінювання, змінюють струм розжарення катода. Коефіцієнт корисної дії рентгенівських трубок близько 1 % , тобто 99 % кінетичної енергії електронів перетворюється в тепло. За принципом одержання електронних пучків рентгенівські трубки поділяють на три типи: іонні, електронні та індукційні. Джерелами рентгенівського випромінювання можуть бути природні та штучні радіоактивні елементи, а також ряд небесних тіл. Так, сонячна корона дає потужне рентгенівське випромінювання в інтервалі хвиль 10 3-10-2 мкм, а Місяць під впливом потоку протонів(особливо в роки активного Сонця) дає інтенсивне рентгенівське випромінювання.

* 1. Гальмівне та характеристичне рентгенівське випромінювання та його спектри



Дослідження показали, що за порівняно низьких напруг рентгенівське випромінювання утворює суцільний спектр. Електрони, що вилітають з катода, під дією зовнішнього електричного поля набувають високих енергій і при досягненні анода гальмуються, внаслідок чого виникає рентгенівське випромінювання. Суцільний спектр рентгенівського випромінювання пояснюється гальмуванням електронів у момент досягнення ними анода. Таке випромінювання називають гальмівним. На рис. 1.2 показано експериментальні криві розподілу інтенсивності рентгенівського випромінювання за довжинами хвиль. Криві одержали за допомогою трубок, які працюють при однакових напругах з різними матеріалами анода (вольфрам, молібден, хром). Характерною особливістю суцільних рентгенівських спектрів є наявність чіткої короткохвильової межі λтіп та її незалежність від речовини анода. Із підвищенням напруги інтенсивність випромінювання збільшується, а короткохвильова межа зміщується в бік коротких хвиль. Між прискорювальною напругою U і частотою γmах існує лінійна залежність (рис. 1.3).

Виникнення суцільного рентгенівського спектра в класичній електродинаміці пояснюється гальмуванням електронів у полі кристалічної ґратки анода. Існування короткохвильової межі λтіn класична теорія пояснити не може.

На основі фотонної теорії кожний електрон при гальмуванні породжує один фотон. У разі повного переходу енергії електрона в енергію випромінювання виникає фотон із максимальним значенням енергії, тобто

mах min (1.1)

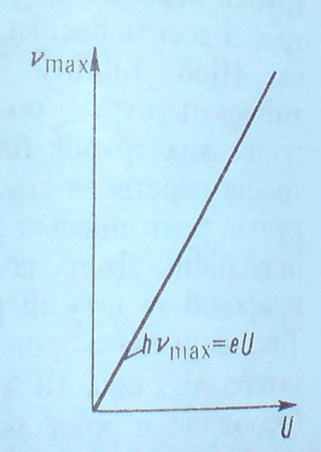
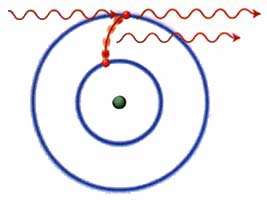


Рис. 1.3

При зіткненнях електронів з анодом частина енергії витрачається переважно на нагрівання анода. У цьому разі народжуються фотони з частотами γ<γmах. Оскільки зіткнення електронів з атомами анода мають випадковий характер, то розподіл енергії електронів на теплоту та випромінювання буде довільним і гальмівне випромінювання має суцільний спектр. Крім цього, фотонна теорія пояснює незалежність короткохвильової межі λтіn (γmах) від речовини анода, а з виразу (1.1) безпосередньо випливає лінійна залежність γ'mах від U (рис. 1.3). Короткохвильова межа суцільного спектра чітко виражена, і відповідна їй довжина хвилі λтіn може бути знайдена з великою точністю, тому експериментальне визначення сталої Планка h з рентгенівського спектра є одним із найточніших методів.

У випадку підвищення напруги на рентгенівській трубці до величини, більшої за деяке критичне значення, що залежить від речовини анода, на фоні суцільного спектра виникають лінійчасті, інтенсивність яких у тисячі разів перевищує інтенсивність суцільного спектра. Оскільки лінійчастий рентгенівський спектр визначається природою речовини, з якої виготовлено анод, то його називають характеристичним. З рис. 1.2 видно, що для напруги, при якій рентгенівська трубка з анодом із вольфраму і хрому випромінює суцільний спектр, трубка з молібденовим анодом, крім суцільного, випромінює ще лінійчастий спектр. Виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання фотонна теорія пояснює вибиванням електронів із внутрішніх електронних шарів атомів анода швидкими електронами або фотонами високих енергій. Перехід електронів з вищих шарів на шар, з якого вибито електрон, супроводжується випромінюванням рентгенівського кванта. Існування характеристичного випромінювання підтверджує наявність дискретних рівнів енергії атомів.

1. Рентгенівські спектри атомів



Після виявлення рентгенівських променів , було викликало інтерес у багатьох дослідників. Важливий крок вперед зробив англієць Чарлз Баркла, що довів експериментально, що рентгенівське випромінювання це електромагнітні хвилі, довжина яких менша, ніж у видимого світла і ультрафіолетових променів.

Рентген досліджував так зване гальмівне рентгенівське випромінювання. Воно виникає в катодній трубці при зіткненні електронів з анодом і має безперервний спектр (широкий діапазон довжин хвиль). Але Баркла виявив, що якщо впливати на атоми елементу рентгенівськими променями, то атоми самі починають випускати такі ж промені певних довжин хвиль. Кожному елементу властивий свій, індивідуальний спектр характеристичного рентгенівського випромінювання, подібний до оптичних лінійчатих спектрів, але розташований в іншому діапазоні довжин хвиль.

Цим спектрам також дала пояснення квантова теорія. Якщо рентгенівський фотон вибиває за межі атома електрон з якого-небудь з нижніх електронних шарів, то один з електронів, що знаходиться у вищих шарах (що має велику енергію), перескакує на місце, що звільнилося, і відповідно до постулатів Бору випускає новий фотон з довжиною хвилі рентгенівського діапазону, - це і є характеристичне рентгенівське випромінювання. Від того, який саме з електронів впаде на місце вибитого, залежить довжина хвилі фотона; тому видалення одного і того ж електрона наводить до появи цілої спектральної серії характеристичного випромінювання.

Окрім гальмівного і характеристичного існує ще один різновид рентгенівського випромінювання. Якщо пучок дуже швидких електронів потрапляє в сильне магнітне поле, траєкторії часток круто завертаються. В той же час, як і при будь-якому русі зарядів, з'являється синхротронне електромагнітне випромінювання (вперше його спостерігали в синхротроні - одному з типів прискорювачів заряджених часток). Довжини хвиль синхротронного випромінювання можуть бути різними залежно від напруженості магнітного поля. Нерідко вони знаходяться в межах рентгенівського діапазону, але ближче до ультрафіолетового. Таке випромінювання називається м'яким рентгенівським.

1. Поглинання та розсіяння рентгенівського випромінювання

Рентгенівське випромінювання має велику проникну здатність. При взаємодії рентгенівських фотонів з електронами атомів речовини енергія випромінювання витрачається на такі процеси утворення: когерентного випромінювання, при якому довжина хвилі та енергія розсіяного фотона не змінюються, а змінюється тільки напрям імпульсу; некогерентного випромінювання, при якому змінюються напрям і величина імпульсу фотона та його енергія (комптонівське розсіяння); фотоелектронів, які мають певні значення кінетичної енергії, та іонізованих атомів (внутрішній фотоефект); двічі іонізованих атомів та на ін. Внаслідок цього інтенсивність рентгенівського випромінювання при проходженні крізь речовини зменшується, тобто воно поглинається. Поглинання рентгенівського випромінювання в загальному випадку зумовлене справжнім поглинанням та розсіянням і відбувається за експоненціальним законом

kd (1.2)

де - початкова інтенсивність рентгенівського випромінювання; - інтенсивність випромінювання, що проходить шар речовини завтовшки d; k - коефіцієнт поглинання. Оскільки поглинання випромінювання зумовлене справжнім поглинанням і розсіянням, то коефіцієнт поглинання можна записати як суму двох коефіцієнтів

п + р (1.3)

де п і р - відповідно коефіцієнти справжнього поглинання і розсіяння. Дослідним шляхом встановлено, що коефіцієнт справжнього поглинання залежить від густини речовини, атомного номера 7. в періодичній системі елементів Менделєєва, атомної маси та довжини хвилі, тобто

п~ρ 𝝀3 (1.4)

Це означає, що атоми хімічних елементів, які знаходяться в кінці періодичної системи елементів і утворюють речовини великої густини, повинні інтенсивно поглинати рентгенівське випромінювання. Прикладом такої речовини є свинець. Коефіцієнти п і р , а отже, і пропорційні масі речовини. У зв'язку з цим зручніше користуватися масовими коефіцієнтами, тобто відношеннями п/ ρ, р/ ρ, / ρ, де ρ - густина речовини. Тоді вираз (1.2) запишеться так:

(1.5)

Для теоретичних розрахунків зручніше користуватись атомними коефіцієнтами, які одержують як добуток масових коефіцієнтів на абсолютну масу атома, тобто на відношення кілограм-атома даного елемента А до числа Авогадро

;.; ; (1.6)

Характерною особливістю поглинання рентгенівського випромінювання є те, що воно є суто атомним, і молекулярний коефіцієнт поглинання дорівнює сумі атомних коефіцієнтів елементів, що входять до складу молекул.

Розсіяння рентгенівського випромінювання виявляє закономірності, які значно відрізняються від розсіяння світлових хвиль видимої частини спектра. Якщо у видимій частині спектра розсіяння обернено пропорційне четвертому степеню довжини хвилі, то розсіяння рентгенівського випромінювання не залежить від довжини хвилі.

1. Застосування рентгенівського випромінювання

Зразу ж після відкриття рентгенівського випромінювання його було застосовано в медицині. Цьому сприяла його велика проникна здатність та особливості поглинання. Кістки і тканини по-різному поглинають рентгенівське випромінювання, оскільки в перші входить кальцій, а в другі -вода, і відношення їх коефіцієнтів поглинання дорівнює приблизно 68. Тому на рентгенівських знімках тінь від кісток різко виділяється.

Пізніше була розроблена рентгенівська дефектоскопія - виявлення наявності, місця і розмірів внутрішніх дефектів у виробах шляхом їх рентгенівського просвічування.

Після того, як досконало була вивчена природа рентгенівського випромінювання, одержана дифракція, його почали застосовувати для дослідження будови кристалів. Так було створено рентгенівський структурний аналіз, за допомогою якого визначено атомні структури мінералів, неорганічних сполук, сплавів, структури складних органічних сполук, проводиться наукове прогнозування добування нових матеріалів із наперед заданими властивостями та ін.

Рентгеноспектральний аналіз дає змогу з великою точністю визначити довжини хвиль та інтенсивності тонкої структури рентгенівських спектрів випромінювання і поглинання. На основі таких відомостей можна визначити енергію зв'язку електронів у різних стаціонарних станах, стежити за змінами величин енергії зв'язку при зміні взаємодії і характеру взаємодії в конденсованих системах, тобто одержати відомості про енергетичний спектр електронів.

Велике практичне значення має рентгеноспектральний хімічний аналіз елементарного складу речовини. Один з його нових методів (так званий локальний рентгеноспектральний хімічний аналіз) дає змогу визначити елементарний хімічний склад усіх елементів таблиці Менделєєва в мікроскопічних об'ємах близько кубічного мікрометра. У наш час це єдиний метод визначення складу окремих вузлів схем мікроелектроніки, перехідних шарів у приладах квантової електроніки.

На практиці використовують кілька методів рентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізу, а саме: метод Лауе — нерухомий монокристал опромінюється вузьким пучком рентгенівського випромінювання, спектр якого неперервний (суцільний); метод обертового кристала - монокристал, що обертається, опромінюють монохроматичними променями; метод порошків (метод Дебая — Шеррера - Хелла) — полікристалічне тіло опромінюють монохроматичним рентгенівським випромінюванням.

Великого значення набули дослідження рентгенівського випромінювання космічних тіл, які проводяться з штучних супутників. На основі цих досліджень стає можливим визначення складу небесних тіл за їх рентгенівським випромінюванням. Ці дослідження привели до створення рентгенівської астрономії\*.

Широкого практичного застосування набула також рентгенівська мікроскопія. Хоч роздільна здатність рентгенівських мікроскопів на 2—3 порядки нижча від роздільної здатності електронних, проте велика проникна здатність рентгенівського випромінювання дає змогу розв'язувати ряд практичних задач металознавства, біології та інших галузей знань.

Висновок

Дослідження в області рентгенівської спектроскопії, що отримали великий розвиток відразу ж після відкриття явища дифракції рентгенівських променів в кристалах, як відомо, зіграли видатну роль в створенні сучасної теорії атома. Вже в перші роки фізики, що працювали в цій області, накопили великий експериментальний матеріал, що стосується величин довжин хвиль і відносної інтенсивності ліній рентгенівських спектрів більшості хімічних елементів, і встановили вкрай цікаві і важливі закономірності. Їх пояснення, так само як і можливість створення на базі нових теоретичних вистав раціональної систематики ліній рентгенівського спектру, було одним з найбільш крупних успіхів теорії атома. Лише після цього і особливо після успішного впровадження в 30-х роках нашого століттІ в практику світлосильних рентгенівських спектрографів із зігнутим кристалом стало можливим використання рентгенівської спектроскопії в хімії. За допомогою цього нового аналітичного методу були вперше виявлені і охарактеризовані деякі, доти невідомі хімічні елементи - реній і гафній, існування яких в природі було передбачене Д. І. Менделєєвим.

Цим же методом в даний час проводиться найбільш точне і швидке кількісне визначення ряду хімічних елементів, наприклад, елементів групи рідких земель, танталу і ніобію, гафня і цирконію при їх одночасній присутності в аналізованій пробі, а також вирішуються деякі інші аналітичні завдання.

У справжній книзі була зроблена спроба показати, що цим не вичерпуються можливості використання рентгенноскопічних методів в хімії, металургії і металознавстві. Дослідження тонкої структури рентгенівських спектрів, форми ліній випускання і складної структури спектрів поглинання, як про це можна судити навіть на підставі невеликого викладеного| вище за матеріал, дозволяють використовувати цей метод для дослідження деяких хімічних питань, що часто важко піддаються вивченню іншими методами. Для успішного дозволу цих нових завдань буде потрібно від дослідників в області рентгенівської спектроскопії, звичайно, подальші зусилля, направлені на дослідження способів підвищення світлосильності і вирішуючої сили використовуваної апаратури, на з'ясування деяких питань теорії процесів випускання і поглинання рентгенівських променів в речовині і на з'ясування причин, що викликають «аномалії» в структурі рентгенівських спектрів так званих перехідних елементів. Багатообіцяючим представляється також перехід до ширшого використання для цілей «спектроскопії твердого стану» (як інколи називають цю нову область дослідження твердих тіл) вторинного методу збудження рентгенівських променів (методу флюоресценції) і іонізаційного методу їх реєстрації.

Все це приведе до підвищення точності експериментальних даних і надійності виводів, наступних з аналізу результатів рентгеноспектроскопічних досліджень. В той же час це поза сумнівом сприятиме виявленню нових можливостей методу і розширенню сфери його застосування.

Література

1. Загальний курс фізики: У 3т./ за ред. І.М.Кучерука. – 2-ге вид., випр. – К.: Техніка, 2006

2. Оптика. Квантова фізика / І.М.Кучерук, І.Т. Горбачук. – 518с.: іл.

3. В. Гайтлер. Квантовая теория излучения, ОНТИ, 1938.

4. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, 2 изд., М., 1957

1. Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М., Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, М., 1953.