

Laboratorium z Krystalochemii

2 godz.

Charakterystyka promieniowania molibdenowej lampy rentgenowskiej

Cel ćwiczenia: rejestracja i wyznaczenie linii charakterystycznych dla molibdenowej lampy rentgenowskiej przy użyciu kryształu KBr i LiF jako analizatora.

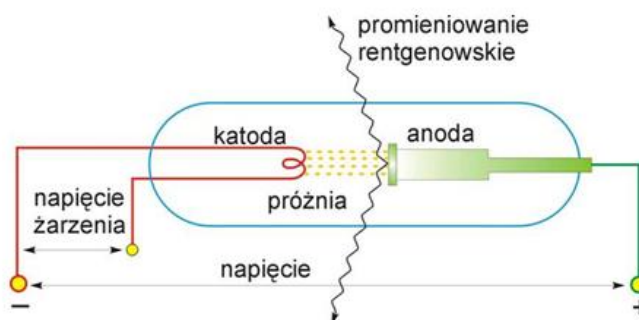
Wstęp teoretyczny

Promieniowanie rentgenowskie

Promieniowanie rentgenowskie jest promieniowaniem elektromagnetycznym, którego długość fali mieści się w zakresie $10^{-12} - 10^{-8}$ m. W widmie fal elektromagnetycznych promieniowanie X zajmuje miejsce między promieniowaniem UV i gamma γ . Promieniowanie rentgenowskie jest uzyskiwane za pomocą lampy rentgenowskiej lub synchrotronu.

Budowa i działanie lampy rentgenowskiej

Najważniejszymi elementami lampy rentgenowskiej są dwie elektrody – katoda i anoda, zatopione w szklanej bańce próżniowej. Schemat lampy rentgenowskiej prezentuje Rys. 1.



Rys. 1. Schemat budowy lampy rentgenowskiej

Do elektrod przyłożone jest napięcie rzędu kilkudziesięciu kilowoltów. Dodatkowo katoda wchodzi w skład drugiego obwodu, zwanego obwodem żarzenia. Prąd o dużym napięciu, generowany przez obwód żarzenia, rozgrzewa katodę do bardzo wysokiej temperatury. Energia drgań termicznych atomów katody jest tak duża, że swobodne elektrony (z pasma przewodnictwa) opuszczają katodę, która staje się źródłem elektronów (zjawisko termoemisji). Wyemitowane elektrony są przyspieszane w polu elektrycznym, zyskując energię kinetyczną równą pracy pola elektrycznego.

$$E = \frac{mv^2}{2} = eU \quad (1)$$

$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (ładunek elektronu)
 U – napięcie między elektrodami
 $M = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ g}$ (masa elektronu)

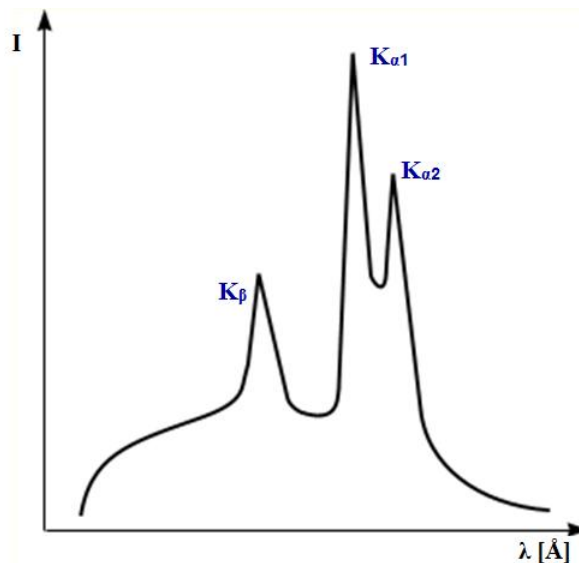
Elektrony z dużą prędkością uderzają w materiał anody, która staje się źródłem promieniowania rentgenowskiego. Promienie rentgenowskie wychodzą z lampy na zewnątrz przez okienka berylowe znajdujące się w obudowie lampy. Lampa wymaga chłodzenia, ponieważ znaczna część energii kinetycznej elektronów uderzających w anodę jest zamieniana w ciepło. Najistotniejszymi parametrami charakteryzującymi lampy rentgenowskie są:

- ❖ ognisko anody – część powierzchni anody, na którą pada strumień elektronów emitowanych z katody.
- ❖ ognisko efektywne – przekrój wiązki promieni opuszczających anodę w płaszczyźnie prostopadłej do jej biegu.
- ❖ moc lampy ($P = U \cdot I$; gdzie U – napięcie, I – natężenie)
- ❖ jasność lampy – ilość fotonów emitowanych z danej powierzchni anody.

Widmo promieniowania lampy rentgenowskiej

Widmo promieniowania to zależność natężenia promieniowania I od długości fali λ . Składa się z:

- ❖ widma ciągłego (białego, polichromatycznego) obejmującego fale o różnej długości;
- ❖ charakterystycznego (liniowego) – o ściśle określonych długościach fali, zależnych od materiału anody (Rys.2.)



Rys. 2. Rozkład natężenia promieniowania ciągłego i charakterystycznego.

Dla małych wartości przyłożonego napięcia między katodą a anodą obserwujemy tylko widmo ciągłe. Gdy różnica potencjałów jest większa od potencjału wzbudzenia pierwiastka z którego wykonano anodę na widmie pojawiają się linie widma charakterystycznego.

❖ Widmo ciągłe

Widmo ciągłe jest wynikiem gwałtownego hamowania elektronów w materiale anody. Elektrony mogą zderzać się z materiałem anody w różny sposób i w zależności od rodzaju zderzenia tracą różne ilości energii. Zazwyczaj rozprędkowany elektron oddaje energię E w kilku zderzeniach, wysyłając w każdym zderzeniu foton promieniowania rentgenowskiego, w wyniku czego powstaje widmo ciągłe jako zbiór fal o różnej długości.

$$E = h\nu$$

h – stała Plancka,
 ν – częstość drgań

W przypadku pojedynczego zderzenia elektron traci całą swoją energię na wypromieniowanie jednego fotonu, emitując falę promieniowania rentgenowskiego o maksymalnej częstości, a więc o minimalnej długości λ_{\min} . Odpowiada to krótkofalowej granicy widma

$$E = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

Granica krótkofalowa widma promieniowania rentgenowskiego zależy od napięcia przyspieszającego elektrony w lampie rentgenowskiej:

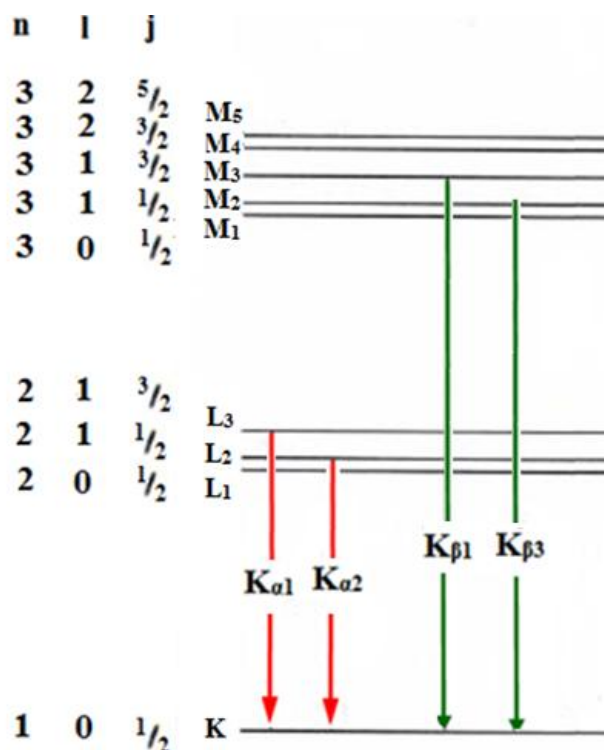
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{12,39}{U} [\text{\AA}]$$

❖ Widmo charakterystyczne

Proces powstawania widma charakterystycznego jest następujący. Wyemitowany przez katodę elektron, który posiada dostatecznie dużą energię, jest zdolny do jonizowania atomów materiału anody, to znaczy do wybicia elektronów z ich powłok, wprowadzając atomy w stan wzbudzenia. Wzbudzony atom dąży do powrotu do stanu podstawowego. Następuje to w rezultacie przeskoku elektronu z wyższego poziomu energetycznego, czemu towarzyszy emisja kwantu promieniowania charakterystycznego. Energia wypromieniowanego kwantu jest równa różnicy energii poziomów pomiędzy którymi nastąpiło przejście. W zależności od tego, z której powłoki został wybity elektron, w widmie charakterystycznym wyróżnia się serie K, L, M itd. W rentgenowskiej analizie strukturalnej wykorzystuje się zazwyczaj promieniowanie serii widmowej K, która odpowiada usunięciu elektronu z powłoki K i następującemu po nim przeskokowi elektronu z wyższych poziomów energetycznych. Najważniejsze linie tej serii zostały przedstawione w Tabeli 1 oraz na Rysunku 3

Tabela 1. Najważniejsze linie serii widmowej K

Nazwa przeskoku elektronu zgodnie z nomenklaturą		Przeskok elektronu pomiędzy:
Siegbahn	IUPAC	
$K_{\alpha 1}$	KL3	$L_3 \rightarrow K$
$K_{\alpha 2}$	KL2	$L_2 \rightarrow K$
$K_{\beta 1}$	KM3	$M_3 \rightarrow K$
$K_{\beta 3}$	KM2	$M_2 \rightarrow K$



Rys. 3. Schemat poziomów energetycznych atomu i powstawania promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla najważniejszych linii serii widmowej K

Zgodnie z mechaniką kwantową niedozwolone są przejścia pomiędzy poziomami energetycznymi o takich samych pobocznych liczbach kwantowych l.

Najbardziej intensywną linią w serii K jest linia $K_{\alpha 1}$. Jeżeli natężenie tej linii przyjąć jako 100%, to natężenie linii $K_{\alpha 2}$ wynosi 50%, a linii K_{β} zaledwie 20%. Linie $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ mają zbliżone długości fali, dlatego często traktuje się je łącznie i nazywa się je promieniowaniem K_{α} . Długość fali promieniowania K_{α} oblicza się jako średnią uwzględniającą stosunek natężenia $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$:

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{3}$$

Zgodnie z prawem H.G. Moseley'a długość promieniowania jest odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu liczby atomowej Z

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

gdzie:

Z – liczba atomowa pierwiastka

R – stała Rydberga ($1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)

σ – jest stałą ekranowania (dla linii K_{α} stała ekranowania jest równa jedności)

n_1 – główna liczba kwantowa powłoki, na którą następuje przeskok elektronu

n_2 – główna liczba kwantowa powłoki, z której następuje przeskok elektronu

Wzór Mosleya uwzględnia jedynie te składowe danej serii, które różnią się głównymi liczbami kwantowymi.

Prawo Bragga

W 1905 r. W. L. Bragg i G. Wulff podali interpretację zjawiska ugięcia promieni rentgenowskich przez kryształ. Rysunek 5 prezentuje odbicie monochromatycznej wiązki równoległych promieni rentgenowskich od serii płaszczyzn sieciowych (hkl).

Jeśli na serię równoległych płaszczyzn sieciowych (hkl), oznaczonych na Rys. 4 jako 1, 2, 3 i 4, oddalonych od siebie na odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} pada wiązka promieni rentgenowskich o długości fali λ pod kątem θ (kąt odbłyску) to promienie wnikają w głąb kryształu, a od każdej płaszczyzny sieciowej (hkl) następuje odbicie. Wzmocnienie promieni odbitych od równoległych płaszczyzn sieciowych nastąpi wtedy, gdy różnica ich dróg będzie równa całkowitej wielokrotności długości fali ($n\lambda$), gdyż wówczas fale te będą zgodne w fazie. W przypadku promieni odbitych od dwóch równoległych do siebie płaszczyzn 1 i 2 warunek wzmocnienia zostanie spełniony gdy:

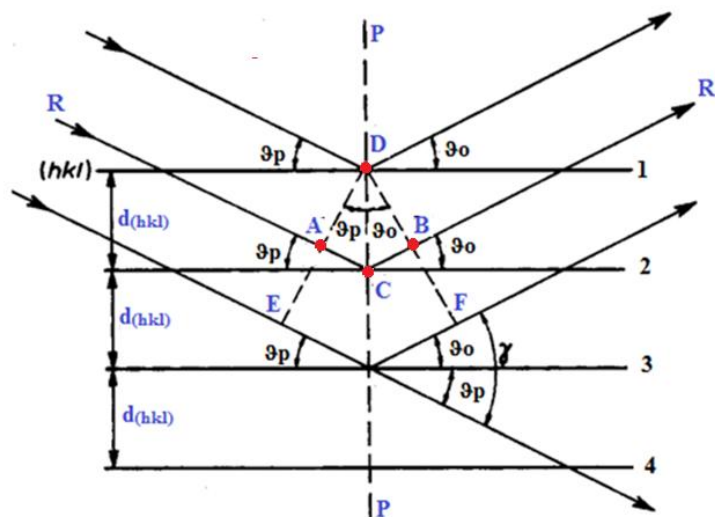
$$\Delta S = AC + CB = n\lambda$$

$$AC = d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{oraz} \quad CB = d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Wobec czego

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{wzór Bragga}$$

gdzie d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa,
 θ – kąt dyfrakcji
 n – rząd dyfrakcji (liczba całkowita),
 λ – długość fali



Rys. 4. Odbicie monochromatycznych promieni rentgenowskich od równoległych płaszczyzn krystalicznych (hkl)

Znając odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} i eksperymentalnie wyznaczając kąt θ , możemy wyznaczyć energię linii charakterystycznych promieniowania X korzystając z równania:

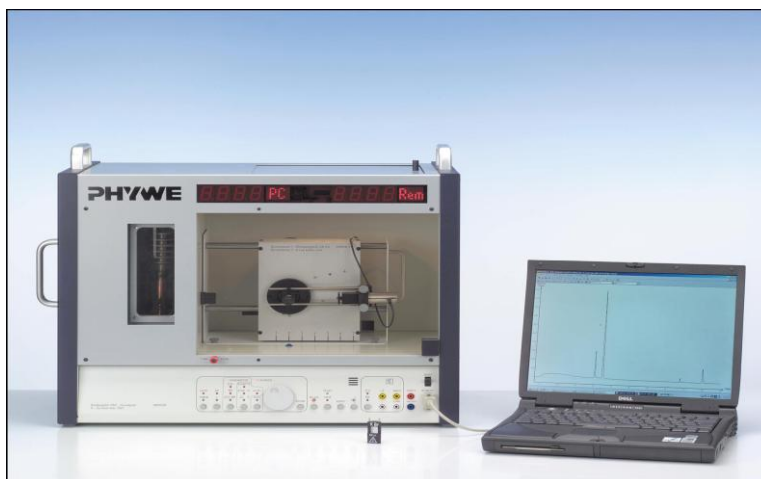
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

lub korzystając z równania:

$$E = \frac{nhc}{2d_{hkl} \sin \theta}$$

Wykonanie ćwiczenia:

Sprzęt i odczynniki: dyfraktometr PHYWE, komputer PC wraz z oprogramowaniem PHYWE Measure, kryształ KBr lub LiF



Rys. 5. Dyfraktometr rentgenowski PHYWE.

Część I. Przygotowanie dyfraktometru do pracy.

- 1.1. Zamocować przesłonę na wyjściu promieniowania X o grubości 1 mm.
- 1.2. Ustawić goniometr w pozycji 4.
- 1.3. Zamocować kryształ KBr lub LiF w komorze eksperymentalnej.
- 1.4. Komputerowo ustawić parametry pracy dyfraktometru.
- 1.5. W zależności od wybranego kryształy wprowadzić następujące dane do programu „Measure”:

KBr	LiF
napięcie anodowe – 35 kV	napięcie anodowe – 35 kV
prąd anodowy – 1mA	prąd anodowy – 1mA
czas zliczania – 2s	czas zliczania – 2s
krok kątowy – 0.1°	krok kątowy – 0.1°
kąt początkowy – 3°	kąt początkowy – 4°
kąt końcowy – 30°	kąt końcowy – 65°

Część II. Rejestracja widma.

- 2.1. Nacisnąć klawisz „continue” i rozpocząć pomiar.
- 2.2. Zarejestrować widmo (zmierzyć zależności i intensywności promieniowania X od kąta Bragga w zadanym przedziale kąta θ).
- 2.3. Po zarejestrowaniu widma, nacisnąć „stop measurement”, a następnie zapisać w pamięci komputera.

Część III. Obróbka danych pomiarowych.

- 3.1. Korzystając z równania Bragga obliczyć maksymalny rząd refleksów możliwych do zarejestrowania.
- 3.2. Odczytać z wykresu $I(\theta)$ położenia (maxima) linii charakterystycznych molibdenowej lampy rentgenowskiej dla wszystkich rzędów dyfrakcji.
- 3.3. Korzystając z równania wyznaczyć wartości eksperymentalne energii dla linii K_{α} i K_{β} .
- 3.4. Korzystając ze schematu poziomów energetycznych dla molibdenu oraz z poniższego wzoru, obliczyć teoretyczne wartości energii dla linii K_{α} i K_{β} .

$$E_{K_{\alpha}^*} = \frac{1}{2}(E_{L2} + E_{L3}) - E_K$$

$$E_{K_{\beta}} = E_{M2,3} - E_K$$

$E_{K_{\alpha}^*}$ – średnia wartość energii linii $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$.

- 3.5. Wyniki przedstawić w postaci tabeli:

n	Θ	linia	E_{exp}	E_{cal}

- 3.6. Na podstawie danych eksperymentalnych uzupełnić poniższą tabelę.

	n = 1				n = 2			
	$\Theta(K_{\alpha})[^\circ]$	$\lambda(K_{\alpha})[\text{pm}]$	$\Theta(K_{\beta})[^\circ]$	$\lambda(K_{\beta})[\text{pm}]$	$\Theta(K_{\alpha})[^\circ]$	$\lambda(K_{\alpha})[\text{pm}]$	$\Theta(K_{\beta})[^\circ]$	$\lambda(K_{\beta})[\text{pm}]$
Mo (Z=42)								

Zachować wyniki doświadczenia.

Część IV. Zadania do rozwiązania.

1. Obliczyć granicę krótkofalowej części widma ciągłego przy napięciach pracy lampy rentgenowskiej $V_1 = 10\text{kV}$, $V_2 = 20\text{kV}$, $V_3 = 40\text{kV}$. Jak zmienia się długość fali na granicy krótkofalowej w zależności od napięcia lampy?
2. Obliczyć prędkość i energię elektronów uderzających w anodę lampy rentgenowskiej pracującej przy napięciu $V_1 = 10\text{kV}$ i $V_2 = 40\text{kV}$.

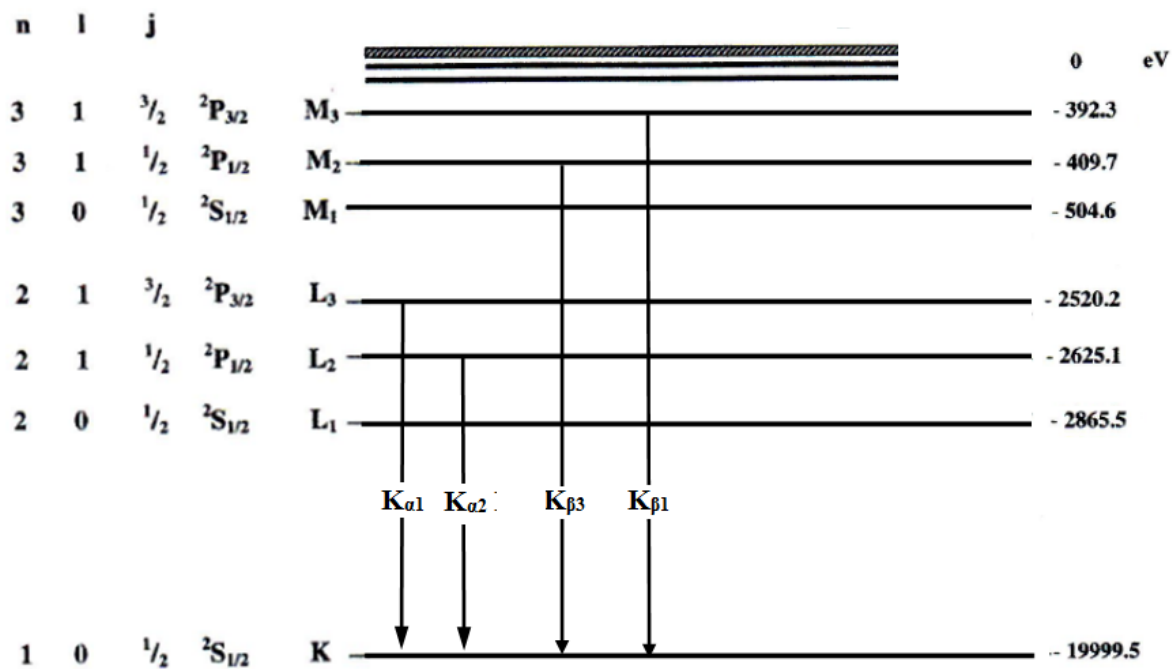
- Obliczyć długość fali promieniowania K_{α} i K_{β} molibdenu, miedzi oraz chromu; przedstawić graficzną postać prawa Moseleya.
- Jaka jest moc lampy rentgenowskiej przy zasilaniu jej całkowicie wyprostowanym napięciem $V=40\text{kV}$ i prądzie $I = 25 \text{ mA}$. Jeżeli jest to moc maksymalna, to jakie jest dopuszczalne natężenie prądu przy napięciu $V_1=50\text{kV}$, a jakie przy $V_2 = 60\text{kV}$.
- Lampa rentgenowska z anodą wolframową pracuje przy napięciu $V = 40\text{kV}$ i natężeniu $I = 25\text{mA}$. Energia elektronów zamieniana na ciepło wynosi $\eta = 99\%$. Jeżeli pominąć odprowadzenie ciepła, to po jakim czasie anoda o masie $m = 0.1 \text{ kg}$ ulegnie stopieniu? Temperatura topnienia wolframu $T_t = 3370^{\circ}\text{C}$, ciepło topnienia $c_t = 184 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$, ciepło właściwe $1536\text{J/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$, temperatura otoczenia $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$.
- Obliczyć, jaka musi być szybkość przepływu wody chłodzącej przez miedzianą anodę lampy, aby odprowadzić ciepło wydzielone w czasie jej pracy przy napięciu $V=40\text{kV}$ i natężeniu $I = 10\text{mA}$. Sprawność lampy $\eta = 1\%$. Różnica temperatury wody na wejściu i wyjściu lampy nie powinna przekraczać $\Delta T=2^{\circ}\text{C}$. Ciepło właściwe wody $c_w = 4186.7 \text{ J/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$

Stale fizyczne

Masa elektronu	$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ładunek elementarny	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Stała Plancka	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 4.1357 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$
Stała dielektryczna	$\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ N}^{-1}\text{m}^{-2}\text{C}^2$
Prędkość światła	$c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Odległość międzypłaszczyznowa dla KBr (100)	$d_{100} = 3.290 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 3.290 \text{ \AA}$
Odległość międzypłaszczyznowa dla LiF (100)	$d_{100} = 2.014 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2.014 \text{ \AA}$

Literatura

- D. Holiday, R. Resnick, J. Walker, Podstawy fizyki ,Tom V, rozdz. 41
- Z. Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenowska analiza strukturalna



Rys.6. Poziomy energetyczne w molibdenie (Mo, Z = 42).