

Röntgen-Emissions- und Absorptionsspektren

1. Einleitung

Untersuchungen über die Struktur der Elektronenhülle von Atomen sind mit Hilfe des sichtbaren Lichtes und auch der UV- und IR-Strahlung möglich. Man erfasst damit jedoch nur den äußeren Teil der Hülle, wie beispielsweise die Energieniveaus des sogenannten „Leuchtelektrons“, des äußersten Elektrons bei den Alkali-Atomen. Zugang zum inneren Teil der Hülle eines elektronenreichen Atoms findet man nur mit der wesentlich energiereicheren Röntgen-Strahlung¹. Sie schließt sich im elektromagnetischen Spektrum auf der höher-energetischen Seite an die UV-Strahlung an. Ihr Energiebereich erstreckt sich ungefähr von 10 eV bis 100 keV. Der Quantencharakter der Strahlung tritt aufgrund der höheren Energie noch stärker in den Vordergrund als beim sichtbaren Licht. Dennoch können auch hier unter bestimmten Versuchsbedingungen Wellenphänomene beobachtet werden (siehe z.B. Kap.5).

Im vorliegenden Experiment soll zunächst die Erzeugung von Röntgenstrahlung und die daraus resultierende Gestalt des Emissionsspektrums beschrieben werden. Im zweiten Teil wird über die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie berichtet. Dabei sind insbesondere die Absorptionsspektren Gegenstand der Untersuchung.

Im apparativen Teil werden Verfahren zur Energie- und Intensitätsmessung bei Röntgenstrahlung dargestellt.

2. Entstehung der Röntgenstrahlung

Wenn Elektronen in Materie eindringen, können sie ihre kinetische Energie in vielen aufeinanderfolgenden Ionisationsprozessen schrittweise verlieren. Im Endeffekt wird dabei ihre kinetische Energie in Wärme umgewandelt, sodass praktisch keine Strahlung erzeugt wird. Im Gegensatz dazu ist es aber auch möglich, - wenn man mit geringerer Wahrscheinlichkeit – dass ein einfallendes Elektron tiefer in die Hülle eines Absorberatoms eindringt und damit in den Einflussbereich seines Kernfeldes gerät. Durch die Coulomb-Wechselwirkung wird es dabei aus seiner geradlinigen Bahn abgelenkt; das heißt, es erfährt eine Beschleunigung. Sowohl die klassische Physik als auch die Quantentheorie sagen für diesen Fall die Emission von Strahlung voraus, wobei die Emissionswahrscheinlichkeit proportional zum Quadrat der Kernladungszahl z ist. Im quantenmechanischen Bild entsteht bei jedem dieser Prozesse ein Photon, das bevorzugt senkrecht² zur Elektronengeschwindigkeit abgestrahlt wird. Man bezeichnet die auf diese Weise entstehende Strahlung als **Bremsstrahlung**. Das Energiespektrum der Bremsstrahlungsquanten ist **kontinuierlich**. Es reicht von null bis zu einem Maxi-

¹ benannt nach dem deutschen Physiker Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923)

² falls die Elektronenenergie im nicht-relativistischen Bereich liegt

malwert, der genau dann erreicht wird, wenn die gesamte kinetische Energie des Elektrons in einem Abbremsungsprozess in Strahlungsenergie umgewandelt wird. Die Berechnung der Gestalt des Bremsstrahlungsspektrums ist ein schwieriges Problem, da die Elektronen auf ihren Weg durch eine **endlich** dicke Materieschicht mehrere Abbremsungsprozesse erleiden können. Sie sind zum Teil mit großen Richtungsänderungen verbunden, sodass die Weglänge eines Elektrons nicht bekannt ist. Außerdem können die Elektronen, wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, vor Eintritt einer Bremsstrahlungsemission einen Teil ihrer Energie durch Ionisationsprozesse verloren haben.

In Konkurrenz zur Abbremsung des einfallenden Elektrons im Coulomb-Feld eines Atomkerns kann dieses auch eine Ionisation des Atoms in einer seiner inneren Schalen hervorrufen. Ihr Auftreten ist an eine Energieschwelle gebunden: Das einfallende Elektron muss mindestens die Bindungsenergie des Elektrons besitzen, welches es aus seiner Schale herausschlägt. Der Zustand der Ionisation ist jedoch instabil. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt mit einer Relaxationszeit von größenordnungsmäßig 10^{-8} s, wobei ein Elektron aus einer höheren Schale in das entstandene „Loch fällt“. Das dadurch entstandene neue Loch wird wiederum von einem Elektron aus einer noch höheren Schale aufgefüllt und so fort. Die bei diesen Prozessen freiwerdenden Energien werden ebenfalls in Form von Photonen abgegeben. Ihre Energiebeträge sind jedoch im Gegensatz zu den Bremsstrahlungsquanten **diskret**. Sie sind gegeben durch den Energieunterschied der bei dem Emissionsvorgang beteiligten Schalen. Es gilt also

$$(1) \quad E_{\text{Photon}} = h\nu = E_n - E_m .$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum, ν = Frequenz der Strahlung, E_n u. E_m = Energieniveaus in der Elektronenhülle des Atoms)

Da die Energie der auf diese Weise erzeugten Strahlung von den Atomen der bestrahlten Materieschicht abhängt, bezeichnet man sie auch als **charakteristische Röntgenstrahlung**.

Zur Erzeugung von Röntgenstrahlung benötigt man demnach schnelle Elektronen. Sie werden üblicherweise in einer Röntgenröhre erzeugt (schematische Darstellung in Abb.1). Sie enthält in einem evakuierten Glaskolben einen Glühdraht (Kathode), der

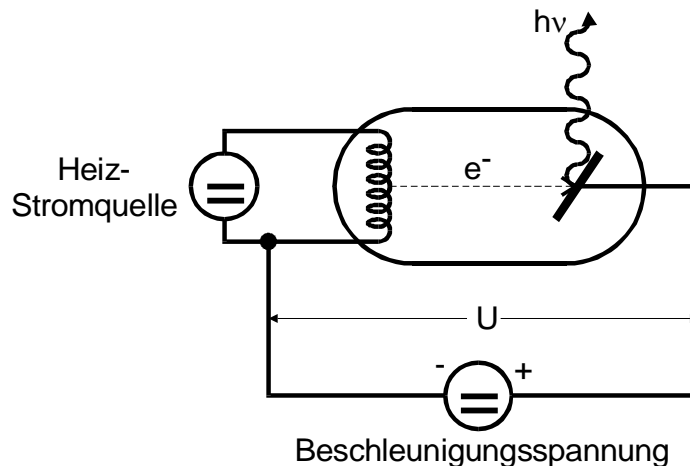


Abb.1: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre

durch thermische Emission³ freie Elektronen erzeugt. Dem Glühdraht gegenüber steht die Anode. Sie besitzt eine positive Spannung U von einigen kV gegenüber der Kathode. Durch das elektrische Feld zwischen beiden Elektroden werden die Elektronen beschleunigt, sodass sie mit hoher Geschwindigkeit auf die Anode aufprallen. Dort entsteht dann durch die oben beschriebenen Prozesse die Röntgenstrahlung.

3. Das Emissionsspektrum ohne Feinstruktur

Die Abhängigkeit der Intensität von der Energie der Röntgenquanten bezeichnet man als das Spektrum der Strahlung, wobei man unter dem Begriff „Intensität“ die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Quanten versteht.

Wie aus dem zuvor Gesagten hervorgeht, setzt sich das Spektrum der von einer Röntgenröhre emittierten Strahlung aus 2 Anteilen zusammen, dem Bremsstrahlungskontinuum und den Linien der charakteristischen Strahlung. Die Intensität der Bremsstrahlung geht für $E \rightarrow 0$ asymptotisch gegen null. Im Gegensatz dazu bricht das Spektrum mit wachsender Energie bei einer endlichen Energie E_{\max} ab, welche gleich der kinetischen Energie E_{kin} der beschleunigten Elektronen ist. Da E_{kin} durch die Beschleunigungsspannung U festgelegt ist gilt

$$(2) \quad E_{\max} = h\nu_{\max} = e_0 U \quad .$$

(e_0 = Elementarladung)

Die Lage der Linien im charakteristischen Spektrum kann man gemäß (1) errechnen, wenn man die Energieniveaus der Elektronen des emittierenden Atoms kennt. Diese ergeben sich bekanntlich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das betreffende Atom. Da man es bei der Röntgen-Emission mit Viel-Elektronen-Atomen zu tun hat, ist die Lösung des Energieeigenwertproblems eine schwierige Aufgabe. Einen ersten Zugang stellt die sogenannte **Einelektronenanregung** dar. Hier nimmt man an, dass sich das „emittierende“ Elektron in einem Coulomb-Feld befindet, das sich aus dem Kernfeld und den Feldern der restlichen Elektronen zusammensetzt. Den Einfluss der Elektronen berücksichtigt man dadurch, dass man anstelle der Kernladungszahl z eine effektive Größe z_{eff} benutzt, wobei $z_{\text{eff}} < z$ ist, da die Restelektronen das Kernfeld abschwächen. Das emittierende Elektron soll also die potentielle Energie

$$U = - \frac{z_{\text{eff}} e_0^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

(ϵ_0 = Influenzkonstante, r = Ortskoordinate)

haben. In V604, Kap. 2 wird gezeigt, dass die Schrödinger-Gleichung unter diesen Voraussetzungen die Energie-Eigenwerte

$$(3) \quad E_n = -R_{\infty} z_{\text{eff},n}^2 \cdot \frac{1}{n^2} \quad .$$

(R_{∞} = Rydberg-Energie⁴, z_{eff} = effektive Kernladungszahl, n = Hauptquantenzahl).

³ Näheres hierzu siehe z.B. V504

⁴ Der Index „ ∞ “ bezieht sich auf einen Atomkern mit unendlich großer Masse. Ist M endlich, so ist R_{∞} durch $R_{\infty} M / (M + m_0)$ zu ersetzen. (m_0 = Ruhemasse des Elektrons).

besitzt. Somit wird beim Übergang eines Elektrons von der m-ten zur n-ten Schale eine Energie vom Betrage

$$(4) \quad h\nu_{m,n} = R_{\infty} z_{\text{eff},n,m}^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

frei. Mit Hilfe von (4) lässt sich nun die Lage der Linien im charakteristischen Spektrum errechnen, wenn man der Reihe nach für die Hauptquantenzahlen n und m alle natürlichen Zahlen einsetzt, wobei $n < m$ sein muss. Es soll an dieser Stelle bereits darauf hingewiesen werden, dass (3) eine grobe Näherung darstellt, die nur für hinreichend kleine z gültig ist. Bessere Näherungen werden Kap. 4 beschrieben. Zunächst soll jedoch auf die Nomenklatur der Röntgenlinien eingegangen werden:

Die innerste Schale (mit der Hauptquantenzahl $n = 1$) wird aus historischen Gründen als K-Schale bezeichnet, die höheren Schalen mit $n > 1$ dem Alphabet folgend mit M, N, O und so weiter. Übergänge aus höheren Schalen auf die K-Schale heißen K-Linien, Übergänge auf das L-Niveau entsprechend L-Linien und so weiter. Die möglichen Übergänge und ihre Bezeichnungen sind in Abb.2 dargestellt. Die Länge der Pfeile ist ein Maß für die Energie der Strahlung. Man erkennt, dass die L-Serie wegen der Beziehung $E_n \sim 1/n^2$ wesentlich energieärmer als die K-Serie ist.

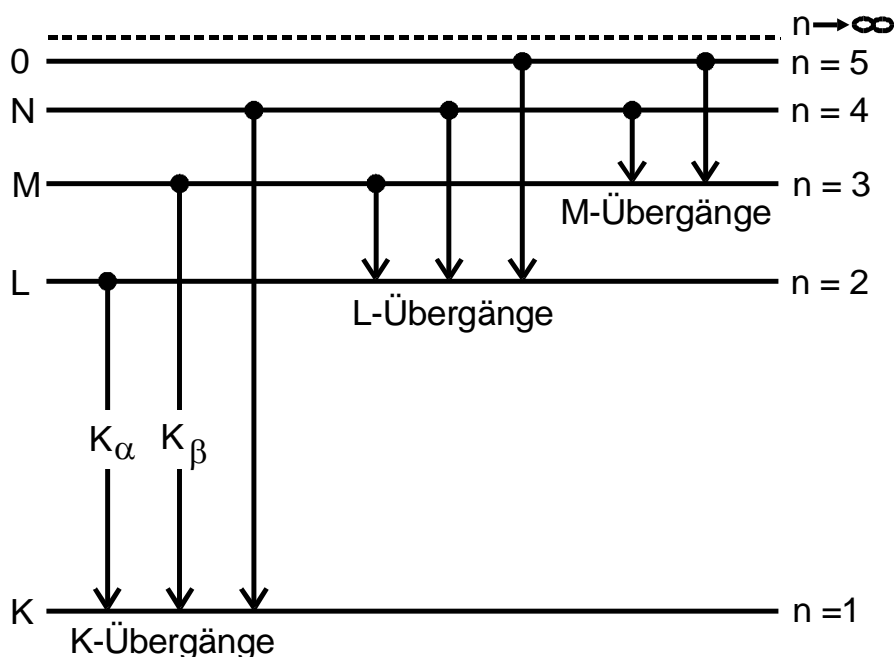


Abb.2: Mögliche Röntgenübergänge in einer Elektronenhülle (ohne Darstellung der Feinstruktur) (nicht maßstäblich)

Bei einem Vergleich der von den Elementen emittierten optischen Spektren mit ihren Röntgenspektren stellt man beträchtliche Unterschiede fest, die dadurch bedingt sind, dass die optischen Spektren durch Elektronensprünge in den **äußersten** Schalen entstehen, während Röntgenquanten nur bei Übergängen in den **innersten** Schalen emittiert werden. Da die äußeren Elektronen die Bindung der Atome zu einem Molekül oder Festkörper bewirken, hängt die Gestalt des optischen Spektrums entscheidend davon ab, in welchem Bindungszustand sich die emittierenden Atome befinden. So beobachtet man nur bei gasförmigen, monoatomaren Substanzen Linienspektren, während isolierte

Moleküle ein Bandenspektrum und Festkörper oder Flüssigkeiten ein kontinuierliches Spektrum aussenden. Da die inneren Elektronen eines Atoms bei der Bindung praktisch unbeteiligt sind, senden Gase und Festkörper im Bereich der Röntgenstrahlung stets ein Linienspektrum aus. Die Gestalt der optischen Spektren besitzt im Bereich des periodischen Systems der Elemente eine gewisse Periodizität; die Variation der Röntgenspektren mit zunehmender Ordnungszahl besteht hingegen nur in einer monotonen Verschiebung der Linien gemäß (4) zu höheren Frequenzen hin.

4. Die Feinstruktur des Röntgen-Emissionsspektrums

Bereits bei mittleren z -Werten gibt die Gleichung (3) die Energieniveaus in der Elektronenhülle nur ungenau wieder. Für eine bessere Näherung sind einmal die relativistische Massenabhängigkeit der Elektronenmasse und zum anderen der Einfluss der Drehimpulse des „aktiven“ Hüllenelektrons auf das Energie-Eigenwertproblem zu berücksichtigen. Beide Einflüsse werden als Störung aufgefasst, sodass das Problem im Rahmen der **Störungsrechnung** gelöst werden kann. Die aufwendige Rechnung soll hier nicht vorgeführt werden. Sie ist beispielsweise in V605, Kap. 3 skizziert⁵. Als Ergebnis erhält man die **Sommerfeldsche Feinstrukturformel**⁶. Sie lautet in erster Näherung

$$(5) \quad E_{n,j} = -R_{\infty} \left\{ z_{\text{eff}1}^2 \cdot \frac{1}{n^2} + \alpha^2 z_{\text{eff}2}^4 \cdot \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\} .$$

(α = Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante^{**})

Hierin bedeutet j die Gesamtdrehimpulszahl des „aktiven“ Elektrons, welche sich aus der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ und der Spinquantenzahl $s = \frac{1}{2}$ gemäß

$$j = \ell + \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad j = \ell - \frac{1}{2}$$

errechnet. Weiterhin erkennt man an (5), dass dort zwei effektive Kernladungszahlen $z_{\text{eff}1}$ und $z_{\text{eff}2}$ eingeführt wurden. Sie sollen für das Folgende durch sogenannte **Ab-schirmungszahlen** σ und s ausgedrückt werden:

$$z_{\text{eff}1} = Z - \sigma$$

und

$$z_{\text{eff}2} = Z - s$$

Diese Größen beschreiben die Schwächung des Kernfeldes durch die beim Emissionsakt unbeteiligten Elektronen. Die Größe σ , welche im Hauptterm der Energiegleichung (5) steht, wird wesentlich bestimmt durch die Hüllenelektronen, deren Ladungsverteilungsmaximum innerhalb der n -ten Schale liegt. Jedoch ist auch der Einfluss „äußerer“ Elektronen auf σ zu spüren, zum Beispiel dadurch, dass σ bei festem n leicht mit z an-

⁵ Ausführliche Ableitungen findet man z.B. in V22 (Fortgeschrittenen-Praktikum) oder Otter/Honecker, Atome-Moleküle-Kerne, Bd. I, B.G. Teubner. Eine verkürzte Darstellung steht in Kap. 3, V605.

⁶ benannt nach dem deutschen Physiker Arnold Sommerfeld (1868 – 1951)

wächst. σ wird daher als „**Konstante der vollständigen Abschirmung**“ bezeichnet. Es ist aus den genannten Gründen leicht einzusehen, dass σ stark von der Hauptquantenzahl n abhängen muss. Da aber auch die Bahndrehimpulszahl ℓ die radiale Dichteverteilung eines Elektrons beeinflusst, hängt σ auch von diesem Parameter ab. Zur Verdeutlichung dieses Tatbestandes kennzeichnet man σ mit den Indices n und ℓ .

Im Gegensatz hierzu ist ein Einfluss der „äußeren“ Elektronen auf die Drehimpulskopplung (2. Summand in (5)) kaum festzustellen. Die Abschirmungszahl s wird daher praktisch nur durch den Bruchteil der Elektronen bestimmt, die innerhalb der n -ten Schale liegen. Eine z -Abhängigkeit von s ist kaum zu erkennen. Sie wird daher auch als „**Konstante der inneren Abschirmung**“ bezeichnet. Sie ist jedoch ebenso wie σ stark von n und ℓ abhängig. Aus diesem Grund versieht man die Abschirmungszahl s ebenfalls mit den Indices n und ℓ . Gleichung (5) nimmt dann die Gestalt

$$(6) \quad E_{n,j} = -R_{\infty} \left\{ (z - \sigma_{n,\ell})^2 \cdot \frac{1}{n^2} + \alpha^2 (z - s_{n,\ell})^4 \cdot \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right\}$$

an. Da es zu gegebener Hauptquantenzahl n mehrere ℓ - und j -Werte gibt, folgt aus (6) eine Aufspaltung der Energieniveaus in mehrere Unterniveaus, die man als **Feinstruktur-Aufspaltung** bezeichnet. Sie soll im Folgenden etwas ausführlicher betrachtet werden.

Da

$$\ell_{\max} = n - 1$$

ist, wie in V605, Kap.3 abgeleitet wurde, können die (beiden) K-Elektronen ($n = 1$) keinen Bahndrehimpuls besitzen, sondern nur einen Eigendrehimpuls (Spin). Es ist daher für alle K-Elektronen $j = \frac{1}{2}$, woraus folgt, dass die K-Schale keine Feinstrukturaufspaltung besitzt. Bei der L-Schale mit $n = 2$ sind die Bahndrehimpulsquantenzahlen $\ell = 0$ und $\ell = 1$ möglich. Es treten somit folgende Quantenzahlkombinationen auf: $\{j = \frac{3}{2}, \ell = 1\}$, $\{j = \frac{1}{2}, \ell = 1\}$, $\{j = \frac{1}{2}, \ell = 0\}$. Damit erhält man insgesamt drei Unterniveaus, denn die zu den Kombinationen $\{j = \frac{1}{2}, \ell = 1\}$ und $\{j = \frac{1}{2}, \ell = 0\}$ gehörenden Niveaus besitzen, wegen $s_{2,0} \neq s_{2,1}$ unterschiedliche Werte. Entsprechend kann man sich überlegen, dass die M-Schale ($n = 3$, $\ell_{\max} = 2$) in 5 Unterniveaus aufspalten muss. Die Feinstruktur-Aufspaltung der K-, L- und M-Schale mit den zugehörigen Quantenzahlen ist in Abb.3 dargestellt. Die Unterniveaus werden üblicherweise mit römischen Ziffern gekennzeichnet.

In Abb.3 sind zusätzlich die möglichen K-Übergänge eines charakteristischen Röntgenspektrums eingetragen. Man erkennt, dass nicht zwischen allen Niveaus Übergänge möglich sind. Die tatsächlich beobachteten Übergänge werden durch sogenannte **Auswahlregeln** festgelegt. Sie lauten im Röntgengebiet: Übergänge treten mit merklicher Intensität nur dann auf, wenn sich der Bahndrehimpuls zwischen den beiden be-

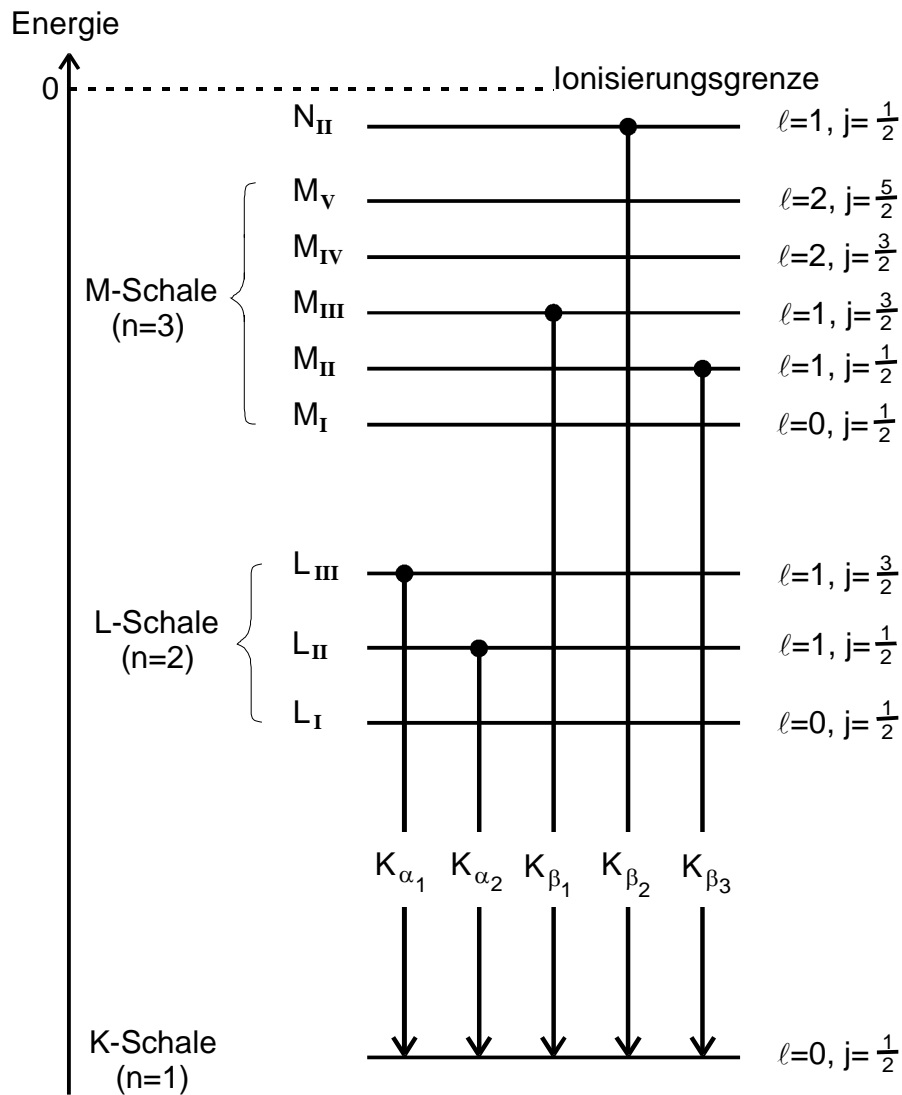


Abb.3: Feinstruktur-Aufspaltung der K-, L- und M-Schale eines Atoms sowie mögliche K-Übergänge zwischen den Niveaus (nicht maßstäblich)

teiligten Niveaus genau um $\Delta\ell = \pm 1$ ändert⁷. Hinsichtlich Δn gibt es keine so gravierende Einschränkung wie bei $\Delta\ell$; jedoch nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit mit wachsendem Δn schnell ab. Übergänge mit $\Delta n \geq 3$ treten kaum auf.

Aus (6) lässt sich die Energie der emittierten Röntgen-Linie mit höherer Genauigkeit als aus (4) berechnen. Für einen Übergang zwischen den beiden Niveaus mit den Quantenzahlen n', ℓ', j' und n, ℓ, j bekommt man aus (6)

$$(7) \quad E = R_{\infty} \left\{ \frac{(z - \sigma_{n\ell})^2}{n^2} - \frac{(z - \sigma_{n'\ell'})^2}{n'^2} + \alpha^2 \frac{(z - s_{n\ell})^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(z - s_{n'\ell'})^4}{n'^3} \left(\frac{1}{j' + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n'} \right) \right\}.$$

Bei größeren Kernladungszahlen, etwa ab $z = 70$, sollten in (7) auch Glieder der Ordnung $\alpha^4 z^6$ berücksichtigt werden.

Es ist das Ziel dieses Experimentes, einige Abschirmungszahlen σ und s für verschiedene Atome zu bestimmen. Man erkennt an (7), dass die Energien der Emissionslinien

⁷ Hierbei handelt es sich um elektrische Dipolstrahlung.

zur Lösung dieses Problems weniger geeignet sind, da sie immer von 4 Abschirmungszahlen abhängen. Es lassen sich jedoch einige Abschirmungszahlen eliminieren, wenn man die Energiedifferenz geeigneter Emissionslinien berechnet. Besser gelingt die Bestimmung der Abschirmungszahlen jedoch, wenn man hierfür die sogenannten Absorptionsspektren heranzieht. Darauf soll im folgenden Kapitel eingegangen werden.

5. Das Absorptionsspektrum

Beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Materie tritt eine energie- und materialabhängige Schwächung der Strahlintensität auf. Sie wird im wesentlichen durch Absorption und in geringerem Umfang durch Streuung der Röntgenquanten hervorgerufen.

Der mikroskopische Vorgang, der die Absorption eines Quants bewirkt, wird als **innerer Photo-Effekt**⁸ bezeichnet. Das einfallende Quant tritt in Wechselwirkung mit einem Hüllenelektron eines Absorberatoms. Dieses wird dabei aus seiner Bindung entfernt. Damit dieser Prozess überhaupt möglich ist, muss die Quantenenergie $h\nu$ größer als seine Bindungsenergie E_B sein. Die überschüssige Energie erhält das Elektron in Form von kinetischer Energie, sodass folgende Energiebilanz gilt

$$h\nu = E_B + E_{\text{kin}} .$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Photoabsorption hängt stark von der Kernladungszahl z des Absorbermaterials und von der Quantenenergie $E = h\nu$ ab. Im Energiebereich unter 100 keV (dem typischen Röntgenbereich) gilt grob angenähert für den Absorptionskoeffizienten μ ⁹

$$(8) \quad \mu \sim z^5 E^{-3,5} .$$

Die durch (8) wiedergegebene monotone Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von E ändert sich unstetig, sobald die Quantenenergie ausreicht, eine der inneren Schalen eines elektronenreichen Atoms zu ionisieren. Das abgelöste Elektron kann jedoch nicht in eine der benachbarten Schalen eingegliedert werden, da diese allesamt besetzt sind, sondern es muss in die obersten, unbesetzten optischen Niveaus oder in den kontinuierlichen Energiebereich oberhalb der Ionisierungsgrenze übergehen. Da die Abstände der optischen Niveaus (einige eV) vernachlässigbar klein sind gegenüber der Röntgenniveaus (einige keV), kann man näherungsweise sagen, dass im Falle der Ionisation der n -ten Schale das einfallende Quant mindestens die Energie $E(n) - E(\infty)$ haben muss. Für die K-Schale ergibt sich dann gemäß (6)

$$(9) \quad h\nu_{K_{\text{Abs}}} = E_{1, \frac{1}{2}} - E_{\infty} = R_{\infty} \left\{ (z - \sigma_{1,0})^2 + \alpha^2 (z - s_{1,0})^4 \cdot \frac{1}{4} \right\} .$$

Da sich innerhalb der K-Schale kaum Elektronen aufhalten, verschwindet die Konstante der Abschirmung $s_{1,0}$ in (9). Man erkennt dann an (9), dass sich die Abschirmzahl $\sigma_{1,0}$

⁸ der sogenannte **äußere** Photoeffekt oder lichtelektrische Effekt wird in V 500, Kap. 3 beschrieben.

⁹ Zum Begriff des Absorptionskoeffizienten siehe V704

aus einer Messung von $h\nu_{K,abs}$ bestimmen lässt, da sie hier im Gegensatz zu (7) allein vorkommt. Damit ist an einem Beispiel gezeigt, wie man mit Hilfe der Absorptionsspektren leichter an bestimmte Abschirmzahlen herankommt als mit Hilfe der Emissionslinien. Zur besseren Veranschaulichung soll noch ein weiteres Beispiel vorgestellt werden:

Die 3 L-Absorptionsenergien errechnen sich nach (6) zu

$$(10) \quad h\nu_{L,abs,I} = E_{2,0,\frac{1}{2}} - E_{\infty} = R_{\infty} \left\{ \frac{(z - \sigma_{2,0})^2}{8} + \alpha^2 \frac{(z - s_{2,0})^4}{8} \cdot \frac{5}{8} \right\} ,$$

$$(11) \quad h\nu_{L,abs,II} = E_{2,1,\frac{1}{2}} - E_{\infty} = R_{\infty} \left\{ \frac{(z - \sigma_{2,1})^2}{4} + \alpha^2 \frac{(z - s_{2,1})^4}{8} \cdot \frac{5}{8} \right\}$$

und

$$(12) \quad h\nu_{L,abs,III} = E_{2,1,\frac{3}{2}} - E_{\infty} = R_{\infty} \left\{ \frac{(z - \sigma_{2,1})^2}{4} + \alpha^2 \frac{(z - s_{2,1})^4}{8} \cdot \frac{1}{8} \right\} .$$

Bildet man nun mit Hilfe von (11) und (12) die Differenz der beiden Energien $h\nu_{L,abs,II}$ und $h\nu_{L,abs,III}$, so bleibt

$$h\nu_{L,abs,II} - h\nu_{L,abs,III} = R_{\infty} \alpha^2 \frac{(z - s_{2,1})^4}{16} ,$$

woraus sich die Abschirmzahl $s_{2,1}$ errechnen lässt.

Es erhebt sich nun die Frage, wie die in (9), (19), (11), (12) eingeführten Absorptionsenergien experimentell zu bestimmen sind. Dazu bestrahlt man eine dünne Scheibe des zu untersuchenden Materials mit monoenergetischen Röntgen-Quanten und misst die Intensität der durchgehenden Strahlung in Abhängigkeit von der Energie. Nach graphischer Darstellung der Ergebnisse erhält man eine Kurve, die in idealisierter Form die in Abb.4 wiedergegebene Gestalt hat:

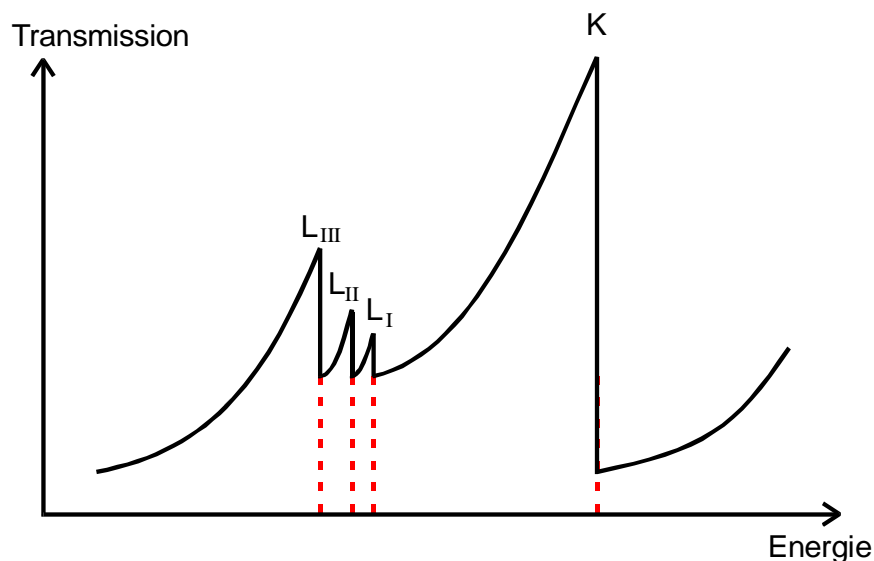


Abb.4: Ein typisches Röntgen-Absorptionsspektrum mit K- und L-Kanten (nicht maßstäblich)

Gemäß dem Potenzgesetz (8) nimmt der Absorptionskoeffizient monoton mit Quantenenergie ab und damit die Transmission zu. Die Monotonie wird unterbrochen, sobald die Energie der eingestrahlten Quanten ausreicht, ein Elektron aus einer der Schalen des Absorberatoms zu entfernen. An solchen Stellen ändert sich die Transmission sprunghaft. Die Kurve besitzt dort (im Idealfalle) eine Unstetigkeitsstelle, welche man als **Absorptionskante** bezeichnet. Die Lage dieser Kanten ist identisch mit den Absorptionsenergien $h\nu_{\text{abs}}$.

Da die K-Schale keine Feinstruktur besitzt, existiert nur **eine** K-Kante. Wegen der Feinstrukturaufspaltung der L-Schale (siehe (10), (11) und (12)) beobachtet man 3 L-Absorptionskanten, die dicht beieinander liegen.

Es bleibt noch zu erwähnen, dass das durch die Photoabsorption entstandene Loch in der Elektronenhülle des Absorberatoms sofort wieder aufgefüllt wird, indem ein Elektron aus einer höheren Schale dorthin übergeht. Das dadurch neu erzeugte Loch wird wiederum von einem aus einer noch höheren Schale kommenden Elektron geschlossen u.s.w.. Durch diese Prozesse entstehen neuen Röntgenquanten, die in beliebige Richtungen emittiert werden. Man bezeichnet sie als **Fluoreszenz-Strahlung**. Der Absorptionsvorgang ist also häufig mit der Emission einer Röntgenstrahlung verbunden. Da ihre Energien typisch für die absorbierende Materie sind, wird sie häufig zur zerstörungsfreien Elementanalyse von unbekannten Proben beispielsweise in der Chemie genutzt.

Die am Anfang dieses Kapitels erwähnte Streuung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie spielt im Röntgen-Bereich ($E < 100 \text{ keV}$) nur bei elektronenarmen Atomen ($z < 13$), wo die Bindungsenergie der Elektronen gering ist, eine Rolle. Grundsätzlich läuft die Streuung folgendermaßen ab: Das Röntgenquant gibt in einem Stoßvorgang einen (kleinen) Teil seiner Energie $h\nu$ und seines Impulses an ein nahezu freies Elektron ab (im Gegensatz zum Photo-Effekt, der nur bei gebundenen Elektronen möglich ist). Danach bewegt es sich mit verringerter Energie und geänderter Richtung weiter. Energie- und Impulssatz sind damit erfüllt. Es entsteht durch diese als **Compton-Effekt**¹⁰ bezeichnete Erscheinung eine Auffächerung des Röntgenstrahles. Das ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Intensität, da diese als Zahl der Quanten pro Zeit- und Flächeneinheit gemessen wird.

6. Messung von Intensität und Energie der Röntgenstrahlung

Messgeräte zur Messung der Intensität der Röntgenstrahlung (= Zahl der Quanten pro Flächen- und Zeiteinheit) beruhen auf ihrer ionisierenden Wirkung. Daher wird häufig das einfach zu handhabende Geiger-Müller-Zählrohr¹¹ in Verbindung mit einem elektronischen Zählwerk und einem Zeitgeber oder auch einem Impulsratemeter verwendet. Aufwendigere Messgeräte sind das Proportional-Zählrohr, der Szintillations-Detektor

¹⁰ Näheres hierzu siehe z.B. bei V707

¹¹ Näheres hierzu siehe z.B. V703

und Detektoren auf Halbleiterbasis, wie Oberflächensperrschicht- oder lithiumgedriftete Silizium-Detektoren. Alle diese Messgeräte gestatten gleichzeitig auch eine Energiemessung; denn sie geben beim Nachweis eines Quants einen elektrischen Impuls ab, dessen Höhe proportional zur Quantenenergie ist.

Im vorliegenden Experiment werden jedoch die Welleneigenschaften der Röntgenstrahlung verwendet, um eine Energiemessung durchzuführen. Immer dann, wenn bei einem physikalischen Prozess eine große Zahl von Quanten beteiligt ist wie beispielsweise bei der Ausbreitung von Röntgenstrahlen in einem Kristallgitter, stellt das Wellenbild eine gute Näherung dar¹². Im vorliegenden Fall geht man von den **Interferenzen** aus, die beim Eindringen von Röntgenstrahlung in Kristalle auftreten. Diese sind möglich, weil ein Kristall aus einer **räumlich periodischen** Anordnung von Atomen besteht (siehe Abb.5). Die einfallende Strahlung wird an den Elektronenhüllen der Atome auf den Gitterplätzen in nahezu alle Raumrichtungen elastisch¹³ gestreut. Konstruktive Interferenz tritt genau dann auf, wenn der Gangunterschied Δ benachbarter Strahlen in Abb.5 ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist:

$$\Delta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

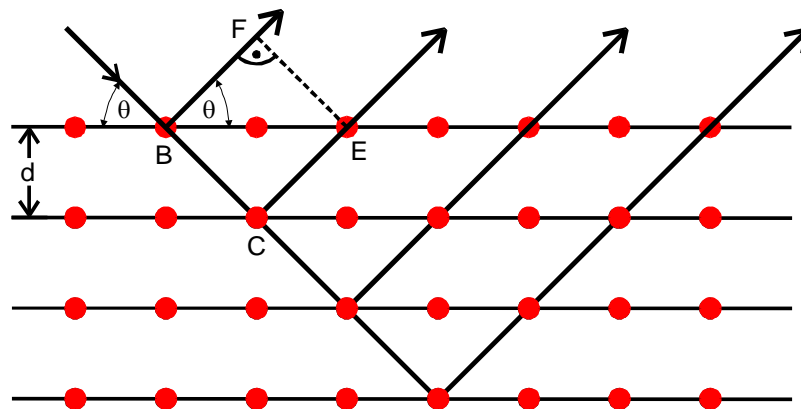


Abb.5: Zweidimensionales Kristallgitter zur Veranschaulichung der Interferenzbedingung

Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn der Röntgenstrahl unter ganz bestimmten Winkeln θ zur Netzebenenschar einfällt. (Eine Netzebene ist eine regelmäßige, ebene Anordnung von Atomen im Kristall). Für den Gangunterschied muss gelten (siehe Abb.5)

$$\begin{aligned} \Delta &= \overline{BC} + \overline{CE} - \overline{BF} = \frac{2d}{\sin\theta} - \overline{BE} \cos\theta \\ &= \frac{2d}{\sin\theta} - 2d \operatorname{ctg}\theta \cos\theta = 2d \sin\theta, \end{aligned}$$

wobei d den Netzebenenabstand (siehe Abb.5) bedeutet. Man beobachtet also nur dann merkbare Intensitäten, wenn der Röntgenstrahl unter einem Winkel θ einfällt, der gegeben ist durch

¹² siehe auch V500, Kap.2

¹³ Der Anteil an Comptongestreuter Strahlung (siehe Schluss des Kap.5) ist nicht interferenzfähig.

$$(14) \quad 2d \sin \theta = n\lambda^{14} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots (n = \text{Interferenzordnung})$$

Diese Gleichung bezeichnet man als **Braggsche Reflexionsbedingung**¹⁵. Man kann nun über die Beziehung

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad .$$

(c = Vakuumlichtgeschwindigkeit)

die Röntgen-Quantenenergie in (14) einführen und bekommt

$$(15) \quad E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc \cdot n}{2d \sin \theta} \quad .$$

Bei gegebenem Netzebenenabstand d und gegebener Interferenzordnung n hat man mit (15) einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Röntgen-Energie E und dem Beugungswinkel θ erhalten. Man kann also über eine Beugungswinkelmessung die Energie von Röntgen-Quanten bestimmen. Außerdem kann man mit Hilfe der Bragg-Reflexion an einem Kristall aus einer polyenergetischen eine nahezu monoenergetische Strahlung erzeugen.

7. Aufgaben

- Man bestimme die Abschirmungszahl $\sigma_{1,0}$ aus den K-Absorptionskanten verschiedener Elemente mit den Ordnungszahlen $30 \leq z \leq 40$.
- Man bestimme die Abschirmungszahl $s_{2,1}$ aus den L_{II} , und L_{III} -Absorptionskanten verschiedener Elemente mit den Ordnungszahlen $73 \leq z \leq 83$.
- Man schätze die Abschirmungszahlen σ_1 und σ_2 für Kupfer ohne Berücksichtigung des Drehimpulsbeitrages aus den Emissionsenergien $E_{K\alpha}$ und $E_{K\beta}$ ab.
- Man bestimme das energetische Auflösungsvermögen der Apparatur.

8. Messtechnische Hinweise

Die Messung der Röntgen-Spektren kann mit der in Abb.6 skizzierten Apparatur vorgenommen werden. Sie enthält einen Hochspannungsgenerator, der Spannungen zwischen 10 und 24 kV erzeugen kann bei einem Strom von ca. 1 mA. Der Wert der Spannung kann an einem Zeigerinstrument abgelesen und mittels eines Drehknopfes variiert werden. Die geplanten Messungen sollten mit maximaler Hochspannung ausgeführt werden, um eine möglichst hohe Röntgen-Strahlintensität zu erhalten. Die hier eingebaute Röntgen-Röhre besitzt eine Cu-Anode. Ihre Strahlung fällt durch eine Blende zur Begrenzung der Winkeldivergenz auf einen schwenkbaren LiF-Einkristall. Die hier verwendeten Netzebenen liegen parallel zu Oberfläche des Kristalls und besit-

¹⁴ Bei genauer Durchrechnung des Problems bekommt man heraus, dass eine konstruktive Interferenz in einem **endlichen**, wenn auch sehr kleinem Winkelbereich $\Delta\theta$ auftritt. Wäre das nicht der Fall, könnte sie niemals beobachtet werden. Näheres hierzu z.B.: U. Bonse, Zeitschrift der Physik, 161, 310 – 329, (1961)

¹⁵ benannt nach dem britischen Physiker William Henry Bragg (1862 – 1942)

zen einen Netzebenenabstand von $d = 2,01 \text{ \AA}$. In dem einstellbaren Winkelbereich der Apparatur tritt nur die Interferenzordnung $n = 1$ auf. Der Einfallswinkel θ des Röntgen-

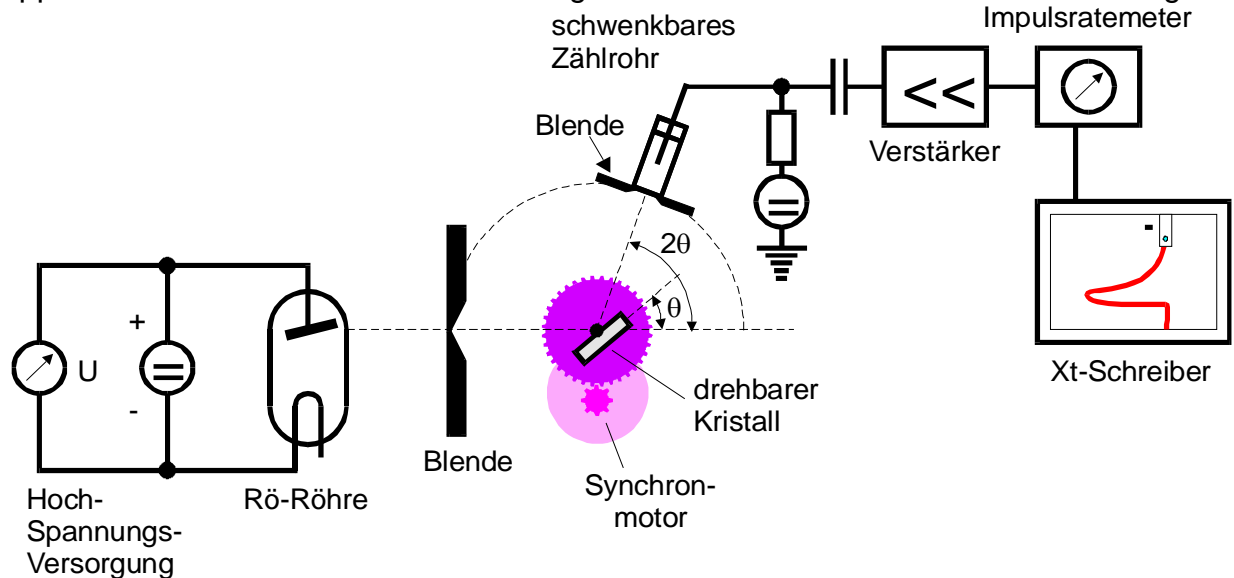


Abb.6: Schematische Darstellung der verwendeten Messapparatur

strahls auf den Kristall kann durch Drehen an einem auf der linken Seite der Apparatur angebrachten Zahnrad variiert werden. Der jeweils eingestellte Wert lässt sich an einer Winkelskala ablesen. Auf die gleiche Weise kann auch das Zählrohr in Abb.6 geschwenkt werden und der Winkel relativ zum einfallenden Strahl abgelesen werden.

An das Zählrohr, welches zur Unterdrückung von Streustrahlung eine Eintrittsblende besitzt, ist gemäß Abb.6 ein Verstärker angeschlossen, der die vom Zählrohr gelieferten Impulse auf eine solche Höhe bringt, dass sie vom Impulsratemeter verarbeitet werden können. Dies ist ein Gerät, welches ein Gleichspannungssignal abgibt, dessen Betrag proportional zu Zahl der pro Zeiteinheit einfallenden Röntgen-Quanten ist. Es kann von einem daran angeschlossenen Xt-Schreiber in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet werden. Da die Emission von Röntgen-Quanten ein statistischer Prozess ist, ist die Intensität des Röntgen-Strahls niemals konstant sondern unregelmäßigen Schwankungen unterworfen, welche die Messgenauigkeit herabsetzen. Man kann die Schwankungen jedoch minimieren, wenn man am Impulsratemeter eine große Zeitkonstante einschaltet. Das hat aber den Nachteil, dass schnelle Änderungen der Zählrate, wie sie etwa an Absorptionskanten auftreten, nicht mehr korrekt dargestellt werden. Es sind also bei der Einstellung der Zeitkonstanten Kompromisse zu schließen. Ein optimaler Wert muss eventuell durch Vorversuche ermittelt werden.

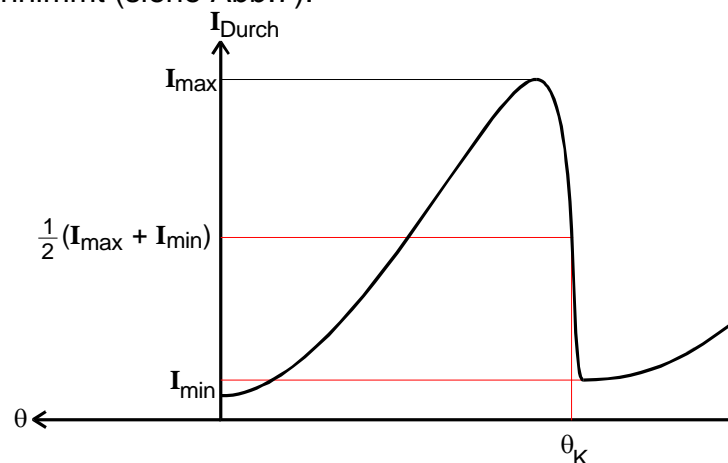
Die vorliegende Apparatur gestattet es, die Aufnahme von Spektren automatisch ablaufen zu lassen. Aus diesem Grunde sind an den Antriebsachsen für die Kristall- und die Zählrohrverstellung je ein Zahnrad angebracht, deren Durchmesser sich wie 2:1 verhalten. Man kann daran einen Synchronmotor anschließen, sodass der Einfallswinkel θ zeitproportional verändert werden kann. Gleichzeitig bewegt sich das Zählrohr mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit, sodass die Braggsche Reflexionsstellung ständig erhalten bleibt. Da der Papiervorschub ebenfalls durch einen Synchronmotor bewegt wird, kann man auf diese Weise die Strahlintensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel

kel θ aufzeichnen. Daraus lässt sich mit Hilfe von (15) die Intensität als Funktion der Energie darstellen. Vor Beginn einer Messung muss ein möglicher Justierfehler des Zählrohrwinkels korrigiert werden. Man stellt zu diesem Zwecke am Kristall einen Winkel θ ein und justiert die Zählrohrstellung von Hand auf maximale Intensität. Wenn diese bei einem Winkel $2\theta + \Delta\theta$ auftritt, so muss die Abweichung $\Delta\theta$ bei allen anderen θ -Werten beibehalten werden. Man kann also erst dann, wenn man den Zählrohrhalter auf $2\theta + \Delta\theta$ eingestellt hat (beim Einfallswinkel θ auf den Kristall), den Synchronmotor an die beiden Zahnräder ankoppeln. Während einer Messung sind dann an dem Schreiberdiagramm von Hand θ -Winkelmarken anzubringen, die an der Winkelskala abgelesen werden können. Weiterhin ist darauf zu achten, dass alle Schlitzblenden horizontal stehen.

Vor der Aufnahme eines Absorptionsspektrums wird zu untersuchende Probe auf die Eintrittsblende des Zählrohres aufgeschraubt. Sämtliche mögliche Kanten bei den zur Verfügung stehenden Materialien liegen im Winkelbereich $9^\circ \leq \theta \leq 19,5^\circ$. Das Emissionsspektrum sollte jedoch im Bereich von 7° bis 30° ausgemessen werden. Durch Vorversuche müssen eventuell optimale Werte für die Zeitkonstante und den Messbereich beim Impulsratemeter, sowie Vorschubgeschwindigkeit und Messbereich des Xt-Schreibers ermittelt werden.

9. Hinweise zu Auswertung

Da die Messapparatur nur ein endliches Winkelauflösungsvermögen besitzt, ändert sich die Transmissionskurve bei einer Absorptionskante nicht unstetig, sondern sie bleibt überall differenzierbar. Man kann durch eine Faltung¹⁶ der Winkelauflösungskurve $W(\theta)$ ¹⁷ mit der idealen (unstetigen) Absorptionskurve $A(\gamma)$ zeigen, dass die gesuchte Absorptionskante θ_K dann an der Stelle liegt, wo die durchgehende Intensität den Wert $0,5 (I_{\max} + I_{\min})$ annimmt (siehe Abb.7).



¹⁶ Unter der Faltung zweier Kurven $W(\theta)$ und $A(\gamma)$ versteht man den Ausdruck

$$F(\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\gamma) W(\theta - \gamma) d\gamma.$$

¹⁷ Unter $W(\theta)$ soll die Intensität der vom Kristall reflektierten Strahlung bei Einfall eines **monoenergetischen** Röntgen-Strahls in Abhängigkeit vom Drehwinkel θ verstanden werden.

Abb.7: Lagebestimmung der Absorptionskante θ_K bei einer mit einem Detektor endlicher Auflösung gemessenen Absorptionskurve

Aus der Emissionskurve können die Energien der Röntgen-Linien CuK_α und CuK_β bestimmt werden. Außerdem lässt sich durch Extrapolation auf die Intensität 0 der Grenzwinkel θ_{gr} bestimmen. Daraus kann die Maximalenergie E_{max} des Spektrums errechnet werden. Ihr Wert sollte mit der Energie verglichen werden, die zur Röhrenspannung U gehört. Aus der K_α -Emissionslinie kann die Winkel- und Energieauflösung ermittelt werden. Zu diesem Zwecke liest man bei der halben Maximalintensität der Emissionslinie die Winkelbreite $\theta_{1/2}$ gemäß Abb.8 ab. Daraus lässt sich mit Hilfe von (15) die Energieauflösung für eine Energie berechnen, die der Lage der CuK_α -Linie entspricht.

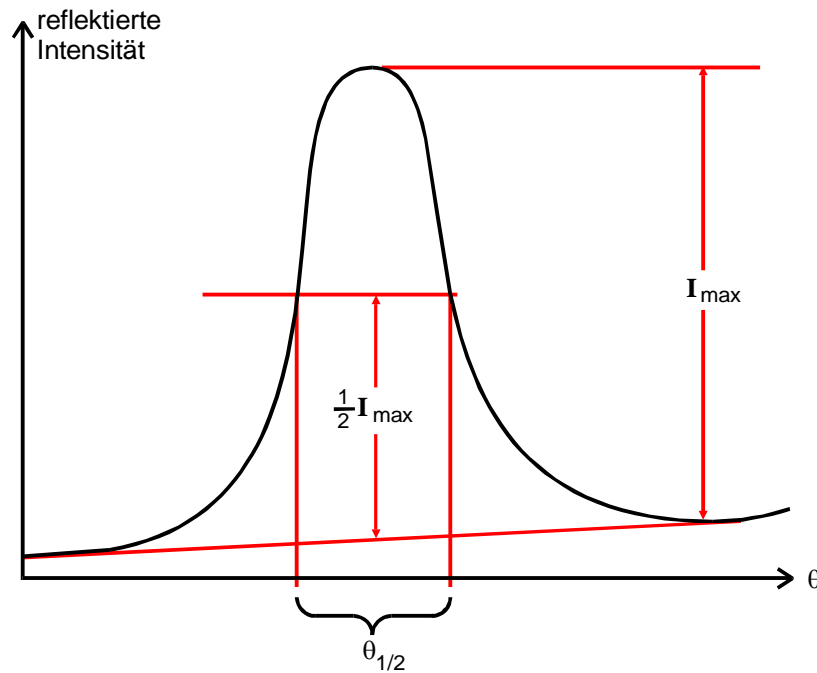


Abb.8: Skizze zur Definition der Winkelauflösung $\theta_{1/2}$ bei einer Emissionslinie

Aus den Absorptionskonstanten lassen mit Hilfe der Gleichung (9) die Abschirmzahlen $\sigma_{1,0}$ mit ausreichender Genauigkeit berechnen. Die Bestimmung der L-Absorptionskanten ist mit der vorliegenden Apparatur nur eingeschränkt möglich. Die L_I - und die L_{II} -Kante liegen so dicht beieinander, dass sie nicht mehr aufgelöst werden. Lediglich die Distanz $L_{II} - L_{III}$ ist messbar. Diese ist aber besonders interessant, da man aus ihr gemäß (11) und (12) die Abschirmzahlen $s_{2,1}$ errechnen kann. Jedoch ist für $z > 70$ die Näherung (11) und (12) zu ungenau. Daher soll an dieser Stelle eine bessere Näherung angegeben werden, die auch Glieder der Ordnung $\alpha^4 z^6$ berücksichtigt: Es gilt, wie an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden soll,

$$(z - s_{2,1})^2 = \left(\frac{4}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta E}{R_\infty}} - \frac{5 \Delta E}{R_\infty} \right) \left(1 + \frac{19}{32} \alpha^2 \frac{\Delta E}{R_\infty} \right)$$

wo

$$\Delta E := h\nu_{L,abs,III} - h\nu_{L,abs,II} \quad .$$

Die Abschirmzahlen σ_1 und σ_2 für Cu lassen sich aus folgenden Gleichungen abschätzen (Drehimpulsbeitrag vernachlässigt):

$$(16) \quad E_{K,abs} = R_{\infty} (z - \sigma_1)^2$$

und

$$E_{K_{\alpha}} = R_{\infty} (z - \sigma_1)^2 - R_{\infty} \frac{1}{4} (z - \sigma_2)^2 .$$

Da sich $E_{K,abs}$ mit der vorhandenen Apparatur nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen lässt, kann man für eine Abschätzung von σ_1 in (16) $E_{K_{\beta}}$ an Stelle von $E_{K,abs}$ einsetzen. Auf eine Berechnung von σ_3 aus (17) muss dann verzichtet werden.

10. Literatur

G. Otter, R. Honecker, Atome-Moleküle-Kerne, Band 1, B.G. Teubner 1993