

VILNIAUS UNIVERSITETAS
Fizikos fakultetas
Atomo ir branduolio fizikos laboratorija

Laboratorinis darbas Nr. 4

**ĮVAIRIŲ MEDŽIAGŲ BŪDINGOSIOS RENTGENO
SPINDULIUOTĖS TYRIMAS**

Parengė A. Poškus

2024-01-28

Turinys

Darbo tikslas.....	2
1. Užduotys.....	2
2. Kontroliniai klausimai.....	2
3. Rentgeno spinduliuotė.....	3
3.1. Rentgeno spinduliuotės šaltiniai	3
3.2. Stabdomoji rentgeno spinduliuotė	3
3.3. Būdingoji rentgeno spinduliuotė.....	5
3.4. Mozlio dėsnis.....	8
3.5. Būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro smulkioji sandara	9
4. Daugiaelektronų atomų savybės ir kvantinių šuolių atrankos taisyklės.....	11
4.1. Atomo elektrono judesio kiekio momentas ir elektrono būsenų klasifikavimas	11
4.2. Atomo judesio kiekio momentas ir atomo būsenų klasifikavimas	12
4.3. Elektronų sluoksniai	13
4.4. Atomo kvantinių šuolių atrankos taisyklės.....	15
5. Rentgeno spindulių difrakcija kristaluose	18
5.1. Kristalai, kristalo gardelė, elementarusis narvelis	18
5.2. Bangų difrakcija kristale.....	19
5.3. Brego lygtis.....	21
5.4. Kristalų simetrija	22
5.5. Kristalografinių plokštumų ir kristalografinių ašių Milerio indeksai	24
6. Tyrimo metodika.....	26
6.1. Tyrimo metodo teorija	26
6.2. Darbo priemonės ir matavimo tvarka	28
6.3. Pagrindiniai skaičiavimai analizuojant matavimo duomenis.....	29

Darbo tikslas

Išmatuoti būdingosios rentgeno spinduliuotės, kurią skleidžia rentgeno vamzdžiai su įvairiomis anodo medžiagomis, bangos ilgį, patikrinti Mozlio dėsnį, išmatuoti Rydbergo konstantą ir ekranavimo konstantą.

1. Užduotys

1. Išmatuoti nuo ličio fluorida (LiF) kristalo atspindėjusios rentgeno spinduliuotės intensyvumo priklausomybę nuo spindesio kampo, esant trimis anodo medžiagoms: varis (Cu), geležis (Fe) ir molibdenas (Mo).
2. Pagal matavimų duomenis apskaičiuoti trijų anodo medžiagų būdingosios rentgeno spinduliuotės bangos ilgius ir fotonų energijas.
3. Patikrinti, ar būdingosios spinduliuotės bangos ilgio priklausomybė nuo anodo medžiagos atominio numerio atitinka Mozlio dėsnį.
4. Pagal matavimų duomenis apskaičiuoti Rydbergo konstantą ir ekranavimo konstantą.

2. Kontroliniai klausimai

1. Rentgeno vamzdžio sandara ir veikimo principas.
2. Stabdomosios rentgeno spinduliuotės atsiradimo priežastys ir spektras.
3. Būdingosios rentgeno spinduliuotės atsiradimo priežastys ir spektras.
4. Mozlio dėsnis.
5. Sukinio ir orbitos sąveika. Būdingosios rentgeno spinduliuotės linijų smulkioji sandara. Atrankos taisyklės.
6. Brego lygtis. Rentgeno spinduliuotės spektro matavimo metodika.

Literatūra:

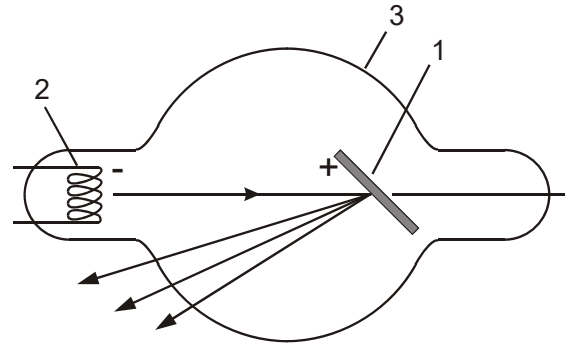
1. Poškus A. Atomo fizika ir branduolio fizikos eksperimentiniai metodai. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2008. 544 p. [*Ši vadovėlių numatoma išleisti 2008 m. spalio mėn.*].
2. Матвеев А.Н. Атомная физика. Москва: Высшая школа, 1989. 439 с.
3. Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. 2. Москва: Наука, 1984. 438 с.
4. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. Москва: Высшая школа, 1963. 620 с.
5. Širvaitis A. Rentgeno struktūrinė analizė ir branduolio fizika. Vilnius, 1978.
6. Laboratory Experiments. Phywe Systeme GmbH, 2005 (*kompaktinis diskas*).

3. Rentgeno spinduliuotė

3.1. Rentgeno spinduliuotės šaltiniai

1895 m. vokiečių fizikas Vilhelmas Konradas Rentgenas (*Röntgen*), tirdamas aukštos įtampos elektros išlydžius vakuume, pastebėjo bario platinocianido plokštelės švytėjimą, kai ji yra šalia kartonu uždengtos vakuuminės lempos. Vėliau paaiškėjo, kad tą švytėjimą sukelia elektromagnetinės bangos, kurių bangos ilgis kinta nuo kelių šimtų angstromų iki šimtųjų angstromo dalių. Tos bangos buvo pavadintos **Rentgeno spinduliuote**. Rentgeno spinduliuotė yra nematoma, tačiau veikia fotografinę plokštelę, jonizuoja dujas, sukelia kai kurių medžiagų švytėjimą (fluorescenciją). Šios savybės panaudojamos kuriant įvairius registravimo prietaisus.

Rentgeno spinduliuotės šaltinio vaidmenį dažniausiai atlieka specialūs (rentgeno) vamzdžiai. Rentgeno vamzdžio supaprastinta schema pavaizduota 1 pav. Tai yra dviejų elektrodų elektrovakuuminis prietaisas, sudarytas iš teigiamojo elektrodo – anodo (1), neigiamojo elektrodo – katodo (2) ir kolbos (3). Tarp katodo ir anodo sudaromas didelis potencialų skirtumas (aukšta įtampa). Rentgeno spinduliuotė atsiranda greitiams elektronams bombarduojant anodo paviršių. Naudojami dviejų tipų rentgeno vamzdžiai, kurie skiriasi elektronų pluoštelių sužadavimo būdu: joniniai ir elektroniniai. **Joniniuose vamzdžiuose** laisvieji elektronai susidaro praretintųjų dujų teigiamiesiems jonams bombarduojant šaltą katodą. Šie jonai atsiranda dėl rusenančiojo išlydžio praretintose dujose. **Elektroniniuose vamzdžiuose** laisvieji elektronai atsiranda dėl termoelektroninės emisijos iš katodo (termoelektroninė emisija – tai elektronų išlaisvinimas iš metalo jį kaitinant). Įprastuose rentgeno vamzdžiuose spinduliuotę sužadinančių elektronų energija yra (10^4 – 10^5) eV. Ypač trumpo bangos ilgio rentgeno spinduliai gaunami naudojant elektronų greitintuvus. Pastaruoju atveju elektronų, generuojančių rentgeno spindulius, energija gali siekti $\sim 10^9$ eV. Rentgeno spindulius taip pat skleidžia radioaktyvieji elementai, sklytantys K arba L elektrono pagavimo būdu. Daugelis dangaus kūnų skleidžia rentgeno spinduliuotę (Saulė, žvaigždės). Plazma taip pat yra rentgeno spinduliuotės šaltinis.



1 pav. Rentgeno vamzdžio schema. 1 – anodas, 2 – katodas, 3 – kolba

Plazma taip pat yra rentgeno spinduliuotės šaltinis.

Elektronams smogiant į anodo medžiagos atomus, yra sužadinama dviejų rūšių rentgeno spinduliuotė: stabdomoji ir būdingoji. **Stabdomoji spinduliuotė** atsiranda dėl to, kad elektronas anodo medžiagoje yra stabdomas, t. y. juda su pagreičiu. Kaip teigia klasikinė elektrodinamika, elektringajai dalelei judant su pagreičiu, yra spinduliuojamos elektromagnetinės bangos. Tai ir yra stabdomoji rentgeno spinduliuotė. Stabdomosios rentgeno spinduliuotės spektras yra ištisinis, t. y. į spinduliuotės sudėtį įeina visi bangų ilgiai tam tikrame intervale (pvz., visi bangos ilgiai, kurie atitinka sąlygą $\lambda > 1 \text{ \AA}$). **Būdingoji spinduliuotė** atsiranda dėl to, kad didelės energijos elektronas gali išlaisvinti elektroną iš anodo medžiagos atomo vidinio elektronų sluoksnio. Tada šiame sluoksnyje atsiranda vakansija, į kurią peršoka elektronas iš aukštesnio elektronų sluoksnio. Tokio šuolio metu išspinduliuojamas fotonas, kurio energija lygi abiejų elektronų sluoksnių energijų skirtumui. Šie fotonai ir yra būdingoji rentgeno spinduliuotė. Būdingosios rentgeno spinduliuotės spektras yra linijinis, t. y. į spinduliuotės sudėtį įeina keli tiksliai apibrėžti bangos ilgiai. Šie bangos ilgiai priklauso tik nuo anodo medžiagos, t. y. „apibūdina“ ją (iš čia – pavadinimas „būdingoji“ spinduliuotė).

Toliau pateiktas smulkesnis stabdomosios ir būdingosios rentgeno spinduliuotės aprašymas.

3.2. Stabdomoji rentgeno spinduliuotė

Kol anode stabdomų elektronų energija neviršija tam tikros ribinės anodo medžiagai būdingos vertės, sužadinama tik stabdomoji spinduliuotė. Stabdomosios spinduliuotės spektras yra ištisinis. **Spinduliuotės spektru** vadinama spektrinio intensyvumo I_λ priklausomybė nuo bangos ilgio λ . **Spektrinis intensyvumas** – tai pro vienetinio ploto paviršių per laiko vienetą perėjus energijos kiekis vienetiniame bangos ilgių intervale, t. y. $dI/d\lambda$. Ši priklausomybė esant dviem greitimo įtampos vertėms pateikta 2 pav. Ši funkcija turi maksimumą. Spektrinio intensyvumo mažėjimas einant nuo šio maksimumo į ilgų ir trumpų bangų pusę yra skirtingas. Į ilgų bangų pusę kreivė asimptotiškai artėja į nulį didėjant bangos

ilgiui ($\lambda \rightarrow \infty$). Į trumpų bangų pusę kreivė krinta staiga ir nutrūksta esant tam tikram bangos ilgiui λ_k , kuris nusako spektro **trumpabangį kraštą**. Empiriškai nustatyta, kad trumpabangio krašto bangos ilgis λ_k lygus

$$\lambda_k = \frac{12,345}{U} \text{ \AA}; \quad (3.2.1)$$

čia U yra vamzdelio elektrodų potencialų skirtumas (kV). Taigi, trumpabangio krašto bangos ilgis nepriklauso nuo anodo medžiagos, o priklauso tik nuo greitinimo įtampos.

Kvantinė mechanika teigia, kad elektromagnetinę spinduliuotę (taigi, ir rentgeno spinduliuotę) galima aprašyti kaip elementariųjų dalelių – **fotonų**

– srautą. Fotono energija lygi $h\nu = hc/\lambda$; čia ν yra spinduliuotės dažnis, h yra Planko konstanta, o c yra šviesos greitis. Pvz., 2 Å bangos ilgio rentgeno spinduliuotės fotono energija lygi maždaug 6,2 keV (palyginimas – regimosios šviesos fotonų energija yra kelių elektronvoltų eilės). Taigi, galima teigti, kad, pataikius į anodą didelės energijos elektronui, atsiranda didelės energijos fotonai. Šis reiškinys yra atvirkštinis fotoefektui – elektronų išlaisvinimui iš metalo paviršiaus, kai metalas apšviečiamas ultravioletine šviesa arba mažesnio bangos ilgio elektromagnetine spinduliuote. Fotoefekto Einšteino lygtį užrašysime šitaip:

$$\frac{mv^2}{2} = eU = h\nu + A_1; \quad (3.2.2)$$

čia $h\nu$ yra krintančiojo fotono energija, $A_1 = -A$ yra elektrono išlaisvinimo darbas su minuso ženklu, $mv^2/2 = eU$ – išlaisvintojo elektrono kinetinė energija, U yra lėtinančioji įtampa, kuri reikalinga visiškam išlaisvintojo elektrono sustabdymui. Fotoefekto atveju $A_1 = -A < 0$. Tačiau (3.2.2) lygybė galioja ir tuo atveju, kai vyksta atvirkštinis vyksmas: kai įtampos U pagreitintas elektronas sąveikauja su medžiagos atomu, dalis jo energijos išspinduliuojama fotono $h\nu$ pavidalu, o likusioji dalis A_1 perduodama medžiagos atomams ($A_1 > 0$). Šis greitai judančių elektronų energijos virtimas fotonų energija ir yra stabdomosios rentgeno spinduliuotės atsiradimo priežastis. Elektronas anodo medžiagoje yra stabdomas dėl Kulono sąveikos su anodo medžiagos elektringosiomis dalelėmis – atomų branduoliais ir elektronais. Ši sąveika mažina elektrono judėjimo greitį, t. y. suteikia jam pagreitį. Kaip teigia klasikinė elektrodinamika, elektringajai dalelei judant su pagreičiu, yra spinduliuojamos elektromagnetinės bangos, kurių energijos srautas (energijos kiekis per laiko vienetą) yra proporcingas dalelės pagreičio kvadratui.

Fotono, kuris išspinduliuojamas elektrono sąveikos su branduoliu metu, energija yra didžiausia tada, kai fotonas gauna visą elektrono kinetinę energiją ($A_1 = 0$), t. y.

$$eU = h\nu. \quad (3.2.3)$$

Vadinasi, trumpabangio krašto bangos ilgis yra lygus

$$\lambda_k = \frac{ch}{eU}. \quad (3.2.4)$$

Įrašę c , e ir h vertes į (3.2.4) formulę, matome:

$$\lambda_k = \frac{12,345}{U(\text{kV})} \text{ \AA}.$$

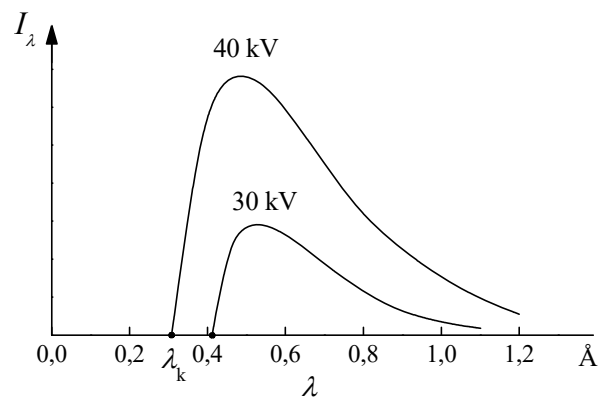
Ši formulė tiksliai sutampa su eksperimentine išraiška (3.2.1).

(3.2.4) lygtį galima panaudoti nustatant Planko konstantą h . Tai yra vienas tiksliausių Planko konstantos matavimo būdų.

Stabdomojo spektro maksimumą atitinkantis bangos ilgis λ_{\max} yra šitaip susijęs su trumpabangio krašto bangos ilgiu λ_k :

$$\lambda_{\max} = \frac{3}{2} \lambda_k. \quad (3.2.5)$$

Eksperimentiškai buvo nustatyta, kad stabdomosios spinduliuotės intensyvumas didėja didėjant anodo atomų branduolių krūviui. Taip pat buvo nustatyta, kad sunkiųjų elektringųjų dalelių (pvz., protonų) stabdomosios spinduliuotės intensyvumas tomis pačiomis sąlygomis yra mažesnis negu lengvųjų dalelių – elektronų. Išsiaiškinsime, kodėl taip yra.



2 pav. Stabdomosios rentgeno spinduliuotės spektras

Elektringajai dalelei judant atomo branduolio, kurio krūvis Ze , elektriniame lauke, ji nukrypsta veikiami jėgos

$$ma = -e\mathcal{E}; \quad (3.2.6)$$

čia m , e yra dalelės masė ir krūvis, a – jos pagreičio vektorius, \mathcal{E} – branduolio elektrinio lauko stiprio vektorius:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze}{r^3} \mathbf{r}; \quad (3.2.7)$$

čia \mathbf{r} yra dalelės spindulys vektorius koordinatinių sistemoje, kurios centre yra branduolys, r yra atstumas iki branduolio: $r = |\mathbf{r}|$; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m yra elektrinė konstanta. Įrašę (3.2.7) į (3.2.6), gauname pagreičio išraišką:

$$\mathbf{a} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mr^3} \mathbf{r}. \quad (3.2.8)$$

Pagal klasikinę elektrodinamiką įrodoma, kad su pagreičiu a judanti dalelė per laiką dt išspinduliuoja energijos kiekį

$$dE = \frac{1}{6\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{c^3} a^2 dt. \quad (3.2.9)$$

Taigi, branduolio elektriniame lauke judanti dalelė per laiką dt išspinduliuoja energijos kiekį

$$dE = \frac{1}{96\pi^3 \epsilon_0^3} \cdot \frac{e^6 Z^2}{c^3 m^2 r^4} dt. \quad (3.2.10)$$

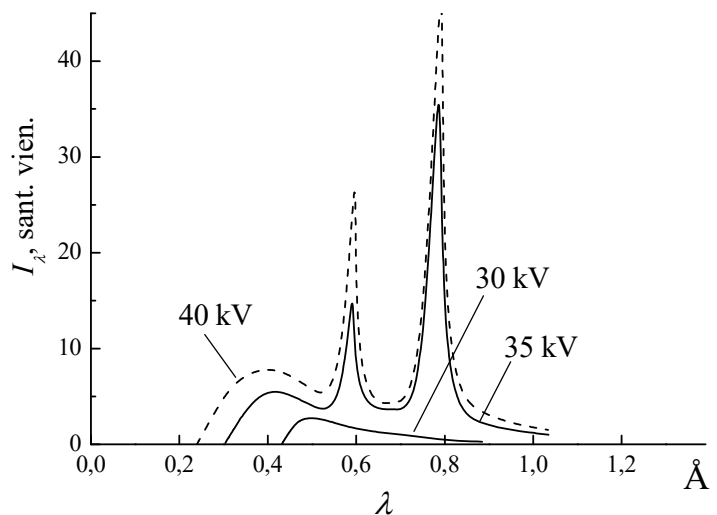
Šie energijos nuostoliai sparčiai mažėja didėjant stabdomosios dalelės masei ($\sim 1/m^2$). Todėl lengvųjų dalelių (elektronų) energijos nuostoliai yra daug didesni negu sunkiųjų dalelių (protonų). Be to, iš (3.2.10) lygties išplaukia, kad iš sunkiųjų elementų sudarytame taikinyje elektringosios dalelės energijos nuostoliai yra didesni negu taikinyje iš lengvųjų elementų ($\sim Z^2$). Jeigu tyrimams reikalingas ištisinis rentgeno spinduliuotės spektras, tai spinduliuotės žadinimui naudingiau panaudoti sunkiuosius elementus.

Iš anodo į aplinką išeinantis stabdomosios spinduliuotės srautas (dE/dt) yra daug mažesnis už tą, kuris išplaukia iš (3.2.10) formulės, nes didžioji stabdomosios spinduliuotės energijos dalis sugerama anodo medžiagoje virsdama šiluma.

3.3. Būdingoji rentgeno spinduliuotė

Į anodą krintančių elektronų energijai viršijus tam tikrą ribą, ištisinio spektro fone pasirodo spinduliuotės spektras, kuris sudarytas iš atskirų linijų (3 pav.). Ši spinduliuotė yra vadinama **būdingąja rentgeno spinduliuote**, nes ji „apibūdina“ anodo medžiagą: kiekvieną liniją atitinkantis bangos ilgis priklauso tik nuo medžiagos prigimties ir nepriklauso nuo greitinimo įtampos. Didinant greitinimo įtampą, linijų intensyvumas didėja; be to, trumpabangėje spektro dalyje gali atsirasti naujų linijų. Tačiau jau esančių linijų padėtis spektre nesikeičia.

Būdingosios rentgeno spinduliuotės atsiradimo schema pavaizduota 4 pav. Į anodą krintantis elektronas (**pirminis elektronas**) 1, jeigu jo energija yra pakankamai didelė, gali savo energiją perduoti vienam iš vidinių medžiagos atomo elektronų 2 ir jį iš atomo išlaisvinti. Dėl to atomas yra jonizuojamas: viename iš vidinių elektronų sluoksnių (pvz., K sluoksnyje, kaip pavaizduota 4 pav.) atsiranda vakansija (skylė). Į šią laisvąją būseną pereina vienas iš tolesnių sluoksnių elektronų 3 (pvz., L sluoksniu elektronas, kaip pavaizduota 4 pav.). Pereinant elektronui 3 iš energijos E_2 būsenos į mažesnės energijos E_1 būseną, energijų skirtumas išspinduliuojamas fotono $h\nu = E_2 - E_1$ pavidalu. Kadangi šis energijų skirtumas yra tiksliai apibrėžtas, tai spinduliuojama tiksliai apibrėžto dažnio ν spinduliuotės spektro linija.



3 pav. Būdingosios rentgeno spinduliuotės spektras

Taigi, pirminio elektrono energijos viršmas būdingosios rentgeno spinduliuotės kvantu vyksta dviem etapais:

- 1) iš pradžių pirminis elektronas atomą jonizuoja, t. y. dalis pirminio elektrono energijos išieškvojama elektrono ryšio atome nutraukimui, o likusioji energijos dalis virsta išlaisvinto laisvojo elektrono (**antrinio elektrono**) kinetine energija;
- 2) kadangi susidaręs teigiamasis jonas yra nestabilios sužadintosios būsenos, atomo elektronai persiskirsto tarp būsenų, kartu emituodami fotoną, t. y. sužadavimo energija virsta fotono energija (būdingosios rentgeno spinduliuotės energijos kvantu).

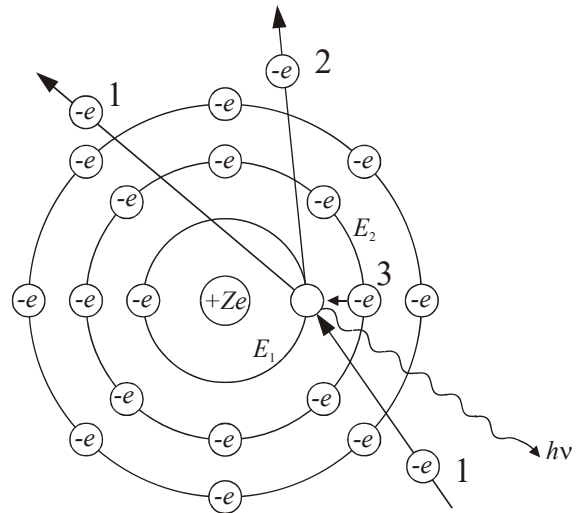
Apskritai būdingoji rentgeno spinduliuotė atsiranda visada, kai vidiniuose atomo elektronų sluoksniuose atsiranda vakansijos. Anksčiau aprašytasis tų vakansijų kūrimo būdas (panaudojant greituosius elektronus) yra plačiausiai taikomas būdingosios rentgeno spinduliuotės generatoriuose. Tačiau minėtas vakansijas gali kurti ne vien elektronai, bet ir kitos elektringosios dalelės (pvz., alfa dalelės arba protonai). Būdingasis rentgeno spinduliavimas dėl taikinio apšaudymo elektringosiomis dalelėmis yra vadinamas **dalelių skatintuoju rentgeno spinduliavimu** (angliška santrumpa – PIXE: *particle-induced X-ray emission*). Be to, vakansijas gali kurti fotonai (atitinkamas būdingasis rentgeno spinduliavimas vadinamas **rentgeno fluorescencija**). Kitas vyksmas, kurio metu gali atsirasti būdingoji rentgeno spinduliuotė – tai vyksmas, kurio metu teigiamasis jonas pagauna elektroną (atominis elektrono pagavimas). Jeigu tas jonas turi didelį elektronų trūkumą, o pagautasis elektronas atsiduria viename iš išorinių elektronų sluoksnių, tada taip pat atsiranda būdingoji rentgeno spinduliuotė. Vakansijos atsiranda ir dėl kai kurių branduolinių vyksmų – vidinės konversijos ir elektrono pagavimo į atomo branduolį.

Elemento būdingosios spinduliuotės spektras nepriklauso nuo to, ar elementas yra laisvas, ar cheminio junginio sudėtyje. Pvz., jodo atomo ir jodo molekulės būdingieji rentgeno spektrai yra vienodi. Tuo būdingieji rentgeno spektrai skiriasi nuo optinių.

Būdingosios rentgeno spinduliuotės linijų išsidėstymas spektruose yra dėsningas: linijos sudaro serijas, esančias įvairiose spektro vietose. Būdingosios spinduliuotės spektro pavidalas aiškinamas šitaip. Jeigu pirminis elektronas išlaisvina vieną iš dviejų giliausio vidinio K sluoksnio elektronų, tai atsiradusi vakansija gali būti užpildyta elektronu iš kurio nors negilesnio sluoksnio L, M, N. Atitinkama linijų serija žymima raide K – taip pat kaip elektronų sluoksnis, kuriame yra vakansija. K serijos kraštas $h\nu_{kr}$ atitinka laisvo, esančio už atomo ribų, elektrono ($E = 0$) perėjimą į K sluoksnyje esančią vakansinę vietą (žr. 5 pav.). Laisvųjų elektronų, kurie už atomo ribų gali turėti bet kokią kinetinę energiją ($E > 0$), perėjimas į K sluoksnyje esančią laisvą vietą yra lydimas ištinio spektro (prigludusio prie K serijos ribos) fotonų su energijomis $h\nu > h\nu_{kr}$ spinduliuotės (5 pav.). K seriją sudaro mažiausio bangos ilgio linijos. Linijų serija, kuri atsiranda dėl elektronų šuolių į L sluoksnį, yra žymima raide L ir t. t.

Būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro linijos žymimos taip, kad būtų aiškūs pradinis ir galutinis elektronų sluoksniai. Šiuo metu labiausiai paplitusios dvi linijų žymėjimo sistemos – vadinamoji Zybano (*Siegbahn*) sistema ir naujesnioji sistema, kurią 1991 m. rekomendavo Tarptautinė grynosios ir taikomosios chemijos sąjunga (angl. IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*). Naudojant Zybano sistemą, linija žymima raide K, L, M ir t. t., kuri nusako galutinį sluoksnį (kuriame buvo vakansija), ir indeksu α , β ir t. t., kuris nusako pradinį sluoksnį (iš kurio peršoko elektronas), pvz., „L α “. Vartojant IUPAC sistemą, galutinis ir pradinis elektronų sluoksniai nurodomi raidėmis K, L, M ir t. t., kurių atskirtos brūkšneliu. Pvz., žymuo „K-L“ reiškia šuolį iš L sluoksnio į K sluoksnį (atitinkamas Zybano sistemos žymuo yra „K α “). Kadangi IUPAC žymėjimo sistema yra aiškesnė, ją toliau ir vartosime.

Didėjant anodo elemento atominiam numeriui, didėja spektre sužadintųjų serijų skaičius. Elementų rentgeno spektrai yra paprasti, sudaryti iš palyginti mažo linijų skaičiaus. Palyginimas – optiniai spektrai dažniausiai yra sudėtingi. Juos sudaro šimtai ir tūkstančiai linijų. Be to, skirtingų elementų būdingieji rentgeno spektrai yra labai panašūs. Vienintelis pakitimas, kuris yra pastebimas būdinguosiuose rentgeno spektruose pereinant nuo lengvųjų elementų prie sunkesnių, yra laipsniškas linijų poslinkis į trumpųjų bangų pusę. 6 pav. yra pavaizduotos kai kurių elementų K serijos. K seriją sudaro trys linijos: K-L, K-M ir K-N. K-L linija šioje serijoje yra didžiausio bangos ilgio ir turi dubletinę sandarą, t. y.

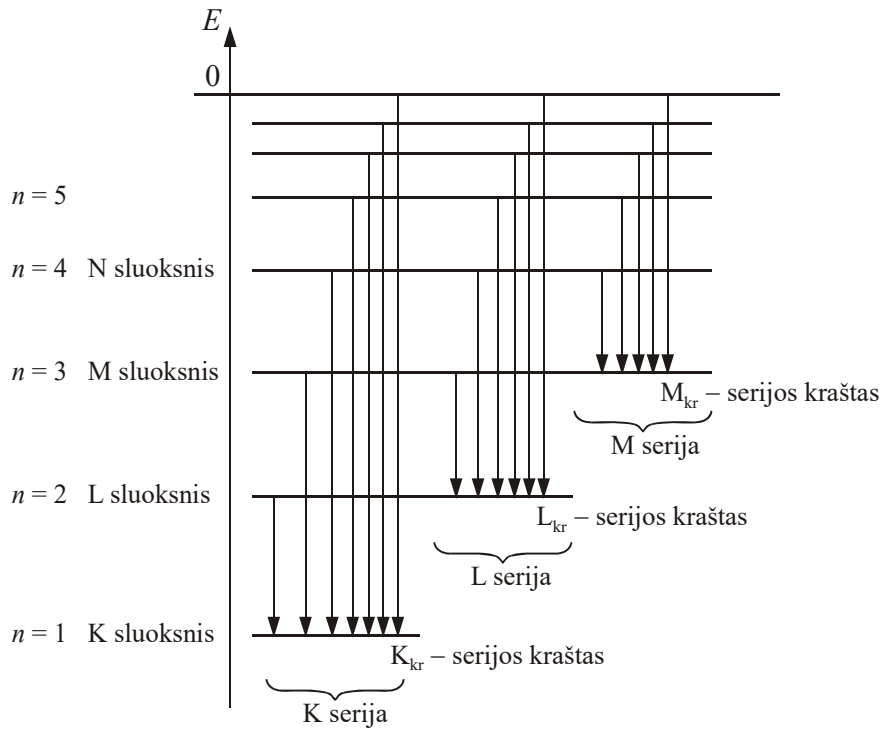


4 pav. Būdingosios rentgeno spinduliuotės atsiradimo schema

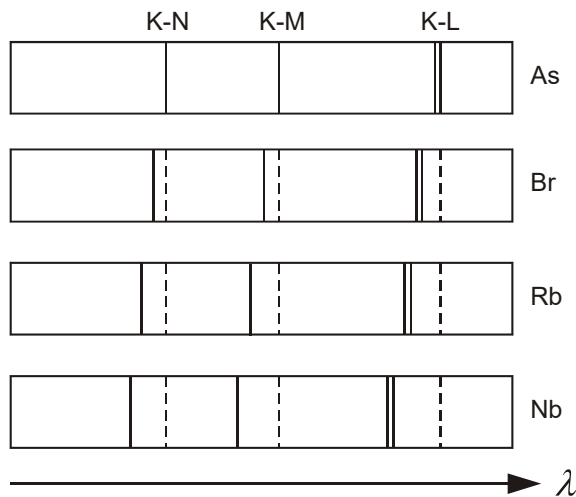
sudaryta iš dviejų artimų linijų. K-M ir K-N linijos irgi yra dubletai, bet išskirti jų smulkiają sandarą yra sunku. Kitos elementų būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro serijos (L, M, N) turi sudėtingesnę sandarą ir taip pat yra sudarytos iš mažo skaičiaus linijų.

K serijoje intensyviausia yra K-L linija, antroji pagal intensyvumą yra K-M, trečioji – K-N, t. y. linijos intensyvumas serijoje mažėja nuo pirmos linijos link serijos krašto. Linijos intensyvumas yra proporcingas atitinkamo šuolio tikimybei per laiko vienetą. Vakansijos užpildymo, vykstant kvantiniam šuoliui iš duotojo aukštesniojo elektronų sluoksnio, tikimybė tuo didesnė, kuo mažesnis pradinio ir galutinio sluoksnių energijų skirtumas¹.

Vykstant elektrono šuoliui iš aukštesnio elektronų sluoksnio į gilesniajame sluoksnyje esančią vakansiją, išsiskyrusi energija gali būti ne vien išspinduluota fotono pavidalu, bet ir gali būti tiesiogiai perduota vienam iš išorinių (valentinių) elektronų, kuris dėl to išlekia iš atomo (taigi, atomas netenka dar vieno elektrono). Šis reiškinys vadinamas **Ožė reiškiniu** (angl. *Auger effect*), o tie elektronai vadinami **Ožė elektronais** (tą reiškinį atradusio prancūzų fiziko Pjero Ožė vardu). Ožė elektrono energija lygi pradinio šuolio metu išsiskyrusios energijos ir išlaisvintojo elektrono ryšio energijos skirtumui. Ožė reiškinio ir būdingosios rentgeno spinduliuotės fotono atsiradimo tikimybių santykis didėja mažėjant atominiam numeriui Z , nes tada mažėja elektronų ryšio energija. Kai $Z = 30$ (cinkas), Ožė reiškinio tikimybė yra apytiksliai lygi būdingosios rentgeno spinduliuotės tikimybei. Didesnio Z medžiagose būdingosios rentgeno spinduliuotės tikimybė yra didesnė negu Ožė reiškinio tikimybė. Pvz., jodo (I) (kai $Z = 53$), būdingosios rentgeno spinduliuotės tikimybė yra 7,3 karto didesnė negu Ožė reiškinio tikimybė.



5 pav. Būdingosios rentgeno spinduliuotės serijų atsiradimo schema



6 pav. As, Br, Rb ir Nb būdingosios rentgeno spinduliuotės K serijos

¹ Taip yra todėl, kad kvantinio šuolio tikimybė per laiko vienetą yra proporcinga elektrono spindulio vektoriaus matricos elemento, atitinkančio duotąsias pradinę ir galutinę elektrono būsenas, modulio kvadratui. Šis matricos elementas priklauso nuo pradinės ir galutinės banginių funkcijų erdvinės sanklotos: kuo mažesnė erdvės sritis, kurioje abi tos funkcijos pastebimai skiriasi nuo nulio, tuo mažesnis spindulio vektoriaus matricos elementas. Kadangi, didėjant sluoksnio numeriui, elektrono radialiojo tikimybės tankio maksimumas tolsta nuo branduolio, tai, didėjant pradinę ir galutinę būsenas atitinkančių sluoksnių numerių skirtumui, banginių funkcijų erdvinė sanklota mažėja, todėl mažėja ir spindulio vektoriaus matricos elementas bei kvantinio šuolio tikimybė.

3.4. Mozlio dėsnis

Kvantinės mechanikos metodais arba naudojant atomo Boro modelį įrodoma, kad nejudančio vandeniliškojo atomo (t. y. vandenilio atomo arba jono, turinčio tik vieną elektroną) pilnutinė mechaninė energija gali būti lygi tik šioms vertėms:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \approx -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13,6 \text{ eV} \quad (n = 1, 2, \dots); \quad (3.4.1)$$

čia Ze yra branduolio krūvis, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m yra elektrinė konstanta, $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg yra elektrono masė (tiksliau, elektrono ir branduolio sistemos redukuotoji masė $m_e M / (m_e + M)$, kur m_e yra elektrono masė, o M yra branduolio masė; kadangi $M \gg m_e$, redukuotoji masė m yra nedaug mažesnė už elektrono masę m_e). Sveikasis skaičius n nusako elektronų sluoksnio numerį: $n = 1$ atitinka K sluoksnį, $n = 2$ atitinka L sluoksnį ir t. t. Vadinasi, fotono, kuris emituojamas L elektronui pereinant į vakansiją K sluoksnyje, energija lygi

$$h\nu_{K-L} = E_L - E_K = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} Z^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (3.4.2)$$

Tačiau ši formulė tiksliai gali būti taikoma tik vandeniliškiems atomams. Jeigu atomas turi daugiau negu vieną elektroną, tada, skaičiuojant šuolio energiją, reikia atsižvelgti į elektronų tarpusavio sąveiką. Į K sluoksnyje esančią vakansiją pereinančią elektroną veikia branduolio krūvio $+Ze$ laukas, susilpnintas K sluoksnyje esančio antro elektrono lauko. Todėl branduolio efektinis krūvis $+Z_1 e$, kuris lemia elektrinį lauką, kuriame vyksta elektrono šuolis iš L (M, N) sluoksnio į K sluoksnį, yra mažesnis už branduolio krūvį $+Ze$ dydžiu, apytiksliai lygiu elementariajam krūviui e . T. y.

$$Z_1 = Z - \sigma;$$

čia σ yra **ekranavimo konstanta**. Ekranavimo konstanta priklauso nuo to, į kurį sluoksnį pereina elektronas. Jeigu elektronas pereina į K sluoksnį, tada $\sigma = \sigma_K \approx 1$, o jeigu į L sluoksnį, tada $\sigma = \sigma_L \approx 7,4$. Ekranavimo konstanta silpnai priklauso nuo Z . Minėtosios σ vertės yra netikslios, nes jos išvestos remiantis supaprastintu Boro modeliu, pagal kurį elektronai skrieja aplink branduolį apibrėžto spindulio orbitomis. Tikrovėje taip nėra: elektronai yra statistiškai pasiskirstę erdvėje aplink branduolį ir sudaro „elektronų debesį“. Todėl tikrosios ekranavimo konstantos nuokrypis nuo minėtųjų verčių gali siekti kelias dešimtis procentų.

Atsižvelgus į anksčiau minėtą ekranavimo efektą, (3.4.2) formulėje branduolio krūvio skaičių Z reikia pakeisti efektiniu krūvio skaičiumi $Z - \sigma_K$:

$$h\nu_{K-L} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} (Z - \sigma_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (3.4.3)$$

Iš čia K-L linijos bangos skaičius¹

$$k_{K-L} \equiv \frac{1}{\lambda_{K-L}} = \frac{\nu}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} (Z - \sigma_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R(Z - \sigma_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right); \quad (3.4.4)$$

čia R yra **Rydbergo konstanta**, kuri apibrėžiama šitaip²:

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \approx 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad (3.4.5)$$

Taip pat galima gauti bangos skaičiaus išraiškas kitoms būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro linijoms. Pvz., K-M linijos, kuri spinduliuojama, kai M elektronas ($n = 3$) pereina į vakansiją K sluoksnyje ($n = 1$), bangos skaičius

$$k_{K-M} = \frac{1}{\lambda_{K-M}} = R(Z - \sigma_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right); \quad (3.4.6)$$

L-M linijos, kuri spinduliuojama, kai M elektronas ($n = 3$) pereina į vakansiją L sluoksnyje ($n = 2$), bangos skaičius

¹ Bangos skaičius dažniau apibrėžiamas su daugikliu 2π , t. y. $k = 2\pi / \lambda$. Bangos skaičiaus apibrėžtis, kuri duota šiame skyriuje ($k = 1 / \lambda$), yra paplitusi spektroskopijoje.

² Kadangi redukuotoji masė m priklauso nuo branduolio masės, tai tikslioji Rydbergo konstantos vertė skirtingiems atomams yra šiek tiek skirtinga. Rydbergo konstantos vertė, kuri gaunama pakeitus redukuotąją masę m tiksliaja elektrono mase, yra žymima R_∞ , o jos vertė yra $R_\infty = 1.09737315685 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ (ši vertė atitinka atomą, kurio branduolio masė yra be galo didelė).

$$k_{L-M} = \frac{1}{\lambda_{L-M}} = R(Z - \sigma_L)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right); \quad (3.4.7)$$

M-N linijai vietoj σ_L , $1/2^2$ ir $1/3^2$ yra atitinkamai σ_M , $1/3^2$ ir $1/4^2$ ir t. t.

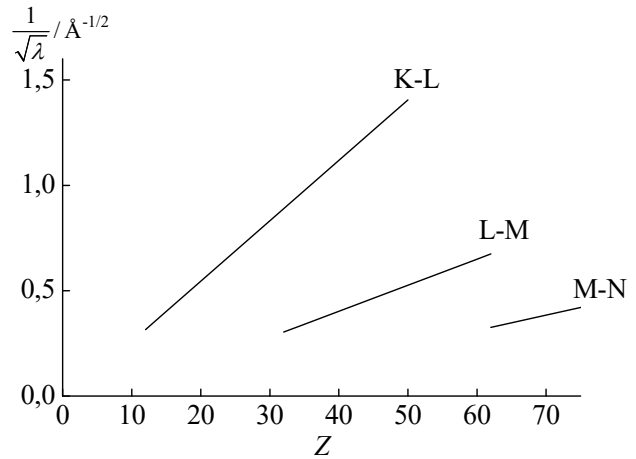
Iš (3.4.4), (3.4.6) ir (3.4.7) lygybių matyti, kad kvadratinė šaknis iš bangos skaičiaus yra tiesiog proporcinga atominiam numeriui Z . Ši sąryšis tarp būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro linijos bangos skaičiaus k ir atominio numerio 1913 m. atrado anglų fizikas Henris Mozlis (*Moseley*). Todėl šis dėsnis vadinamas **Mozlio dėsniu**. Mozlio dėsnį galima užrašyti taip:

$$Z - \sigma = A \frac{1}{\sqrt{\lambda}} = A\sqrt{k}; \quad (3.4.8)$$

čia K-L serijos $A = 1/\sqrt{R[(1/1^2) - (1/2^2)]}$, L-M serijos $A = 1/\sqrt{R[(1/2^2) - (1/3^2)]}$ ir t. t. 7 pav. pavaizduota empirinė K-L, L-M ir M-N linijų $1/\sqrt{\lambda}$ priklausomybė nuo atominio numerio Z . Matome, kad ši priklausomybė periodinės elementų lentelės pradžioje esančių elementų atveju (t. y. kai $Z < 70$) yra tiesinė. Buvo nustatyta, kad, didėjant numeriui Z , nukrypimas nuo šios tiesės nėra ryškus ir tampa pastebimas tik M ir N serijų.

Mozlio dėsnis leido paaiškinti elemento atominio numerio fizikinę prasmę: tai yra elementariųjų krūvių skaičius atomo branduolyje. Mozlio dėsnis parodė, kad elemento chemines savybes lemia ne atomo masė, o atomo branduolio elektros krūvis.

Remiantis Mozlio dėsniu, galima nustatyti elemento atominį numerį. Tam reikia išmatuoti būdingosios spinduliuotės bangos ilgį, o paskui taikyti (3.4.8) formulę.



7 pav. Mozlio diagramos

3.5. Būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro smulkioji sandara

Naudojant didelės skiriamosios gebos prietaisus, buvo pastebėta būdingojo rentgeno spektro smulkioji sandara: kiekviena linija sudaryta iš dviejų arba daugiau artimų linijų. Paaiškėjo, kad K serijos linijos yra dubletai (t. y. kiekvieną K serijos liniją sudaro dvi artimos linijos). Kitų serijų linijos yra sudėtingesnės sandaros (multipletai).

Būdingojo rentgeno spektro linijų sudėtinga sandara atsiranda dėl atomo energijos lygmenų multipletiško, t. y. skilimo į kelis artimus lygmenis. To skilimo priežastis yra vadinamoji sukinio ir orbitos sąveika (šio lygmenų skilimo smulkesnis aptarimas yra 4.2 poskyryje). Todėl daugiaelektronio atomo energijos lygmenys klasifikuojami pagal orbitinio mechaninio momento kvantinį skaičių L , sukinio kvantinį skaičių S ir pilnutinio mechaninio momento kvantinį skaičių J (žr. 4.2 poskyrį). Atomo rentgeno spinduliavimo būsenų momentų skaičiavimas yra ypač paprastas dėl to, kad pradinis elektronų sluoksnių yra visiškai užpildytas, o galutiniam sluoksniui, kad būtų visiškai užpildytas, trūksta tik vieno elektrono (žr. 4 pav.). Užpildyto posluoksniu (vadinasi, ir užpildyto sluoksniu) sukininis ir orbitinis momentai lygūs nuliui: elektronų momentai kompensuoja vienas kitą. Taip yra todėl, kad visiškai užpildyto sluoksniu visi elektronai yra „suporuoti“: kiekvienam elektronui galima rasti kitą to paties posluoksniu elektroną, kurio sukinys ir orbitinis momentas tiksliai kompensuoja atitinkamus pirmojo elektrono momentus (žr. 4.3 poskyrį). Sluoksnyje, kuriam trūksta vieno elektrono, yra tik vienas nesuporuotas elektronas. Todėl sukininis ir orbitinis momentai lygūs atitinkamiems šio elektrono momentams: $S = s = 1/2$, $L = l$, $J = j$.

K sluoksnyje yra du s elektronai. Jų $n = 1$, $l = 0$. Jeigu vienas šio sluoksniu elektronas pašalintas, atomo energinė būseną atitinka K sluoksniu vakansija, t. y. nusakoma kvantiniais skaičiais $n = 1$, $l = 0$, $j = 1/2$. Šio lygmens žymuo yra $1^2S_{1/2}$ (atomo energijos lygmenų žymenys paaiškinti 4.2 poskyryje).

L sluoksnyje yra 8 elektronai, kurių pagrindinis kvantinis skaičius $n = 2$, orbitinis kvantinis skaičius l lygus 0 arba 1. Iš aštuonių L sluoksniu elektronų du yra s posluoksnyje, o likusieji šeši – p posluoksnyje. Jeigu vienas iš šių dviejų s elektronų pašalintas, atomo būseną lemia s posluoksnyje esanti vakansija, kurios $n = 2$, $l = 0$, $j = 1/2$. Atitinkamo energijos lygmens žymuo yra $2^2S_{1/2}$. Jeigu L sluoksnyje pašalintas vienas iš šešių p posluoksniu elektronų, atomo būseną nusako $n = 2$, $l = 1$, $j = 1/2$ (žymuo $2^2P_{1/2}$) arba $n = 2$, $l = 1$, $j = 3/2$ ($2^2P_{3/2}$). Todėl vieną kartą jonizuotas L sluoksniu turi tris energijos lygmenis: $2^2S_{1/2}$, $2^2P_{1/2}$, $2^2P_{3/2}$.

Taip pat galima įrodyti, kad vieną kartą jonizuotas M sluoksnis turi penkis energijos lygmenis: $3^2S_{1/2}$, $3^2P_{1/2}$, $3^2P_{3/2}$, $3^2D_{3/2}$, $3^2D_{5/2}$. Jonizuotas N sluoksnis turi septynis energijos lygmenis ir t. t.

Vieną kartą jonizuotų atomo K,

L ir M sluoksnių energijos lygmenys pavaizduoti 8 pav. Rodyk-lėmis

parodyti K-L, K-M, L-M linijas atitinkantys šuoliai. Jeigu šuolis galėtų

vykti iš bet kurio pradinio sluoksnio polygmenio į bet kurį galutinio

sluoksnio polygmenį, tada linijos multiplietiškumas būtų lygus abiejų

lygmenų multiplietiškumų sandaugai. Pvz., K-L linijos multiplietiškumas

būtų 3, K-M – 5, L-M – 15 ir t. t. Tačiau iš tikro multiplietiškumas yra

mažesnis. Taip yra dėl atrankos taisyklių (4.4.7a,c), pagal kurias kvantinių

skaičių L ir J pokyčiai atomo kvantinio šuolio metu gali būti lygūs tik $\Delta L =$

$= 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$. Šias taisykles atitinkantys šuoliai tarp K, L ir M sluoksnių

(išskyrus šuolius, kurių $\Delta L = 0$) parodyti 8 pav. Matome, kad K serijos linijos yra dubletai, o L serijos linijų sandara yra sudėtingesnė.

Tokia linijų sandara atitinka matavimų duomenis.

Vartojant IUPAC žymėjimo sistemą, kiekvieno multiplieto atskiros linijos nurodomos įterpiant kiekvieno sluoksnio polygmenio numerį po tą sluoksnį žyminčios raidės „L“, „M“, „N“ (po raidės „K“ numeris nėra įterpiamas, nes K lygmuo nėra suskilęs). Polygmeniai sunumeruoti ta pačia tvarka, kuria jie išdėstyti 8 pav., iš apačios į viršų. Pvz., K-L linijos žymimos K-L₂ ir K-L₃ (vartojant Zybano žymenis, tos dvi linijos žymimos atitinkamai K_{α2} ir K_{α1}). Kai kurių linijų Zybano žymenis yra pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Kai kurių būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro linijų Zybano ir IUPAC žymenis

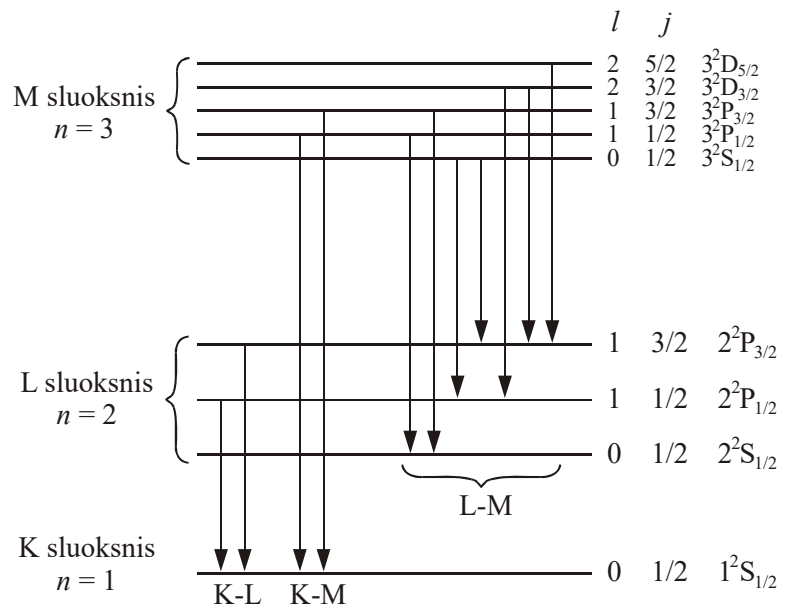
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
K _{α1}	K-L ₃	K ^I _{β2}	K-N ₃	L _{α1}	L ₃ -M ₅	L _{β2}	L ₃ -N ₅	L _{β5}	L ₃ -O _{4,5}
K _{α2}	K-L ₂	K ^{II} _{β2}	K-N ₂	L _{α2}	L ₃ -M ₄	L _{β3}	L ₁ -M ₃	L _η	L ₂ -M ₁
K _{β1}	K-M ₃	K _{β3}	K-M ₂	L _{β1}	L ₂ -M ₄	L _{β4}	L ₁ -M ₂	L _l	L ₃ -M ₁

Praktikoje lengviausia išskirti K-L linijų smulkiają sandarą. Kitos K serijos linijos gali atrodyti singuletinės (viengubos), nes atstumas tarp M, N ir aukštesnių sluoksnių energijos polygmenių yra mažesnis už atstumą tarp L sluoksnio energijos polygmenių (žr. 8 pav.).

Didinant pirminių elektronų energiją, būdingojo spektro linijų serijos pasirodo ne vienu metu, o paeiliui. Iš pradžių pasirodo ilgabangės serijos, o pačių trumpiausių bangų (su didžiausia energija) K serija pasirodo paskutinė. Pirminis eU energijos elektronas gali išlaisvinti elektroną iš atomo tik tada, kai jo kinetinė energija yra didesnė už elektrono ryšio energiją, kuri lygi mažiausios laisvojo elektrono energijos ir elektrono energijos atome skirtumui. Kadangi mažiausia laisvojo elektrono kinetinė energija lygi nuliui, tai jonizacijos sąlygą galima užrašyti šitaip:

$$eU > -E(nlj);$$

čia $E(nlj)$ yra elektrono energijos lygmuo, kurį nusako kvantinių skaičių trejetas n, l ir j (čia $E < 0$).



8 pav. Būdingosios rentgeno spinduliuotės spektro smulkioji sandara

4. Daugiaelektronų atomų savybės ir kvantinių šuolių atrankos taisyklės

4.1. Atomo elektrono judesio kiekio momentas ir elektrono būsenų klasifikavimas

Atomas – tai mažiausioji materijos dalelė, kuri turi cheminio elemento būdingąsias savybes. Atomas sudarytas iš branduolio ir aplink jį pasiskirsčiusių elektronų „debesies“. Elektronas – tai viena iš elementariųjų dalelių (t. y., dalelių, kurios neturi vidinės struktūros). Elektrono elektros krūvis yra lygus $-e$; čia e yra vadinamasis elementarusis krūvis ($e = 1,6021765 \cdot 10^{-19}$ C), o masė lygi $9,1093826 \cdot 10^{-31}$ kg. Atomo savybes aprašo kvantinė mechanika. Kvantinė mechanika teigia, kad surištosios dalelių sistemos (pvz., atomo) energija gali būti lygi tik tam tikroms atskiroms vėrtėms. Kitaip sakant, atomo elektrono energija yra *kvantuota*. Taigi, energija negali kisti tolydžiai (kaip teigia klasikinė mechanika), o gali kisti tik tam tikromis baigtinio dydžio „porcijomis“ – *kvantais*. Leistinosios energijos vėrtės vadinamos *energijos lygmenimis*. Jeigu atomo energija atitinka duotąją energijos lygmenį E , dažnai sakoma: „atomas yra energijos lygmenyje E “. Atomų, kurie yra duotajame energijos lygmenyje, skaičius vadinamas to *energijos lygmens užpilda*.

Jeigu nėra išorinių laukų, tada atomo elektronas juda centriniame jėgų lauke, t. y. elektrono potencinė energija priklauso tik nuo atstumo iki branduolio. Kvantinėje mechanikoje įrodoma, kad, norint pilnai nusakyti centriniame jėgų lauke judančios dalelės erdvinio judėjimo būseną, reikia nurodyti trijų fizikinių dydžių vėrtes:

- 1) dalelės energiją,
- 2) dalelės judesio kiekio momento (taip pat vadinamo impulso momentu) modulį,
- 3) dalelės judesio kiekio momento projekciją į laisvai pasirinktą kryptį.

Kvantinėje mechanikoje tų fizikinių dydžių vėrtes įprasta nusakyti vadinamaisiais *kvantiniais skaičiais*. Atomo branduolio ir kitų elektronų Kulono lauke judančio elektrono energijos vėrtę nusako *pagrindinis kvantinis skaičius* n , elektrono judesio kiekio momento modulį nusako *šalutinis kvantinis skaičius* l (jis taip pat vadinamas *orbitiniu kvantiniu skaičiumi*), o to momento projekciją nusako *magnetinis kvantinis skaičius* m_l . Pagrindinis kvantinis skaičius – tai atomo elektronų sluoksnio, kuriam priklauso elektronas, numeris. Mat elektronai atome pasiskirstę erdvėje ne tolygiai, o sudaro vadinamuosius elektronų sluoksnius, kuriuose yra padidėjusi tikimybė aptikti elektroną. Sluoksniai numeruojami pradedant nuo vidinio sluoksnio (t. y. vidinį sluoksnį atitinka $n = 1$). Judesio kiekio momentas – tai vektorinis dydis, kuris klasikinėje mechanikoje apibrėžiamas šitaip:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}; \quad (4.1.1)$$

čia \mathbf{r} yra vektorius, kuris jungia atskaitos tašką ir dalelę, \mathbf{p} yra dalelės judesio kiekio (kitai vadinamo dalelės impulsu) vektorius, $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ yra tų dviejų vektorių vektorinė sandauga. Jeigu dalelė juda apskrita orbita, kurios spindulys yra r , o judesio kiekio momentas matuojamas atžvilgiu orbitos centro, tada vektoriai \mathbf{r} ir \mathbf{p} yra statmeni, todėl vektoriaus \mathbf{L} modulis yra lygus vektorių \mathbf{r} ir \mathbf{p} modulių sandaugai:

$$|\mathbf{L}| = rp = rmv; \quad (4.1.2)$$

čia $p = mv$ yra dalelės judesio kiekio modulis, m yra jos masė, v yra greitis. Kvantinėje mechanikoje įrodoma, kad atomo elektrono judesio kiekio momento leistinosios vėrtės yra šios:

$$|\mathbf{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n-1), \quad (4.1.3)$$

o vektoriaus \mathbf{L} projekcijos į bet kurią ašį z leistinosios vėrtės yra šios:

$$L_z = m_l \hbar \quad (m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l). \quad (4.1.4)$$

čia $\hbar \equiv h / 2\pi = 1,0545716 \cdot 10^{-34}$ J·s yra *mažoji Planko konstanta*. Minėtieji trys kvantiniai skaičiai n , l ir m_l pilnai nusako atomo elektrono orbitinio judėjimo būseną. Atomo branduolio ir kitų elektronų Kulono lauke judančio elektrono energija didėja didėjant kvantiniams skaičiams n ir l . Atomo elektrono energija stipriausiai priklauso nuo n ir daug silpniau priklauso nuo l . Kai nėra išorinių laukų, elektrono energija nepriklauso nuo m_l .

Elektronas turi ir vidinį judesio kiekio momentą (*sukinį*). Taip pat kaip elektrono orbitinio judesio kiekio momento modulis, kuris apibūdinamas orbitiniu kvantiniu skaičiumi l , elektrono sukinio modulis apibūdinamas *sukinio kvantiniu skaičiumi* s . Elektrono sukinio kvantinis skaičius yra lygus $1/2$:

$$s = \frac{1}{2}. \quad (4.1.5)$$

Sukinio modulis $|\mathbf{L}_s|$ susijęs su sukinio kvantiniu skaičiumi s taip pat kaip orbitinio judesio kiekio momento modulis $|\mathbf{L}|$ susijęs su orbitiniu kvantiniu skaičiumi l (žr. (4.1.3)):

$$|\mathbf{L}_s| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar, \quad (4.1.6)$$

o sukinių projekcija į laisvai pasirinktą koordinačių z ašį išreiškiama sąryšiu, kuris analogiškas (4.1.4):

$$L_{sz} = m_s \hbar \quad (m_s = \pm s = \pm 1/2). \quad (4.1.7)$$

Skaičius m_s vadinamas **sukinio magnetiniu kvantiniu skaičiumi**.

Neatsižvelgiant į palyginti silpnas sąveikas, kurias lemia elektrono sukiny (pvz., į sukinio ir orbitos sąveiką), atomo elektrono būseną pilnai nusako keturi minėtieji kvantiniai skaičiai

$$n, l, m_l, m_s. \quad (4.1.8)$$

4.2. Atomo judesio kiekio momentas ir atomo būsenų klasifikavimas

Atomo elektronų sistemos pilnutinis judesio kiekio momentas – tai atomo elektronų orbitinių ir sukinių judesio kiekio momentų vektorinė suma (kad būtų trumpiau, šį momentą vadinsime „atomo“ momentu, nors iš tikro į atomo pilnutinį momentą įeina ir atomo branduolio momentas). Ši suma gaunama nuosekliai sudedant po du momentus ir taikant bendrąją momentų sudėties taisyklę, kuri teigia, kad, sudėjęs du judesio kiekio momentus \mathbf{L}_1 ir \mathbf{L}_2 , kurių moduliai lygūs

$$L_1 = \hbar\sqrt{l_1(l_1+1)} \quad \text{ir} \quad L_2 = \hbar\sqrt{l_2(l_2+1)},$$

suminio momento $\mathbf{L}_\Sigma = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ modulio galimosios vertės yra

$$L_\Sigma = \hbar\sqrt{l_\Sigma(l_\Sigma+1)} \quad (l_\Sigma = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2). \quad (4.2.1)$$

Tačiau atomo būseną priklauso nuo atskirų dėmenų sudėties tvarkos. Galima įsivaizduoti du būdus:

I būdas. Kiekvieno elektrono orbitinis judesio kiekio momentas \mathbf{L} vektoriškai sudedamas su jo sukiniu \mathbf{L}_s ir sudaro elektrono pilnutinį momentą \mathbf{L}_j :

$$\mathbf{L}_j = \mathbf{L} + \mathbf{L}_s; \quad |\mathbf{L}_j| = \hbar\sqrt{j(j+1)}.$$

Paskui skirtingų elektronų pilnutiniai momentai \mathbf{L}_{jk} (čia k yra elektrono numeris) vektoriškai sudedami ir kartu sudaro atomo pilnutinį judesio kiekio momentą \mathbf{L}_J :

$$\mathbf{L}_J = \sum_k \mathbf{L}_{jk}.$$

Toks atomo elektronų momentų ryšys vadinamas **jj ryšiu**.

II būdas. Visų elektronų orbitinių judesio kiekio momentų vektoriai sudedami ir kartu sudaro atomo orbitinį judesio kiekio momentą \mathbf{L}_L :

$$\mathbf{L}_L = \sum_k \mathbf{L}_k; \quad |\mathbf{L}_L| = \hbar\sqrt{L(L+1)}. \quad (4.2.2)$$

Visų elektronų sukinių judesio kiekio momentų vektoriai sudedami ir sudaro atomo sukinių judesio kiekio momentą \mathbf{L}_S :

$$\mathbf{L}_S = \sum_k \mathbf{L}_{sk}; \quad |\mathbf{L}_S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}. \quad (4.2.3)$$

Paskui atomo orbitinis judesio kiekio momentas \mathbf{L}_L vektoriškai sudedamas su atomo sukinių judesio kiekio momentu \mathbf{L}_S ir sudaro atomo pilnutinį judesio kiekio momentą:

$$\mathbf{L}_J = \mathbf{L}_L + \mathbf{L}_S; \quad |\mathbf{L}_J| = \hbar\sqrt{J(J+1)}. \quad (4.2.4)$$

Toks atomo elektronų momentų ryšys vadinamas **LS ryšiu** arba **Raselo ir Saunderso ryšiu** (angl. *Russell-Saunders coupling*).

Teisingąją elektronų orbitinių ir sukinių judesio kiekio momentų sudėties tvarką lemia įvairių liekamųjų sąveikų (t. y. sąveikų, į kurias neatsižvelgiama centrinio jėgų lauko modelyje) santykinis stiprumas. Tokių sąveikų pavyzdžiai yra elektronų Kulono stūma ir vieno elektrono sukinio ir orbitos sąveika. Momentų sudėties tvarka turi būti tokia, kad visų pirma būtų atsižvelgiama į stipriausias liekamąsias sąveikas. Lengvųjų atomų ($Z < 40$) elektronų Kulono stūma yra svarbiausia liekamoji sąveika. Šiuo atveju labiausiai tinka LS ryšys. Sunkiųjų atomų elektronų greičiai yra reliatyvistiniai, o elektrono sukinio ir orbitos sąveikos energija yra daug didesnė už elektronų Kulono stūmos energiją. Šiuo atveju labiausiai tinka jj ryšys. Yra galimas ir „mišrusis“ ryšys, kuris turi ir LS ryšio, ir jj ryšio savybių (vadinamasis **tarpinis ryšys**). Toliau nagrinėsime tik LS ryšio atvejį.

Kaip matome (4.2.2–4) formulėse, kvantiniai skaičiai, kurie nusako atomo orbitinį, sukinių ir pilnutinį judesio kiekio momentus, žymimi didžiosiomis raidėmis L , S ir J (atitinkami elektrono kvantiniai skaičiai žymimi mažosiomis raidėmis l , s ir j). Kvantinių skaičių L , S ir J vertės gaunamos

pagal bendrąją judesio kiekio momentų sudėties taisyklę (4.2.1). Kadangi visų elektronų sukinio kvantiniai skaičiai yra vienodi ir lygūs $1/2$, tai lengviausia apskaičiuoti atomo sukinio kvantinį skaičių S . Jeigu atomas turi N elektronų, galimos skaičiaus S vertės yra

$$S = \sum_{k=1}^N \left(\pm \frac{1}{2} \right) = \begin{cases} 0, 1, \dots, \frac{1}{2}N-1, \frac{1}{2}N, & \text{jeigu } N \text{ lyginis;} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{1}{2}N-1, \frac{1}{2}N, & \text{jeigu } N \text{ nelyginis.} \end{cases} \quad (4.2.5)$$

Didžiausia S vertė gaunama tada, kai visų elektronų sukinių kryptys yra vienodos (tiksliau, kai visų elektronų sukinių projekcijos į pilnutinio sukinio kryptį yra vienodo ženklo), o vertė $S = 0$ gaunama tada, kai elektronų sukinių kryptys yra poromis priešingos.

Pagal momentų sudėties taisyklę (4.2.1) būsenos su apibrėžtais orbitiniu kvantiniu skaičiumi L ir sukinio kvantiniu skaičiumi S atomo pilnutinio judesio kiekio momento kvantinis skaičius J gali įgyti tik šias vertes:

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S. \quad (4.2.6)$$

Kiekviena iš šių verčių atitinka apibrėžtą kampą tarp vektorių L_L ir L_S , taip pat kaip vieno elektrono atveju. Tačiau daugiaelektroninių atomų sukinio kvantinis skaičius S gali būti didesnis už $1/2$, todėl kampo tarp vektorių L_L ir L_S galimų verčių skaičius gali būti didesnis už 2. Jeigu $S \leq L$, tada pagal (4.2.6) galimų J verčių skaičius yra $2S + 1$ verčių, o jeigu $S > L$, tada galimų J verčių skaičius yra $2L + 1$.

Sukinio ir orbitos sąveika daugiaelektronuose atomuose pasireiškia tuo, kad būsenos su apibrėžtais L ir S energija priklauso nuo kampo tarp atomo orbitinio judesio kiekio momento L_L ir atomo sukinio judesio kiekio momento L_S . Todėl atomo energijos lygmuo, kuris atitinka duotąsias L ir S vertes, skyla į $2S + 1$ artimų lygmenų (jeigu $S \leq L$) arba į $2L + 1$ artimų lygmenų (jeigu $S > L$). Kaip ir vieno elektrono, esant duotiems kvantiniams skaičiams n , L ir S , atomo energija didėja didėjant J .

Iš (4.2.6) išplaukia, kad bendruoju atveju, fiksavus L , duotąją J vertę galima gauti esant įvairioms S vėrtėms. Pvz., dviejų elektronų sistemoje (helio atomas) $S = 1/2 \pm 1/2$, t. y. 0 arba 1. Jeigu $L = 1$, tada, pvz., vertė $J = 1$ gali būti gauta ir kai $S = 0$, ir kai $S = 1$. Abu šie atvejai atitinka skirtingus energijos lygmenis. Todėl, nusakant atomo energijos lygmenį, kartu su kvantinais skaičiais L ir J reikia nurodyti ir atomo sukinio kvantinį skaičių S . Akivaizdu, kad skaičiai L , J ir S nėra pakankami išsamiai nusakant daugiaelektronio atomo kvantinę būseną, nes tie skaičiai nieko nesako apie elektronų pasiskirstymą tarp vienelektroninių būsenų. Tačiau, nagrinėjant atomo kvantinius šuolius tarp energijos lygmenų, dažniausiai galima teigti, kad šuolyje dalyvauja tik vienas elektronas, o visų kitų elektronų būsenos nesikeičia ir yra žinomos. Tada, nusakant duotojo kvantinio šuolio pradinį ir galutinį energijos lygmenis, šalia anksčiau minėtų trijų kvantinių skaičių L , J ir S pakanka nurodyti tik to elektrono pagrindinio kvantinio skaičiaus n pradinę ir galutinę vertes. Be to, vietoj skaičiaus S įprasta nurodyti **multiplėtiškumą** $2S + 1$, kuris nusako, kiek yra galimų kampų tarp vektorių L_S ir laisvai pasirinktos krypties erdvėje (jeigu $S \leq L$, skaičius $2S + 1$ yra lygus skaičiui lygmenų su skirtingais J , tačiau su vienodais L ir S). Būseną su $S = 0$ vadinama **singuletine būseną** ($2S + 1 = 1$), būseną su $S = 1/2$ – **dubletine būseną** ($2S + 1 = 2$), būseną su $S = 1$ – **tripletine būseną** ($2S + 1 = 3$) ir t. t. Taigi, pilnasis atomo energijos lygmenis žymuo yra tokio pavidalo: $n^{2S+1}L_J$; čia vietoj L verčių 0, 1, 2, ... vartojamos didžiosios raidės S, P, D ir t. t. Pvz., žymuo $3^2P_{3/2}$ reiškia lygmenį, kuris atitinka $n = 3$, $S = 1/2$, $L = 1$ ir $J = 3/2$.

4.3. Elektronų sluoksniai

Daugiaelektroninių atomų savybes galima apytiksliai aprašyti teigiant, kad atomo elektronai yra pasiskirstę tarp vienelektroninių kvantinių būsenų. Jeigu nepaisoma elektronų tarpusavio sąveikos bei sukinio ir orbitos sąveikos, tada kiekvieno elektrono kvantinę būseną galima apibūdinti kvantinių skaičių ketvertu (4.1.8). Vieno elektrono orbitinio judėjimo Kulono lauke būseną, kuri apibūdinama kvantinių skaičių trejetu n, l, m_l , yra vadinama atomo **orbitale**. Pagrindiniai principai, kurie nusako daugiaelektronio atomo vienelektroninių būsenų užpildymą, yra Paulio draudimo principas ir energijos minimumo principas. **Paulio draudimo principas** teigia, kad atomas negali turėti dviejų elektronų, kurių visi atitinkami kvantiniai skaičiai sutampa, t. y. vieną orbitalę gali užimti ne daugiau kaip du elektronai su priešingu krypties sukinių. **Energijos minimumo principas** teigia, kad, esant duotam elektronų skaičiui atome, elektronų pasiskirstymas tarp vienelektroninių kvantinių būsenų yra toks, kad atomo energija būtų mažiausia. Nustatysime elektronų pasiskirstymą tarp orbitalių, kuris išplaukia iš minėtų dviejų principų.

Didėjant pagrindiniam kvantiniams skaičiui n ir šalutiniam kvantiniams skaičiui l , didėja vidutinis atstumas tarp branduolio ir elektrono. Šio atstumo priklausomybė nuo l yra daug silpnesnė negu nuo n . Todėl visos orbitalės, kurių pagrindinis kvantinis skaičius n sutampa, sudaro **elektronų sluoksnį**. Visos orbitalės, kurių pagrindinis ir šalutinis kvantiniai skaičiai n ir l sutampa, sudaro **elektronų posluoksnį**; jis taip pat vadinamas **pogrūpiu**. Elektronų sluoksniai žymimi raidėmis K, L, M ir t. t. Pvz., pirmasis

elektronų sluoksnis ($n = 1$), kuris yra arčiausiai branduolio, vadinamas ***K sluoksniu***. Antrasis sluoksnis atitinka $n = 2$ ir vadinamas ***L sluoksniu*** ir t. t. (žr. 2 lentelę). Elektronų posluoksniai žymimi raidėmis s, p, d, f, g, ... (žr. 3 lentelę).

2 lentelė. Elektronų sluoksnių žymenys

Pagrindinis kvantinis skaičius n	1	2	3	4	5
Elektronų sluoksnis	K	L	M	N	O

3 lentelė. Elektronų posluoksnių žymenys

Šalutinis kvantinis skaičius l	0	1	2	3	4
Elektronų posluoksnis	s	p	d	f	g

Kadangi kiekvieną l vertę atitinka $2l + 1$ galimų skaičiaus m_l verčių (žr. (4.1.4)), tai viename posluoksnyje gali būti ne daugiau kaip $2(2l+1)$ elektronų. Pvz., 1s, 2s ir kituose s posluoksniuose gali būti ne daugiau kaip 2 elektronai, kiekviename p posluoksnyje – ne daugiau kaip 6 elektronai ir t. t. Kadangi kiekvieną n vertę atitinka n galimų skaičiaus l verčių (žr. (4.1.3)), tai didžiausias galimas elektronų skaičius n -tajame sluoksnyje yra lygus

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (4.3.1)$$

Pagal (4.3.1) pirmajame elektronų sluoksnyje ($n = 1$) gali būti ne daugiau kaip 2 elektronai, antrajame – ne daugiau kaip 8 elektronai (du s elektronai ir šeši p elektronai), trečiajame – ne daugiau kaip 18 elektronų (du s elektronai, šeši p elektronai ir dešimt d elektronų) ir t. t. (žr. 4 lentelę).

Jeigu elektronai nesąveikautų tarpusavyje, tada, didėjant elektronų skaičiui atome, visų pirma būtų užpildomi sluoksniai su mažiausiu n . Tai išplaukia iš energijos minimumo principo (didėjant n , elektrono energija didėja). Didėjant l , didėja vidutinis atstumas tarp branduolio ir elektrono, todėl mažėja efektinis teigiamas krūvis, kuris veikia elektroną (dėl branduolio elektros krūvio dalinio ekranavimo vidinių sluoksnių elektronais). Todėl, didėjant l , elektrono energija taip pat didėja (tačiau daug lėčiau negu didėjant n). Vadinasi, didėjant atomo elektronų skaičiui, visų pirma užpildomi kiekvieno sluoksnio posluoksniai su mažiausiu l . Taigi, ***idealiųjų sluoksnių užpildymo tvarka*** yra tokia: kiekvienas prisijungęs elektronas užima orbitalę su mažiausiais n ir l , kuriuos leidžia Paulio draudimo principas.

4 lentelė. Didžiausi elektronų skaičiai sluoksniuose ir posluoksniuose

Sluoksnis	n	Didžiausias elektronų skaičius posluoksnyje					Iš viso sluoksnyje
		s	p	d	f	g	
K	1	2					2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

Kai elektronų sluoksnis yra pilnai užpildytas, susidaro stabili elektronų konfigūracija, kuri atitinka inertinių dujų elektronų konfigūraciją. Paskui prasideda kito sluoksnio užpildymas (pradedant nuo šarminio metalo).

Vidiniai elektronų sluoksniai normaliomis sąlygomis yra pilnai užpildyti. Iš šių sluoksnių elektroną išlaisvinti sunkiau negu iš išorinio sluoksnio. Be to, pilnai užpildytų elektronų sluoksnių pilnutiniai orbitinis ir sukininis judesio kiekio momentai yra lygūs nuliui. Norint tuo įsitikinti, pakanka pastebėti, kad pagal (4.1.4) ir (4.1.7) kiekvienam pilnai užpildyto posluoksnio elektronui su duotais kvantiniais skaičiais m_l ir m_s galima surasti kitą elektroną, kurio atitinkami kvantiniai skaičiai yra priešingi, t. y. tiksliai kompensuoja pirmojo elektrono kvantinius skaičius m_l ir m_s . Taigi, pilnai užpildytame sluoksnyje visus elektronus galima „suporuoti“ taip, kad kiekvienos tokios poros orbitinio ir sukininio judesio kiekio momentų projekcijos į z ašį būtų lygios nuliui. Kadangi šis rezultatas gautas laisvai pasirinkus z ašies kryptį, tai jis reiškia, kad pilnai užpildyto sluoksnio pilnutiniai orbitinis ir sukininis judesio kiekio momentai lygūs nuliui.

Dėl anksčiau išvardytų priežasčių normaliomis sąlygomis (t. y. kai vidiniai sluoksniai visą laiką lieka pilnai užpildyti) atomo fizikinės ir cheminės savybės lemia išorinių (iš dalies užpildytų) sluoksnių elektronai. Pvz., šie elektronai sąveikauja susidarant cheminiams ryšiams tarp atomų, jie lemia atomo judesio kiekio ir magnetinį momentą, spinduliuotės spektrą ir t. t. Išorinis sluoksnis vadinamas **valentiniu sluoksniu**, o jo elektronai vadinami **valentiniais elektronais**. Jeigu ir išoriniame sluoksnyje visi elektronai yra „suporuoti“, tada cheminis elementas nesudaro cheminių junginių su jokiais kitais elementais, o jo molekulės yra vienatomės. Tokie cheminiai elementai gamtoje aptinkami inertinių dujų pavidalu (pvz., helis, argonas ir kt.).

Lengvųjų atomų ($Z < 40$), kuriuose galioja LS ryšys, pagrindinės būsenos sukininio, orbitinio ir pilnutinio judesio kiekio momentų kvantinius skaičius S , L ir J galima apskaičiuoti remiantis taisyklėmis, kurias suformulavo vokiečių fizikas Fridrichas Hundas (*Hund*). **Pirmoji Hundo taisyklė** nusako pagrindinės būsenos multiplietiskumą: mažiausia energija yra būsenos, kurią atitinka didžiausias pilnutinio sukinio kvantinis skaičius S . Pirmoji Hundo taisyklė yra elektronų pakaitinės sąveikos pasekmė. Pagal šią taisyklę visų pirma užpildomos būsenos su skirtingais orbitiniais magnetiniais kvantiniais skaičiais m_l ir vienodu sukinio magnetiniu kvantiniu skaičiumi m_s (pvz., su $m_s = 1/2$); paskui užpildomos būsenos su priešinga sukinio kryptimi ($m_s = -1/2$). **Antroji Hundo taisyklė** teigia, kad iš visų būsenų su vienodu S mažiausia energija yra tos būsenos, kurios pilnutinio orbitinio judesio kiekio momento kvantinis skaičius L yra didžiausias. Antrosios Hundo taisyklės klasikinis aiškinimas yra toks. Kelių elektronų sistemos orbitinis judesio kiekio momentas yra didžiausias tada, kai visi elektronai sukasi aplink branduolį viena kryptimi. Tokiu atveju jie susitinka vienas su kitu rečiau negu tuo atveju, jeigu sukūsi priešingomis kryptimis. Vadinasi, vidutinis atstumas tarp elektronų yra didesnis, todėl ir vidutinė jų Kulono stūmos energija yra mažesnė. **Trečioji Hundo taisyklė** nusako atomo pilnutinio sukinio kvantinio skaičiaus vertę J , kuri atitinka mažiausią atomo energiją: jeigu posluoksnis (n, l) yra užpildytas mažiau negu pusiau, tada mažiausios energijos būsenos $J = |L - S|$, o kitais atvejais mažiausios energijos būsenos $J = L + S$. Taip yra dėl sukinio ir orbitos sąveikos.

1869 m. rusų chemikas Dmitrijus Mendelejevas nustatė, kad, išdėsčius visus tuo metu žinomus elementus atominės masės didėjimo tvarka, elementų savybės kinta periodiškai. Šio periodiškumo prigimtis buvo nustatyta tik XX a. antrajame dešimtmetyje. Tada paaiškėjo, kad kiekvieno elemento vietą periodinėje sistemoje nusako to elemento atomo elektronų skaičius Z , o ne atomo masė. Kadangi, užpildant kiekvieną elektronų sluoksnį, pasikartoja ankstesniojo sluoksnio užpildymo tvarka, tai elementų cheminės savybės kinta periodiškai: kiekvieno sluoksnio užpildymas prasideda šarminiu metalu ir baigiasi inertinėmis dujomis. Taigi, elementai, kurie gaunami užpildant vieną elektronų sluoksnį, sudaro vieną elementų periodinės sistemos periodą. Iš (4.3.1) formulės išplaukia, kad idealiosios sluoksnių užpildymo tvarkos atveju elementų skaičiai sistemos I–VI perioduose turėtų būti 2, 8, 18, 32, 50, 72. Tačiau tikrovėje šie skaičiai yra 2, 8, 8, 18, 18, 32. Tai reiškia, kad atomų elektronų sluoksnių užpildymo tvarka stipriai skiriasi nuo idealiosios užpildymo tvarkos. Šio skirtumo priežastis – elektronų tarpusavio sąveika.

Atsižvelgus į elektronų tarpusavio sąveiką, galima išsamiai paaiškinti elementų periodinę sistemą. Kiekvieno elektrono būsena apibūdinama keturiais kvantiniais skaičiais – pagrindiniu kvantiniu skaičiumi n , šalutiniu (orbitiniu) kvantiniu skaičiumi l , magnetiniu kvantiniu skaičiumi m_l ir sukinio magnetiniu kvantiniu skaičiumi m_s . Atomo **elektronų konfigūracija** apibūdinama nurodant visas užpildytas vienelektrones būsenas ir kiekvienos būsenos elektronų skaičių. Elektronų konfigūracija simboliškai užrašoma taip. Visų pirma nurodomas pagrindinis kvantinis skaičius, paskui – šalutinio kvantinio skaičiaus simbolis (s, p, d, f ir t. t.), o paskui viršutinio indekso pavidalu nurodomas tos būsenos elektronų skaičius. Pvz., užrašymas $1s^2$ reiškia du s elektronus ($l = 0$), kurių būsena atitinka $n = 1$; $3p^5$ reiškia penkis elektronus, kurių būsena yra $l = 1$, $n = 3$ ir t. t. Bet kuri elektronų konfigūracija gali būti užrašyta taikant šią taisyklę. Pvz., užrašymas $1s^2 2s^2 2p^4$ reiškia, kad yra du elektronai, kurių būsena yra $n = 1$, $l = 0$; du elektronai, kurių būsena yra $n = 2$, $l = 0$; keturi elektronai, kurių būsena yra $n = 2$, $l = 1$ (tai yra pagrindinės būsenos deguonies atomo elektronų konfigūracija).

4.4. Atomo kvantinių šuolių atrankos taisyklės

Kvantinės sistemos perėjimas iš vieno energijos lygmens į kitą vadinamas **kvantiniu šuoliu**. Vykstant kvantiniam šuoliui iš aukštesnio energijos lygmens E_2 į žemesnį energijos lygmenį E_1 , emituojamas energijos kiekis, kuris yra lygus tų lygmenų skirtumui. Dažniausiai ta energija išspinduliuojama elektromagnetinės spinduliuotės kvanto – fotono – pavidalu, tačiau galimi ir kitokie energijos nuostolių mechanizmai (pvz., 3.3 poskyryje minėtas Ožė reiškinys). Išspinduliuotojo fotono energiją galima išreikšti elektromagnetinės spinduliuotės dažniu ν : fotono energija yra lygi dažnio ir Planko konstantos h sandaugai ($h\nu$). Vadinasi,

$$h\nu = E_2 - E_1. \quad (4.4.1)$$

Priešingas šuolis gali įvykti tik iš išorės gavus energiją $E_2 - E_1$ (pvz., sugėrus tos pačios energijos fotoną).

Kvantiniai šuoliai būna savaiminiai ir priverstiniai. Kaip matyti iš pavadinimo, *savaiminis šuolis* vyksta be jokio išorinio poveikio (savaime), o *priverstinis šuolis* vyksta dėl išorinio poveikio (pvz., dėl išorinės elektromagnetinės spinduliuotės). Savaiminis šuolis gali vykti tik į žemesnę energijos lygmenį. Priverstinis šuolis gali vykti ir į žemesnę, ir į aukštesnę energijos lygmenį, tačiau bet kuriuo atveju išorinės elektromagnetinės spinduliuotės fotono energija turi tenkinti (4.4.1) sąlygą.

Skirtingų kvantinių šuolių dažniai (taigi, ir atitinkamų linijų intensyvumai) yra skirtingi. Kai kurių šuolių tikimybė yra tokia maža, kad ją galima laikyti lygia nuliui. Tokie šuoliai vadinami „draudžiamaisiais šuoliais“, o kiti kvantiniai šuoliai (kurių tikimybė yra palyginti didelė), vadinami „leidžiamaisiais šuoliais“ (tikslėnė leidžiamųjų ir draudžiamųjų šuolių apibrėžtis bus pateikta toliau). Taisyklės, kurios nusako, kurie šuoliai yra draudžiamieji, o kurie – leidžiamieji, vadinamos *kvantinių šuolių atrankos taisyklėmis*. Atrankos taisyklės gaunamos iš judesio kiekio momento tvermės dėsnio. Mat, vykstant elektrono spinduliuojamajam kvantiniam šuoliui tarp dviejų energijos lygmenų, kurie atitinka elektrono pilnutinio judesio kiekio kvantinius skaičius (j, m_j) ir (j', m'_j) , išspinduliuojamas arba sugeriamas vadinamosios *daugiapolės spinduliuotės* fotonas, t. y. fotonas, kuris turi apibrėžtą judesio kiekio momentą L_f ir apibrėžtą to momento projekciją L_{fz} . Pagal judesio kiekio momento tvermės dėsnį

$$L_f = L'_j - L_j; \quad (4.4.2)$$

čia L'_j yra elektrono aukštesniojo energijos lygmens judesio kiekio momento vektorius, o L_j yra elektrono žemesniojo lygmens judesio kiekio momento vektorius. Fotono judesio kiekio momento ir jo projekcijos kvantinius skaičius žymėsime l_f ir m_f . Kvantinis skaičius l_f nusako daugiapolės spinduliuotės eilę. L -tosios eilės daugiapolė spinduliuotė taip pat vadinama „ 2^L -poline spinduliuote“. Pasinaudojus bendrąja judesio kiekio momentų sudėties taisykle (4.2.1) ir atsižvelgus į tai, kad daugiapolė spinduliuotė su $l_f = 0$ neegzistuoja, gaunamos tokios sąlygos, kurias turi atitikti skaičiai l_f ir m_f :

$$\text{kai } j \neq j': \quad |j - j'| \leq l_f \leq |j + j'|, \quad (4.4.3a)$$

$$\text{kai } j = j': \quad 1 \leq l_f \leq |j + j'|, \quad (4.4.3b)$$

$$m_f = m'_j - m_j, \quad (4.4.4)$$

$$-l_f \leq m_f \leq l_f; \quad (4.4.5)$$

čia brūkšniuotieji žymenys atitinka aukštesnįjį energijos lygmenį.

Be to, kvantiniai šuoliai ir jų metu išspinduliuotieji fotonai klasifikuojami pagal spinduliuotės lauko lyginumą. Spinduliuotės lyginumą susitarta tapatinti su jos magnetinio lauko lyginumu. Daugiapolė spinduliuotė, kurios magnetinis laukas keičia ženklą, atlikus koordinačių inversiją spinduliuotės centro atžvilgiu (t. y. pakeitus visų spinduliuotės lauko taškų Dekarto koordinačių ženklus), vadinama „nelygine daugiapole spinduliuote“ (kitai sakant, jos lyginumas yra -1), o daugiapolė spinduliuotė, kurios magnetinis laukas nekeičia ženklo po inversijos, vadinama „lygine daugiapole spinduliuote“ (kitai sakant, jos lyginumas yra $+1$). L -tosios eilės daugiapolė spinduliuotė, kurios lyginumas yra $(-1)^L$, vadinama *elektrine daugiapole spinduliuote*. L -tosios eilės daugiapolė spinduliuotė, kurios lyginumas yra $(-1)^{L+1}$, vadinama *magnetine daugiapole spinduliuote*. Kvantiniai šuoliai, kurių metu atsiranda arba sugeriamas L -tosios eilės elektrinė daugiapolė spinduliuotė, yra vadinami „elektriniais šuoliais“ ir žymimi „ EL “ (t. y. E_1, E_2 ir t. t.), o šuoliai, kurių metu atsiranda arba sugeriamas L -tosios eilės magnetinė daugiapolė spinduliuotė, yra vadinami „magnetiniais šuoliais“ ir žymimi „ ML “ (t. y. M_1, M_2 ir t. t.). Kiekvieną galimą spinduliuotės eilę L atitinka tik vieno tipo šuolis (t. y. duotos daugiapoliškumo eilės L šuolis gali būti tik elektrinis arba tik magnetinis). Leidžiamą kvantinio šuolio (ir spinduliuotės) tipą nusako ši „*lyginumo atrankos taisyklė*“: jeigu šuolio metu atomo būsenos lyginumas nepakinta, tada šuolyje gali dalyvauti tik lyginė daugiapolė spinduliuotė (t. y. esant nelyginei spinduliuotės eilei L yra galimas tik ML šuolis, o esant lyginei eilei L yra galimas tik EL šuolis), o jeigu šuolio metu būsenos lyginumas pakinta, tada šuolyje gali dalyvauti tik nelyginė daugiapolė spinduliuotė (t. y. esant nelyginei spinduliuotės eilei L yra galimas tik EL šuolis, o esant lyginei eilei L yra galimas tik ML šuolis). *Būsenos lyginumas* nusako sistemos (pvz., atomo arba branduolio) banginės funkcijos simetriją inversijos atžvilgiu: lyginė funkcija nesikeičia, pakeitus spindulio vektoriaus kryptį į priešingą, o nelyginė keičia ženklą, tačiau nekeičia modulio. Jeigu sistema yra sferiškai simetrinė (pvz., atomas), tada visos jos banginės funkcijos yra lyginės arba nelyginės.

(4.4.3)–(4.4.5) lygybės nusako daugiapolės spinduliuotės, kuri gali atsirasti duotojo kvantinio šuolio metu, galimą eilę. Todėl tas lygybes galima pavadinti *daugiapolių atrankos taisyklėmis* (nepainioti su *kvantinių šuolių* atrankos taisyklėmis, kurios bus suformuluotos toliau). Matome, kad bendroju

atveju duotojo šuolio metu gali atsirasti įvairių eilių daugiapolė spinduliuotė. Pvz., vykstant šuoliui iš būsenos su $j' = 5/2$ į būseną su $j = 3/2$, gali atsirasti daugiapolė spinduliuotė, kurios eilė kinta nuo $j' - j = 5/2 - 3/2 = 1$ iki $j' + j = 4$. Tačiau daugiapolės spinduliuotės intensyvumas (t. y. atitinkamo šuolio tikimybė) sparčiai mažėja didėjant daugiapoliškumo eilei l . Pvz., jeigu iš duotojo sužadintojo energijos lygmens yra galimi du savaiminiai kvantiniai šuoliai, kurių vienas yra elektrinis dipolinis, o kitas – elektrinis kvadrupolinis, ir jeigu abiejų šuolių atveju atsirandančios spinduliuotės bangos ilgiai yra artimi vienas kitam, tada dipolinės spinduliuotės intensyvumas yra maždaug $\lambda^2/(2\pi a)^2$ kartų didesnis už kvadrupolinės spinduliuotės intensyvumą; čia a yra spinduliuojančios sistemos (pvz., atomo arba branduolio) matmenys, o λ yra spinduliuotės bangos ilgis ($\lambda/2\pi = c/\omega$, kur c yra šviesos greitis). Pvz., jeigu atomas ($a = 1 \text{ \AA}$) šuolio metu spinduliuoja regimąją šviesą ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$), tada dipolinės spinduliuotės intensyvumas yra 10^5 – 10^6 kartų didesnis už kvadrupolinės spinduliuotės intensyvumą. Todėl, nagrinėjant daugelį atomo fizikos reiškinių, kuriuos lemia atomo elektronų sistemos būsenos pokyčiai, pakanka atsižvelgti tik į elektrinę dipolinę spinduliuotę (E1 šuoliai). Taigi, **leidžiamieji šuoliai** – tai elektriniai dipoliniai šuoliai. Visi kiti šuoliai vadinami **draudžiamaisiais šuoliais**. Elektrinio dipolinio šuolio metu elektrono šalutinis kvantinis skaičius l pakinta dydžiu ± 1 ir pasikeičia banginės funkcijos lyginumas. Elektrinio dipolinio kvantinio šuolio tikimybė per laiko vienetą yra proporcinga krūvininko elektrinio dipolinio momento operatoriaus matricos elemento modulio kvadratui. Apskritai duotosios eilės daugiapolio kvantinio šuolio tikimybė yra proporcinga atitinkamo daugiapolio momento operatoriaus matricos elemento modulio kvadratui.

Kvantinių šuolių atrankos taisyklės nusako leidžiamojo (t. y. elektrinio dipolinio) kvantinio šuolio sąlygas. Iš daugiapolių atrankos taisyklių (4.4.3a,b), (4.4.4) ir iš lyginumo atrankos taisyklės išplaukia, kad elektrono pilnutinio judesio kiekio kvantinio skaičiaus j ir šalutinio kvantinio skaičiaus l pokyčiai elektrinio dipolinio šuolio metu yra

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad (4.4.6a)$$

$$\Delta l = \pm 1. \quad (4.4.6b)$$

Tai yra *vieno elektrono* kvantinių šuolių atrankos taisyklės. Jos neriboja pagrindinio kvantinio skaičiaus n pokyčio. Atomo, kuriame egzistuoja LS ryšys, kvantinių šuolių atrankos taisyklės yra tokios:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{tačiau šuoliai tarp lygmenų su } J = 0 \text{ yra draudžiamieji}), \quad (4.4.7a)$$

$$\Delta S = 0, \quad (4.4.7b)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\text{tačiau šuoliai tarp lygmenų su } L = 0 \text{ yra draudžiamieji}), \quad (4.4.7c)$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (\text{tačiau šuoliai tarp lygmenų su } m_J = 0 \text{ ir vienodais } J \text{ yra draudžiamieji}), \quad (4.4.7d)$$

$$\Pi = -\Pi'; \quad (4.4.7e)$$

čia Π ir Π' yra pradinės ir galutinės būsenų lyginumai. Toks vieno elektrono ir atomo kvantinių šuolių atrankos taisyklių panašumas yra susijęs su tuo, kad atomo, kuriame egzistuoja LS ryšys, tikimiausi kvantiniai šuoliai yra tie šuoliai, kurių metu kinta tik *vieno* elektrono būseną.

Atomo kvantinių skaičių J ir m_J atrankos taisyklės (4.4.7a) ir (4.4.7d) bei lyginumo atrankos taisyklė (4.4.7e) tinka visiems atomams. Tačiau kvantinių skaičių S ir L atrankos taisyklės (4.4.7b) ir (4.4.7c) tinka tik esant LS ryšiui. Jeigu yra tarpinis ryšys (pvz., sunkesniųjų atomų atveju), tada yra galimi elektriniai dipoliniai šuoliai, kurių metu $\Delta S \neq 0$. Elektriniai dipoliniai kvantiniai šuoliai, kurių metu pasikeičia atomo sukinio kvantinis skaičius S , yra vadinami **interkombinaciniais šuoliais**. Jeigu

$$\Delta S = \pm 1, \quad (4.4.8a)$$

tada interkombinacinio šuolio atveju

$$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (4.4.8b)$$

Kvantinių šuolių atrankos taisyklės (4.4.6)–(4.4.8) nėra absoliučiai griežtos. Draudžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių tikimybė per laiko vienetą nėra tiksliai lygi nuliui, tačiau ji būna daug mažesnė už leidžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių tikimybę per laiko vienetą. Galimi atvejai, kai nėra galimų leidžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių į žemesnę energijos lygmenį. Tada įvyksta kuris nors iš draudžiamųjų spinduliuojamųjų šuolių arba įvyksta nespinduliuojamasis kvantinis šuolis dėl sąveikos su aplinkos atomais. Pastarasis atomo sužadavimo energijos netekimo mechanizmas dažniausiai būna daug labiau tikėtinas negu draudžiamasis spinduliuojamasis šuolis, nes praktiškai sunku gauti tokį didelį vakuumą, kad draudžiamasis spinduliuojamasis savaiminis šuolis spėtų įvykti prieš nespinduliuojamąjį šuolį dėl netampriojo susidūrimo su kitu atomu. Todėl atomų draudžiamieji spinduliuojamieji šuoliai praktikoje pasitaiko gana retai (draudžiamieji spinduliuojamieji šuoliai daug dažniau pasitaiko branduolio fizikoje). Tačiau, net ir esant nespinduliuojamiesiems šuoliams, jeigu nėra galimų leidžiamųjų savaiminių spinduliuojamųjų šuolių, atomas būna sužadintas daug ilgiau negu įprasta, todėl tokios sužadintosios būsenos vadinamos **metastabiliosiomis būsenomis**.

5. Rentgeno spindulių difrakcija kristaluose

Kaip žinoma iš banginės optikos, visus pagrindinius elektromagnetinių bangų interferencijos dėsningumus galima paašškinti remiantis tuo, kad elektromagnetinėje bangoje elektrinis laukas kinta erdvėje ir laike harmoniniu dėsniu:

$$\mathcal{E}(x,t) = \mathcal{E}_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right]; \quad (1.14.1)$$

čia x yra koordinatė bangos sklidimo kryptimi, t yra laikas, λ yra bangos ilgis, ν yra dažnis, kuris lygus $\nu = c / \lambda$; c yra šviesos greitis. Interferencija atsiranda dėl to, kad, sudedant dvi bangas, gali atsitikti taip, kad vienuose erdvės taškuose abiejų bangų elektriniai laukai yra vienodos krypties, t. y. bangos stiprina viena kitą, o kituose erdvės taškuose elektriniai laukai yra priešingų krypčių, t. y. bangos silpnina viena kitą.

Regimosios šviesos difrakciją galima tirti naudojant difrakcinę gardelę (vienodų lygiagrečių siaurų plyšių sistemą). Apšvietus difrakcinę gardelę monochromatine šviesa ir padėjus ekraną už difrakcinės gardelės, vietoj geometriškai tikslaus plyšių atvaizdo gaunamos lygiagrečios šviesos ir tamsios juostos, kurių plotis priklauso nuo bangos ilgio ir nuo atstumo tarp gretimų plyšių (difrakcinės gardelės periodo). Todėl, žinant gardelės periodą ir išmatavus difrakcinių juostų plotį, galima nustatyti bangos ilgį. Ir atvirkščiai: žinant bangos ilgį, pagal difrakcinių juostų plotį galima nustatyti gardelės periodą. Tačiau ryškus difrakcinis vaizdas susidaro tik tuo atveju, kai gardelės periodas yra tos pačios eilės kaip bangos ilgis: jeigu periodas daug didesnis už bangos ilgį, tada gaunamas geometriškai tikslus plyšių sistemos atvaizdas, o jeigu daug mažesnis, tada gaunamas tolygus apšviestumas. Būdingosios rentgeno spinduliuotės bangos ilgis yra angstromų eilės, t. y. atomų matmenų eilės. Būtų sudėtinga pagaminti difrakcinę gardelę su tokiu mažu periodu. Laimei, gamtoje egzistuoja natūralios difrakcinės gardelės, kurių periodas yra angstromų eilės. Tai yra *kristalai* – kietosios medžiagos, kurių atomų, molekulių arba jonų išsidėstymas erdvėje yra tvarkingas ir periodinis. Rentgeno spindulių difrakcija kristaluose buvo pradėta tirti XX a. antrojo dešimtmečio pradžioje. Toliau aprašyti kai kurie šios difrakcijos dėsningumai.

5.1. Kristalai, kristalo gardelė, elementarusis narvelis

Kristalas – tai kietasis kūnas, kurio sandaros elementai (atomai, molekulės arba jonai) visoje erdvėje išsidėstę tvarkingai. Šis atomų išsidėstymo tvarkingumas pasireiškia tuo, kad kristalai yra taisyklingų briaunainių formos. Pavieniai kristalai vadinami *monokristalais*, o kūnai, kurie sudaryti iš didelio skaičiaus smulkių, netvarkingai išsidėsciusių erdvėje kristalų, vadinami *polikristalais*. Pvz., metalų sandara dažniausiai būna polikristalinė.

Jeigu kiekvienam kristalo sandaros elementui erdvėje priskirtume tašką, tada tokių taškų visuma sudaro kristalo gardelę. Taigi, *kristalo gardelė* – tai visuma begalinėje erdvėje (analizės patogumui) išdėstytų taškų, kurių kiekvienas atitinka kristalo sandaros elementą. Šie taškai vadinami *gardelės mazgais*, o kristalo sandaros elementas vadinamas gardelės *baze*.

Pvz., natrio chlorido (NaCl) kristalo sandaros elementai – tai vienodai orientuotos gretimų Na ir Cl atomų poros (žr. 9a pav.). Taigi, NaCl kristalo bazė yra Na ir Cl atomų pora. Norint sudaryti šio kristalo gardelę, kiekvienai tokiai porai reikia priskirti tašką erdvėje. Vienintelis reikalavimas yra tas, kad šio taško padėtis atžvilgiu sandaros elemento būtų vienoda visiems sandaros elementams. Pvz., galima laikyti, kad gardelės mazgai yra Cl atomuose. Atitinkama kristalo gardelė pavaizduota 9b pav. Tačiau gardelės mazgus galima pasirinkti ir Na atomuose, vienodai orientuotų gretimų Na ir Cl atomų porų centruose ir t. t.

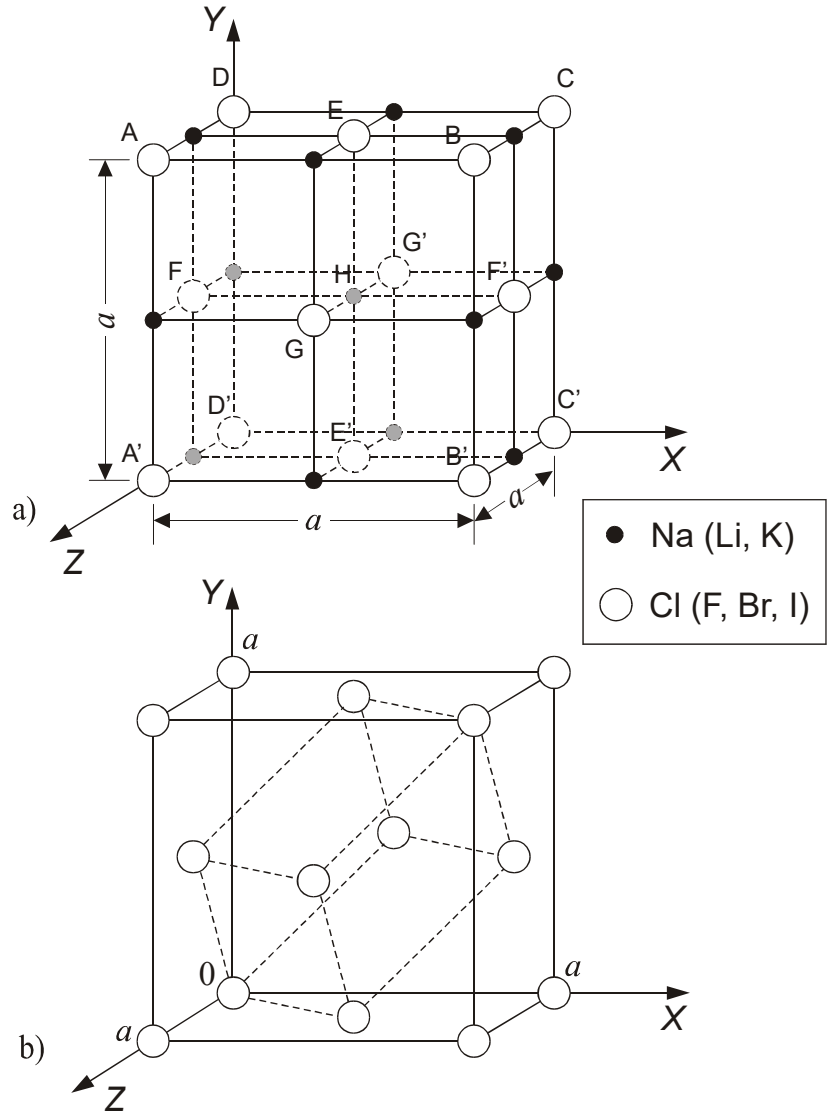
Mažiausias atstumas tam tikra kryptimi tarp dviejų gardelės mazgų yra vadinamas *gardelės konstanta* arba *gardelės periodu* ta kryptimi. Pvz., NaCl kristalo gardelės, kuri pavaizduota 9b pav., periodai X , Y ir Z kryptimis yra vienodi ir lygūs $a = 5.64 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 5.64 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ angstromas} = 10^{-10} \text{ m}$). Erdvės sritis, kuri yra viduje gretasienio, sudaryto trijų gardelės periodų pagrindu, yra vadinama *elementariuoju narveliu*. Pvz., 9a ir 9b pav. pavaizduotasis kubas yra elementarusis narvelis. Gretasienis, kuris pavaizduotas 9b pav. punktyrinėm linijom, taip pat yra elementarusis narvelis. Taigi, elementariojo narvelio briaunų ilgiai (gardelės periodai) ir kampai tarp jų priklauso nuo pasirinktųjų krypčių. Mažiausio tūrio elementarusis narvelis vadinamas *primityviuoju narveliu* arba *paprastuoju narveliu*. Pvz., elementarusis narvelis, kuris pavaizduotas 9b pav. punktyrinėm linijom, yra primityvusis.

Pasirinkus bet kurį kristalo gardelės mazgą, visų likusių mazgų išsidėstymas aplink jį yra vienodas, nepriklausomai nuo pasirinktojo mazgo. Todėl vienas elementarusis narvelis suteikia visą informaciją apie kristalo sandarą: visą kristalą galima sudaryti, sudėjus vienodus elementariusius narvelius vieną šalia kito.

Elementarusis narvelis visada sudaromas taip, kad kiekviename jo viršūnėje būtų po mazgą. Vadinasi, elementariajame narvelyje visada yra bent vienas gardelės mazgas, nes gretasienis turi aštuonias viršūnes, o kiekvienas mazgas, esantis narvelio viršūnėje, priklauso aštuoniems gretimoms narveliams (t. y. vienam narveliui tenka $1/8$ mazgo). Primityviajame narvelyje mazgai yra tik narvelio viršūnėse, t. y. primityviajame narvelyje yra tik vienas gardelės mazgas. Bendruoju atveju gardelės mazgai gali būti ne tik narvelio viršūnėse, bet ir narvelio viduje arba jo sienų vidinėse srityse (kaip 9b pav.). Narvelio sienos vidinėje srityje esantis mazgas yra dviejų gretimų narvelių riboje (t. y. vienam narveliui tenka $1/2$ mazgo). Todėl bendruoju atveju mazgų skaičius elementariajame narvelyje skaičiuojamas pagal formulę

$$N = 1 + \frac{1}{2}N_p + N_t, \quad (5.1.1)$$

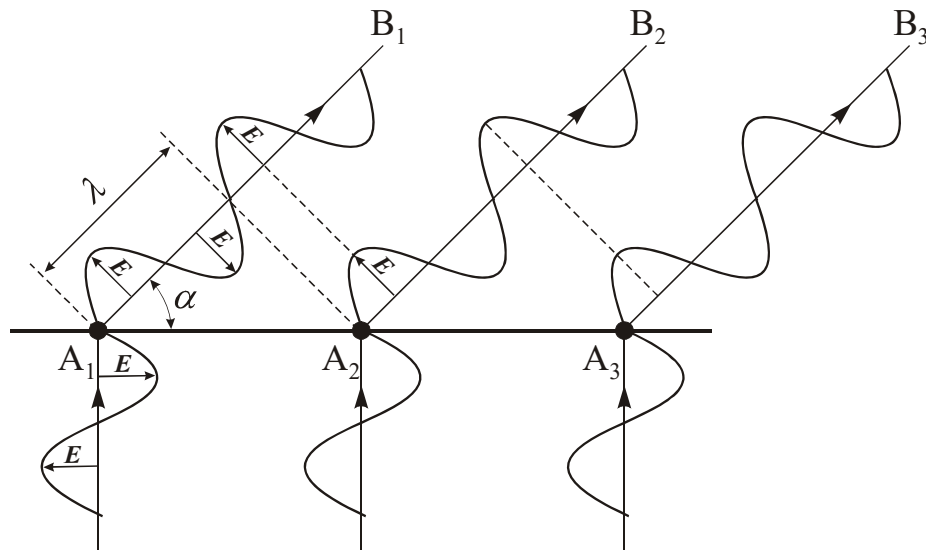
kur N_p yra narvelio paviršiuje (tiksliau, jo sienų vidinėse srityse) esančių mazgų skaičius, o N_t yra narvelio tūryje esančių mazgų skaičius. Sudarius NaCl elementarųjį narvelį taip, kaip pavaizduota 9b pav., $N_p = 6$ (šeši gardelės mazgai narvelio sienų centruose), o $N_t = 0$ (narvelio tūryje mazgų nėra). Pasinaudoję (5.1.1) formule, randame, kad šiuo atveju elementariajame narvelyje yra 4 gardelės mazgai, t. y. 4 Na atomai ir 4 Cl atomai.



9 pav. a) Atomų išsidėstymas šarminių metalų halogenidų (pvz., NaCl, LiF ir kt.) kristaluose.
b) Centruotojo paviršiaus Bravė gardelės elementarusis narvelis (ištininės linijos) ir primityvusis narvelis (punktyrinės linijos)

5.2. Bangų difrakcija kristale

Pirminė difrakcijos priežastis yra bangų koherentinė sklaida medžiagoje (*koherentinė sklaida* – tai sklaida, kurios metu nepakinta bangos dažnis). Kritus į kristalą apibrėžtos krypties bangai, atsiranda įvairiomis kryptimis sklindančios to paties dažnio *išsklaidytosios* bangos. Skirtinguose kristalo taškuose išsklaidytos bangos yra koherentinės, t. y. turi pastovų fazių skirtumą, kuris priklauso nuo sklaidos krypties, ir yra vienodai poliarizuotos. Kaip žinoma iš banginės optikos, koherentinės bangos interferuoja, t. y., susidedant dviem koherentinėms bangoms, suminis intensyvumas gali skirtis nuo tų bangų intensyvumų sumos priklausomai nuo jų fazių skirtumo. Skaičiuojant kristale išsklaidytų bangų interferencinių maksimumų ir minimumų kryptis, pakanka atsižvelgti tik į bangas, kurios išsklaidytos *vienarūšiuose* kristalo taškuose (t. y. taškuose, kurių aplinka yra vienoda), nes tuose taškuose išsklaidytų bangų amplitudės yra vienodos, todėl jos gali tiksliai „panaikinti“ viena kitą dėl interferencijos. Vienarūšių kristalo taškų (pvz., kurios nors vienos rūšies atomų) visuma sudaro vadinamąją *kristalo gardelę*, o tie taškai vadinami *gardelės mazgais*. Jeigu visuose gardelės mazguose duotąja kryptimi išsklaidytų bangų fazės sutampa (tiksliau, skiriasi dydžiu $2\pi n$, kur n yra sveikasis skaičius), tada visų ta kryptimi išsklaidytų

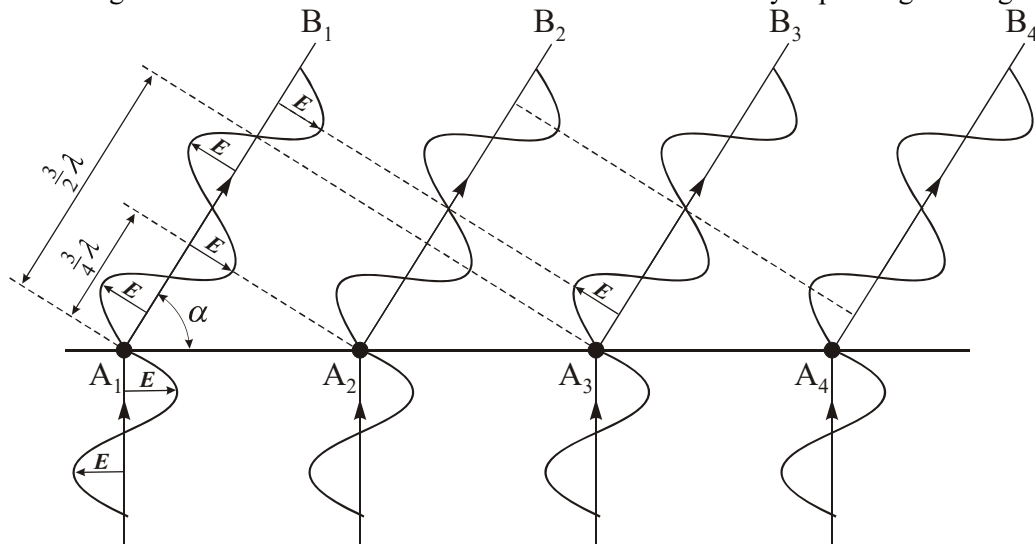


10 pav. Difrakcinio maksimumo susidarymas

bangų amplitudės susideda, t. y. bangos „stiprina“ viena kitą dėl tarpusavio interferencijos. Tokios kryptys vadinamos **difrakcinių maksimumų** kryptimis. Pvz., 10 pav. mazge A_1 išsklaidytos elektromagnetinės bangos A_1B_1 elektrinio lauko kryptis visais laiko momentais sutampa su gretimame mazge A_2 ta pačia kryptimi išsklaidytos bangos A_2B_2 elektrinio lauko kryptimi (fazių skirtumas lygus 2π), todėl abi bangos A_1B_1 ir A_2B_2 stiprina viena kitą. Kadangi visi gardelės mazgai yra išsidėstę vienodais intervalais vienas nuo kito, tai kitame mazge A_3 ta pačia kryptimi išsklaidytos bangos A_3B_3 amplitudė taip pat susideda su bangos A_1B_1 amplitude ir t. t. Todėl kryptis A_1B_1 , kurią nusako kampas α , atitinka difrakcinį maksimumą.

Reikia atkreipti dėmesį į tai, kad difrakcinio maksimumo sąlyga – tai sąlyga kampui α (žr. 10 pav.). T. y. neturi reikšmės, kuriuos kristalo gardelės mazgus laikysime sklaidos centrais, svarbu tik, kad sklaidos *kryptis* atitiktų difrakcinio maksimumo sąlygą. Mat atstumas tarp sklaidos srities (t. y. kristalo dalies, į kurią krinta pradinė spinduliuotė) ir skirtinguose atomuose išsklaidytų bangų spindulių sankirtos taško, kuriame matoma išsklaidytų bangų interferencija (pvz., fotografinės plėvelės) visada būna daug didesnis už sklaidos srities matmenis. Taigi, nors šie spinduliai nėra tiksliai lygiagretūs (kitais jė nesikirstų), tas nuokrypis nuo lygiagretumo yra toks mažas, kad dažniausiai jo galima nepaisyti. Todėl, tiriant difrakciją kristaluose, galima teigti, kad visi spinduliai, kurie susikerta duotajame taške, yra lygiagretūs, t. y. sklinda viena kryptimi kaip pavaizduota 10 pav.

Dažniausiai būna kelios difrakcinių maksimumų kryptys. Visomis kitomis kryptimis kiekvienam gardelės mazgui galima surasti kitą mazgą, kuriame išsklaidytos bangos fazė yra priešinga, t. y. visus gardelės mazgus galima sugrupuoti į poras taip, kad kiekvienoje poroje išsklaidytos bangos duotąją kryptimi susidėdamos pasinaikintų. Pvz., 11 pav. atveju kryptimi A_1B_1 mazge A_1 išsklaidytos elektromagnetinės bangos elektrinio lauko vektorius visais laiko momentais yra priešingas mazge A_3 ta pačia



11 pav. Difrakcinio minimumo susidarymas

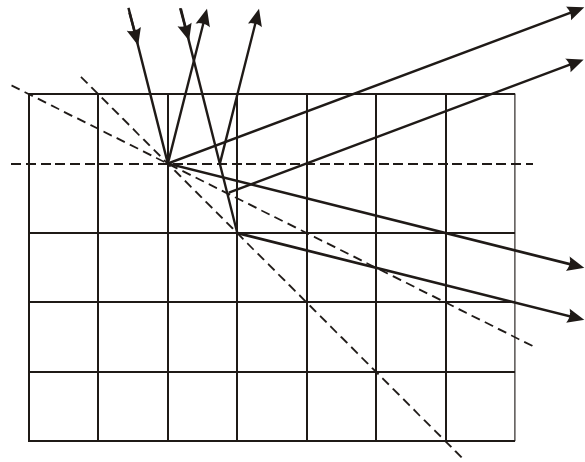
kryptimi išsklaidytos bangos elektrinio lauko vektoriui, todėl abi išsklaidytosios bangos silpnina viena kitą. Analogiškai bangos A_2B_2 ir A_4B_4 taip pat susidėdamos pasinaikina ir t. t. Todėl kryptimi A_1B_1 , kurią nusako kampas α , šiuo atveju matomas nulinis spinduliuotės intensyvumas (**difrakcinis minimumas**). Iš šio aiškinimo akivaizdu, kad svarbiausias veiksnys difrakcijoje yra periodinis vienu ar keliu atomų išsidėstymas erdveje. Jeigu atomai būtų išsidėstę netvarkingai, tada, nepriklausomai nuo pasirinktosios sklaidos krypties ir nuo pasirinkto atomų grupavimo į poras būdo, vienoje atomų porose bangos silpnintų viena kitą, o kitose – stiprintų viena kitą, todėl išsklaidytoji spinduliuotė būtų tolygiai pasiskirsčiusi visomis kryptimis (be ryškių maksimumų ir minimumų).

5.3. Brego lygtis

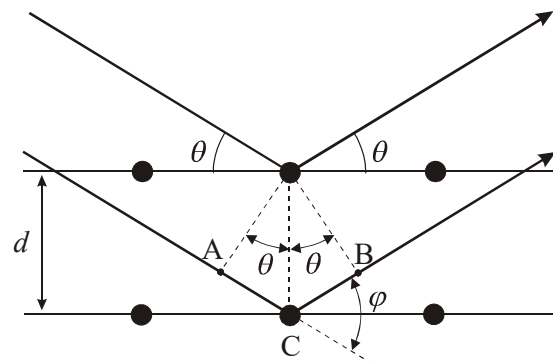
Kaip minėta, difrakcinis vaizdas, kuris susidaro dėl bangų difrakcijos kristale, yra *išsklaidytųjų* sferinių bangų, kurių centrai sutampa su gardelės mazgais, interferencijos pasekmė. Tačiau lygiai tą patį vaizdą gautume, jeigu tartume, kad krintančioji banga *atsispindi* nuo kristalografinių plokštumų (taip yra vadinamos plokštumos, kuriose išsidėstę kristalo gardelės mazgai). Vartojant tokį įvaizdį, difrakcinis vaizdas – tai nuo įvairių kristalografinių plokštumų atsispindėjusių bangų interferencijos pasekmė. Per kiekvieną kristalo gardelės mazgą galima nubrėžti daug kristalografinių plokštumų (žr. 12 pav.), ir kiekviena plokštuma atspindės bangą tokia kryptimi, kad atspindžio kampas būtų lygus kritimo kampui. Tačiau reikia atsižvelgti į tai, kad atspindys duotąja kryptimi vyksta ne nuo vienos kristalografinės plokštumos, kuri eina per duotąjį mazgą, tačiau ir nuo visų kitų kristalografinių plokštumų, kurios lygiagrečios duotajai plokštumai. Gali atsitikti taip, kad kiekvienai kristalografinei plokštumai, kuri atspindi bangą duotąja kryptimi, galima surasti kitą lygiagrečią plokštumą, nuo kurios atsispindėjusi banga turi priešingą fazę (tiksliau, šių dviejų atsispindėjusių bangų fazių skirtumas lygus $(2n + 1)\pi$, kur n yra sveikasis skaičius). Tada visos duotąja kryptimi atsispindėjusios bangos poromis pasinaikina ir ta kryptimi matomas nulinis intensyvumas (difrakcinis minimumas). Jeigu nuo gretimų lygiagrečių kristalografinių plokštumų atsispindėjusių bangų fazių skirtumas yra skaičiaus 2π kartotinis, tada visos ta kryptimi atsispindėjusios bangos viena kitą stiprina ir matomas difrakcinis maksimumas. Kadangi bangos fazės pokytis dydžiu 2π atitinka bangos ilgio nueitą kelią, tai difrakcinio maksimumo sąlygą galima suformuluoti šitaip: difrakcinių maksimumų kryptys – tai tos kryptys, kuriomis atsispindėjusių nuo gretimų lygiagrečių kristalografinių plokštumų bangų eigų skirtumas lygus sveikam bangos ilgių skaičiui (žr. 13 pav.). Šios sąlygos matematinė išraiška, kurią 1912 m. išvedė anglų fizikas W. L. Bregas (*Bragg*), o 1913 m. – rusų fizikas G. V. Vulfas, yra vadinamoji **Brego lygtis** arba **Brego ir Vulfo sąlyga**:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 0, 1, 2, \dots); \quad (5.3.1)$$

čia d yra atstumas tarp gretimų plokštumų duotoje kristalografinių plokštumų šeimoje, o θ yra kampas tarp krintančiojo spindulio ir kristalografinės plokštumos (žr. 13 pav.). Kampas θ vadinamas **spindesio kampu**. Skaičius n vadinamas **atspindžio eile**.



12 pav. Bangos atspindys nuo plokštumų, kuriose išsidėstę kristalo gardelės mazgai (kristalografinių plokštumų). Gardelės mazgus vaizduoja tinklo mazgai, o kristalografines plokštumas – brūkšninės linijos



$$\Delta l = |AC| + |CB| = 2d \sin \theta$$

13 pav. Bangų, kurios atsispindėjo nuo lygiagrečių kristalografinių plokštumų, eigų skirtumo Δl skaičiavimas. θ – spindesio kampas, φ – sklaidos kampas ($\varphi = 2\theta$)

5.4. Kristalų simetrija

Kūno simetriją apibūdina *simetrijos operacijos* – kūno posūkiai, atspindžiai, poslinkiai (transliacijos) ir kitos operacijos, po kurių kūnas atsiduria padėtyje, neatskiriama nuo pradinės. Baigtinių matmenų kūnai neturi poslinkio simetrijos. Paslinkus kūną (pvz., kristalą) bet kuriuo atstumu, dalis kūno atsiduria erdvės srityje, kuri iki poslinkio buvo tuščia, o kita erdvės sritis išsilaisvina, todėl kūno padėtis po poslinkio yra atskiriama nuo jo padėties iki poslinkio. Poslinkio (arba transliacinę) simetriją gali turėti tik begalinių matmenų objektas, pvz., kristalo gardelė.

Su kiekviena simetrijos operacija yra susietas geometrinis elementas, kuris vadinamas *simetrijos elementu*, pvz., posūkio ašis, atspindžio plokštuma, inversijos centras, transliacijos kryptis.

Kristalo simetrijos elementai yra simetrijos plokštumos, simetrijos ašys, inversijos centras ir veidrodinės simetrijos ašys. Kristalo (baigtinių matmenų kūno) simetrijos elementai kartu yra ir kristalo gardelės (begalinių matmenų objekto) simetrijos elementai. Tačiau kristalo gardelė dar turi transliacijos ašis. Be to, kristalo gardelė gali turėti slydimo plokštumas ir sraigtinės simetrijos ašis.

Simetrijos plokštuma – tai plokštuma, kuri dalija figūrą į dvi lygias dalis taip, kad viena dalis yra kitos dalies veidrodinis atspindys (žr. 14 pav.).

Simetrijos ašis – tai tiesė, apie kurią pasukus tam tikru kampu figūrą, ji atsiduria padėtyje, kuri neatskiriama nuo pradinės (žr. 15 pav.). Figūros padėčių sutapčių skaičius, apsukus ją aplink ašį 360° kampu, nusako ašies eilę. Kitaip sakant, simetrijos ašies eilė – tai 360° ir mažiausio simetrinio posūkio kampo santykis. Pvz., jeigu mažiausias simetrinio posūkio kampas lygus 90° , tada simetrijos ašies eilė lygi 4. Kristalo (ir kristalo gardelės) simetrijos ašys gali būti tik antros, trečios, ketvirtos ir šeštos eilės.

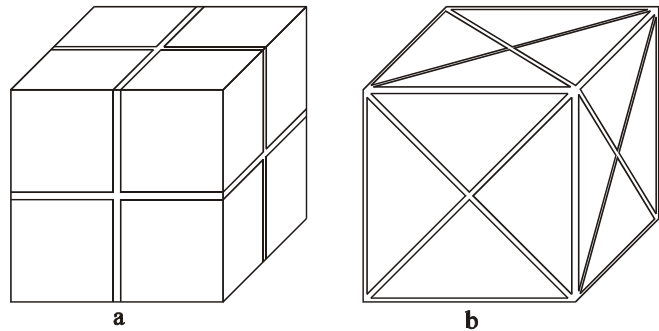
Inversijos centras – tai taškas, kuriame atspindėjus kitus figūros taškus, figūra atsiduria padėtyje, neatskiriama nuo pradinės (žr. 16 pav.).

Veidrodinės simetrijos ašis – tai tiesė, aplink kurią pasukus figūrą tam tikru kampu ir atspindėjus plokštumoje, kuri statmena posūkio ašiai, figūra atsiduria padėtyje, kuri neatskiriama nuo pradinės.

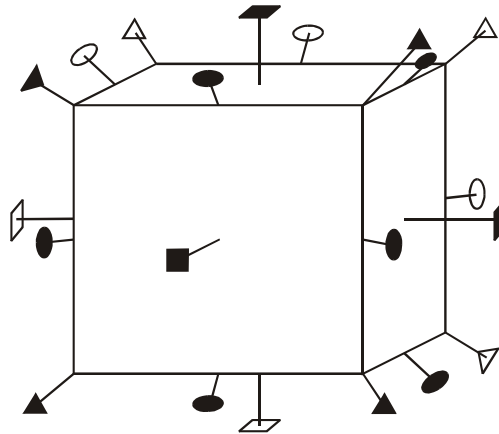
Transliacijos ašis yra tokia kryptis, kuria paslinkus kristalo gardelę tam tikru atstumu (gardelės periodu), gardelė atsiduria padėtyje, kuri neatskiriama nuo pradinės.

Slydimo plokštuma yra tokia plokštuma, kurioje atspindėjus kristalo gardelę ir lygiagrečiai tai plokštumai paslinkus kristalo gardelę puse gardelės periodo, gardelė atsiduria padėtyje, kuri neatskiriama nuo pradinės.

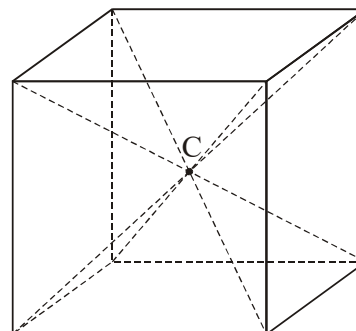
Sraigtinės simetrijos ašis yra tokia kryptis, aplink kurią pasukus kristalo gardelę tam tikru kampu ir išilgai tos krypties ją paslinkus tam tikru atstumu, kuris mažesnis už gardelės periodą, gardelė atsiduria padėtyje, kuri neatskiriama nuo pradinės.



14 pav. Devynios kubo simetrijos plokštumos (vaizduojamos dvigubomis linijomis), iš jų trys – pagrindinės (a) ir šešios – diagonalinės (b)



15 pav. Ketvirtos (■), trečios (▲) ir antros (●) eilės kubo simetrijos ašys



16 pav. Kubo inversijos centras

Pirmosios keturios aukščiau apibrėžtos simetrijos operacijos (atspindys plokštumoje, posūkis aplink ašį, inversija ir veidrodinis posūkis) turi vieną bendrą savybę: jų metu bent vienas erdvės taškas lieka vietoje. Inversijos metu nepasislenka inversijos centras, posūkio metu nejuda visi taškai, kurie priklauso simetrijos ašiai, o atspindžio metu nejuda visi taškai, kurie priklauso simetrijos plokštumai. Todėl šio tipo simetrija vadinama **taškinė simetrija**. Visuma taškinės simetrijų operacijų, kurių neįmanoma gauti, paeiliui atliekant keletą kitų operacijų, sudaro **taškinės simetrijos grupę**. Pvz., kubo taškinės simetrijos elementai (žr. 14 – 16 pav.) yra: devynios simetrijos plokštumos (trys lygiagrečios sienoms ir šešios einančios per priešingų sienų įstrižaines), trys ketvirtos eilės simetrijos ašys (einančios per priešingų sienų centrus), keturios trečios eilės simetrijos ašys (einančios per priešingas viršūnes), šešios antros eilės simetrijos ašys (einančios per priešingų briaunų centrus) ir inversijos centras. Bet kurią kitą kubo taškinės simetrijos operaciją galima gauti, paeiliui atlikus dvi arba daugiau iš minėtųjų 23 operacijų.

Visų taškinės simetrijos elementų sankirtos taškas vadinamas **simetrijos centru**. Kubo simetrijos centras sutampa su jo inversijos centru (žr. 16 pav.).

Bet kurio kristalo taškinę simetriją nusako viena iš 32 taškinės simetrijos grupių. Pagal tai kristalai skirstomi į 32 **kristalo simetrijos klases**. Šios 32 simetrijos klasės, savo ruožtu, yra sugrupuotos į septynias **singonijas** arba **kristalografines sistemas**. Šis grupavimas remiasi tuo, kad kristalo elementarų narvelį visada galima sudaryti taip, kad elementariojo narvelio taškinės simetrijos elementai sutaptų su visos kristalo gardelės taškinės simetrijos elementais. Mažiausio tūrio elementarusis narvelis, kurio taškinės simetrijos elementai yra kartu ir visos kristalo gardelės taškinės simetrijos elementai, vadinamas **Bravė narveliu**, XIX a. prancūzų fiziko A. Bravė (*Bravais*) garbei. Taip sudarius elementarų narvelį, visas įmanomas jo formas galima suklasifikuoti pagal jo briaunų ilgių santykį ir kampus tarp briaunų. Ši klasifikacija pateikta 5 lentelėje. Čia kampas tarp a ir b briaunų žymimas γ , kampas tarp b ir c briaunų – α , o kampas tarp a ir c briaunų – β (žr. II stulpelį 17 pav.).

5 lentelė. Kristalografines sistemas (singonijos)

Singonija	Bravė narvelio briaunų ilgiai	Kampai tarp Bravė narvelio briaunų
Triklininė	$a \neq b \neq c \neq a$	Visi kampai skirtingi ir nelygūs 90°
Monoklininė	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Rombinė	$a \neq b \neq c \neq a$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragoninė	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigoninė	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, 60^\circ, 120^\circ$
Heksagoninė	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ, 120^\circ$
Kubinė	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, 60^\circ$

Heksagoninė singonija išsiskiria iš kitų singonijų tuo, kad jos Bravė narvelis yra ne gretasienis, o šešiakampė prizmė (žr. 17 pav.).

NaCl kristalo Bravė narvelis pavaizduotas 9b pav. ištisinėmis linijomis. Šis narvelis yra kubo formos, nes NaCl kristalas priklauso kubinei singonijai.

Bendruoju atveju Bravė narvelis nėra mažiausio tūrio elementarusis narvelis (t. y. nėra primityvusis narvelis). Taip yra todėl, kad primityviojo narvelio taškinė simetrija dažnai būna žemesnė už visos gardelės taškinę simetriją (taigi, jis netenkina sąlygų, kurios keliamos Bravė narveliui). Pvz., NaCl kristalo primityvusis narvelis, kuris pavaizduotas 9b pav. punktyrinėmis linijomis, nėra kubinis ir neturi daugumos kristalo gardelės taškinės simetrijos elementų¹. Tokiais atvejais Bravė narvelyje yra daugiau negu vienas gardelės mazgas. Papildomieji mazgai gali būti išsidėstę Bravė narvelių sienų centruose arba narvelio centre. Pagal mazgų, kurie nėra Bravė narvelio viršūnėse, išsidėstymą narvelyje skiriami keturių tipų Bravė narveliai:

- 1) **primityvusis Bravė narvelis** – gardelės mazgai yra tik narvelio viršūnėse;
- 2) **centruotojo tūrio Bravė narvelis** – papildomasis mazgas yra narvelio centre;
- 3) **centruotosios bazės Bravė narvelis** – papildomieji mazgai yra dviejų priešingų narvelio sienų centruose;
- 4) **centruotojo paviršiaus Bravė narvelis** – papildomieji mazgai yra visų narvelio sienų centruose.

¹ Primityviojo narvelio, kuris pavaizduotas 9b pav. punktyrinėmis linijomis, briaunos yra vienodo ilgio, tačiau kampai tarp jų nėra lygūs 90° . Pvz., dviejų to narvelio sienų, kurių kiekviena turi po vieną viršūnę apatinėje ir viršutinėje Bravė narvelio sienose (t. y. plokštumose $y = 0$ ir $y = a$), kampai, atitinkantys tas dvi viršūnes, yra lygūs 60° , o kiti du tų sienų kampai (kurie atitinka viršūnes, priklausančias šoninėms Bravė narvelio sienoms) yra lygūs 120° .

Singonija \ Tipas	Primityvusis	Centruotojo tūrio	Centruotosios bazės	Centruotojo paviršiaus
Triklininė				
Monoklininė				
Rombinė				
Tetragoninė				
Trigoninė				
Heksagoninė				
Kubinė				

17 pav. Bravė gardelių elementarieji narveliai

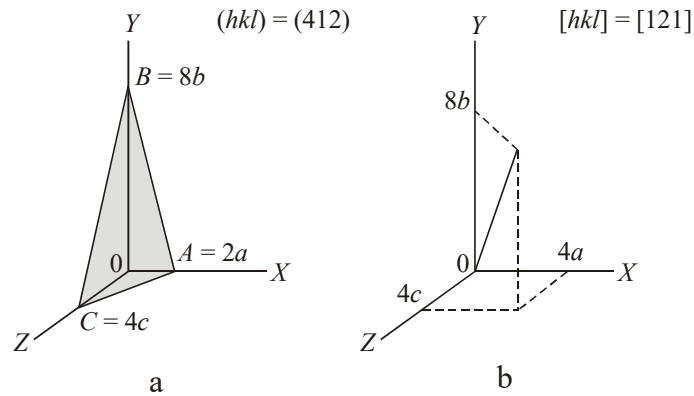
Kiekvienos singonijos kristalų gardelės klasifikuojamos pagal jų Bravė narvelio centravimo pobūdį. Tokiu būdu galima sudaryti 14 Bravė gardelių, kurios skiriasi viena nuo kitos singonija arba centravimo tipu (tai 1848 m. įrodė A. Bravė, kurio vardu ir pavadintos šios gardelės). 4 Bravė gardelės priklauso rombinei singonijai, 3 – kubinei singonijai, po 2 – monoklininei ir tetragoninei singonijoms, po 1 – triklininei, trigoninei ir heksagoninei singonijai. Visų šių Bravė gardelių narveliai pavaizduoti 17 pav. Šarminių metalų halogenidų (pvz., NaCl) Bravė gardelė yra kubinė centruotojo paviršiaus (žr. 9b pav.). Tokio paties tipo yra ir daugumos metalų Bravė gardelės. Tačiau metalo gardelės bazę sudaro tik vienas atomas (o ne skirtingų atomų pora, kaip šarminių metalų halogeniduose).

Kalbant apie kristalo gardelės simetriją, reikia atsižvelgti ir į simetrijos operacijas, kurių metu nė vienas erdvės taškas nelieka vietoje, t. y. į translacijas, veidrodinius poslinkius ir sraigtinius poslinkius. Šios simetrijos operacijos kartu su taškinės simetrijos operacijom sudaro kristalo *erdvinės simetrijos grupę*. Iš viso yra 230 erdvinės simetrijos grupių.

5.5. Kristalografinių plokštumų ir kristalografinių ašių Milerio indeksai

Kristalografinė plokštuma – tai bet kuri plokštuma, kurioje yra nepriklausančių vieni tiesei Bravė gardelės mazgų. Visos lygiagrečios kristalografinės plokštumos sudaro *kristalografinių plokštumų šeimą*. Kiekvienas kristalo gardelės mazgas priklauso be galo dideliui skaičiui skirtingų kristalografinių plokštumų (žr. brūkšnines linijas 12 pav.).

Kristalografinė ašis – tai viena iš trijų kryptų, kurios lygiagrečios Bravė narvelio briaunoms. Kristalų sandaros analizėje kristalografinės ašys atlieka koordinatinių ašių vaidmenį.



18 pav. Plokštumos (a) ir krypties (b) Milerio indeksų skaičiavimo pavyzdžiai

Bet kurios kristalografinės plokštumos orientaciją galima nusakyti trimis atkarpomis A , B ir C , kurias ta plokštuma atkerta kristalografinėse ašyse (žr. 18a pav.). Atkarpų A , B ir C ilgį galima išreikšti dydžiais A/a , B/b ir C/c ; čia a , b ir c yra kristalo gardelės periodai (Bravė gardelės elementariojo narvelio briaunų ilgiai). 18a pav. atveju šie santykiai lygūs atitinkamai 2, 8 ir 4. Tačiau kristalų sandaros analizėje kristalografinės plokštumos orientaciją patogiau nusakyti ne santykiais A/a , B/b ir C/c , o jiems atvirkštiniais dydžiais, padalytais iš didžiausio bendrojo daliklio. Šie trys skaičiai vadinami kristalografinės plokštumos Milerio indeksais. Taigi, **kristalografinės plokštumos Milerio indeksai** – tai trys neturintys bendro daliklio sveikieji skaičiai, kurie proporcingi atvirkštinėms koordinatėms taškų, kuriuose kristalografinė plokštuma kerta kristalografines ašis. Kristalografinės plokštumos Milerio indeksai rašomi tarp apvaliųjų skliaustų: (hkl) . Pvz., 18a pav. pavaizduotos plokštumos Milerio indeksai yra (412) . Jeigu kuris nors Milerio indeksas yra neigiamas, tada minusas rašomas virš skaičiaus, pvz., $(\bar{1}\bar{1}1)$. Plokštumos, kuri lygiagreti kuriai nors kristalografinei ašiai, atitinkamas Milerio indeksas lygus nuliui. Pvz., 9a pav. plokštumos $AB'C'$ Milerio indeksai yra (110) (ši plokštuma lygiagreti Z ašiai), o plokštumos $A'B'E$ Milerio indeksai yra (012) (ši plokštuma lygiagreti X ašiai). Plokštumos (100) , (010) ir (001) , kurios vienu metu lygiagrečios dviem kristalografinėms ašims, vadinamos **pagrindinėmis kristalografinėmis plokštumomis**. Pvz., 9a,b pav. pagrindinės kristalografinės plokštumos yra lygiagrečios koordinatinių plokštumoms $x = 0$, $y = 0$ ir $z = 0$.

Milerio indeksai naudojami ne tik nusakant kristalografinių plokštumų orientaciją, bet ir nusakant kryptį kristale (pvz., kurią nors simetrijos ašį). **Krypties Milerio indeksai** randami tokiu būdu. Per koordinatinių pradžių tašką nubrėžiama tiesė, kuri lygiagreti duotajai kryptčiai, ir randamos kurio nors taik tiesei priklausančio taško koordinatės x , y ir z (pražulniosios koordinatinių sistemos atveju taško koordinatės yra to taško spindulio vektoriaus pražulnioji, o ne statmenoji projekcija į koordinatinių ašis). Tos koordinatės dalinamos iš atitinkamų gardelės periodų. Šie santykiai x/a , y/b ir z/c padalinami iš didžiausio bendrojo daliklio. Gautieji skaičiai ir yra duotosios krypties Milerio indeksai. Krypties Milerio indeksai rašomi tarp laužtinių skliaustų: $[hkl]$. Pvz., 18b pav. pavaizduotos krypties Milerio indeksai yra $[121]$. Kristalografinių ašių Milerio indeksai yra $[100]$, $[010]$ ir $[001]$.

Kubinės singonijos kristale kristalografinės plokštumos Milerio indeksai sutampa su jai statmenos krypties Milerio indeksais (ši taisyklė negalioja kitų singonijų kristalams).

Naudojant Milerio indeksus, galima trumpai nusakyti kristalografinės plokštumos arba simetrijos ašies kryptį. Pvz., kubinės singonijos kristalo simetrijos plokštumų ir ašių Milerio indeksai yra:

simetrijos plokštumos – (100) , (010) , (001) , (110) , $(\bar{1}\bar{1}0)$, (101) , $(10\bar{1})$, (011) , $(01\bar{1})$;

ketvirtos eilės simetrijos ašys – $[100]$, $[010]$, $[001]$;

trečios eilės simetrijos ašys – $[111]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$;

antros eilės simetrijos ašys – $[110]$, $[1\bar{1}0]$, $[101]$, $[10\bar{1}]$, $[011]$, $[01\bar{1}]$.

Matome, kad visų simetrijos plokštumų Milerio indeksai sutampa su ketvirtos ir antros eilės simetrijos ašių Milerio indeksais. Vadinasi, kubinės singonijos kristalo simetrijos plokštumos – tai plokštumos, kurios statmenos ketvirtos ir antros eilės simetrijos ašims.

Visuma kristalografiškai tapačių plokštumų (t. y. plokštumų, kurios atvaizduojamos viena į kitą kristalo simetrijos operacijų metu) žymima riestiniaisiais skliaustais: $\{hkl\}$. Pvz., plokštumų visumą $\{100\}$ sudaro trys plokštumų šeimos, kurios lygiagrečios kubo sienoms: (100) , (010) , (001) .

6. Tyrimo metodika

6.1. Tyrimo metodo teorija

Iš Brego lygties (5.3.1) išplaukia, kad spindesio kampas θ ir atspindžio eilė n vienareikšmiškai nusako fotono bangos ilgį λ . Vadinasi, rentgeno spinduliuotės spektrą galima išmatuoti tokiu būdu. Naudojamas kristalas, kurio paviršius yra lygiagretus tam tikrai žinomai kristalografinių plokštumų šeimai. Kristalas dažniausiai išpjauamas taip, kad tos plokštumos būtų lygiagrečios elementariojo narvelio sienai, nes tada atomų skaičius vienos kristalografinės plokštumos ploto vienetui yra didžiausias, todėl ir atspindys yra intensyviausias. Kristalas ir atspindėjusios spinduliuotės detektorius vienu metu sukami taip, kad kampas tarp krintančiosios spinduliuotės ir kristalo paviršiaus būtų lygus kampui tarp kristalo paviršiaus ir tiesės, kuri eina per kristalą ir detektorių (žr. 19 pav.). Tas kampas yra spindesio kampas θ . Tada detektorius registruoja tik spinduliuotę, kurios bangos ilgis tenkina Brego sąlygą (5.3.1). Kryptingai keičiant spindesio kampą θ nuo 0° iki tam tikros didžiausios vertės (pvz., iki 80°), matuojamas ta kryptimi nuo kristalo atspindėjusios spinduliuotės intensyvumas ΔI (tiksliau, jam proporcingas dydis – fotonų skaičius per laiko vienetą) Šio intensyvumo priklausomybė nuo θ yra vienareikšmiškai susijusi su spinduliuotės spektrinio intensyvumo I_λ priklausomybe nuo bangos ilgio λ . Rasime tą sąryšį. Kadangi į kristalą krintančios spinduliuotės pluoštas nėra tiksliai lygiagretus, o detektoriaus priekinio langelio matmenys yra baigtiniai, tai detektorius registruoja ne tiksliai apibrėžtu kampu θ atspindėjusią spinduliuotę, o tam tikrame $\Delta\theta$ pločio kampų intervale atspindėjusią spinduliuotę. Todėl į detektorių pataikysios (po atspindžio nuo kristalo) spinduliuotės bangos ilgis taip pat nėra tiksliai apibrėžtas, o yra pasiskirstęs tam tikrame $\Delta\lambda$ pločio intervale. Jeigu intervalai $\Delta\theta$ ir $\Delta\lambda$ yra pakankamai maži, tada jie susiję vienas su kitu taip pat kaip atitinkami diferencialai. Tą diferencialų sąryšį gauname, išdiferencijavę Brego sąlygą (5.3.1):

$$\Delta\lambda \approx \frac{2d}{n} \cos\theta \Delta\theta. \quad (6.1.1)$$

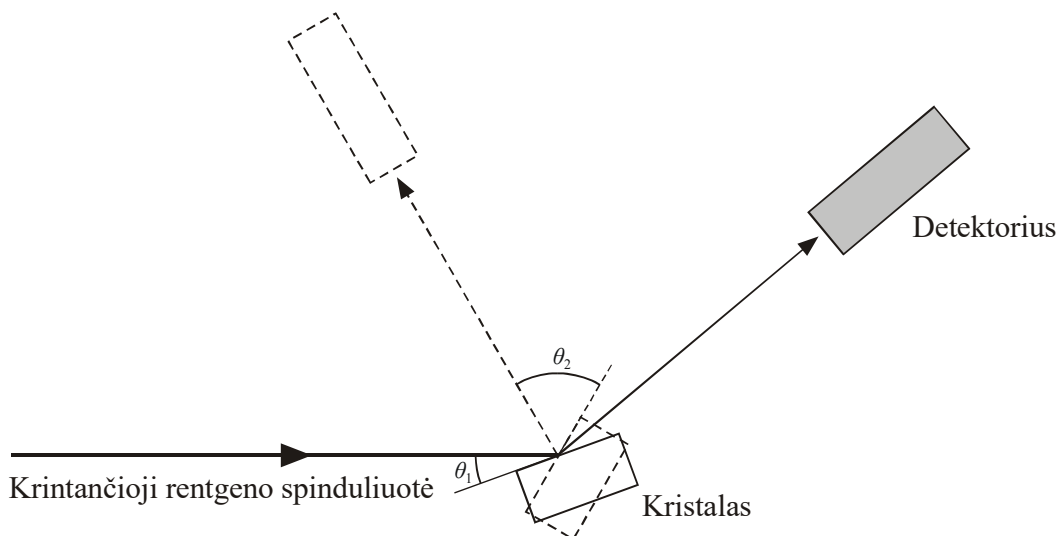
Pagal spektrinio intensyvumo I_λ apibrėžtį $dI = I_\lambda d\lambda$. Vadinasi,

$$\Delta I \approx I_\lambda^{(d,n)} \Delta\lambda \approx I_\lambda^{(d,n)} \frac{2d}{n} \cos\theta \Delta\theta; \quad (6.1.2)$$

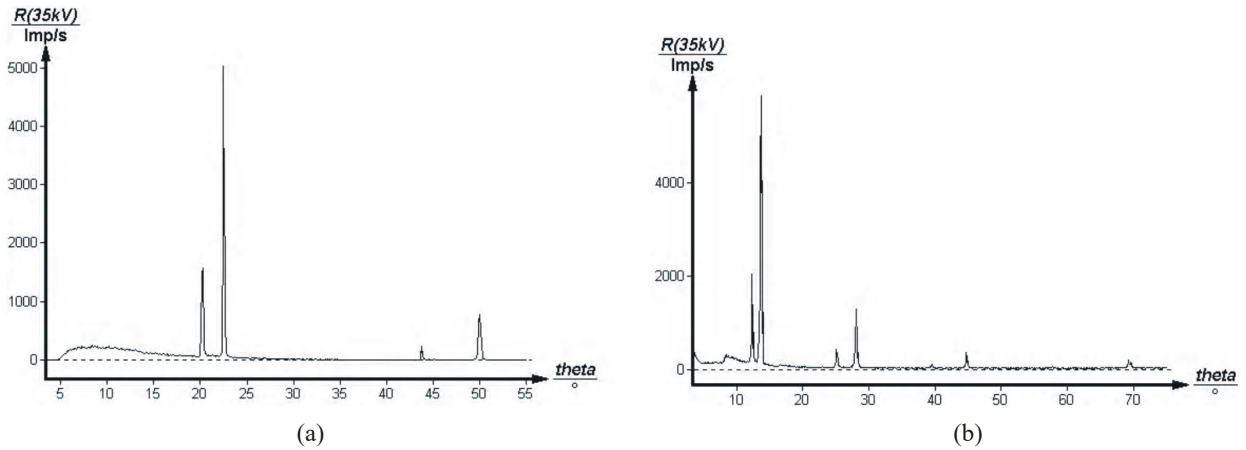
čia $I_\lambda^{(d,n)}$ yra bangos ilgio λ spinduliuotės, kuri atsiranda dėl n -tosios eilės atspindžio nuo duotosios kristalografinių plokštumų šeimos (kurią nusako tarplokštuminis atstumas d), spektrinis intensyvumas. Jis yra proporcingas krintančiosios spinduliuotės spektriniam intensyvumui I_λ :

$$I_\lambda^{(d,n)} = a_\lambda^{(d,n)} I_\lambda; \quad (6.1.3)$$

čia $a_\lambda^{(d,n)}$ yra „atspindžio koeficientas“, kuris nusako santykinę dalį nuo duotosios kristalografinių plokštumų šeimos atspindėjusios spinduliuotės, kurios bangos ilgis λ , energijos (mat spinduliuotė ne tik atspindi, bet ir yra sugerama). Įrašę (6.1.3) į (6.1.2) ir išreiškę I_λ , gauname:



19 pav. Rentgeno spinduliuotės spektro matavimas, panaudojant Brego sąlygą: kristalas ir detektorius vienu metu sukami taip, kad į detektorių pataikytų tik atspindėjusi nuo kristalo paviršiaus spinduliuotė.



20 pav. Detektoriaus, kuris registruoja atsispindėjusią nuo kristalo paviršiaus Rentgeno spinduliuotę, skaičiavimo spartos priklausomybė nuo spindesio kampo θ : (a) naudojant LiF (100) kristalą; (b) naudojant KBr (100) kristalą. Abiem atvejais naudojamas rentgeno vamzdis su vario anodu

$$I_{\lambda} \approx \frac{\Delta I}{\Delta \theta} \cdot \frac{n}{2a_{\lambda}^{(d,n)} d \cos \theta} \quad (6.1.4)$$

Jeigu visoms θ vertėms detektoriaus „matomas“ kampų intervalas $\Delta \theta$ yra vienodas, tada spinduliuotės spektrinis intensyvumas yra proporcingas išmatuotajam intensyvumui ΔI , padaugintam iš antrosios trupmenos reiškinyje (6.1.4). Tačiau tos trupmenos vardiklyje yra dydis $a_{\lambda}^{(d,n)}$, kurio vertės šiame darbe nėra žinomos. Todėl šiame darbe nėra siekiama tiksliai išmatuoti spinduliuotės spektrinį intensyvumą I_{λ} , o yra nustatomos tik jo maksimumų padėtys. Pagal (6.1.4), aštrūs maksimumai („smailės“) priklausomybėje $I_{\lambda}(\lambda)$ (pvz., žr. 6.3 pav.) turi atitikti aštrius maksimumus priklausomybėje $\Delta I(\theta)$, o tas smailes atitinkančios kampo θ vertės turi būti susijusios su atitinkamais bangos ilgiais pagal Brego sąlygą (5.3.1):

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (n = 0, 1, 2, \dots); \quad (6.1.5)$$

Be to, iš šios lygybės išplaukia, kad bendroju atveju duotąją funkcijos $I_{\lambda}(\lambda)$ smailę (t. y. duotąją λ vertę) atitinka kelios funkcijos $\Delta I(\theta)$ smailės (t. y. kelios θ vertės): pirmoji smailė atitinka $n = 1$, antroji atitinka $n = 2$ ir t.t. Pvz., 20a pav. parodyta detektoriaus skaičiavimo spartos priklausomybė nuo kampo θ , kai naudojamas ličio fluorida (LiF) kristalas, kuris išpjautas taip, kad kristalo paviršiaus Milerio indeksai būtų (100) (tada atstumas tarp gretimų kristalografinių plokštumų, kurios lygiagrečios kristalo paviršiumi, yra lygus pusei gardelės konstantos, t. y. $d = a / 2 = 2,014 \cdot 10^{-10}$ m). Čia matome dvi smailių poras: pirmoji pora atitinka $n = 1$ (pirmosios eilės atspindys), o antroji atitinka $n = 2$ (antrosios eilės atspindys). Aukštesnioji (dešinioji) smailė kiekvienoje poroje atitinka K_{α} liniją, o kita smailė kiekvienoje poroje atitinka K_{β} liniją. 20b pav. parodyta analogiška priklausomybė, kai naudojamas kalio bromido (KBr) kristalas, kurio paviršiaus Milerio indeksai taip pat yra (100). KBr kristale atstumas tarp gretimų atomų yra didesnis, negu LiF kristale, todėl ir atstumas tarp gretimų kristalografinių plokštumų yra didesnis ($d = 3,29 \cdot 10^{-10}$ m). Atitinkamai, padidėja ir „pasikartojančių“ smailių (arba smailių grupių) skaičius: 20b pav. matome jau ne dvi, o keturias smailių poras (atspindžio eilės $n = 1; 2; 3; 4$).

Dabar išsiaiškinsime sąlygas, kurios reikalingos, kad būtų galima išskirti dvi labai artimas linijas, pvz., K-L (K_{α}) dubleto sandus K-L₃ ($K_{\alpha 1}$) ir K-L₂ ($K_{\alpha 2}$). Išreiškiame spindesio kampo pokytį $\Delta \theta$ pagal (6.1.1):

$$\Delta \theta \approx \frac{n}{2d \cos \theta} \Delta \lambda \quad (6.1.6)$$

Kuo didesnis spindesio kampo pokytis $\Delta \theta$, tuo lengviau jį išmatuoti, – tuo tiksliau išmatuojamas bangos ilgio pokytis $\Delta \lambda$. Vadinasi, norint patikimai išskirti artimas spektro linijas šiuo metodu, daugiklis prieš $\Delta \lambda$ reiškinyje (6.1.6) turi būti kuo didesnis. Kintant spindesio kampui θ nuo 0 iki 90°, $\cos(\theta)$ kinta nuo 1 iki 0. Taigi, norint padidinti matavimų tikslumą, reikia didinti θ ir atspindžio eilę n . Todėl šiame darbe, tiriant K_{α} linijų smulkiają sandarą, naudojami didžiausi galimi Rentgeno spinduliuotės spindesio kampai ir didžiausia galima atspindžio eilė: naudojant rentgeno vamzdį su Mo anodu, tiriamas ketvirtosios eilės atspindys (atitinkamas spindesio kampas LiF(100) kristalo atveju yra maždaug 45°), o naudojant rentgeno vamzdį su Fe anodu, tiriamas antrosios eilės atspindys (atitinkamas spindesio kampas LiF(100) kristalo atveju yra maždaug 72°). Naudojant rentgeno vamzdį su Cu anodu, smulkioji sandara nėra tiriama, nes

Cu anodo ir LiF(100) kristalo atveju aukščiausios eilės K_{α} atspindys yra antrosios eilės atspindys ties $\theta = 50^{\circ}$. Kadangi šiuo atveju ir atspindžio eilė, ir spindesio kampas yra palyginti maži, tai mokomosios paskirties rentgeno aparatu, kuris naudojamas šiam darbui, Cu spektro smulkiosios sandaros tirti neįmanoma.

6.2. Darbo priemonės ir matavimo tvarka

Šiam darbui naudojamas Vokietijos kompanijos „Phywe Systeme“ mokomasis rentgeno aparatas. Darbo įrangą sudaro:

- 1) mikroprocesoriaus valdomas Rentgeno aparatas (rentgeno vamzdžio įtampos reguliavimo ribos – nuo 0 iki 35 kV, rentgeno vamzdžio srovės reguliavimo ribos – nuo 0 iki 1 mA);
- 2) 3 rentgeno vamzdžio blokai su trimis skirtingais rentgeno vamzdžiais (vario, geležies ir molibdeno anodais);
- 3) goniometras (rentgeno aparato priedas, kuris skirtas rentgeno spinduliuotės spektro ir sklaidos tyrimui);
- 4) Geigerio ir Miulerio detektorius;
- 5) ličio fluorida (LiF) kristalas su laikikliu;
- 6) kompiuteris.

Rentgeno aparatas parodytas 21 pav. Jo kairiojoje pusėje yra rentgeno vamzdžio blokas su langeliu; dešiniau matomas goniometras, kurio dešiniajame krašte matomas detektorius. Rentgeno vamzdžio bloką galima lengvai ištraukti ir pakeisti kitu bloku (blokas ištraukiamas laikant jį už rankenos, kuri matoma 21 pav. kairiojoje pusėje).



21 pav. Rentgeno aparatas su goniometru ir detektoriumi

Darbo tvarka:

1. Įjungiami rentgeno aparatas ir kompiuteris.
2. Į goniometrą įdedamas LiF kristalas.
3. Startuojama rentgeno aparato valdymo programa.
4. Pasibaigus matavimams, matavimo duomenys įrašomi į failą (matavimo duomenys – tai fotonų skaičiavimo spartos priklausomybė nuo spindesio kampo).

Matavimai atliekami tris kartus su skirtingais rentgeno vamzdžiais. Atliekant matavimus su Mo rentgeno vamzdžiu, reikia atskirai iširti ketvirtosios eilės K_{α} smailę, siekiant išskirti jos smulkiają (dubletinę) sandarą. Tam reikia užduoti siauresnį kampų intervalą (tokį, kad jis apimtų tik vieną tiriamąją liniją) ir ilgesnę vieno matavimo trukmę (kad matavimai būtų tikslesni). Atliekant matavimus su Fe rentgeno vamzdžiu, reikia atskirai iširti antrosios eilės K_{α} smailę. Atliekant matavimus su Cu rentgeno vamzdžiu, smulkiosios sandaros tirti nereikia.

Baigus darbą, rentgeno aparatas išjungiamas, failas su penkiais grafikais atspausdinamas (galima pasinaudoti laboratorijoje esančiu spausdintuvu). Ant lapo su atspausdintais grafikais pasirašo darbo vadovas arba laborantas.

Prie matavimo įrangos yra atskiras matavimo tvarkos aprašas, kuris yra daug smulkesnis, negu tas, kuris pateiktas čia. Tuo aprašu reikia naudotis tik matavimo metu. Baigus matuoti, jį reikia palikti prie matavimo įrangos. Ruošiantis darbui, nebūtina žinoti visų matavimo tvarkos smulkmenų. Jeigu matavimo tvarkos nurodymai, kurie buvo pateikti anksčiau, neatitinka nurodymų, kurie pateikti detalajame apraše, tada matuojant reikia vadovautis detalioju aprašu.

6.3. Pagrindiniai skaičiavimai analizuojant matavimo duomenis

1. Visose penkiose išmatuotose skaičiavimo spartos priklausomybėse nuo spindesio kampo randamos smailės, kurios atitinka būdingosios rentgeno spindulių spektro linijas. Kiekvienai smalei pagal Brego lygtį (5.3.1) apskaičiuojamas atitinkamas bangos ilgis λ ir jo paklaida. Ši paklaida priklauso nuo smailės pločio ir nuo goniometro kampinio žingsnio dydžio (jis yra 0.1°). Kampo θ matavimo paklaidą apytiksliai galima apskaičiuoti taip:

$$\Delta\theta = \sqrt{(\Delta\theta_1)^2 + (0.1^\circ)^2}, \quad (6.3.1)$$

čia $\Delta\theta_1$ yra smailės plotis ties puse jos aukščio. Žinant kampo matavimo paklaidą $\Delta\theta$, apskaičiuojama bangos ilgio paklaida pagal tokią bendrą taisyklę: jeigu dydis f yra dydžio x funkcija, tada dydžio f paklaida yra lygi

$$\Delta f = \left| \frac{df}{dx} \right| \Delta x, \quad (6.3.2)$$

čia Δx yra dydžio x paklaida. Šiuo atveju „ f “ yra bangos ilgis λ , o „ x “ yra spindesio kampas θ . Bangos ilgio priklausomybę nuo kampo išreiškia Brego lygtis (5.3.1). Taikant (6.3.2) taisyklę Brego lygčiai, gaunamas (6.1.1) sąryšis, pagal kurį galima apskaičiuoti bangos ilgio paklaidą (apskaičiuojant bangos ilgio paklaidą pagal (6.1.1), kampo paklaida $\Delta\theta$ turi būti išreikšta radianais). Kadangi kiekviename spektre kiekvieną bangos ilgį atitinka kelios smailės (su skirtingomis atspindžio eilėmis n), tai apskaičiuojamas kiekvieno bangos ilgio vidurkis ir jo paklaida. Apskaičiuojant vidurkio paklaidą, reikia taikyti paklaidų kvadratų sumos taisyklę: kelių nepriklausomų dydžių sumos paklaidos kvadratas yra lygus atskirų dėmenų paklaidų kvadratų sumai. T. y. N bangos ilgių vidurkio paklaida yra lygi

$$\Delta\lambda = \frac{1}{N} \sqrt{(\Delta\lambda_1)^2 + (\Delta\lambda_2)^2 + \dots + (\Delta\lambda_N)^2}, \quad (6.3.3)$$

čia $\Delta\lambda_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) yra i -tojo dėmens paklaida. Paskui apskaičiuojama atitinkama fotono energija ir jos paklaida. Energijos paklaida gaunama, vėl taikant bendrą taisyklę (6.3.2) (šiuo atveju „ f “ yra fotono energija, o „ x “ yra bangos ilgis). Visi šie duomenys (t. y. smailės atitinkantys spindesio kampai, bangos ilgiai, fotono energijos ir jų paklaidos) surašomi į lentelę.

2. Kvadratinės šaknies iš atvirkštinio K_α ir K_β linijų bangos ilgio priklausomybė nuo elemento atominio numerio pavaizduojama grafiškai (pagal Mozlio dėsnį (3.4.8) šios priklausomybės turėtų būti tiesinės).
3. Kiekviena iš dviejų priklausomybių aproksimuojama teorine funkcija (3.4.48), t. y.

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \frac{1}{A} Z - \frac{\sigma}{A}; \quad (6.3.4)$$

čia σ yra ekranavimo konstanta, o koeficientas $1/A$ yra apibrėžtas 3.4 poskyryje (tas koeficientas yra tiesiog proporcingas kvadratinei šakniai iš Rydbergo konstantos R). Tokiu būdu nustatomos Rydbergo konstanta R ir ekranavimo konstanta σ bei jų paklaidos. Reikia turėti omenyje, kad įprastinis tiesės koeficientų paklaidų skaičiavimo metodas, kuris remiasi aproksimuojamų taškų „išsibarstymo laipsniu“, šiuo atveju netinka, nes kiekvieną aproksimuojamą priklausomybę sudaro tik trys taškai (todėl, pvz., jeigu aproksimuojama naudojant programos Origin meniu komandą „Analysis/Fit linear“, tada paklaidos, kurias atvaizduos programa, bus daug mažesnės už tikrąsias paklaidas). Todėl paklaidas reikia skaičiuoti pagal tiesės koeficientų bendrąsias išraiškas, kurios pateiktos toliau. Trijų tiriamųjų anodo medžiagų atominius numerius pažymėsime $Z_1 = 26$ (geležis), $Z_2 = 29$ (varis) ir $Z_3 = 42$ (molibdenas), atitinkamas išmatuotas dydžio $1/\sqrt{\lambda}$ vertes pažymėsime y_1 , y_2 ir y_3 , o aproksimuojančią tiesę užrašysime šitaip: $y = B \cdot Z + C$ (palyginus su (6.3.4), aišku, kad $B = 1/A$, o $C = -\sigma/A$). Tada koeficientų B ir C išraiškos yra tokios:

$$B = \frac{3 \sum_{i=1}^3 Z_i y_i - \sum_{i=1}^3 Z_i \sum_{i=1}^3 y_i}{3 \sum_{i=1}^3 Z_i^2 - \left(\sum_{i=1}^3 Z_i \right)^2} = \frac{1}{H} \sum_{i=1}^3 d_i y_i ; \quad (6.3.5a)$$

$$C = \frac{\sum_{i=1}^3 Z_i^2 \sum_{i=1}^3 y_i - \sum_{i=1}^3 Z_i \sum_{i=1}^3 Z_i y_i}{3 \sum_{i=1}^3 Z_i^2 - \left(\sum_{i=1}^3 Z_i \right)^2} = \frac{1}{H} \sum_{i=1}^3 g_i y_i , \quad (6.3.5b)$$

čia

$$d_1 = 2Z_1 - Z_2 - Z_3 = -19, \quad d_2 = 2Z_2 - Z_1 - Z_3 = -10, \quad d_3 = 2Z_3 - Z_1 - Z_2 = 29, \quad (6.3.6a)$$

$$g_1 = Z_2^2 + Z_3^2 - (Z_2 + Z_3)Z_1 = 759, \quad g_2 = Z_1^2 + Z_3^2 - (Z_1 + Z_3)Z_2 = 468, \quad g_3 = Z_1^2 + Z_2^2 - (Z_1 + Z_2)Z_3 = -793, \quad (6.3.6b)$$

$$H = 3(Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2) - (Z_1 + Z_2 + Z_3)^2 = 434. \quad (6.3.6c)$$

Koeficientų B ir C paklaidos turi būti skaičiuojamos pagal bendrąją kelių atsitiktinių dydžių funkcijos standartinio nuokrypio išraišką, nes kiekvienas iš šių dviejų koeficientų yra trijų atsitiktinių dydžių (y_1 , y_2 ir y_3) funkcija. Bendroji taisyklė yra tokia: jeigu dydis f yra N nepriklausomų argumentų funkcija, kurios argumentai yra x_1, x_2, \dots, x_N , tada dydžio f paklaida yra lygi

$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_N} \right)^2 (\Delta x_N)^2}, \quad (6.3.7)$$

čia $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_N$ yra dydžių x_1, x_2, \dots, x_N paklaidos. Atskiru atveju, kai f yra vieno argumento funkcija ($N = 1$), iš (6.3.7) išplaukia (6.3.2). Kitu atskiru atveju, kai „ f “ yra dydžių x_1, x_2, \dots, x_N vidurkis, iš (6.3.7) išplaukia (6.3.3). Taikant bendrąją taisyklę (6.3.7) koeficientams B ir C , kurių išraiškos yra (6.3.5a) ir (6.3.5b), gaunamos tokios tų koeficientų paklaidų išraiškos:

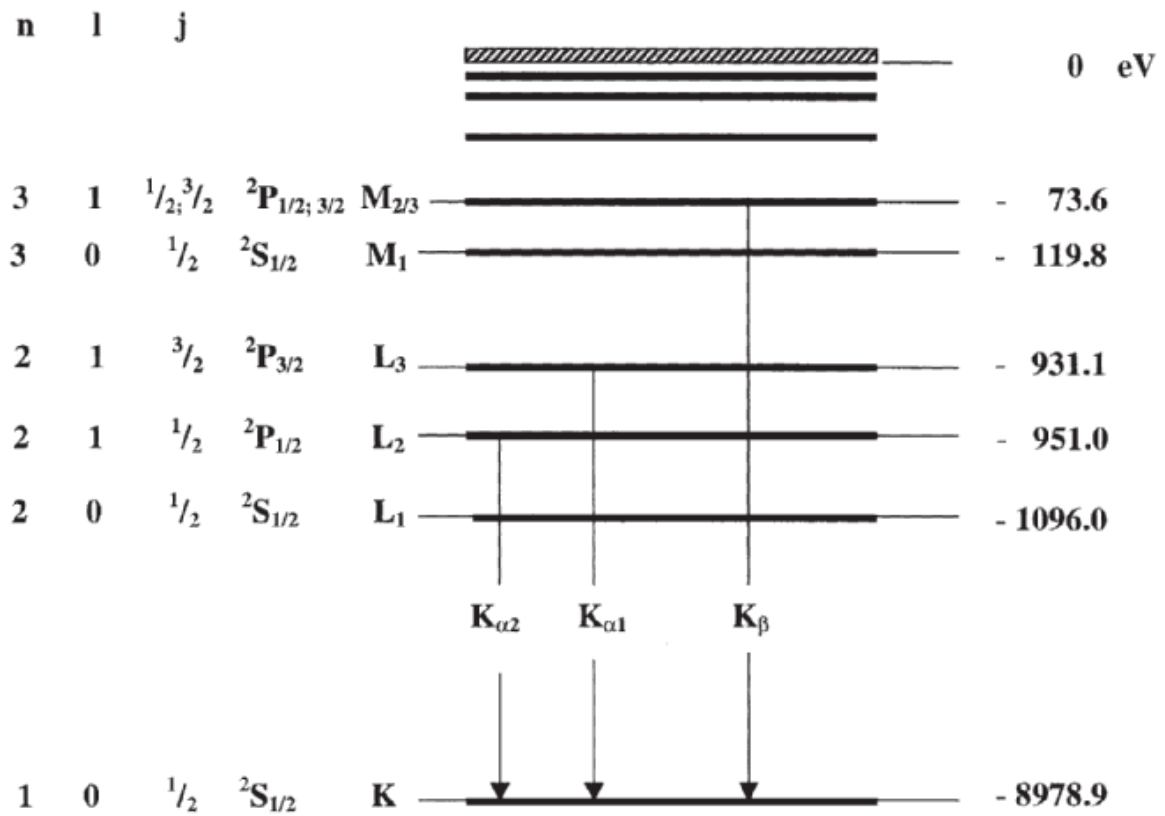
$$\Delta B = \frac{1}{H} \sqrt{d_1^2 (\Delta y_1)^2 + d_2^2 (\Delta y_2)^2 + d_3^2 (\Delta y_3)^2} = \sqrt{0,00192 \cdot (\Delta y_1)^2 + 0,00053 \cdot (\Delta y_2)^2 + 0,00446 \cdot (\Delta y_3)^2}, \quad (6.3.8a)$$

$$\Delta C = \frac{1}{H} \sqrt{g_1^2 (\Delta y_1)^2 + g_2^2 (\Delta y_2)^2 + g_3^2 (\Delta y_3)^2} = \sqrt{3,06 \cdot (\Delta y_1)^2 + 1,16 \cdot (\Delta y_2)^2 + 3,34 \cdot (\Delta y_3)^2}, \quad (6.3.8b)$$

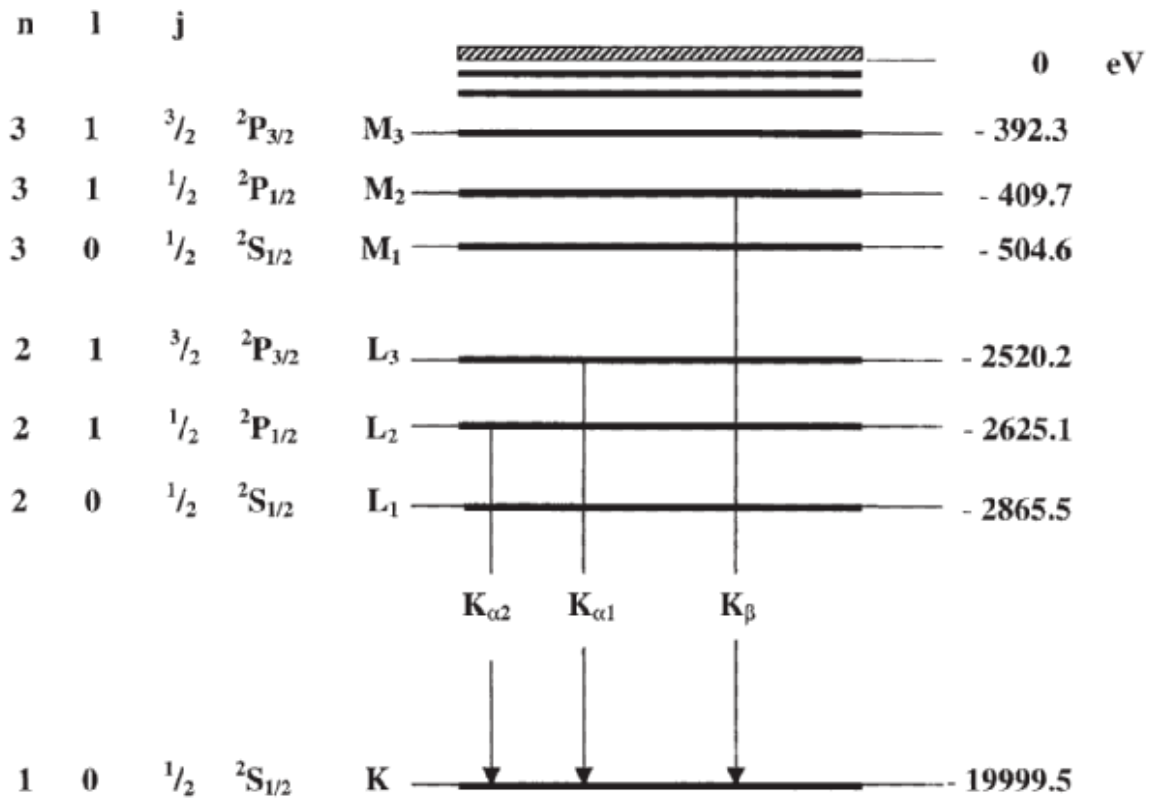
čia $\Delta y_1, \Delta y_2$ ir Δy_3 yra dydžio $\lambda^{-1/2}$ verčių paklaidos. Paklaidos $\Delta y_1, \Delta y_2$ ir Δy_3 apskaičiuojamos taikant bendrąją taisyklę (6.3.2) (šiuo atveju „ f “ yra $\lambda^{-1/2}$, o „ x “ yra bangos ilgis λ).

Kadangi Rydbergo konstanta R ir ekranavimo konstanta σ yra išreiškiamos koeficientais B ir C , tai Rydbergo konstantos ir ekranavimo konstantos paklaidas galima išreikšti koeficientų B ir C paklaidomis, taikant tas pačias bendrąsias taisykles (6.3.2) ir (6.3.7).

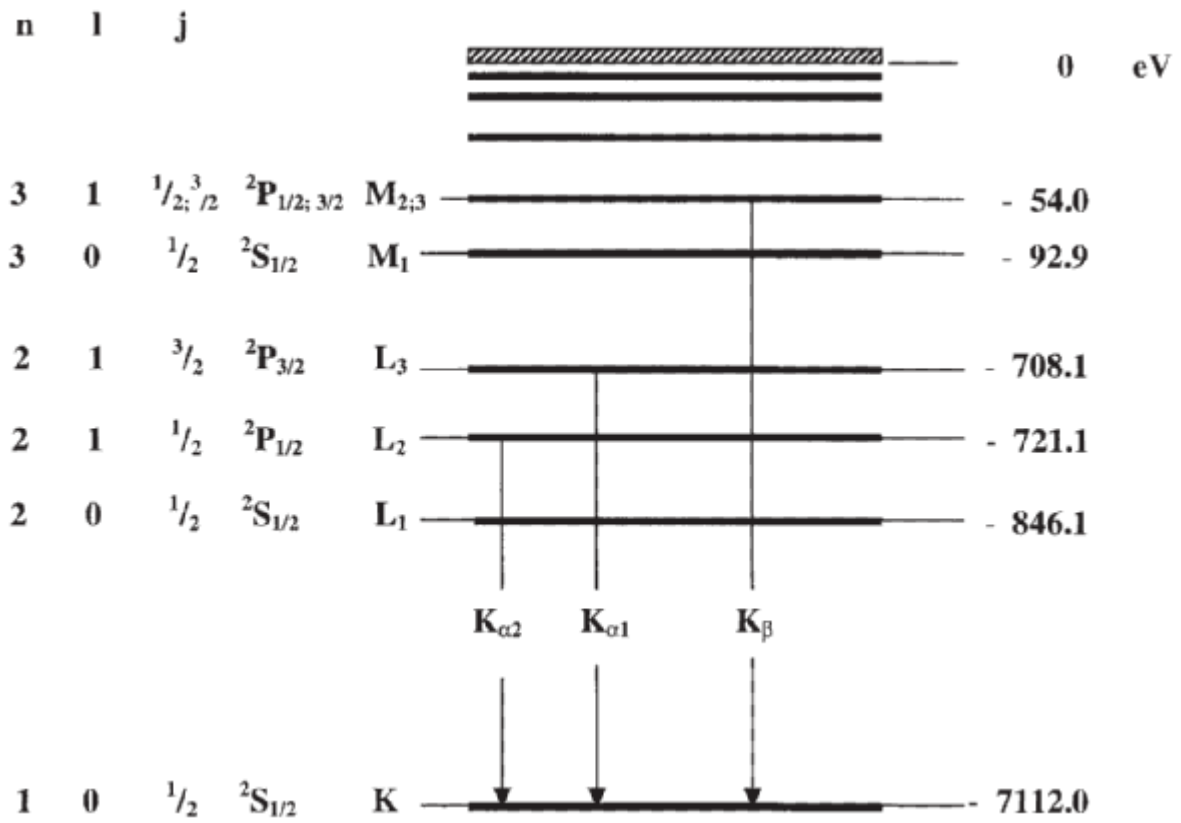
4. Pagal matavimo duomenis apskaičiuotieji dydžiai palyginami su jų vertėmis, kurios pateiktos literatūroje. Lyginant išmatuotas būdingosios rentgeno spinduliuotės fotonų energijas, galima pasinaudoti vario, molibdeno ir geležies energijos lygmenų diagramomis (22–24 pav.) arba 6 lentelė.



22 pav. Vario energijos lygmenų diagrama (iš [6])



23 pav. Molibdeno energijos lygmenų diagrama (iš [6])



24 pav. Geležies energijos lygmenų diagrama (iš [6])

6 lentelė. K-L ir K-M linijų fotonų energijos (keV)¹

Nr.	Elem.	K-L ₃	K-L ₂	K-M	Nr.	Elem.	K-L ₃	K-L ₂	K-M
3	Li	0,0543			48	Cd	23,1736	22,9841	26,0955
4	Be	0,1085			49	In	24,2097	24,0020	27,2759
5	B	0,1833			50	Sn	25,2713	25,0440	28,4860
6	C	0,2770			51	Sb	26,3591	26,1108	29,7256
7	N	0,3924			52	Te	27,4723	27,2017	30,9957
8	O	0,5249			53	I	28,6120	28,3172	32,2947
9	F	0,6768			54	Xe	29,7790	29,4580	33,6240
10	Ne	0,8486	0,8486		55	Cs	30,9728	30,6251	34,9869
11	Na	1,0410	1,0410	1,0711	56	Ba	32,1936	31,8171	36,3782
12	Mg	1,2536	1,2536	1,3022	57	La	33,4418	33,0341	37,8010
13	Al	1,4867	1,4863	1,5575	58	Ce	34,7197	34,2789	39,2573
14	Si	1,7400	1,7394	1,8359	59	Pr	36,0263	35,5502	40,7482
15	P	2,0137	2,0127	2,1391	60	Nd	37,3610	36,8474	42,2713
16	S	2,3078	2,3066	2,4640	61	Pm	38,7247	38,1712	43,8260
17	Cl	2,6224	2,6208	2,8156	62	Sm	40,1181	39,5224	45,4130
18	Ar	2,9577	2,9556	3,1905	63	Eu	41,5422	40,9019	47,0379
19	K	3,3138	3,3111	3,5896	64	Gd	42,9962	42,3089	48,6970
20	Ca	3,6917	3,6881	4,0127	65	Tb	44,4816	43,7441	50,3820
21	Sc	4,0906	4,0861	4,4605	66	Dy	45,9984	45,2078	52,1190
22	Ti	4,5108	4,5049	4,9318	67	Ho	47,5467	46,6997	53,8770
23	V	4,9522	4,9446	5,4273	68	Er	49,1277	48,2211	55,6810
24	Cr	5,4147	5,4055	5,9467	69	Tm	50,7416	49,7726	57,5170
25	Mn	5,8988	5,8877	6,4905	70	Yb	52,3889	51,3540	59,3700
26	Fe	6,4038	6,3908	7,0580	71	Lu	54,0698	52,9650	61,2830
27	Co	6,9303	6,9153	7,6494	72	Hf	55,7902	54,6114	63,2340
28	Ni	7,4782	7,4609	8,2647	73	Ta	57,5320	56,2770	65,2230
29	Cu	8,0478	8,0278	8,9053	74	W	59,3182	57,9817	67,2443
30	Zn	8,6389	8,6158	9,5720	75	Re	61,1403	59,7179	69,3100
31	Ga	9,2517	9,2248	10,2642	76	Os	63,0005	61,4867	71,4130
32	Ge	9,8864	9,8553	10,9821	77	Ir	64,8956	63,2867	73,5608
33	As	10,5437	10,5080	11,7262	78	Pt	66,8320	65,1120	75,7480
34	Se	11,2224	11,1814	12,4959	79	Au	68,8037	66,9895	77,9840
35	Br	11,9242	11,8776	13,2914	80	Hg	70,8190	68,8950	80,2530
36	Kr	12,6490	12,5980	14,1120	81	Tl	72,8715	70,8319	82,5760
37	Rb	13,3953	13,3358	14,9613	82	Pb	74,9694	72,8042	84,9360
38	Sr	14,1650	14,0979	15,8357	83	Bi	77,1079	74,8148	87,3430
39	Y	14,9584	14,8829	16,7378	84	Po	79,2900	76,8620	89,8000
40	Zr	15,7751	15,6909	17,6678	85	At	81,5200	78,9500	92,3000
41	Nb	16,6151	16,5210	18,6225	86	Rn	83,7800	81,0700	94,8700
42	Mo	17,4793	17,3743	19,6083	87	Fr	86,1000	83,2300	97,4700
43	Tc	18,3671	18,2508	20,6190	88	Ra	88,4700	85,4300	100,1300
44	Ru	19,2792	19,1504	21,6568	89	Ac	90,8840	87,6700	102,8500
45	Rh	20,2161	20,0737	22,7236	90	Th	93,3500	89,9530	105,6090
46	Pd	21,1771	21,0201	23,8187	91	Pa	95,8680	92,2870	108,4270
47	Ag	22,1629	21,9903	24,9424	92	U	98,4390	94,6650	111,3000

¹ Duomenys iš <<http://xray.uu.se/hypertext/XREmission.html>>.