

Spis treści

Przedmowa	13
Rozdział 1. Widma rentgenowskie <i>P. E. Best</i>	15
1.1. Wstęp	15
1.2. Rys historyczny	16
1.3. Widma rentgenowskie	18
1.3.1. Widma absorpcyjne	18
1.3.2. Widma emisyjne	19
1.4. Stany elektronowe (konfiguracje elektronowe)	20
1.5. Przedziały czasowe i zjawiska z nimi związane	23
1.6. Podsumowanie	31
Uzupełnienie	31
Bibliografia	32
Rozdział 2. Precyzyjne spektrometry rentgenowskie <i>John S. Thomsen</i>	37
2.1. Wstęp	37
2.1.1. Zakres zagadnienia	37
2.1.2. Pomiary względne i bezwzględne	37
2.1.3. Rodzaje przyrządów krystalicznych	38
2.1.4. Wyniki eksperymentalne	39
2.2. Spektroskopowe pomiary długości fali	39
2.2.1. Profile linii	39
2.2.2. Metody określania długości fali	40
2.2.3. Funkcja okna spektrometru	40
2.2.4. Poprawki uwzględniane przy określaniu długości fali „metodą maksimum”	41
2.2.5. Funkcja okna kryształu	42
2.2.6. Poprawki związane z kryształem (uwzględniające współczynnik załamania i temperaturę)	43
2.3. Spektrometry z jednym kryształem	44
2.3.1. Podstawy teoretyczne	44
2.3.2. Dyspersja i rozdzielczość	46
2.3.3. Geometria jednego promienia	47
2.3.4. Funkcja okna spektrometru Bragga	48

2.3.5. Pomiary za pomocą spektrometru Bragga	50
2.3.6. Geometryczna szerokość aparaturowa	53
2.3.7. Inne położenia szczelin	54
2.3.8. Pomiary za pomocą spektrometru tubusowego	56
2.3.9. Błędy i poprawki przy określaniu długości fali	59
2.4. Spektrometry dwukrystaliczne	61
2.4.1. Podstawy teoretyczne	61
2.4.2. Dyspersja i rozdzielczość	63
2.4.3. Geometria jednego promienia	64
2.4.4. Funkcja okna spektrometru dwukrystalicznego	68
2.4.5. Pomiary za pomocą spektrometru dwukrystalicznego	71
2.4.6. Funkcja okna dla równoległego ustawienia kryształów	72
2.4.7. Inne położenia szczelin	74
2.4.8. Błędy związane z poziomą rozbieżnością układu szczelin	75
2.4.9. Obrót dwóch kryształów	77
2.4.10. Szerokość aparaturowa	80
2.4.11. Poprawki i błędy przy określaniu długości fali	83
2.5. Procedura doświadczalna	84
2.5.1. Rozważania ogólne	84
2.5.2. Pomiary kątów	85
2.5.3. Justowanie spektrometru	86
2.5.4. Ustawianie obracanego kryształu	88
2.5.5. Ustawianie spektrometru dwukrystalicznego	89
2.5.6. Ustawianie spektrometru jednokrystalicznego	90
2.5.7. Kryształy stosowane w spektroskopii rentgenowskiej	92
2.5.8. Przygotowanie kryształów	94
2.5.9. Wyznaczanie położenia maksimum na skali długości fali	95
2.5.10. Zdolność rozdzielcza	97
2.5.11. Natężenie	99
2.5.12. Porównanie różnych typów spektrometrów	102
2.5.13. Podsumowanie	103
2.6. Pomiary transmisyjne	104
2.6.1. Podstawy teoretyczne	104
2.6.2. Niezależność od współczynnika załamania	105
2.6.3. Błędy i poprawki	106
2.6.4. Procedura justowania: przypadek jednego kryształu	108
2.6.5. Procedura justowania: przypadek dwóch kryształów	110
2.7. Względne długości fal	112
2.7.1. Stosowane wzorce	112
2.7.2. Linia $K\alpha_1$ wolframu jako wzorzec długości fali	112
2.7.3. Jednostka $\text{\AA}^*$	114
2.7.4. Wzorce wtórne	115
2.7.5. Inne długości fal	116
2.8. Bezwzględne długości fal	117
2.8.1. Stosowane metody doświadczalne	117
2.8.2. Doświadczenia z użyciem siatki dyfrakcyjnej	117
2.8.3. Wyznaczanie bezwzględnych długości fal za pomocą stałych atomowych	120
2.8.4. Wyznaczanie bezwzględnych długości fal za pomocą liczby Avogadra	121
2.8.5. Pomiary za pomocą interferometru rentgenowskiego	122
2.8.6. Współczynnik przeliczeniowy	123
2.9. Atomowe poziomy energetyczne	124
2.9.1. Informacje uzyskiwane na podstawie znajomości długości fali	124
2.9.2. Bezwzględne energie poziomów	125
2.9.3. Tabele poziomów energetycznych	126

2.10. Wnioski	127
Bibliografia	128

Rozdział 3. Spektrometry siatkowe i ich zastosowanie w spektroskopii emisyjnej *John R. Cuthill* 132

3.1. Wstęp	132
3.2. Spektrometr z wygiętą siatką	133
3.2.1. Zasada działania	133
3.2.2. Zasada ogniskowania	137
3.2.3. Całkowite odbicie	139
3.2.4. Optymalna szerokość siatki i długość rys.	141
3.2.5. Zdolność rozdzielcza	142
3.2.6. Dyspersja	143
3.3. Typy siatek odbiciowych	143
3.3.1. Siatka typu Siegbahna	143
3.3.2. Siatka fazowa	145
3.3.3. Siatka odbłyiskowa	147
3.3.4. Siatka holograficzna	148
3.4. Detektory	149
3.4.1. Płyty fotograficzne	149
3.4.2. Przepływowe liczniki proporcjonalne	149
3.4.3. Powielacze fotoelektronowe	150
3.5. Sposoby wzbudzenia	153
3.5.1. Wzbudzenie fluorescencyjne	153
3.5.2. Wzbudzenie elektronowe	154
3.5.3. Wzbudzenie protonowe	157
3.5.4. Źródła radioaktywne	158
3.6. Emisyjne widma pasmowe w zakresie miękkiego promieniowania rentgenowskiego	158
Bibliografia	163

Rozdział 4. Teoria widm emisyjnych *G. A. Rooke* 167

4.1. Wstęp	167
4.2. Funkcje falowe, liczby kwantowe i funkcje kuliste	168
4.2.1. Jednoelektronowe funkcje falowe	168
4.2.2. Teoria grup w przypadku izolowanego atomu	169
4.2.3. Symetria kątowna	169
4.2.4. Symetria radialna	171
4.2.5. Równanie falowe	172
4.2.6. Funkcje kuliste	172
4.2.7. Energia stanów	173
4.2.8. Moment pędu	174
4.3. Teoria promieniowania elektromagnetycznego	175
4.3.1. Stany wzbudzone	175
4.3.2. Klasyczne prawdopodobieństwa przejść	175
4.3.3. Kwantowe prawdopodobieństwa przejść	176
4.3.4. Przybliżenie dipolowe	177
4.3.5. Zasada nieoznaczoności	178
4.3.6. Wpływ czasu życia na prawdopodobieństwa przejść	178
4.4. Emisyjne widma liniowe	179
4.4.1. Elementy macierzowe w przypadku atomu wodoropodobnego	180
4.4.2. Reguły wyboru	180
4.4.3. Prawdopodobieństwa przejść dla atomów wodoropodobnych	181
4.4.4. Poziomy energetyczne	181

4.5. Pasma walencyjne w ciałach stałych	182
4.5.1. Fale stojące	182
4.5.2. Poziomy energetyczne w atomie	183
4.5.3. Pseudopotencjały	183
4.5.4. Poziomy energetyczne w ciele stałym	184
4.5.5. Gęstość stanów	186
4.5.6. Model swobodnego elektronu	186
4.5.7. Gęstość stanów w modelu swobodnych elektronów	186
4.6. Widma pasmowe w modelu swobodnych elektronów	187
4.6.1. Widma pasmowe w modelu swobodnych elektronów	188
4.6.2. Symetria funkcji falowych	188
4.6.3. Prawdopodobieństwa przejść	189
4.6.4. Kształty pasm	191
4.6.5. Satelity plazmonowe	193
4.6.6. Poszerzenie Augera	193
4.6.7. Dziura na poziomie wewnętrznym	194
4.6.8. Zjawiska termiczne	194
4.6.9. Widma otrzymane doświadczalnie	195
4.7. Widma pasmowe w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów	198
4.7.1. Fourierowskie transformaty potencjału	198
4.7.2. Czynniki strukturalny	199
4.7.3. Czynniki kształtu	199
4.7.4. Rozwiązanie równania Schrödingera	200
4.7.5. Widma pasmowe i gęstość stanów	202
4.7.6. Efekty związane ze strefą Brillouina	202
4.7.7. Widma lekkich metali	204
4.7.8. Izolatory i półprzewodniki	204
4.7.9. Widma metali z pasmem d	205
4.8. Widma pasmowe związków i stopów	206
4.8.1. Podstawowe procesy zachodzące przy tworzeniu się stopów	207
4.8.2. Widma metali z pasmem d w przypadku stopów	208
4.8.3. Widma lekkich metali w stopach	208
4.8.4. Widma związków chemicznych	209
4.9. Wnioski	210
Bibliografia	211
Rozdział 5. Wpływ oddziaływań wielociałowych na widma rentgenowskie Lars Hedín	213
5.1. Wstęp	213
5.2. Podstawowe efekty wielociałowe.	215
5.2.1. Niektóre podstawowe zależności	215
5.2.2. Czas życia i mechanizmy zaniku	216
5.2.2.1. Dyskusja jakościowa	216
5.2.2.2. Ujęcie matematyczne	218
5.2.2.3. Konkurencyjne mechanizmy zaniku	220
5.2.3. Rezonans typu Fana w atomie	220
5.2.4. Efekty wstrząsania	223
5.2.4.1. Jonizacja neonu i rozkład fotoelektronów	223
5.2.4.2. Efekty progowe badane za pomocą spektroskopii Augera.	225
5.2.4.3. Doświadczenie Schnoppa z bombardowaniem elektronami i badanie wychwytu K	226
5.2.4.4. Efekt przejścia promienistego Augera wykryty przez Abergę i współpracowników	226
5.2.4.5. Rentgenowska emisja fotoelektronowa	227

5.2.5. Oddziaływania konfiguracyjne	228
5.2.6. Wysokoenergetyczne satelity w emisji rentgenowskiej, niecałkowita relaksacja, samoabsorpcja	228
5.2.7. Efekty fononowe	229
5.2.7.1. Dynamiczna zasada Francka-Condon	230
5.2.7.2. Momenty i ich związek z przypadkiem półklasycznym	232
5.2.7.3. Zmiana potencjału międzyatomowego w przejściach rentgenowskich	233
5.2.7.4. Oszacowanie efektów fononowych	234
5.3. Rentgenowska emisja fotoelektronowa i widma miękkich promieni rentgenowskich w przypadku prostych metali	236
5.3.1. Podstawowe wiadomości	236
5.3.2. Przegląd prac dotyczących teorii krawędzi i satelitów	237
5.3.3. Rentgenowskie widma fotoelektronowe	239
5.3.3.1. Widma pochodzące od elektronów walencyjnych	239
5.3.3.2. Widma pochodzące od elektronów rdzenia	240
a. Asymetria linii quasi-cząstki	240
b. Struktura satelitarna	242
c. Systematyczna dyskusja asymetrycznej linii quasi-cząstki i satelity	243
d. Porównanie z doświadczeniem	246
5.3.4. Rentgenowskie widma emisyjne i absorpcyjne	246
5.3.4.1. Sformułowanie problemu	246
5.3.4.2. Osobliwości krawędzi	247
5.3.4.3. Główne pasmo w emisji miękkiego promieniowania rentgenowskiego	248
5.3.4.4. Satelity	249
5.4. Różne rodzaje eksperymentów	252
5.4.1. Metoda izochromaty	252
5.4.2. Nieelastyczne rozpraszanie promieni rentgenowskich	253
5.4.3. Rentgenowska spektroskopia potencjału wzbudzenia	253
5.5. Rola struktury pasmowej	254
5.5.1. Obliczenia sił oscylatorów dla rentgenowskich pasm emisyjnych	254
5.5.2. Widma stopów	254
5.5.3. Widma atomów metali przejściowych i atomów metali ziem rzadkich	256
5.6. Podsumowanie	257
Bibliografia	259
Rozdział 6. Rentgenowskie widma absorpcyjne Leonid V. Azároff i Douglas M. Pease	265
6.1. Wstęp	265
6.2. Technika doświadczalna	269
6.2.1. Aparatura	269
6.2.2. Przygotowanie próbek	269
6.2.3. Sposób umieszczania próbek	271
6.3. Krawędzie absorpcji	271
6.3.1. Wstęp	271
6.3.2. Atomy w gazach	273
6.3.3. Cząsteczki i jony w roztworach	277
6.3.4. Atomy w ciałach stałych	278
6.3.4.1. Czyste metale	278
6.3.4.2. Stopy typu roztworu stałego	281
6.3.4.3. Związki międzymetaliczne	284
6.3.4.4. Związki metali przejściowych	285
6.3.4.5. Halogenki metali alkalicznych	287
6.4. Kronigowska struktura widm absorpcyjnych	290
6.4.1. Wstęp	290

6.4.2. Teoria dalekiego uporządkowania	291
6.4.3. Teorie bliskiego uporządkowania	293
6.4.4. Porównanie teorii	296
6.4.4.1. Anizotropia polaryzacji	296
6.4.4.2. Efekty temperaturowe	298
6.5. Izochromaty.	299
6.5.1. Wyznaczanie stałych atomowych.	299
6.5.2. Struktura subtelna	301
Bibliografia	303
 Rozdział 7. Promieniowanie synchrotronowe i jego zastosowania Robert P. Madden	 312
7.1. Wstęp	312
7.2. Rozwój teorii	313
7.2.1. Równanie Lienarda całkowitej mocy wypromieniowanej	314
7.2.2. Teoria Schwingera	315
7.2.3. Rozkład kątowny i polaryzacyjny mocy chwilowej w funkcji długości fali	317
7.2.4. Rozkład widmowy całkowitej mocy chwilowej	319
7.2.5. Całkowita moc chwilowa	321
7.2.6. Obliczenia praktyczne	321
7.3. Rozwój bazy aparaturowej	322
7.3.1. Rys historyczny	322
7.3.1.1. Pierwsze obserwacje	322
7.3.1.2. Pierwszy eksperyment z miękkim promieniowaniem rentgenowskim.	323
7.3.1.3. Rozkłady kątowe	323
7.3.1.4. Założenie ośrodka przy National Bureau of Standards	323
7.3.1.5. Ośrodek we Frascati	324
7.3.1.6. Ośrodek w Tokio	324
7.3.1.7. Ośrodek w Hamburgu	325
7.3.1.8. Ośrodek w Wisconsin	325
7.3.1.9. Inne ośrodki	326
7.3.1.10. Podsumowanie.	327
7.3.2. Oprzyrządowanie synchrotronowe	327
7.3.2.1. Spektrometry	327
7.3.2.2. Czynniki geometryczne	329
7.3.2.3. Astygmatyzm	330
7.3.2.4. Polaryzacja	331
7.3.2.5. Komory do badań absorpcji	331
7.3.2.6. Bramkowanie	332
7.4. Zastosowania	332
7.4.1. Badanie struktury elektronowej atomów	332
7.4.1.1. Autojonizacja w helu	332
7.4.1.2. Autojonizacja w litie	334
7.4.2. Badanie struktury elektronowej cząsteczek	335
7.4.3. Badanie struktury elektronowej ciał stałych	337
7.4.3.1. Ekscytyny czy gęstość stanów?	337
7.4.3.2. Efekty sił oscylatorów: bariera odśrodkowa	338
7.4.3.3. Efekty sił oscylatorów w lantanowcach	340
7.4.3.4. Rozpad plazmonów objętościowych w glinie	341
7.4.4. Radiometria	342
7.4.4.1. Kalibracja źródeł	342
7.4.4.2. Kalibracja detektorów	342
Bibliografia	343

Rozdział 8. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa <i>Stig B. M. Hagström i Charles S. Fadley</i>	347
8.1. Wstęp	347
8.2. Aparatura	350
8.2.1. Źródła promieniowania	350
8.2.2. Przygotowanie próbek	353
8.2.3. Spektrometry	354
8.2.4. Układy sterowania i przetwarzania danych	358
8.3. Energie wiązania elektronów rdzenia	359
8.3.1. Ogólny przegląd teorii	364
8.4. Poziomy elektronów walencyjnych w ciałach stałych i gazach	365
8.5. Rozszczepienia multipletowe i procesy wieloelektronowe	372
8.5.1. Multipletowe rozszczepienia energii wiązania elektronów	375
8.5.2. Procesy wieloelektronowe	383
8.6. Fotoelektryczne przekroje czynne i rozkłady kątowe	388
8.6.1. Atomy swobodne i cząsteczki	389
8.6.2. Ciała stałe	392
8.7. Rozproszenie nieelastyczne i badania powierzchni	394
Bibliografia	399
Rozdział 9. Wpływ wiązań chemicznych na widma rentgenowskie <i>D. J. Nagel i W. L. Baun</i>	404
9.1. Wstęp	404
9.2. Zależność własności materiałów i widm rentgenowskich od struktury elektronowej	406
9.3. Typy widm rentgenowskich i efektów wiązania	408
9.4. Struktura elektronowa stanu podstawowego	415
9.5. Powstawanie stanu zjonizowanego i struktura elektronowa	424
9.6. Obliczanie widm promieniowania rentgenowskiego	431
9.7. Przykłady efektów wiązania	449
9.8. Zastosowania efektów wiązania	455
9.8.1. Struktura elektronowa	455
9.8.2. Skład próbki i jej struktura atomowa	463
9.8.3. Własności materiałów	466
9.9. Dyskusja	468
Bibliografia	471
Uzupełnienie I. Tabela długości fal promieniowania rentgenowskiego	482
Uzupełnienie II. Rentgenowskie poziomy energetyczne	485
Skorowidz rzeczowy	488