

9. ПЕРВЫЕ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ АТОМА

Представление об атомах как о неделимых мельчайших частицах вещества возникло еще в античные времена и было гениальной догадкой о строении вещества, подтвердившейся экспериментально больше, чем через два тысячелетия. Основоположниками атомистической теории стали древнегреческие философы Левкипп и Демокрит (около 460-370 гг. до н.э.). Их теория строилась на предположении, что все в мире состоит из атомов и пустоты. Атомы считались едиными, неделимыми и неизменными частицами, различающимися между собой формой, причем множество атомов и множество форм атомов считались бесконечными. Все изменения в мире рассматривались как происходящие вследствие соединения, разъединения, изменения положения, притяжения и отталкивания атомов в пустоте. Само движение предопределялось наличием пустого пространства.

Атомистические взгляды Левкиппа и Демокрита получили свое дальнейшее развитие у древнегреческого философа Эпикура (341-270 гг. до н.э.). Эпикур, кроме всего прочего, предполагал, что множество атомных форм ограничено, а сами атомы различаются между собой еще и по весу, причем в пустоте и легкие, и тяжелые атомы падают с одинаковой скоростью.

Поэма последнего из великих представителей атомистического учения римского философа Лукреция Кара (около 97-55 гг. до н.э.) «О природе вещей» стала научным трудом, послужившим дальнейшему развитию атомистики. В шести книгах Лукреций Кар описал эпикурейское видение мира. Первая книга содержала учение об атомах и пустоте, вторая – учение о форме и движении атомов, третья – учение о душе, четвертая – теорию познания, пятая – космологию и шестая – метеорологию.

К началу XVIII в. атомистическая теория приобрела большую популярность, так как к этому времени в работах А.Лавуазье, М.В.Ломоносова и Дж.Дальтона была доказана реальность существования атомов. Однако вопрос о внутреннем строении атомов в это время даже не возникал, так как атомы по-прежнему считались неделимыми.

Большую роль в дальнейшем развитии атомистической теории сыграл Д.И.Менделеев, разработавший в 1869 г. периодическую систему элементов, в которой впервые на научной основе был поставлен вопрос о единой природе атомов. Во второй половине XIX в. было экспериментально доказано, что электрон является одной из основных составных частей любого вещества. Эти выводы, а также многочисленные экспериментальные данные привели к тому, что в начале XX в. серьезно встал вопрос о строении атома.

В 1903 г. английский физик Дж.Дж.Томсон предложил первую модель атома. Согласно этой модели, атом представляет собой непрерывно заряженный положительным зарядом шар радиусом порядка 10^{-10} м, внутри которого около своих положений равновесия колеблются электроны. Суммарный отрицательный заряд электронов равен положительному заряду шара, поэтому атом в целом нейтрален. Однако эта модель не могла объяснить жесткость структуры атома.

Предложенная Томсоном модель атома поставила задачу изучения его строения. Впервые такую попытку предпринял немецкий физик Ф.Ленард со своими сотрудниками, используя катодные лучи. Он предположил, что если бы атомы представляли собой массивные шарики, то в результате столкновений с ними частицы, из которых состоит катодное излучение, неизбежно бы очень скоро остановились. Систематические исследования, проведенные Ленардом, дали прямо противоположный результат (1903 г.). Оказалось, что быстрые электроны почти совершенно не тормозятся веществом.

В развитии представлений о строении атома велико значение опытов английского физика Э. Резерфорда по рассеянию α -частиц в веществе. Положительный заряд α -частиц (ядер гелия) равен $2e$ (e – элементарный заряд), а масса приблизительно в 7300 раз больше массы электрона. Резерфорд, исследуя прохождение α -частиц через золотую фольгу толщиной примерно 1 мкм, показал, что основная их часть испытывает незначительные отклонения, но некоторые α -частицы (примерно одна из 20000) резко отклоняются от первоначального направления (углы отклонения достигали даже 180°). Так как электроны не могут существенно изменить движение тяжелых и быстрых α -частиц, то Резерфордом был сделан вывод, что значительное отклонение α -частиц обусловлено их взаимодействием с положительным зарядом большой массы. Однако такое значительное отклонение испытывали лишь немногие α -частицы, следовательно, лишь они проходили вблизи данного положительного заряда. Это, в свою очередь, означало, что положительный заряд атома сосредоточен в объеме, очень малом по сравнению с объемом всего атома. На основании своих исследований Резерфорд в 1911 г. предложил ядерную (планетарную) модель атома. Согласно этой модели, вокруг положительного ядра, имеющего заряд Ze (Z – порядковый номер элемента в системе Менделеева), размер $10^{-15} - 10^{-14}$ м и массу, практически равную массе атома, по замкнутым орбитам движутся электроны, образуя электронную оболочку атома. Так как атом нейтрален, то заряд ядра равен суммарному заряду электронов, т.е. вокруг ядра должно вращаться Z электронов.

Если в рамках модели Резерфорда рассмотреть наиболее простую форму орбиты – круговую, то движение электрона вокруг ядра можно описать с помощью законов классической механики. По второму закону Ньютона действие центростремительной и центробежной сил равны:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \quad (9.1)$$

где m и v – масса и линейная скорость электрона на орбите радиуса r . Из этого уравнения следует, что существует бесчисленное множество значений радиуса и соответствующих ему значений скорости (а значит, и энергии), удовлетворяющих данному соотношению. Поэтому величины r , v и энергия электрона E могут меняться непрерывно.

Если рассматривать модель атома Резерфорда в классической электродинамике, то ускоренно движущиеся электроны должны излучать электромагнитные волны и вследствие этого непрерывно терять энергию. В результате электроны будут приближаться к ядру и, в конце концов, упадут на него. Более того, электроны будут испускать любую, а не вполне определенную порцию энергии. Следовательно, в модели Резерфорда спектры излучения атомов должны быть сплошными. В действительности же опыт показал, что атомы имеют линейчатый спектр поглощения и излучения. Таким образом, модель атома Резерфорда не объясняла экспериментально наблюдаемые свойства атомов. Необходимость преодоления возникших трудностей потребовала создания качественно новой квантовой теории атома.

9.1. Модель Бора

Первые попытки построить квантовую теорию строения атома были предприняты в 1913 г. датским физиком Нильсом Бором. В основу теории он положил следующие постулаты:

- Атом обладает стационарными состояниями, в которых он не излучает энергии. Стационарным состояниям соответствуют стационарные орбиты, по которым движутся электроны.

- Стационарными являются только те орбиты, для которых момент количества движения квантован и равен $n\hbar$:

$$mvr = n\hbar, \quad (9.2)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

- Излучение и поглощение энергии происходит при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую. Переход осуществляется под действием кванта электромагнитной энергии, величина которой равна разности энергий конечного и начального состояний:

$$hf = E_n - E_m,$$

где E_n и E_m – энергия конечного и начального состояний, f – частота излучения.

Постулатов Бора оказалось достаточно для расчета основных характеристик атома водорода и водородоподобных ионов (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...). Особенностью атома водорода и водородоподобных ионов является то, что у них есть только один электрон и положительно заряженное ядро, заряд которого равен Ze . Довольно простая модель Бора позволяет применить законы классической физики для описания движения электрона вокруг более тяжелого ядра.

Стационарность орбиты электрона предполагает равенство сил, действующих на него. При движении по круговой орбите центробежная и центростремительная силы равны (9.1). Из условия квантования момента количества движения (2-й постулат Бора) можно найти значение линейной скорости и, подставив его в выражение (9.1), найти r :

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{Zme^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 Zme^2}. \quad (9.3)$$

Из последнего выражения следует, что радиус орбиты электрона в одноэлектронном атоме пропорционален квадрату ее номера. Следовательно, по мере роста номера радиус орбиты быстро растет. Для первой орбиты атома водорода величина радиуса равна:

$$r_1 = \frac{(6.625 \cdot 10^{-27})^2}{4 \cdot 3.1416^2 \cdot 9.1091 \cdot 10^{-28} \cdot (4.8030 \cdot 10^{-10})^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0.529 \text{ \AA},$$

что достаточно хорошо согласуется с данными эксперимента.

Для перехода электрона с одной из нижних орбит на одну из более высоких требуется определенная энергия. При обратном переходе эта энергия может выделяться, например, в виде кванта электромагнитной энергии. Для расчета энергии перехода необходимо найти энергию электрона на конкретной орбите. Кинетическая энергия электрона на орбите равна:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{2r},$$

т.к. из (9.1) $v^2 = \frac{Ze^2}{mr}$. Потенциальная энергия определяется кулоновскими силами взаимодействия электрона и ядра:

$$V = \int \frac{Ze^2}{r^2} dr = -\frac{Ze^2}{r},$$

для $Z = 1$ $V = -\frac{e^2}{r}$. Полная энергия равна:

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2}. \quad (9.4)$$

Энергия отрицательна, т.к. при образовании связи энергия электрона уменьшается – его состояние в атоме более устойчиво по сравнению с состоянием свободного электрона. Формула (9.4) позволяет рассчитать изменение энергии электрона при переходе с одной орбиты на другую:

$$hf = \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (9.5)$$

Соответствующее значение частоты электромагнитного излучения равно:

$$f = \frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (9.6)$$

В спектроскопии часто используется волновое число $\nu = \frac{f}{c}$, где c – скорость света. Из (9.6) следует:

$$\nu = \frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (9.7)$$

где $R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$ – постоянная Ридберга. Расчетная величина R составляет $109737.316 \text{ см}^{-1}$, а экспериментальная – $109677.581 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 9.1 приведена энергетическая схема стационарных уровней атома водорода. По мере возрастания числа n уровни сближаются, т.е. энергия перехода между соседними уровнями уменьшается. Переход электрона на самый верхний уровень ($n \rightarrow \infty$) соответствует ионизации атома, электрон отрывается от ядра. Постоянная Ридберга равна волновому числу электромагнитного излучения, которое приводит к ионизации атома водорода. Потенциал ионизации атома водорода легко рассчитать из (9.5):

$$E_{1-\infty} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = 13.6 \text{ эВ} \quad (1 \text{ эВ} = 1.602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}).$$

Потенциал ионизации одноэлектронного иона с зарядом ядра Ze равен:

$$E_{n_1-\infty} = Z^2 Rhc.$$

По этой формуле можно рассчитать потенциал ионизации Li^{2+} , Be^{3+} , ..., O^{7+} . Простое полуклассическое описание атома водорода вполне согласуется с экспериментальными данными, причем приведенное описание опирается на круговые орбиты и механические моменты движения электрона. Целочисленный параметр n , обозначающий номер орбиты в теории Бора, впоследствии в квантовой механике получил название главного квантового числа. В зависимости от номера n орбиты или оболочки получили буквенное обозначение: K для $n = 1$; L для $n = 2$; M для $n = 3$ и т.д.

Закономерности расположения спектральных линий в спектрах поглощения или излучения водорода были известны еще до появления модели атома. Швейцарский математик И.Бальмер в 1885 г. впервые отметил эти закономерности для видимой части спектра. Впоследствии были исследованы ультрафиолетовые и инфракрасные серии спектральных линий, название которым были даны в честь изучавших их ученых. На рис. 9.1 указаны названия некоторых из этих серий.

Однако теория Бора не позволяла объяснить более сложную структуру спектров, а также расщепление оптических линий в магнитном и электрическом полях. Для объяснения этих экспериментальных фактов были попытки воспользоваться понятием

орбит более сложной формы, что потребовало введения дополнительных квантовых чисел. Вначале немецкий физик А.Зоммерфельд предположил наличие эллиптических

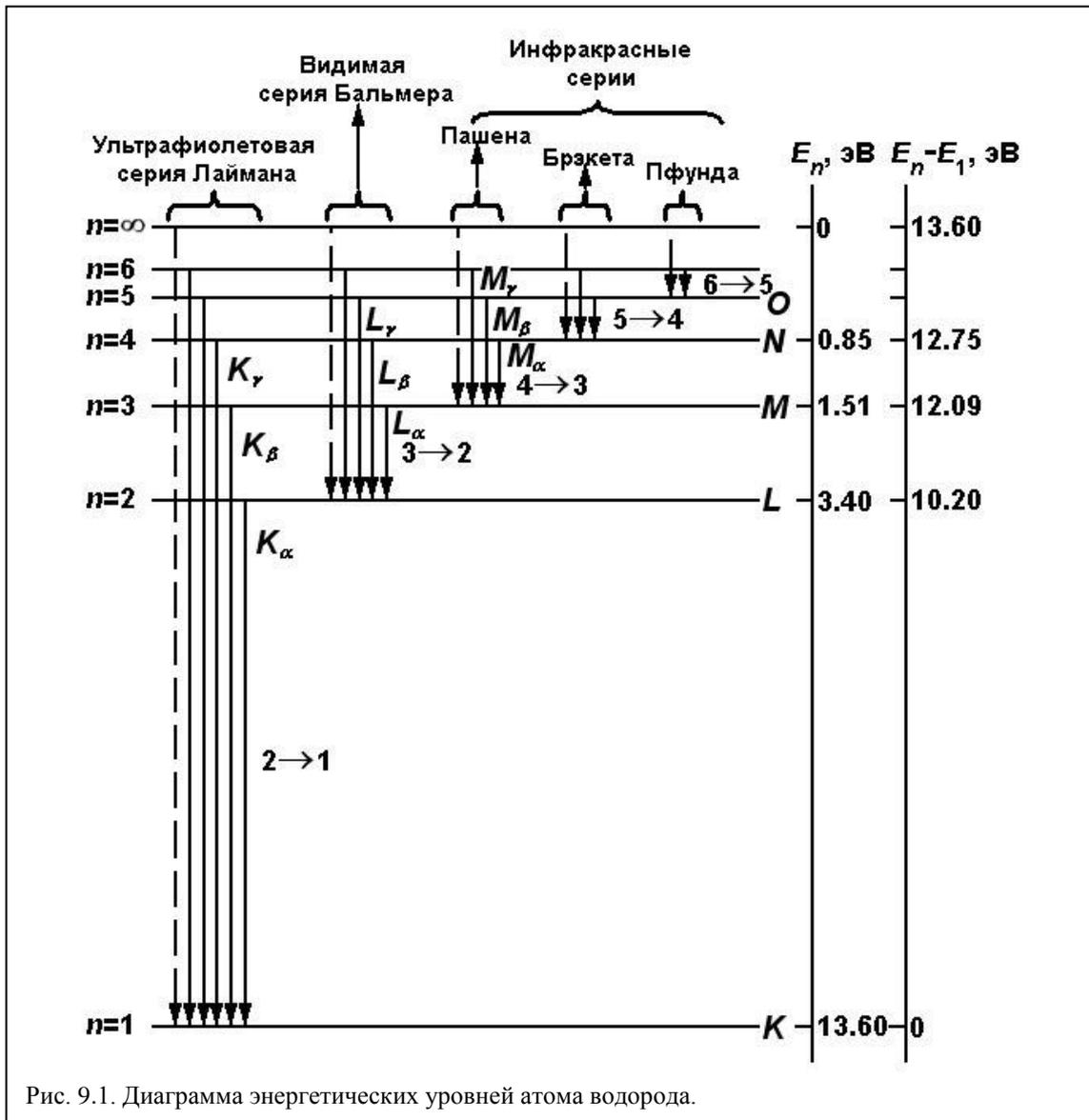


Рис. 9.1. Диаграмма энергетических уровней атома водорода.

орбит. Для характеристики расположения орбиты в пространстве было введено два квантовых числа: n_r – радиальное и n_ϕ – азимутальное; $n = n_r + n_\phi$. Из этих трех чисел только два независимы, поэтому применялись n и n_ϕ . Впоследствии азимутальное квантовое число n_ϕ было заменено на орбитальное квантовое число $l = n_\phi - 1$, которое характеризует величину механического момента электрона, движущегося по орбите.

Все механические моменты однозначно связаны с магнитными моментами, потому что движущийся электрический заряд создает магнитное поле. Так как в соответствии с постулатами Бора механические моменты квантованы, то и магнитные моменты квантованы и могут принимать только определенные значения. Магнитное квантовое число m_l принимает значения от 0 до $\pm l$. На рис. 9.2 показано пространственное квантование для $l=2$. Вращение электрона в плоскости орбиты обуславливает механический, а также магнитный моменты атома. Внешнее магнитное поле стремится развернуть магнитный момент вдоль поля, но этому препятствует

энергия вращения электрона. В результате возникает прецессия механического момента вокруг направления внешнего поля. Введенные орбитальные магнитные моменты и соответствующие квантовые числа позволили объяснить тонкую структуру

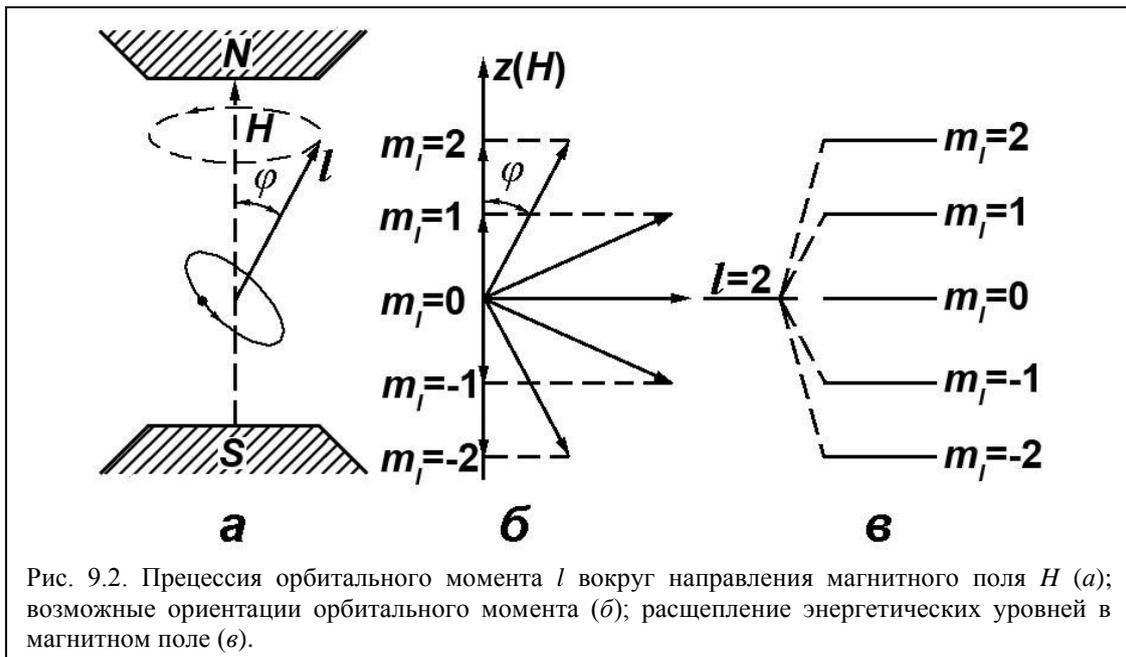


Рис. 9.2. Прецессия орбитального момента l вокруг направления магнитного поля H (а); возможные ориентации орбитального момента (б); расщепление энергетических уровней в магнитном поле (в).

спектров, а также расщепление оптических линий в магнитном (эффект Зеемана) и электрическом (эффект Штарка) поле.

В 1925 г. С.Гаудсмит и Д.Уленбек ввели спиновое квантовое число s , предположив, что электрон вращается вокруг собственной оси и обладает соответствующим механическим моментом. Спиновое квантовое число принимает значения $m_s = \pm 1/2$ и измеряется в единицах приведенной постоянной Планка \hbar . Спиновые моменты объясняют более тонкие свойства атомов, в частности, магнитные свойства соединений. Полное теоретическое описание строения атома было дано только в рамках квантовой теории.

В качестве еще одного примера применения теории Бора можно рассмотреть происхождение рентгеновских спектров излучения относительно тяжелых атомов, описание которых было дано английским физиком Ч.Баркла (1908 г.). Существенная черта рентгеновских спектров, в отличие от оптических, состоит в том, что тип рентгеновских спектров одинаков для всех элементов, в то время как оптические спектры, обладающие сходной структурой для химически сходных элементов, резко отличаются для элементов из разных периодов системы Менделеева. Прежде всего, это означает, что рентгеновские спектры должны иметь источник в глубине атома, в то время как характер оптических спектров, так же как и химическое поведение атома, определяются его внешней частью.

Обнаруженные опытным путем рентгеновские линии, обозначаемые $K_\alpha, K_\beta, \dots, L_\alpha, L_\beta, \dots, M_\alpha, M_\beta, \dots$, можно упорядочить в схему термов при помощи простых линейных комбинаций:

$$K_\beta = K_\alpha + L_\alpha,$$

$$K_\gamma = K_\alpha + L_\beta = K_\beta + M_\alpha \text{ и т.д.}$$

Интерпретацию указанных соотношений между линиями рентгеновских спектров дал немецкий физик В.Коссель (1917 г.). Схематично процесс рождения

рентгеновского излучения изображен на рис. 9.1. По теории Бора электроны в атоме сгруппированы в оболочки. Наиболее прочно связаны K -электроны, менее прочно L -электроны, еще менее прочно M -электроны и т.д. Согласно Косселю, возбуждение K -линии происходит следующим образом. В результате некоторого внешнего воздействия K -электрон оказывается выбитым из K -оболочки, для чего требуется определенная минимальная энергия. Минимальное значение энергии равно разности энергии между K -уровнем и первым свободным уровнем. Поглощена может быть всякая порция энергии, превышающая этот минимум, поэтому в спектре поглощения появляется резко выраженная граница. Излучение всех длин волн короче граничной поглощается. Если из K -оболочки выбит электрон, то L - или M -электрон может спуститься на K -оболочку, в результате чего излучается квант энергии. В таких случаях в излучении появляются K_α , K_β , ... -линии. Аналогичный эффект получается, когда в результате воздействия выбивается электрон из L -оболочки, что приводит к появлению L_α , L_β , ... -линий. Длины волн K -, L -, нередко и M -линий соответствуют рентгеновскому диапазону. Такое излучение называется характеристическим рентгеновским излучением. Таким образом, в рамках модели атома Бора, из соотношения энергии электронов на разных уровнях (рис. 9.1) обнаруженные Баркла закономерности в рентгеновских спектрах становятся очевидными.

Английский ученый-физик, ученик Резерфорда, Г.Мозли в 1913 г. из своих измерений вывел следующий закон для частот K_α -линий различных элементов:

$$\nu = \frac{3}{4} R(Z - a)^2 = R(Z - a)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right). \quad (9.8)$$

Здесь R – постоянная Ридберга, a – величина, называемая постоянной экранировки и имеющая для всех элементов приблизительно одинаковое значение 1. Мозли эмпирически определил коэффициент $\frac{3}{4}$, который получил обоснование в модели Бора, и равен аналогичному коэффициенту в формуле (9.7) для волнового числа излучения, соответствующего переходам между уровнями с $n = 1$ и $n = 2$.

Закон Мозли предоставляет простой метод проверки порядка размещения элементов в периодической системе. Если изобразить на графике зависимость квадратного корня из частоты K_α -линий от атомного номера Z , то экспериментальные точки должны лечь на одну прямую. Если элемент неправильно помещен в периодической таблице, т.е. ему приписан неправильный заряд ядра, то соответствующая точка на графике выпадет из прямой. Именно поэтому более тяжелый элемент кобальт расположен в таблице Менделеева до более легкого элемента никеля, заряд ядра которого больше заряда кобальта. Другим результатом работы Мозли было окончательное выявление пробелов в периодической системе, т.е. элементов, еще неизвестных в то время. В частности, таким образом появилась возможность предсказать существование гафния ($Z = 72$) до его фактического открытия Д.Костером и Д.Хевеши в 1923 г.

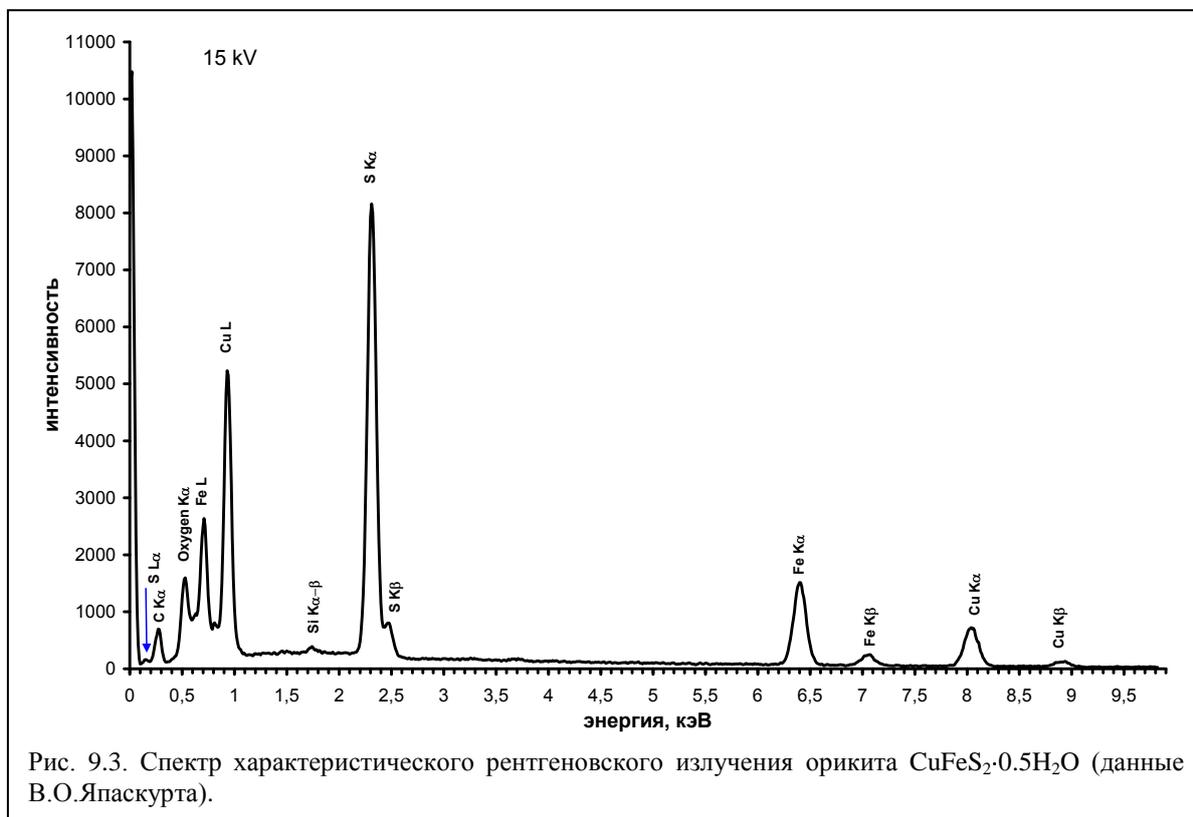
Выражение, аналогичное (9.8) можно написать для других характеристических линий элементов. Например, для L_α -линии

$$\nu = R(Z - a)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right). \quad (9.9)$$

Однако для L_α -линий коэффициент $a \approx 8$, что обусловлено значительной экранировкой взаимодействия M -электронов с ядром электронами K - и L -оболочек.

Приведенные данные о строении атомов, о переходах из одного энергетического состояния в другое, о рождении спектральных линий рентгеновского диапазона достаточны для понимания физических основ некоторых методов анализа.

При переходе электронов с внешних оболочек на внутренние излучаются кванты рентгеновского диапазона. По длине волны характеристического рентгеновского излучения можно идентифицировать элемент, а по интенсивности этого излучения его содержание в исследуемом образце. Этот принцип положен в основу рентгенофлуоресцентных методов анализа. Образец или проба облучаются высокоэнергетичным рентгеновским излучением или потоком элементарных частиц – электронов или ионов. Вторичное характеристическое излучение регистрируется специальными датчиками, которые позволяют построить спектр излучения образца. В спектре излучения присутствуют все линии излучения данного элемента, длина волны которых больше длины волны возбуждающего излучения. Если в состав анализируемого образца входят разные элементы, то спектр излучения содержит линии излучения всех элементов. Положение линии в спектре соответствует конкретному элементу, а интенсивность линии его концентрации в пробе. На рис. 9.3 приведен пример рентгенофлуоресцентного спектра водосодержащего сульфида (орикит – $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), с указанием какому элементу соответствует каждая линия.



Строго говоря, каждая линия излучения не является бесконечно узкой. Для ее характеристики применяется такой параметр как полуширина – ширина линии на половине ее высоты. Положение и полуширина характеристических рентгеновских линий слабо, но все-таки зависят от вещества, в котором находится элемент. Химический сдвиг рентгеновских линий обусловлен характером взаимодействия электронов с ядром атома. Квантово-механическое описание строения атома указывает на то, что электроны, в том числе и внешние, часть времени проводят внутри ядра. Изменение состояния внешних электронов в результате образования химических связей

приведет к изменению силы его взаимодействия с ядром, а это, в свою очередь, отразится на энергии связи внутренних электронов с ядром. Например, если в результате образования химической связи внешние электроны переместятся к соседним атомам, то они будут слабее экранировать положительный заряд ядра, в результате чего энергия связи внутренних электронов возрастет, а соответствующие линии переходов сместятся в область больших энергий. Чем сильнее связь, тем больше этот сдвиг. Величина сдвига и его знак зависит от того, какие электроны (s, p, d) участвуют в химической связи, от разности электроотрицательностей атомов, образующих соединение. На рис. рис. 9.4 приведен пример сдвига характеристической линии



Рис. 9.4. Положение характеристической линии кислорода в различных веществах (данные В.О.Япаскурта).

кислорода в кварце, корунде и кианите. Для точного определения интенсивности аналитической линии требуется знание ее точного положения в спектре. Во многих случаях для этой цели применяются эталонные образцы, состав которых близок к составу изучаемого образца.

Важным элементом рентгенофлуоресцентных методов анализа является способ регистрации характеристических рентгеновских линий. Существуют два основных способа: волновой и энергодисперсионной регистрации.

В случае волновой регистрации (рис. 9.5) излучение от образца поступает на так называемый кристалл-анализатор – достаточно совершенный кристалл с известным межплоскостным расстоянием. В результате дифракции рентгеновского излучения каждая длина волны отражается от кристалл-анализатора под определенным углом, величина которого определяется условием Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

где λ - длина волны характеристического рентгеновского излучения; θ - угол падения рентгеновского пучка на кристалл; d – межплоскостное расстояние кристалла; $n = 1, 2, 3, \dots$ - целочисленные значения. В соответствии с этим условием, рентгеновские лучи, которые не удовлетворяют этому условию, поглощаются или пропускаются кристаллом, а лучи, удовлетворяющие условию рентгеновской дифракции, отразятся и дадут максимум интенсивности. Зная межплоскостное расстояние для кристалла-анализатора, при заданном угле θ легко рассчитывается λ .

Далее излучение, отраженное в узком диапазоне углов (и соответственно длин волн), попадает на детектор рентгеновского излучения для измерения интенсивности. Вращением кристалл-анализатора можно вывести на детектор все длины волн



испускаемого образцом рентгеновского излучения и построить спектр излучения.

При энергодисперсионной регистрации спектра разложение рентгеновского излучения по длинам волн происходит непосредственно в детекторе, в качестве которого используется полупроводниковый охлаждаемый диод, находящейся под обратным смещением. Рентгеновский квант, проникая в область р-п перехода, рождает электронно-дырочные пары, количество которых пропорционально энергии этого кванта. В зависимости от типа детектора энергия, необходимая для рождения одной электронно-дырочной пары, составляет около 2-3 эВ, а энергия рентгеновских квантов изменяется от долей до десятков кэВ. Возникает токовый импульс с величиной, пропорциональной количеству рожденных электронно-дырочных пар. Таким образом, амплитуда электрического импульса пропорциональна энергии рентгеновского кванта, на основании чего и строится спектр рентгеновского излучения. Показателем концентрации элемента в образце является частота появления электрических импульсов определенной амплитуды. Далее полученные результаты обрабатываются различными программами, результатами работ которых являются различного рода специализированные коррекции, идентификация элементов, оценка концентраций и некоторые другие функции.

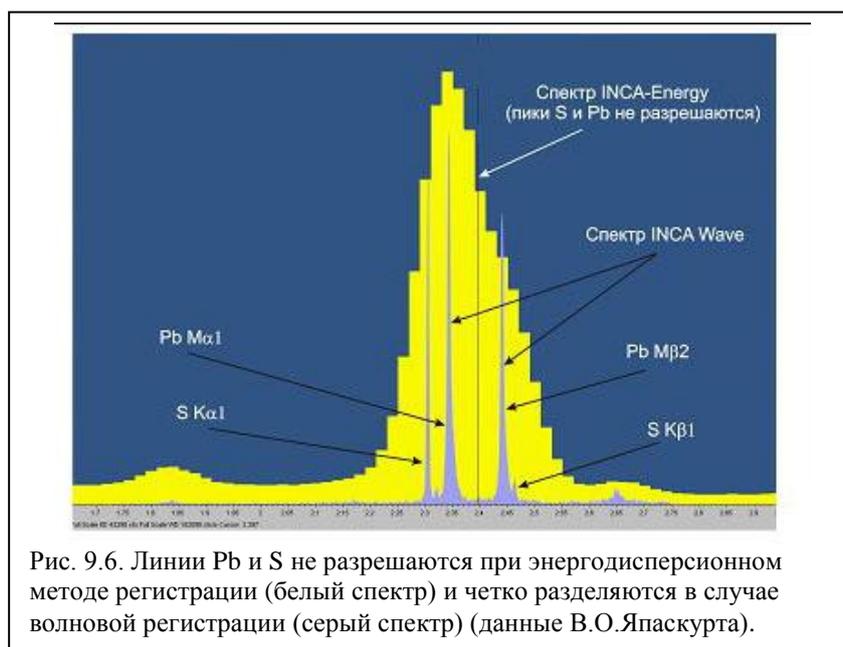
Метод рентгенофлуоресцентного анализа обладает целым рядом ограничений, обусловленных как физическими процессами в образце, так и процессами регистрации излучения. Основное ограничение связано с возможностью совпадения (наложения) линий различных элементов. В соответствии с формулой Мозли положение характеристических линий зависит от заряда ядра Z . Поэтому, например, L -линии более тяжелого элемента могут совпасть с K -линиями более легкого, что приведет к ошибочной оценке интенсивности излучения и, соответственно, к ошибочной величине концентрации того или иного элемента. В таблице 9.1 указано возможное перекрытие рентгеновских линий ряда элементов при энергодисперсионном методе регистрации рентгеновского излучения. Для исключения подобных ошибок разработаны

специальные рекомендации по выбору аналитических линий конкретных элементов в зависимости от метода регистрации рентгеновского излучения.

Табл. 9.1. Примеры перекрытия характеристических рентгеновских линий при энергодисперсионном методе регистрации рентгеновского излучения.

Элемент	Взаимодействующая рентгеновская линия	Элемент, спектр которого может искажаться	Подверженная искажению рентгеновская линия
Ti	K_{β}	V	K_{α}
V	K_{β}	Cr	K_{α}
Cr	K_{β}	Mn	K_{α}
Mn	K_{β}	Fe	K_{α}
Fe	K_{β}	Co	K_{α}
Pb	M_{α}	S, Cl Mo	K_{α} L_{α}
Si	K_{α}	Ta	M_{α}
Ba	L_{α}	Ti	K_{α}
Zn	L_{α}	Na	K_{α}
K	K_{β}	Ca	K_{α}
Cu	L	Na	K_{α}
As	L	Na, Mg, Al	K_{α}
Ag	L	Cl, K	K_{α}
Ru	L	S, Cl, K	K_{α}
Os	M	Al, P, S, Cl Sr	K_{α} L_{α}
U	M	K, Cu, Ti Cd, In, Sn, Sb	K_{α} L_{α}

К числу аппаратных ограничений в первую очередь относится спектральная разрешающая способность методов регистрации рентгеновского излучения. Спектральное разрешение при волновой дисперсии существенно выше, чем в методе энергодисперсионном. В результате близко расположенные по длине волны линии при волновой дисперсии будут разрешены гораздо лучше, что позволяет более корректно определять концентрации элементов. На рис. 9.6 показано перекрытие линий S и Pb при



энергодисперсионном способе регистрации и разделении линий этих элементов в волновом спектрометре.

Созданная Бором модель атома позволила в первом приближении объяснить спектр характеристического рентгеновского излучения вещества, а также спектры поглощения и излучения свободных атомов в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области. Однако экспериментальные данные свидетельствовали о том, что линии излучения и поглощения обладают тонкой структурой, не следовавшей из теории Бора. Модель атома Бора не могла объяснить интенсивность линий поглощения и излучения. Лишь квантово-механическая модель строения атома дала объяснение этим экспериментальным фактам.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность модели атома Бора?
2. Как зависит радиус орбиты электрона от ее номера?
3. Как зависит радиус орбиты электрона от заряда ядра?
4. Как зависит энергия электрона на орбите от ее номера?
5. Как зависит энергия электрона на орбите от заряда ядра?
6. Как образуются K_α , K_β , K_γ , L_α , L_β , L_γ -линии в рентгеновских спектрах элементов?
7. Какие линии в рентгеновских спектрах элементов могут перекрываться?
8. Зависит ли положение характеристических рентгеновских линий элемента от вещества, в состав которого он входит?