

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



С. С. Пивоваров

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКОЙ
И РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С. С. Пивоваров

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКОЙ
И РЕНТГЕНОВСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

372.853+376.545

ББК 22

ПЗ2

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, зав. каф. методики обучения физике
А. В. Ляпцев (РГПУ им. А. И. Герцена); канд. физ.-мат. наук,
доц. каф. общей физики *А. И. Сорокина* (С.-Петербург. гос. ун-т)

Рекомендовано к печати

*Методическим советом Академической гимназии
Санкт-Петербургского государственного университета*

Пивоваров С. С.

ПЗ2 Физические основы теории оптической и рентгеновской спектроскопии: учебное пособие.— СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2016. — 64 с. ISBN 978-5-288-05653-6

В пособии кратко изложены основные понятия и концепции оптической и рентгеновской спектроскопии. Рассмотрены предпосылки возникновения полуклассической модели атома по Бору—Резерфорду, а на ее основе — электронная структура атома водорода и строение многоэлектронных атомов. Описаны процессы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, природа и виды оптических и рентгеновских спектров, их систематика; основы качественного и количественного рентгеновского спектрального анализа.

Пособие предназначено для учащихся старших классов специализированных физико-математических, естественнонаучных школ, учащихся центров дополнительного образования в рамках спецкурсов и факультативов по теоретическим и прикладным вопросам оптической и рентгеновской спектроскопии. Пособие также может быть полезно для преподавателей, не имеющих специальной подготовки в данной области.

ББК 22

Учебное издание

Сергей Сергеевич Пивоваров

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКОЙ
И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Учебное пособие

Редактор *Л. Б. Вайсман*

Компьютерная верстка *Е. М. Воронковой*

Корректор *Е. В. Величжина*

Подписано в печать 10.02.2016. Формат 60×84¹/16.

Усл. печ. л. 3,72. Тираж 125 экз. (1-й завод). Заказ № 49

Издательство СПбГУ. 199004, С.-Петербург, В. О., 6-я линия, 11

Тел./факс (812) 328-44-22 E-mail: publishing@spbu.ru publishing.spbu.ru

Типография Издательства СПбГУ. 199061, С.-Петербург, Средний пр., 41

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2016

ISBN 978-5-288-05653-6

ВВЕДЕНИЕ

В конце XIX в. физика достигла апогея своего развития. Казалось, что все закономерности физического мира установлены. Классическая механика и методы математического анализа показали свою эффективность при решении прикладных и теоретических задач. Классическая термодинамика — раздел физики, исследующий природу тепловых явлений, — внесла значительный вклад в развитие теплотехники и тепловых машин. Стоявшие ранее изолированы свет, электричество, магнетизм и теплота были объединены в электромагнитную теорию. Большую роль сыграло использование физических методов в других разделах естествознания (астрономия, химия и пр.). Проникновение физических знаний в промышленность, технику привело к появлению прикладной физики, а исследования в прикладных областях значительно расширили объем фактического материала, требовавшего теоретической интерпретации. Складывалось впечатление, что познание физики близко к своему полному завершению. Однако некоторые экспериментальные результаты, такие как излучение абсолютно черного тела, линейчатые спектры атомов и молекул и ряд других явлений, не могли быть объяснены с позиций классической физики.

Попытки объяснить такие явления привели к революционным изменениям в физике. Развитие получила квантовая механика, с помощью которой были предложены модели строения атомов и молекул, позволившие объяснить наблюдающееся многообразие спектров атомов и молекул.

Раздел физики, занимающийся изучением взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, называется спектроскопией. Спектроскопия охватывает области спектра от диапазонов гамма- и рентгеновского, ультрафиолетового, видимого, инфракрасного излучения до сверхвысокочастотного и радиочастотного диапазонов.

Наблюдаемые явления основываются на ядерных, электронных и спиновых переходах, регистрация которых происходит с использованием различных типов спектральных приборов, которые называются спектрометрами.

Оптические спектры возникают в результате переходов между уровнями внешних (валентных) электронов, переходов между основным и возбужденными уровнями, пустыми в нормальном состоянии. Рентгеновские спектры возникают в результате переходов между уровнями внутренних оболочек атома. В основном состоянии внутренние оболочки атомов заполнены, переходы между ними невозможны. Для возникновения рентгеновских спектров необходимо выбить электрон с одной из внутренних оболочек.

Оптические спектры свободных атомов, т.е. атомов, переведенных в газообразное состояние или раствор, используются для аналитических целей (спектральный эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ). В отличие от спектров свободных атомов, спектры твердого тела позволяют получить сведения о состоянии атомов в соединениях. Это связано с тем, что состояние внешних валентных оболочек атомов чувствительно к электростатическим и магнитным полям, создаваемым ионами кристаллической решетки или молекулы.

Главная общая особенность всех разделов спектроскопии твердого тела — наблюдение атомов в конкретных кристаллах и соединениях. Состав, расположение атомов в структуре, свойства этих атомов в этой структуре (электронное строение) и свойства всего кристалла можно определить и рассчитать по данным, полученным спектральными методами. Спектроскопия в настоящее время является экспериментальной основой современной теории химической связи, теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей и зонной теории твердого тела.

Рентгеновские спектры занимают в этом отношении двойственное положение. Они характеризуют атомы в твердом теле, но, будучи связанными с переходами между внутренними оболочками, мало изменяются при переходе от одного соединения к другому, — на этом основано их аналитическое применение (рентгено-спектральный анализ). Различия в рентгеновских спектрах одного и того же атома в разных соединениях менее выражены, чем в оптических спектрах, но также позволяют делать заключения об особенностях состояния атомов в твердом теле.

1. СТРОЕНИЕ АТОМА ВОДОРОДА

Атом водорода имеет самое простое из всех элементов строение. Естественно начинать изучение строения атома и его электронной структуры именно с атома водорода, тем более что основные результаты, послужившие основанием для создания модели атома, были получены для одноэлектронного случая.

1.1. Экспериментальные предпосылки модели атома по Резерфорду—Бору

Представление об атомах как неделимых мельчайших частицах вещества возникло еще в античные времена, но только в XVIII столетии существование атомов было доказано трудами А. Лавуазье, М. В. Ломоносова и других ученых. Доказательства наличия у атома сложной структуры сложились в XIX столетии. В 1833 г. при исследовании явления электролиза М. Фарадей (1791–1867) установил, что ток в растворе электролита — это упорядоченное движение заряженных частиц — ионов, что позволило предположить существование зарядов внутри атомов и способствовало развитию представлений об элементарном заряде. Большую роль в развитии атомистической теории сыграл выдающийся русский химик Д. И. Менделеев (1834–1907), разработавший в 1869 г. периодическую систему элементов, в которой впервые был поставлен вопрос о единой природе атомов. В 1897 г. английским физиком Джозефом Дж. Томсоном (1856–1940) был открыт электрон. При исследовании катодных лучей он установил, что отношение элементарного заряда к массе не зависит от материала источника катодных лучей. В 1910 г. английский физик Роберт Милликен (1868–1953)

измерил элементарный электрический заряд (заряд электрона), который приближенно равен $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Свидетельством сложной структуры атомов явились результаты, полученные Эрнестом Резерфордом (1871–1937) при изучении рассеяния α -частиц атомами тяжелых элементов, и спектроскопические исследования атомов веществ в газообразном состоянии, которые привели к открытию линейчатых спектров атомов. Большой вклад в формирование взглядов на строение атома внесли работы Макса Планка (1858–1947) по интерпретации спектра излучения абсолютно черного тела.

1.1.1. Опыты Резерфорда по рассеянию α -частиц

Резерфорд предложил применить зондирование атома с помощью α -частиц, которые возникают при радиоактивном распаде радия и некоторых других элементов. Как известно, α -частица — это ядро атома гелия, состоящее из связанных вместе двух протонов и двух нейтронов. Она имеет заряд $+2e$, где e — величина элементарного заряда; масса α -частицы примерно в 7300 раз больше массы электрона. В своих опытах Резерфорд использовал α -частицы с кинетической энергией около 5 МэВ (скорость таких частиц составляла $1/15$ скорости света, или порядка 10^7 м/с). Этими частицами Резерфорд бомбардировал атомы тяжелых элементов — золота, серебра, меди и др. Электроны, входящие в состав атомов, вследствие малой массы не могут заметно изменить траекторию α -частицы. Рассеяние, т. е. изменение направления движения α -частиц, может вызвать только тяжелая положительно заряженная часть атома. Схема опыта Резерфорда представлена на рисунке 1.

От радиоактивного источника, заключенного в свинцовый контейнер (К), через узкий канал α -частицы направлялись на тонкую, толщиной примерно 0,1 микрона, металлическую фольгу (Ф). Рассеянные частицы попадали на полупрозрачный экран (Э), покрытый слоем кристаллов сульфида цинка, способных светиться под ударами быстрых заряженных частиц. Сцинтилляции (вспышки) на экране наблюдались глазом с помощью микроскопа (М). Наблюдение рассеянных α -частиц в опыте Резерфорда можно было проводить под различными углами φ к первоначальному направлению пучка. В отсутствие фольги на экране наблюдался кружок, состоящий из сцинтилляций, вызванных пучком α -частиц. При прохождении α -частиц через тонкую фольгу наблюдаемая на экране карти-

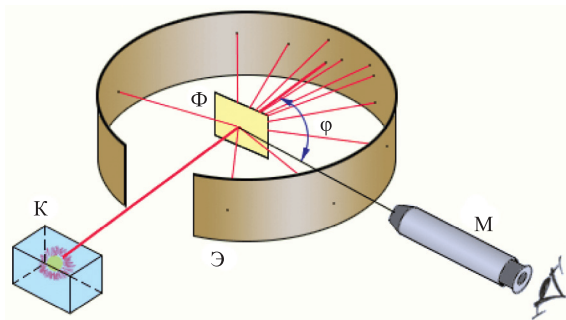


Рис. 1. Схема опыта Резерфорда по рассеянию α -частиц:

К — свинцовый контейнер с радиоактивным веществом, Э — экран, покрытый сернистым цинком, Ф — золотая фольга, М — микроскоп

на существенно менялась: исходное пятно расплывалось и вспышки появлялись не только за пределами исходного кружка, но иногда (0,01% от общего числа вспышек) и на противоположной от фольги стороне экрана. Подсчитывая число вспышек в единицу времени в зависимости от угла отклонения, можно установить распределение рассеянных α -частиц в пространстве.

Было обнаружено, что большинство α -частиц проходит через тонкий слой металла, практически не испытывая отклонения. Однако немногочисленные частицы отклоняются на значительные углы, превышающие 30° , а в очень редких случаях — на углы, близкие к 180° . Исследования показали, что при прохождении пучка α -частиц сквозь фольгу только одна частица из 10 000 отклоняется на угол более 10° . Такое поведение α -частиц при взаимодействии с атомами металлов возможно, только если положительный заряд атома сконцентрирован в очень малом объеме, а в остальной части атома равномерно распределен отрицательный заряд. В экспериментах по рассеянию α -частиц было установлено, что масса и положительный заряд сконцентрированы в ядре с диаметром менее 10^{-12} см. Так как диаметр атома имеет размер порядка одного ангстрема ($1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см), получается, что отношение объема ядра к объему атома составляет $(10^{-12}/10^{-8})^3 = 10^{-12}$. Полученный экспериментальный результат противоречил существовавшим представлениям о строении атома (например, модели атома Дж. Томсона).

Из опытов Резерфорда, позволивших установить размеры ядра, в принципе можно сделать вывод и о величине заряда ядра — ведь электрическое поле, отбрасывающее α -частицу, зависит не только от размеров ядра, но и от его заряда. И Резерфорд в самом деле оценил заряд ядра. Согласно Резерфорду, заряд ядра атома того или иного химического элемента примерно равен половине его относительной атомной массы A , умноженной на элементарный заряд e , т. е.

$$Z = \frac{1}{2} A \cdot e.$$

1.1.2. Спектры излучения атомов

Вторым фактором, сыгравшим решающее значение в формировании новых представлений о строении атома, было наблюдение линейчатых спектров излучения различных атомов. Исследования спектров излучения отдельных атомов (это, по сути, спектры излучения разряженных газов) показали, что для каждого элемента наблюдается характерный линейчатый спектр, состоящий из отдельных спектральных линий или групп близко расположенных линий. Линейчатые спектры излучения атомов невозможно было объяснить с позиций классической электродинамики.

Спектром излучения называется распределение интенсивности излучения газа, жидкости или твердого тела в зависимости от длины волны (энергии, частоты) этого излучения. Все спектры можно разделить на три типа: *сплошные*, *линейчатые* и *полосатые*.

Сплошной, или непрерывный, спектр — это спектр электромагнитного излучения, распределение энергии в котором характеризуется непрерывной функцией частоты излучения или длины его волны. Для сплошного спектра функция распределения энергии слабо меняется в достаточно широком диапазоне частот или длин волн. В видимой области оптического диапазона сплошной спектр при разложении света спектральными приборами наблюдается в виде непрерывной полосы (при визуальном наблюдении) (рис. 2.1) или плавной кривой (при фотоэлектрической регистрации). Сплошной спектр видимого диапазона содержит волны всех частот видимого света и поэтому выглядит как цветная полоса с плавным переходом от одного цвета к другому в порядке: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий,

фиолетовый («Каждый охотник желает знать, где сидит фазан»). Сплошной спектр может наблюдаться как в испускании, так и в поглощении.

Линейчатые спектры дают вещества в газообразном атомарном состоянии. Изолированные атомы всех веществ излучают свойственные только им наборы волн вполне определенных частот. У каждого атома свой, характерный только для него, спектр. Линейчатые спектры излучения выглядят как цветные линии, разделенные промежутками (рис. 2.2–2.4). Линейчатые спектры поглощения выглядят как черные линии на фоне сплошного спектра (рис. 2.5–2.8).

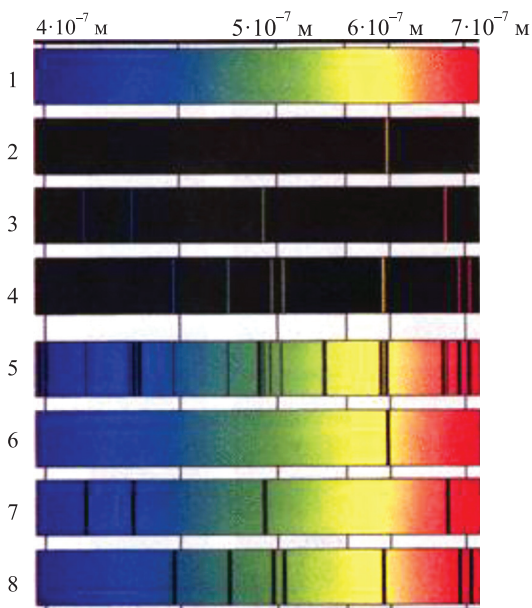


Рис. 2. Спектры испускания: 1 — сплошной; 2 — натрия; 3 — водорода; 4 — гелия. Спектры поглощения: 5 — солнечный; 6 — натрия; 7 — водорода; 8 — гелия

Полосатые спектры создаются молекулами, не связанными или слабо связанными друг с другом. Выглядят полосатые спектры подобно линейчатым, только вместо отдельных линий наблюдаются отдельные серии линий, воспринимаемые как отдельные полосы, разделенные темными промежутками.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Строение атома водорода.....	5
1.1. Экспериментальные предпосылки модели атома по Резерфорду— Бору.....	—
1.2. Модель атома по Резерфорду—Бору.....	15
1.3. Квантовые числа и тонкая структура спектров.....	21
2. Многоэлектронные атомы.....	27
2.1. Структура уровней многоэлектронного атома по схеме Бора— Стонера.....	—
2.2. Электронные конфигурации многоэлектронного атома.....	29
3. Взаимодействие электромагнитного излучения с атомами.....	32
4. Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия.....	35
4.1. Систематика видов рентгеновской и рентгеноэлектронной спек- троскопии.....	—
4.2. Схема энергетических уровней и термы атомов в рентгеновской спектроскопии.....	38
5. Зависимость положения линий испускания от порядкового номера элемента (диаграммы Мозли, закон Мозли).....	44
6. Рентгеновские спектры излучения и поглощения.....	47
6.1. Непрерывный рентгеновский спектр.....	48
6.2. Линейчатый (характеристический) рентгеновский спектр.....	50
6.3. Поглощение рентгеновского излучения.....	51
7. Рентгеновский спектральный анализ.....	54
7.1. Качественный рентгеновский спектральный анализ.....	—
7.2. Количественный рентгеновский спектральный анализ.....	55
Вопросы, задания и темы для самоконтроля.....	58
Приложение. Электронная конфигурация атома и его свойства.....	60
Рекомендуемая литература.....	63