

Закон Мозли

Согласно теории Бора, испускание рентгеновских лучей происходит следующим образом. Сильным внешним воздействием (в данной работе — достаточно «жестким» первичным рентгеновским излучением) из внутренних, т.е. заполненных электронных оболочек атома «выбивается» электрон. После этого, образовавшаяся «вакансия» заполняется другим электроном из другой, тоже невалентной, т.е. заполненной, но более внешней оболочки (т.е. с большим значением главного квантового числа n). При этом электрон теряет энергию, испуская монохроматическое рентгеновское излучение соответствующей частоты. Очень важно отметить, что значение этой частоты не зависит ни от агрегатного состояния, ни от химического состава вещества, в состав которого входит рассматриваемый атом, т.к. все процессы, описанные выше, никак не связаны с внешней, недостроенной, валентной электронной оболочкой, определяющей химические свойства и «участвующей» в образовании любых межатомных связей.

Напомним, что в соответствии со значением главного квантового числа $n=1, 2, 3, \dots$ электронные оболочки атома принято обозначать буквами K, L, M, N, \dots соответственно. Электроны K -оболочки расположены наиболее близко к ядру и имеют наибольшую энергию связи с ядром. L -оболочка расположена дальше от ядра и слабее связана с ним (См. Таблицу 1).*

Характеристические рентгеновские линии группируются в т.н. K - L - M - и т.д. серии. Например, при переходах на K -оболочку (самую внутреннюю) возникает целая серия спектральных линий, обозначенных $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots$ и т.д. (См. рис. 1)

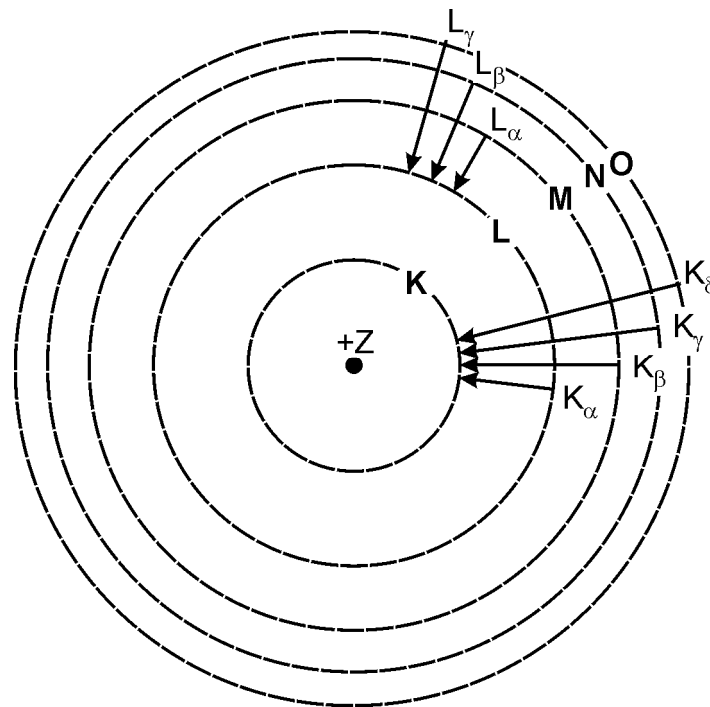


Рис. 1

Серия линий $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots$ образуется аналогично — при переходах на оболочку L с вышележащих оболочек M, N, O, \dots

Как видно из рис. 1, K -серия является самой высокочастотной серией рентгеновского спектра. Следует иметь в виду, что она же является и наиболее интенсивной. Вообще: при переходе к соответствующей линии L, M , и т.д. серий интенсивность уменьшается \approx на 1 порядок величины, т.е. $I_{Kj} \gg I_{Lj} \gg I_{Mj} \gg \dots$ $j = \alpha, \beta, \gamma, \dots$

Внутри любой серии интенсивности линий также меняются закономерно, например: $I_{K\alpha} \gg I_{L\beta} \gg I_{M\gamma} \gg \dots$, то же самое — и в L, M, \dots сериях.

В силу сказанного выше, самыми «заметными» линиями рентгеновского спектра являются K_α и K_β . Именно они и будут наблюдаться и изучаться в данной работе.

В соответствии с комбинационным принципом Ритца частота любой спектральной линии равна разности 2 чисел («термов»). Терм, непосредственно связанный со значением энергии атомного уровня, в данном случае имеет вид:

$$\frac{R(Z-a)^2}{n^2} \quad (1),$$

где R — постоянная Ридберга, Z — заряд ядра (порядковый N элемента в периодической системе Менделеева), n — главное квантовое число. От классического выражения, полученного Бором в теории орбит для одноэлектронного атома (1) отличается наличием так называемой «поправки экранирования» a . Она появляется в (1) из-за частичного ослабления поля ядра близлежащими к нему электронами. Она постоянная в пределах одной серии; в частности, для K -серии $a \approx 1$. При достаточно больших Z величина a не зависит от Z , т.к. у тяжелых атомов внутренние оболочки построены одинаково, а внешние мало влияют на них.

Используя (1) легко получить выражение для частоты линии K_α :

$$\nu_{K_\alpha} = R(Z-a)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R(Z-a)^2 \quad (2)$$

Следует иметь в виду, что соотношение (2) не является абсолютно строгим законом, пригодным например, для прецизионного определения значения важнейшей константы R . Причина — в необходимости введения феноменологической постоянной a , зависящей (хоть и слабо) от Z . Нужно также помнить, что несмотря на сказанное выше, закон Мозли сыграл важнейшую роль. Например, именно он натолкнул автора периодического закона на ведущую роль заряда Z (а не атомного веса).

Пропорциональность $\sqrt{\nu}$ заряду Z , справедливую не только для K_α , но и для любой линии, называют законом Мозли.

Данная работа выполняется на портативном рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном сканирующем спектрометре Спектроскан-Макс-Г. Рентгенооптическая схема прибора (схема Иоганссона) показана на рис. 2.

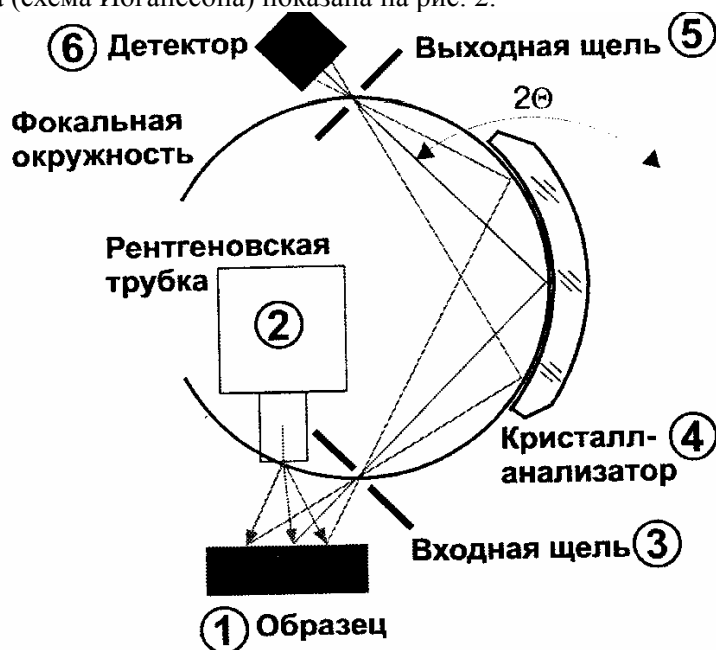


рис.2

- 1 — образец (облучается зона $\varnothing 10$ мм)
- 2 — рентгеновская трубка с Ag анодом $U_a=40\text{kV}$, $I_a=100\mu\text{A}$ и ее блок питания
- 4 — фокусирующий кристалл-анализатор (L_iF ; $2d=4,0276 \text{ \AA}$)
- 3, 5 — входная и выходная щели прибора
- 6 — пропорциональный счетчик, усилитель, дискриминатор, счетное устройство.

Кинематическая схема гониометра обеспечивает плавное и синхронное перемещение кристалл-анализатора и детектора таким образом, что при повороте кристалла на угол θ , детектор поворачивается на 2θ . Значение θ отсчитывается от начального положения гониометра по числу шагов шагового двигателя. Сканирование осуществляется в сторону увеличения λ (из заданного оператором диапазона) с постоянным шагом $\Delta\lambda$. В соответствии с условием Вульфа-Брегга:

$$k\lambda = 2d \sin \Theta \quad (3),$$

где:

k — порядок дифракции

λ — длина волны

d — межплоскостное расстояние кристалла-анализатора

Θ — см. рис. 2

Рабочий диапазон прибора определяется d и конструкцией гониометра ($10^\circ \leq \Theta \leq 55^\circ$), что отвечает диапазону: $700 \text{ m}\text{\AA} \leq \lambda \leq 3300 \text{ m}\text{\AA}$.

В каждом положении кристалла-анализатора в течение времени экспозиции τ производится измерение интенсивности (в имп./с.), затем гониометр перемещается на $\Delta\lambda$ в новое положение. Величина τ задается программно оператором. С увеличением τ уменьшаются шумы ($\sim 1/\sqrt{\tau}$), но увеличивается $\sim\tau$ - время, необходимое для записи спектра.

За один проход рабочего диапазона λ прибор фактически измеряет 2 спектра — 1-го ($k=1$) и 2-го ($k=2$) порядка дифракции. Это обеспечивает амплитудный дискриминатор импульсов, входящий в блок регистрации 6. Дело в том, что импульсы в 1-м и 2-м порядках дифракции сильно отличаются по амплитуде. Пороги дискриминации, так же, как и напряжение на рентгеновской трубке и напряжение питания детектора, могут, в принципе, быть изменены оператором, но делать это **КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ**.

Их «стандартные» значения:

Трубка: 40 kV, 100 mA

Дискриминатор: (450-1350)mV и (1350-2250)mV

Детектор: 1622 V

Подготовка отчета:

Используя полученные в лаборатории данные, постройте графики зависимостей $1/\sqrt{\lambda}$ от Z для (K_α и K_β линий — по отдельности). Если Вы не допустили грубых ошибок при расшифровке, экспериментальные точки должны с хорошей точностью «ложиться» на прямую.

Параметры (угловой коэффициент и свободный член) прямой, «наилучшим» образом описывающей результаты эксперимента, найдите по методу наименьших квадратов. «Рецепт» их вычисления приводится ниже.

Вычисленные по методу наименьших квадратов параметры теоретических прямых используйте для проведения прямых через экспериментальные точки на графиках зависимостей $1/\sqrt{\lambda}$ от Z .

Пользуясь (2) для K_α — линий и аналогичным (2) соотношением для линий K_β (получить самостоятельно) — с одной стороны, и экспериментально полученными значениями углового коэффициента и свободного члена в зависимости $1/\sqrt{\lambda}$ от Z вычислить (с погрешностью) значение постоянной Ридберга R и константы экранирования a (по отдельности — для K_α и K_β — линий).

Метод наименьших квадратов.

Исходные данные: N точек (x_i, y_i) ; $i=1, \dots, N$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i ; \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

$$D = \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

$$m = \frac{1}{D} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})y_i ; \quad c = \bar{y} - m\bar{x}$$

$$d_i = y_i - mx_i - c$$

$$(\Delta m)^2 = \frac{1}{D} \times \frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{(N-2)} ; \quad (\Delta c)^2 = \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{D} \right) \times \frac{\sum_{i=1}^N d_i^2}{(N-2)}$$

Распределение электронов в атомах

С.нош	К	Л	М	Н	С.нош	К	Л	М	Н	О	Р	С.нош	К	Л	М	Н	О	Р	Q
1	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	
2	0	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	0							0
Подгруппа	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p	Подгруппа	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s	Подгруппа	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s							
1 H	1				37 Rb	2	2	6	1				72 Hf	2	18	32	2	2	
2 He	2				38 Sr	2	2	6	2				73 Ta	2	18	32	2	2	
3 Li	2	1			39 Y	2	2	6	2				74 W	2	18	32	2	2	
4 Be	2	2			40 Zr	2	2	6	2				75 Re	2	18	32	2	2	
5 B	2	2	1		41 Nb	2	2	6	2				76 Os	2	18	32	2	2	
6 C	2	2	2		42 Mo	2	2	6	2				77 Ir	2	18	32	2	2	
7 N	2	2	2	1	43 Tc	2	2	6	2				78 Pt	2	18	32	2	2	
8 O	2	2	2	2	44 Ru	2	2	6	2				79 Au	2	18	32	2	2	
9 F	2	2	2	2	45 Rh	2	2	6	2				80 Hg	2	18	32	2	2	
10 Ne	2	2	2	2	46 Pd	2	2	6	2				81 Tl	2	18	32	2	2	1
					47 Ag	2	2	6	2				82 Pb	2	18	32	2	2	2
					48 Cd	2	2	6	2				83 Bi	2	18	32	2	2	3
					49 In	2	2	6	2				84 Po	2	18	32	2	2	4
					50 Sn	2	2	6	2				85 At	2	18	32	2	2	5
					51 Sb	2	2	6	2				86 Rn	2	18	32	2	2	6
					52 Te	2	2	6	2										
					53 I	2	2	6	2										
					54 Xe	2	2	6	2										
					55 Cs	2	2	6	2				87 Fr	2	18	32	2	2	1
					56 Ba	2	2	6	2				88 Ra	2	18	32	2	2	6
					57 La	2	2	6	2				89 Ac	2	18	32	2	2	6
					58 Ce	2	2	6	2				90 Th	2	18	32	2	2	6
					59 Pr	2	2	6	2				91 Pa	2	18	32	2	2	6
					60 Nd	2	2	6	2				92 U	2	18	32	2	2	6
					61 Pm	2	2	6	2				93 Np	2	18	32	2	2	6
					62 Sm	2	2	6	2				94 Pu	2	18	32	2	2	6
					63 Eu	2	2	6	2				95 Am	2	18	32	2	2	6
					64 Gd	2	2	6	2				96 Cm	2	18	32	2	2	6
					65 Tb	2	2	6	2				97 Bk	2	18	32	2	2	6
					66 Dy	2	2	6	2				98 Cf	2	18	32	2	2	6
					67 Ho	2	2	6	2				99 Es	2	18	32	2	2	6
					68 Er	2	2	6	2				100 Fm	2	18	32	2	2	6
					69 Tm	2	2	6	2				101 Md	2	18	32	2	2	6
					70 Yb	2	2	6	2				102 No	2	18	32	2	2	6
					71 Lu	2	2	6	2				103 Lr	2	18	32	2	2	6
													104 Ku	2	18	32	2	2	6
													105	2	18	32	2	2	6