

§ 61. Общая картина возникновения спектров

В предыдущем параграфе была рассмотрена последовательность заполнения электронных оболочек атомов по мере роста заряда ядра. Электроны, входящие в состав внешних оболочек атома, определяют их химические свойства (чем объясняется периодичность свойств химических элементов). Эти же электроны ответственны за поглощение и испускание видимого, ультрафиолетового и инфракрасного излучения (оптический спектр), которое возникает при изменении их квантовых состояний. Электроны внешних слоев иногда называют *оптическими*.

С увеличением числа электронов в атоме происходит закономерное усложнение спектров. В атоме гелия заряд ядра только вдвое больше заряда электрона и, стало быть, притяжение электрона ядром только в 2 раза превышает отталкивание между электронами. Естественно, что это оказывает большое влияние на характер движения электронов. В элементах с высокими атомными номерами заряд ядра во много раз превышает заряд электрона, но действие ядра на внешние электроны в значительной мере ослабляется внутренними электронами (экранирование). Именно это влияние внутренних электронов, а также взаимодействие внешних электронов между собой вызывает усложнение спектров атомов с большим числом электронов. Все же наблюдается большое сходство во многих отношениях между излучением водорода и более сложных атомов; в частности, в линейчатых спектрах элементов с высокими атомными номерами линии распределены, как и у водорода, по сериям, хотя и более сложного вида.

Атом водорода излучает спектр, когда его электрон переходит с какой-нибудь внешней орбиты на орбиты с меньшими значениями энергии, пока он не окажется на самой внутренней орбите, соответствующей нормальному состоянию. Так же происходит излучение и в других атомах, где, однако, электроны в нормальном состоянии, когда энергия атома минимальна, движутся вокруг ядра по орбитам, расположенным на различных расстояниях от ядра (соответственно строению электронных оболочек, поясненному в предыдущем параграфе).

Каково бы ни было число электронов в атоме, атом не излучает до тех пор, пока он не будет возбужден внешними причинами. Процесс возбуждения всегда заключается в переводе одного или нескольких электронов с орбиты, на которой они находятся в нормальном состоянии атома, на внешнюю незаполненную орбиту или в их полном удалении из атома. Возбужденное состояние атома мало устойчиво: через время порядка 10^{-8} сек электрон возвращается в нормальное состояние. Хотя этот промежуток времени, представляющий собой *среднюю продолжительность существования возбужденного состояния*, весьма мал, тем не менее электрон

благодаря большой скорости движения успевает миллионы раз описать ту орбиту, на которую он оказался поднят в результате возбуждения атома.

Электроны, движущиеся ближе к ядру, связаны с ним сильнее, чем периферические. Из внутренних слоев атома электрон может быть вырван ударом быстро летящей посторонней частицы, например электрона катодных или радиоактивных лучей. В результате

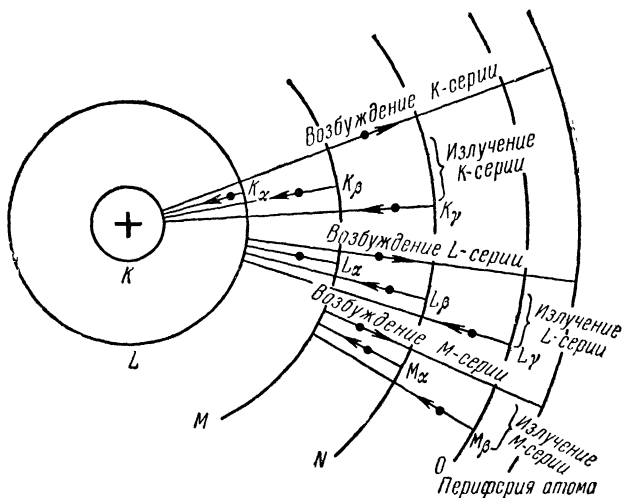


Рис. 232. Возникновение рентгеновых серий.

во внутреннем слое образуется вакантное место, которое занимает один из внешних, менее связанных электронов. Во время перехода такого внешнего электрона на внутренний слой излучаются кванты с большой энергией, а следовательно, и частотой. Так возникают *монохроматические рентгеновы лучи, называемые характеристическими*.

В спектрах характеристического рентгенова излучения отдельные линии объединяются в серии, каждая из которых возникает в результате удаления электрона из какого-нибудь определенного внутреннего слоя. Серии рентгеновых спектров принято обозначать теми же буквами, что и электронные слои. Так, самая жесткая, т. е. обладающая наибольшими частотами, *К-серия* возникает при переходах электронов на освобожденные места первого, ближайшего к ядру слоя; *L-серия* возникает при переходах во второй слой и т. д. (рис. 232).

Итак, в то время как оптические спектры возникают при переходах с одной орбиты на другую внешних электронов, рентгеновы лучи обязаны своим происхождением переходу электронов на один из внутренних, близко расположенных к ядру слоев, в которых под

влиянием какого-либо внешнего воздействия удален один или несколько электронов и возникло «свободное место». В этих внутренних частях атома влияние ядра настолько сильно, что взаимодействие электронов между собой отступает по сравнению с ним на задний план; этим объясняется простая зависимость характеристических рентгеновых спектров от атомного номера, т. е. от заряда ядра, которую в 1913 г. открыл Мозели. Мозели установил, что

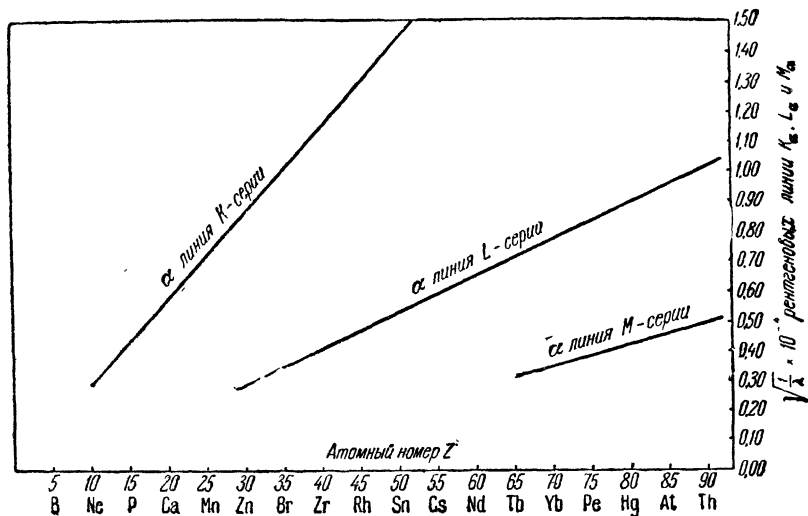


Рис. 233. Закон Мозели для рентгеновых спектров элементов.

корень квадратный из частоты рентгеновых линий, излучаемых при одинаковых переходах различными элементами, является линейной функцией атомного номера элемента (рис. 233):

$$\sqrt{\nu} = aZ - b. \quad (18)$$

Это соотношение является следствием формул (5) и (8), согласно которым частота излучения головных линий серии (а также и вторых, третьих и вообще «соответственных» линий серии) пропорциональна квадрату атомного номера элемента; вытекающая отсюда простая пропорциональность между корнем квадратным из частоты и атомным номером элемента оказывается, однако, несколько нарушенной и заменяется линейной зависимостью (18), что объясняется экранирующим действием электронов на заряд ядра, не учтенным при выводе формулы (8).

Исторически закон Мозели имел большое значение (для состояния атомной физики в 1913 г.), так как в сочетании с теорией Бора этот закон позволил с уверенностью утверждать, что число электронов в атоме точно совпадает с атомным номером элемента.

Рентгеновы спектры химических соединений в основном представляют собой сумму спектров элементов, образующих данное соединение. Однако в рентгеновых спектрах некоторых химических соединений длины волн линий немного отличаются от длин волн тех же линий у элементов в чистом виде. Это объясняется некоторой перестройкой электронных оболочек атома, когда он входит в молекулу химического соединения.

В отличие от процессов, приводящих к возникновению рентгеновых спектров, процессы, протекающие на периферии атома, только в незначительной степени зависят от заряда ядра; между атомным номером элемента и его оптическим спектром не существует простой зависимости. Для характера оптического спектра решающим является положение элемента в периодической системе, другими словами, квантовые состояния или, как говорят, конфигурация внешних электронов. Спектры щелочных металлов, например, все принадлежат к одному типу, несмотря на значительную разницу в атомных номерах.

Одно из наиболее существенных различий между рентгеновыми и видимыми лучами заключается в том, что в рентгеновых спектрах не наблюдается линий поглощения. Это различие объясняется следующим образом. Поглощение рентгеновых лучей сопровождается переходом какого-либо электрона внутреннего слоя на более высокий энергетический уровень. Но поскольку все ближайшие уровни (т. е. те, из которых электрон при испускании рентгеновых лучей может перейти на внутренний слой) оказываются полностью занятыми, то поглощение происходит только в том случае, если энергия падающих лучей достаточна, чтобы перевести электрон на одну из незанятых внешних орбит. При оптическом поглощении внешние электроны могут быть переведены на любую орбиту возбужденного состояния, с которой и возвращаются обратно в нормальное состояние, испуская свет. Поэтому длина волн, соответствующих линиям поглощения, в этом случае равна длине волн линий испускания. В случае же рентгеновых лучей кванты поглощаемых электромагнитных волн должны обладать значительно большей энергией, т. е. их длины волн должны быть значительно меньше, чем длины волн линий, испускание которых мы хотим вызвать.

Кроме рассмотренных нами спектров (оптический и рентгенов) существуют еще *полосатые спектры*, возникновение которых связано не только с внутриатомными процессами, но и с процессами, происходящими в молекулах, т. е. особый характер этих спектров наряду с движениями электронов вызывается колебаниями и вращениями ядер атомов, образующих молекулу, относительно друг друга.

При помощи спектроскопа большой разрешающей силы полосатые спектры можно разложить более или менее совершенно на отдельные линии. Этого не удастся, однако, сделать в случае *непре-*

рывных спектров. Они излучаются не только накалированными твердыми телами, но также и многими газообразными веществами. Наличие таких спектров может показаться несовместимым с теорией Бора, однако на самом деле, согласно этой теории, как показывает детальное исследование вопроса, спектр не всегда должен состоять из отдельных резких линий.

Интересные явления наблюдаются также вследствие того, что переходы атома из возбужденного состояния в нормальное в некоторых случаях могут происходить с задержкой электрона в промежуточных состояниях (двумя-тремя ступенями). Излучаемый в этом случае свет будет иметь частоты, совершенно отличные от частоты поглощенных лучей. Таким образом, если атомы некоторого элемента осветить каким-нибудь определенным монохроматическим светом, то поглощенная энергия вновь выделится в виде излучения совершенно другой частоты. Это явление называют *флуоресценцией*.
