

# 基于 Bohr-Sommerfeld 量子理论的 X 射线光谱分析\*

余志强 谢 泉<sup>†</sup> 肖清泉 赵珂杰

(贵州大学理学院, 贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵阳 550025)

(2008 年 11 月 17 日收到, 2008 年 11 月 25 日收到修改稿)

基于 Bohr-Sommerfeld 量子理论, 研究了特征 X 射线的产生机理, 导出了一个按原子序数来计算特征 X 射线波长的公式. 同时对计算推导的波长值做了系统的误差分析, 得到了相对误差的规律. 结果表明, 计算推导的波长值与实验得到的波长值非常接近, 并且在实际应用中该公式也更为简便.

关键词: Bohr-Sommerfeld 量子理论, 特征 X 射线, 波长, 误差分析

PACC: 3410, 3220R

## 1. 引 言

X 射线是 1895 年伦琴发现的一种波长很短的电磁波, 它的波长范围是 0.001—10 nm, 因此具有非常强的穿透力. 1912 年德国物理学家劳厄发现 X 射线通过晶体时产生衍射现象, 证明了 X 射线的波动性和晶体内部结构的周期性. 1913 年老布拉格设计出了第一台 X 射线分光计, 并且发现了特征 X 射线, 而小布拉格则用特征 X 射线分析了金刚石的晶体结构. X 射线光谱被广泛地应用于晶体的结构分析和材料的元素分析等领域, 对于促进科学技术的发展产生了巨大而深远的影响.

在分析特征 X 射线的波长时, 通常采用莫塞莱定律<sup>[1]</sup>来进行确定, 而莫塞莱定律则是通过分析实验数据所总结出的经验公式.

本文采用 Bohr-Sommerfeld 理论分析 X 射线光谱, 它继承了经典的电子运动观点, 通过简单的量子化模型对特征 X 射线的产生机理进行定量的理论推导, 并且得到了计算特征 X 射线波长的公式. 利用该公式在分析和计算时比莫塞莱定律更容易理解.

## 2. X 射线光谱分析的基本原理

X 射线光谱通常由连续谱和特征谱组成, 其 X

射线的产生装置如图 1 所示.

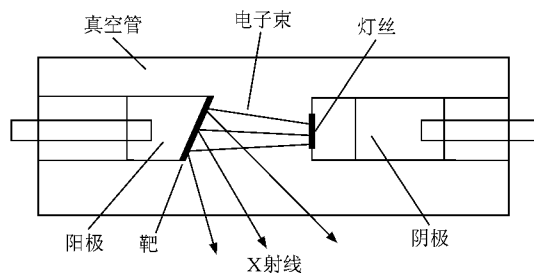


图 1 X 射线产生装置示意图

由图 1 可知, X 射线的产生装置主要由阴极、阳极以及阳极相连的靶组成. 通常在其正负极间加几万伏特的电压, 当电子被此高电压加速并由阴极发射到阳极靶上时, 从靶上就会辐射出 X 射线. 对于 X 射线光谱, 其连续谱是由高能电子与构成阳极靶的原子碰撞时电子失去动能所辐射出的光子产生的. 由于每个电子可能产生多次碰撞, 而每次碰撞电子所损失的能量又可能不同, 因此就辐射出不同频率的光子而形成连续谱 X 射线. 而在 X 射线光谱中, 其特征谱与阳极靶的组成元素紧密相关, 和可见光谱一样, 它是由原子内部电子做能级跃迁辐射一定频率光子的结果. 但是由于 X 射线光子能量比可见光的光子能量大得多, 所以不可能是原子中外层电子的能级跃迁结果, 但可以用内壳层电子的能级

\* 国家自然科学基金(批准号: 60566001, 60766002)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人, E-mail: qxie@gzu.edu.cn

跃迁来加以说明.然而,在正常情况下由于原子的内壳层都已填满了电子,根据泡利不相容原理<sup>[2]</sup>可知,电子不可能再跃入.在这里高能加速电子的碰撞起了关键的作用,高能加速电子的碰撞可以将内壳层的电子击出原子,而在原来位置留下一个空穴.根据能量最低原理,处在较高能级的不稳定电子会跃入低能级空穴而形成稳定状态,而在电子的跃迁过程中就会辐射出具有一定频率的高能量特征 X 射线.在这里我们把电子由  $L$  层跃迁到  $K$  层所产生的特征 X 射线称为  $K\alpha$  辐射,同理还有  $K\beta$  辐射、 $K\gamma$  辐射.

由于离原子核越远的电子所产生的跃迁概率越小,所以高次辐射的强度也就越来越弱,因此在 X 射线光谱分析中,通常主要采用的是  $K\alpha$  辐射,它相当于一束单色 X 射线.根据爱因斯坦光子能量公式<sup>[3]</sup>  $E = 2\pi\hbar f$ ,只要能够知道特征 X 射线的波长就可以间接地确定靶的组成元素,实现对靶的测定和分析.也可通过已知的 X 射线的  $K\alpha$  辐射波长  $\lambda$  和晶体掠射角  $\theta$ ,就能对晶体的晶面间距  $d$  进行测定,从而分析晶体的周期性特性.

### 3. Bohr-Sommerfeld 量子理论

Bohr-Sommerfeld 量子理论可以归纳为两个假设,即定态及角动量量子化假设和跃迁假设.

#### 3.1. 定态和角动量量子化假设

原子中的电子在作绕核运动时,它们只能在符合一定量子化的轨道上运动,这些轨道上运动的电子既不辐射能量,也不吸收能量.此时称电子处于稳定状态(简称定态),其余的称为激发态.定态电子角动量的量子化条件为

$$L = nh. \quad (1)$$

Bohr-Sommerfeld 量子化条件<sup>[4]</sup>表示的定态电子角动量的量子化形式为

$$\oint p dq = nh, \quad (2)$$

其中  $p$  为广义动量,  $q$  为广义坐标,  $n$  为量子数,  $h$  为普朗克常数.(2)式表明电子的动量对闭合路径的积分应该等于普朗克常数的整数倍.

#### 3.2. 跃迁假设

原子核外的电子由一个定态跃迁到另一个定态时,一定会辐射或吸收一定频率光子.因此,如果电子从高能态  $E_2$  跃迁到低能态  $E_1$  时,电子所辐射的

光子能量为  $E = E_2 - E_1$ .根据  $E = 2\pi\hbar f$ ,辐射光子的频率为

$$f = \frac{E_2 - E_1}{2\pi\hbar}, \quad (3)$$

其中  $E_2$  和  $E_1$  分别为电子跃迁过程中的始态和终态能量,  $\hbar$  为狄拉克常数,  $f$  为电子跃迁过程中辐射或者吸收光子的频率.

## 4. 基于 Bohr-Sommerfeld 量子理论的 X 射线光谱分析的理论推导

基于 Bohr-Sommerfeld 量子理论对 X 射线光谱进行理论分析,其理论原理就是通过对特征 X 射线波长  $\lambda$  的测定来实现对组成靶的物质元素的确定,从而对靶材进行理论分析和研究.也可根据晶体的衍射规律<sup>[5]</sup>,通过已知的特征 X 射线波长  $\lambda$  对晶体的晶面间距  $d$  进行测定,从而分析晶体的周期性结构.

对于原子序数为  $Z$  ( $Z > 1$ ) 的原子,由于加速的高能电子的碰撞,就会在内层( $K$  层)留下一个空穴,这时如果有较外层的电子跃迁进入该内层( $K$  层),空穴就会辐射出能量光子.本文所研究的就是电子由  $L$  层跃迁进入  $K$  层时所产生的特征 X 射线的  $K\alpha$  辐射.

对于 H 原子,它只受到核电荷数为 1 的库仑场作用.而对于原子序数为  $Z$  ( $Z > 1$ ) 的原子,其  $K$  层电子填满时具有两个电子.考虑同层电子间的库仑屏蔽,根据 Slater 规则<sup>[6]</sup>,其屏蔽常数为 0.3,对于其中一个电子,另一个电子相当于受到核电荷数为  $Z - 0.3$  的库仑场作用.当  $K$  层出现空穴, $L$  层电子向  $K$  层跃迁时, $L$  层内的电子主要受到  $K$  层电子的库仑屏蔽作用,其屏蔽常数为 0.85,于是  $L$  层电子相当于受到核电荷数为  $Z - 0.85$  的库仑场作用.

考虑电子的库仑屏蔽作用,绕核轨道上电子的势能为

$$U(r) = -\frac{(Z - \sigma)e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (4)$$

其中  $\epsilon$  为真空介电常数,  $e$  为电子电量,  $r$  为电子运动轨道半径,  $\sigma$  为屏蔽常数.

根据 Bohr-Sommerfeld 量子化条件

$$\oint p dq = nh, \quad (5)$$

动量  $p$  可表示为

$$p = mv. \quad (6)$$

将(6)式代入(5)式得

$$\oint p dq = \int_0^{2\pi} mvr d\theta. \quad (7)$$

化简得

$$mvr = nh, \quad (8)$$

其中  $m$  为电子的静质量,  $v$  为电子的线速度.

电子沿轨道绕核运动满足库仑定理的条件为

$$\frac{(Z - \sigma)e^2}{4\pi\epsilon r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (9)$$

化简得

$$mrv^2 = \frac{(Z - \sigma)e^2}{4\pi\epsilon}. \quad (10)$$

电子所具有的动能为

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2. \quad (11)$$

将(8)与(10)式代入(11)式并化简得

$$E_k = \frac{m(Z - \sigma)^2 e^4}{2(4\pi\epsilon)^2 n^2 \hbar^2}.$$

电子所具有的势能为

$$E_v = U(r). \quad (12)$$

将(8)与(10)式代入(12)式并化简得

$$E_v = -\frac{m(Z - \sigma)^2 e^4}{(4\pi\epsilon)^2 n^2 \hbar^2}.$$

故电子所具有的总能量为

$$E_n = E_k + E_v, \quad (13)$$

$$E_n = -\frac{m(Z - \sigma)^2 e^4}{2(4\pi\epsilon)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (14)$$

$K$  层内一个电子的能量  $E_1$  为

$$E_1 = -\frac{m(Z - 0.3)^2 e^4}{2(4\pi\epsilon)^2 \hbar^2}, \quad (15)$$

$L$  层内一个电子的能量  $E_2$  为

$$E_2 = -\frac{m(Z - 0.85)^2 e^4}{8(4\pi\epsilon)^2 \hbar^2}. \quad (16)$$

对于原子序数为  $Z$  的原子, 当其  $K$  层出现一个空穴, 并且从  $L$  层上跃迁一个电子进入此空穴时, 所辐射出的能量为  $E = E_2 - E_1$ . 根据爱因斯坦光子能量公式

$$E = 2\pi\hbar f, \quad (17)$$

跃迁所对应的辐射光子的频率为

$$f = \frac{E_2 - E_1}{2\pi\hbar}. \quad (18)$$

光子频率为

$$f = \frac{c}{\lambda}. \quad (19)$$

将(18)式代入(19)式并化简得

$$E_2 - E_1 = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}. \quad (20)$$

将(15)和(16)式代入(20)式, 化简得

$$\lambda = \frac{64\pi^3 \hbar^3 \epsilon^2 c}{me^4 [(Z - 0.3)^2 - 0.25(Z - 0.85)^2]}. \quad (21)$$

通过(21)式可以看出, 特征 X 射线的  $K\alpha$  辐射波长  $\lambda$  是关于原子序数  $Z$  的函数.

## 5. 计算结果及分析

根据(21)式, 将  $Z = 20$  代入可以计算出元素 Ca 的特征 X 射线的  $K\alpha$  辐射波长为 0.3050 nm.

同理, 通过(21)式还可以计算出元素 Na, Mg, Al, Si 和 K 等的特征 X 射线的  $K\alpha$  辐射波长. 将计算得到的  $K\alpha$  辐射的各波长值和文献[7]给出的实验波长一并列于表 1.

分析表 1 中的两组数据, 通过比较可以得出计算所得的特征  $K\alpha$  辐射的各波长值与它们各自所对应的实验波长值相比非常接近, 并且随着原子序数的增加, 两者间的相对误差先变小后变大, 误差主要在  $10^{-3}$  nm 数量级范围内, 其中 La 的计算波长值最接近实验波长值.

利用布拉格方程<sup>[8]</sup>  $2d\sin\theta = n\lambda$ , 如果知道晶体的晶面间距  $d$ , 掠射角  $\theta$ , 就可以计算特征 X 射线的波长  $\lambda$ , 通过(21)式就可以确定构成靶的各原子的原子序数  $Z$ , 从而确定组成靶的各种元素. 也可通过已知的晶体掠射角  $\theta$  和特征 X 射线的  $K\alpha$  辐射波长  $\lambda$ , 利用布拉格方程就可以计算出晶体的晶面间距  $d$ , 从而分析晶体的周期性结构.

## 6. 结 论

基于 Bohr-Sommerfeld 量子理论, 对特征 X 射线光谱进行系统的理论分析, 研究了它的产生机理, 推导出了计算特征 X 射线波长的公式. 通过该公式计算得到的特征 X 射线的波长值与实验得到的波长值进行了比较, 结果表明两者非常接近. 在实际应用中该公式也更为简便, 也比采用莫塞莱定律分析特征 X 射线光谱更容易理解.

表 1 特征 X 射线的  $K\alpha$  辐射波长的计算值与实验值比较

元素	Z	实验值/nm	计算值/nm	相对误差/%	元素	Z	实验值/nm	计算值/nm	相对误差/%
Na	11	1.1910	1.0188	14.46	Ag	47	0.0561	0.0548	2.22
Mg	12	0.9890	0.8544	13.61	Cd	48	0.0537	0.0526	2.00
Al	13	0.8340	0.7268	12.86	In	49	0.0514	0.0504	1.78
Si	14	0.7126	0.6258	12.19	Sn	50	0.0492	0.0484	1.56
P	15	0.6158	0.5445	11.58	Sb	51	0.0472	0.0466	1.33
S	16	0.5373	0.4780	11.03	Te	52	0.0453	0.0448	1.10
Cl	17	0.4729	0.4231	10.54	I	53	0.0435	0.0431	0.88
Ar	18	0.4193	0.3771	10.07	Xe	54	0.0418	0.0415	0.64
K	19	0.3742	0.3382	9.64	Cs	55	0.0402	0.0400	0.41
Ca	20	0.3360	0.3050	9.22	Ba	56	0.0387	0.0386	0.17
Sc	21	0.3032	0.2765	8.82	La	57	0.0372	0.0373	0.07
Ti	22	0.2750	0.2518	8.44	Ce	58	0.0359	0.0360	0.32
V	23	0.2505	0.2302	8.08	Pr	59	0.0346	0.0348	0.57
Cr	24	0.2291	0.2114	7.74	Nd	60	0.0333	0.0336	0.82
Mn	25	0.2103	0.1947	7.42	Pm	61	0.0322	0.0325	1.08
Fe	26	0.1937	0.1800	7.11	Sm	62	0.0311	0.0315	1.34
Co	27	0.1790	0.1668	6.83	Eu	63	0.0300	0.0305	1.61
Ni	28	0.1659	0.1551	6.55	Gd	64	0.0290	0.0295	1.88
Cu	29	0.1542	0.1445	6.28	Tb	65	0.0280	0.0286	2.15
Zn	30	0.1436	0.1350	6.02	Dy	66	0.0271	0.0278	2.43
Ga	31	0.1341	0.1264	5.77	Bi	83	0.0162	0.0175	8.02
Zr	40	0.0787	0.0758	3.75	Po	84	0.0158	0.0171	8.41
Nb	41	0.0748	0.0721	3.53	At	85	0.0154	0.0167	8.81
Mo	42	0.0711	0.0687	3.32	Rn	86	0.0150	0.0163	9.21
Tc	43	0.0676	0.0655	3.10	Fr	87	0.0146	0.0160	9.63
Ru	44	0.0645	0.0626	2.88	Ra	88	0.0142	0.0156	10.06
Rh	45	0.0615	0.0598	2.66	Ac	89	0.0138	0.0153	10.49
Pd	46	0.0587	0.0573	2.44	Th	90	0.0134	0.0149	10.94

[ 1 ] Moseley H G J 1913 *Phil. Mag.* **26** 1024[ 2 ] Pauli W 1925 *Z. Phys.* **31** 765[ 3 ] Einstein A 1905 *Annal. Phys.* **17** 132[ 4 ] Ventura I, Marques G C 1976 *Phys. Lett. B* **64** 43[ 5 ] Zhang J Z, Cao Y N 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 124 ( in Chinese )[ 张建新、曹燕子 1990 物理学报 **39** 124 ][ 6 ] Slater J C 1930 *Phys. Rev.* **36** 57[ 7 ] Bearden J A 1967 *Rev. Mod. Phys.* **39** 78[ 8 ] Bragg W L 1913 *Proc. Cam. Phil. Soc.* **17** 43

# Spectrum analysis of X-ray based on Bohr-Sommerfeld quantum theory<sup>\*</sup>

Yu Zhi-Qiang Xie Quan<sup>†</sup> Xiao Qing-Quan Zhao Ke-Jie

( *Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology , College of Sciences , Guizhou University , Guiyang 550025 , China* )

( Received 17 November 2008 ; revised manuscript received 25 November 2008 )

## Abstract

Based on Bohr-Sommerfeld quantum theory , the formation mechanism of characteristic X-ray has been studied . A formula of the X-ray wavelength based upon the calculation of atomic number is derived . Error analysis is carried out systematically for the calculated values of wavelength , and the rules of relative error are obtained . It is shown that the results of the calculation are very close to the experimental values . The formula is relatively simple in application .

**Keywords** : Bohr-Sommerfeld quantum theory , characteristic X-ray , wavelength , error analysis

**PACC** : 3410 , 3220R

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60566001 , 60766002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author . E-mail : qxie@gzu.edu.cn