

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, Р. Л. БАРИНСКИЙ и К. И. НАРБУТТ

## О СТРУКТУРЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОСНОВНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 23 II 1951)

1. В предыдущем сообщении была предложена теория рентгеновских спектров поглощения атомов в молекулах. Рассмотрим с этой точки зрения накопившийся экспериментальный материал по рентгеновским спектрам поглощения таких газов, как HCl, HBr, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>. Молекулы этих газов проявляют много сходства с атомами благородных газов<sup>(1)</sup>. Поэтому можно попытаться при количественной интерпретации рентгеновских спектров поглощения использовать приемы, описанные в предыдущем сообщении<sup>(2)</sup>, и рассматривать вырванный из *K*-уровня поглощающего атома электрон какдвигающийся в суммарном поле молекулы с эффективным зарядом, близким к единице. Тогда местоположение линий поглощения может быть определено по формуле

$$\frac{\nu_n}{R} = \frac{\nu_0}{R} - \frac{\eta^2}{n^{*2}}, \quad (1)$$

а их интенсивность вычислена из соотношения

$$\tau_n = \text{const} \frac{\nu\eta^5}{Z^7 n^{*5}}. \quad (2)$$

В этих формулах  $\nu_0/R$  — энергия, соответствующая пределу серии;  $\nu_n/R$  — энергия конечных уровней перехода *K*-электрона в процессе поглощения рентгеновского кванта;  $\eta$  — эффективный заряд молекулярного остатка после *K*-ионизации поглощающего атома;  $n^* = n - \Delta$  — эффективное квантовое число;  $\Delta$  — поправка Ридберга и *Z* — порядковый номер элемента.

Пользуясь экспериментальными данными по *K*-спектрам поглощения упомянутых выше молекул и отождествляя первые два максимума поглощения с переходами  $1s - 4p$  и  $1s - 5p$ , можно подсчитать величины  $n^*$  и  $\Delta$ , а также построить теоретические кривые поглощения. В табл. 1 приведены данные, относящиеся к рентгеновским *K*-спектрам поглощения хлора и серы в четырех молекулах, и результаты вычислений по формулам (1) и (2). На рис. 1 сопоставлены полученные нами теоретические кривые поглощения и микрофотометрические кривые для некоторых из молекул, приведенных в табл. 1.

Аналогичным образом может быть понята и структура рентгеновских краев поглощения некоторых ионов в растворах, например структура *K*-спектра поглощения ионов цинка. Однако при этом следует учитывать влияние, испытываемое поглощающим ионом со стороны

Молекула	Поглощающий атом	Экспериментальные данные			Результаты вычислений			
		$\frac{\nu_4}{R}$	$\frac{\nu_5}{R}$	источник	$\Delta$	$\frac{\nu_4}{R} - \frac{\nu_5}{R}$ в эв	$\frac{\nu_0}{R}$	Соотношение интенсивности первых четырех селективных линий
HCl* . . . . .	Cl	207,94	208,21	(3)	2,45	5,6	208,36	1 : 0,22 : 0,082 : 0,039
H <sub>2</sub> S . . . . .	S	182,12	182,34	(4)	2,35	5	182,49	1 : 0,24 : 0,093 : 0,045
CS <sub>2</sub> . . . . .	S	182,00	182,22	(4)	2,35	5	182,37	1 : 0,24 : 0,093 : 0,045
SO <sub>2</sub> . . . . .	S	182,16	182,49	(4)	2,58	6,65	182,65	1 : 0,19 : 0,064 : 0,029

\* Структура края поглощения НВг может быть теоретически понята на основании данных, относящихся к молекуле HCl, с учетом разницы ширин *K*-состояний и атомных номеров поглощающих элементов. Дело обстоит точно так же, как и в случае криптона и аргона.

молекул растворителя, образующих сольватную оболочку иона или координированных вокруг центрального иона групп в случае комплексного иона. Рассмотрение этих вопросов выходит, однако, за пределы настоящего сообщения.

2. Энергия  $\nu_0/R$ , отвечающая началу непрерывного поглощения, вычисленная на основании анализа структуры рентгеновских краев поглощения атомов в молекулах, позволяет определять (независимо от оптики) потенциалы ионизации неизвестных молекул. С этой целью в дополнение к спектрам поглощения должны быть получены эмиссионные спектры. Искомая величина потенциала ионизации молекулы представляет собой разность между величиной  $\nu_0/R$  и энергией самой коротковолновой диаграммной линии испускания той же серии, что и край поглощения рассматриваемого элемента в молекуле.

С другой стороны, величина  $\nu_0/R$  может быть использована для количественного изучения энергетических констант возбужденных молекул, образующихся в объеме газа в процессе поглощения ими рентгеновских лучей и при удалении электронов из *K*-оболочки атомов, составляющих молекулу. Такие «*K*-ионизированные» молекулы могут иногда имитировать достаточно устойчивые в обычных условиях многоатомные молекулы (например, молекулу NO при *K*-ионизации молекулы N<sub>2</sub>) или уподобляться неустойчивым в свободном состоянии молекулам типа (HCl)<sup>+</sup> и (H<sub>2</sub>S)<sup>+</sup>, которые возникают при *K*-ионизации атомов серы и хлора в молекулах HCl и H<sub>2</sub>S.

Возникающие в объеме поглощающего газа возбужденные молекулы (HCl)<sup>+</sup> и (H<sub>2</sub>S)<sup>+</sup> напоминают по своим свойствам атомы щелочных элементов. После учета энергетического разрыва между 4*s* и 4*p*-уровнями в молекуле \* и прибавления этой величины к величинам  $\frac{\nu_0}{R} - \frac{\nu_4}{R}$ , приведенным в табл. 1, первый ионизационный потенциал этих молекул, по нашим данным, оказывается величиной порядка 7 эв, в то время как для истинных щелочных металлов он колеблется от 4 до 5 эв.

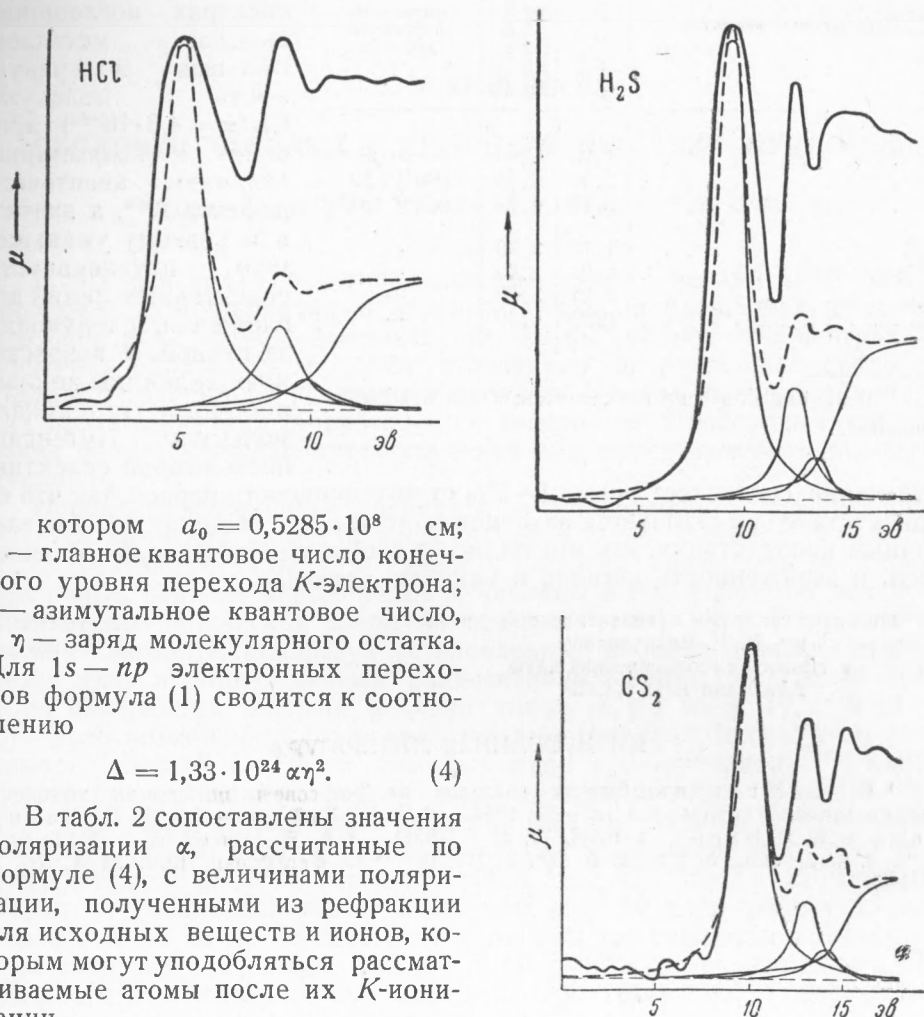
Малая величина ионизационного потенциала возбужденных молекул газа, появляющихся в его объеме в процессе поглощения рентге-

\* Используя оптические данные, можно показать, что эта величина для рассматриваемой группы молекул не превосходит 1 эв. При исследовании *L*-спектров поглощения атомов в молекулах, для которых конечными уровнями перехода электронов оказываются *ns*-уровни молекулы, отпадает необходимость в исправлении экспериментально полученных величин ионизационного потенциала возбужденных молекул.

новских лучей, должна облегчать образование неустойчивых, коротко- временно живущих, более сложных молекулярных соединений\*.

3. Известно, что величина квантового дефекта  $\Delta$  для непроникающих орбит связана с коэффициентом поляризации молекулы  $\alpha$  соотношением

$$\Delta = \frac{3\alpha\eta^2 \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{3n} \right]}{4a_0^3 (l - 1/2)(l + 1/2)(l + 3/2)(l + 1)l}, \quad (3)$$



в котором  $a_0 = 0,5285 \cdot 10^8$  см;  $n$  — главное квантовое число конечного уровня перехода  $K$ -электрона;  $l$  — азимутальное квантовое число, а  $\eta$  — заряд молекулярного остатка. Для  $1s - np$  электронных переходов формула (1) сводится к соотношению

$$\Delta = 1,33 \cdot 10^{24} \alpha \eta^2. \quad (4)$$

В табл. 2 сопоставлены значения поляризации  $\alpha$ , рассчитанные по формуле (4), с величинами поляризации, полученными из рефракции для исходных веществ и ионов, которым могут уподобляться рассматриваемые атомы после их  $K$ -ионизации.

Для всех изученных молекул газов величина  $\alpha$ , вычисленная из рентгеновских спектров, как правило, составляет 50—70% величины коэффициента поляризации, полученного из рефракции, и больше величины, характеризующей однозарядный ион элемента, которому

Рис. 1. Микрофотограммы  $K$ -краев поглощения молекул  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$ . Пунктирные линии — теоретические кривые поглощения

\* Не исключена возможность, например, что в смеси молекул  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$ , изучавшихся рентгеноспектроскопически в работе (3), повышенная реакционная способность молекул  $(\text{HCl})^+$ , создающихся в результате поглощения рентгеновских лучей нормальными молекулами  $\text{HCl}$ , способна приводить к образованию в объеме газа неустойчивого соединения  $\text{HCl}_3$ , аналогичного известному соединению  $\text{HJ}_3$ .

уподобляется молекула после ее  $K$ -ионизации\*. Цифры, приведенные в табл. 2, позволяют понять своеобразие структуры спектра поглощения хлора в молекуле  $Cl_2$ , а именно, наличие в нем лишь одной достаточно яркой «белой» линии поглощения,

Таблица 2

Поглощающее вещество	$\alpha \cdot 10^{24}$		
	вычисл. из форм. (4)	вычисл. по рефракции для исходн. веш.	вычисл. по рефракции для иона с $Z_1 = Z + 1$
Ar . . . . .	1,33	1,65	(K <sup>+</sup> ) 0,89
Kr . . . . .	2,06	2,48	(Rb <sup>+</sup> ) 1,50
Xe . . . . .	2,76	4,15	(Cs <sup>+</sup> ) 2,60
H <sub>2</sub> S . . . . .	1,77	3,80	—
HCl . . . . .	1,84	2,65	—
SO <sub>2</sub> . . . . .	1,94	3,80	—
Cl <sub>2</sub> . . . . .	(2,2)*	4,50	—

\* Величина получена из значения  $\alpha$  для исходного вещества.

ной линии составляет всего 4—5% от интенсивности первой, так что ее присутствие не сказывается на общем виде края поглощения\*\*\*. К аналогичным последствиям, как это видно из соотношения (4), должна приводить и заряженность катиона в окислах металлов.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
и Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
22 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Никитин, Тезисы докладов на 3-м совещ. по химии комплексных соединений, ноябрь, стр. 22—23, 1944. <sup>2</sup> Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, 77, № 6 (1951). <sup>3</sup> А. Е. Lindho. Å. Nilsson, Ark. f. mat., astr. o. fys., 29 A. No. 27 (1943). <sup>4</sup> G. Brogren, ibid., 31 A. No. 23 (1944).

\* На примере благородных газов видно, что при переходе от Ar к Xe величина  $\alpha$ , вычисленная из (4), приближается к значению, характеризующему однозарядный ион. Это объясняется тем, что точность соотношения (4) тем больше, чем с большим правом рассматриваемая орбита может быть отнесена к числу непроницающих.

\*\* Величина квантового дефекта  $\Delta$  для атома хлора в молекуле  $Cl_2$ , по нашим оценкам, должна быть не меньше, чем 3,5.

\*\*\* Аналогичные расчеты и построения справедливы для молекулы  $Bг_2$ . Однако при этом следует учесть ббльшую ширину  $K$ -состояния  $Bг$  по сравнению с  $Cl$ .