

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

К ТЕОРИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ОСНОВНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

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

В настоящей работе возникновение флуктуаций коэффициента поглощения атомов в молекулах в областях, близких к границе поглощения, рассматривается как результат суперпозиции истинного края и селективных линий поглощения, появляющихся при переходе глубоко лежащих электронов поглощающего атома на оптические уровни молекулы. Эта точка зрения на происхождение тонкой структуры края поглощения атомов в молекулах является развитием взглядов, высказанных некоторыми из нас ранее (1-5).

Для одноатомных благородных газов или многоатомных молекул, строение электронных оболочек которых аналогично строению таких для благородных газов, рассматриваемая теория (вообще говоря, пригодная для любых молекул) позволяет количественно, однозначно и до конца расшифровать структуру рентгеновских спектров поглощения атомов, составляющих молекулу, и установить значение ряда констант, характеризующих поглощающую молекулу.

Это связано с тем, что для таких молекул уровни энергии, на которые переходит электрон в процессе поглощения молекулой рентгеновских лучей, можно рассматривать как „водородоподобные“, а их энергию подсчитывать по формуле Ридберга

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

в которой ν_0 — частота, соответствующая пределу серии; $n^* = n - \Delta$ — эффективное главное квантовое число, характеризующее конечный уровень перехода фотоэлектрона; Δ — поправка Ридберга, а η — эффективный заряд молекулярного (или атомного) остатка после ионизации атома в процессе поглощения рентгеновских лучей молекулой.

Для всех рассматриваемых в настоящем сообщении атомов η весьма мало отличается от единицы. Формула (1) позволяет вычислить положение селективных линий поглощения. Упомянутое сходство интересующей нас задачи с задачей о движении электронов в атоме водорода позволяет также, воспользовавшись водородоподобными волновыми функциями для начального и конечного уровней перехода, вычислить соотношение между интенсивностями ряда селективных линий поглощения, возникающих благодаря переходам, например, K -электрона на последовательные оптические np -молекулярные уровни. Эти вычисления вполне аналогичны тем, которые уже были осу-

ществлены ранее (1), и приводят для искомым интенсивностей к формуле вида

$$\tau_n = \text{const} \frac{\nu \eta^5}{Z^2 n^3}, \quad (2)$$

в которой Z — порядковый номер поглощающего элемента в таблице Менделеева, а остальные обозначения имеют прежний смысл.

Что касается истинного края поглощения, то его „реставрация“ может быть осуществлена с помощью известного (6) соотношения

$$\mu = C \left[\frac{1}{2} - \frac{r1}{\pi} \arctg \frac{\nu - \nu_0}{\gamma/2} \right] \quad (3)$$

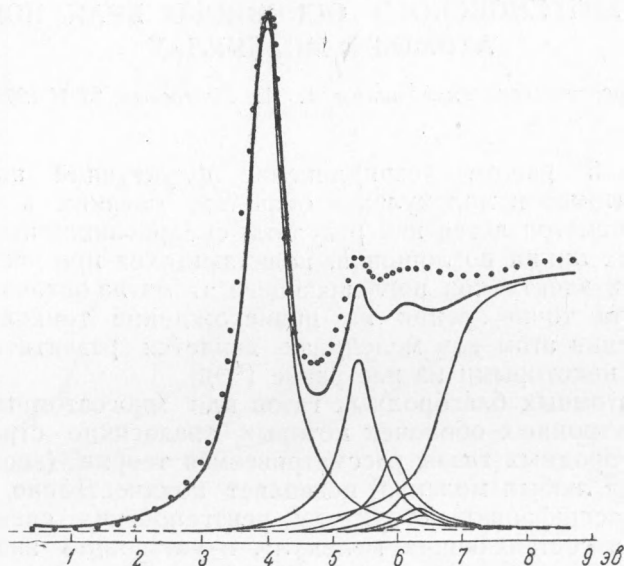


Рис. 1. К-край поглощения аргона. Жирная линия — теоретическая кривая поглощения. Кружками отмечены экспериментальные данные Парратта

в котором C — масштабный множитель, ν_0 — частота, соответствующая пределу серии в уравнении (1), а γ — ширина K -уровня поглощающего атома. Последняя величина в общем случае может быть вычислена из экспериментальных данных по предложенной одним из нас ранее (5) формуле

$$\gamma = \frac{2(\nu_2 - \nu_1)}{\sqrt{n_1 - 1} - \sqrt{n_2 - 1}}, \quad (4)$$

где ν_1 и ν_2 — частоты двух произвольных точек на длинноволновой стороне края, интенсивность поглощения в которых в n_1 и n_2 раз меньше интенсивности первого селективного максимума поглощения.

Если воспользоваться экспериментальными значениями для частот первых двух максимумов коэффициента поглощения аргона, заимствованными из работы Парратта (7), и считать их связанными с переходами K -электрона на $4p$ и $5p$ оптические уровни атома, то формула (1) позволяет установить, что $\Delta = 1,77$, а $\nu_0 - \nu_4 = 2,7$ эв.

Знание величин Δ и ν_0 в совокупности с вычисленной по формуле (4) на основании анализа экспериментальных данных величиной γ

позволяет построить, пользуясь соотношениями (1), (2) и (4), группу последовательных селективных линий, восстановить на основании расчетных данных (γ и ν_0) ход истинного края поглощения по формуле (3) и синтезировать теоретическую кривую поглощения.

Отношение интенсивностей первых четырех линий поглощения, подсчитанное по формуле (2), оказалось равным 1:0,33:0,15:0,078. Экспериментально установленное Парратом соотношение характеризуется цифрами 1:0,31:0,18:0,085.

На рис. 1 жирной линией представлена синтезированная нами теоретическая кривая поглощения для аргона, представляющая собой суперпозицию отдельных линий поглощения и истинного края поглощения, построенных на основании формул (1) — (4). Кружками нанесена экспериментальная кривая, полученная Парратом. Как видно, кривые хорошо согласуются друг с другом.

Те же значения Δ и ν_0 были нами получены из данных более поздней работы Линда и Нильсона (8). Приведенная этими авторами

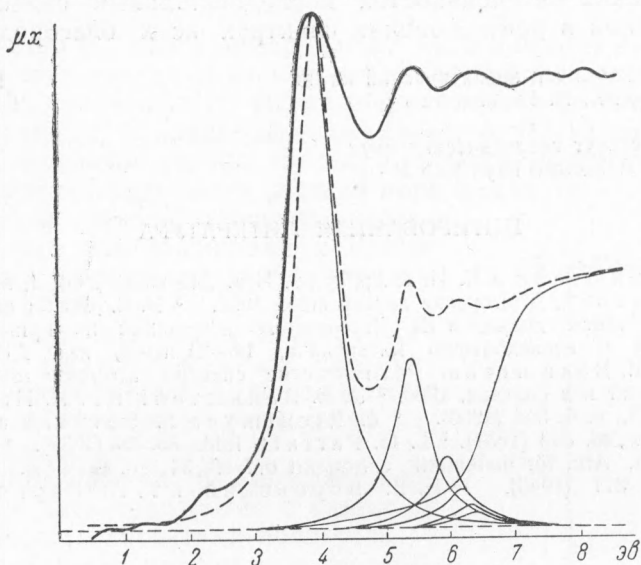


Рис. 2. Микрофотограмма K -края поглощения аргона. Пунктиром представлена теоретическая кривая поглощения

микрофотограмма и теоретическая кривая поглощения для аргона сопоставлены на рис. 2. Как видно из рисунка, положение отдельных флуктуаций коэффициента поглощения на микрофотограмме совпадает с положениями флуктуаций на теоретической кривой поглощения. Что касается интенсивности флуктуаций, то их сопоставление в данном случае затруднительно, так как в работе Линда и Нильсона приведена лишь микрофотограмма без указания всех экспериментальных условий и величин, необходимых для преобразования микрофотограммы в кривую, дающую истинный ход коэффициента поглощения.

Заметим, что величины $\nu_0 - \nu_4 = 2,7$ эв и $n^* = 2,23$, вытекающие из обработки всех имеющихся в настоящий момент экспериментальных данных, относящихся к рентгеновским спектрам поглощения аргона, в точности совпадают с соответствующими величинами, полученными из оптических спектров атома калия, которому уподобляется атомный остов аргона после его K -ионизации.

Это обстоятельство позволяет, в свою очередь, уточнить рентгеноспектроскопические результаты, полученные для криптона Шоу (9)

и истолкованные им недостаточно правильно. Воспользовавшись с этой целью для величины $\nu_0 - \nu_5$ криптона известным из оптики значением для энергии $5p$ -уровня атома рубидия, нетрудно получить из уравнения (1) для Δ криптона величину 2,72, которая, в соответствии с уравнением (2), позволяет подсчитать истинное соотношение интенсивностей последовательных селективных максимумов в рентгеновском спектре поглощения этого элемента. Оно оказывается тождественным с соответствующим соотношением, справедливым для аргона и отличным от неверного соотношения 1:0,60:0,30:0,12, приведенного Шоу. Что же касается самой структуры рентгеновского края поглощения криптона, то она может быть полностью понята, если, приняв ее подобной структуре края поглощения аргона, учесть разницу в порядковых номерах и ширинах начального K -состояния* для двух рассматриваемых элементов.

Аналогичным образом, воспользовавшись в случае ксенона оптическими данными для цезия, можно доказать практическую неизменность отношения интенсивностей последовательных селективных линий поглощения в рентгеновских спектрах всех благородных газов.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Поступило
22 II 1951

и
Институт геологических наук
Академии наук СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Е. Вайнштейн и К. И. Нарбутт, Изв. АН СССР, ОХН, в. 1, 71 (1945).
² Э. Е. Вайнштейн, Докторская диссертация, 1950. ³ Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 69, 771 (1949); Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов, 19—24 июня, изд. АН СССР, 1950, стр. 80. ⁴ Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, 1950. ⁵ Э. Е. Вайнштейн и К. И. Нарбутт, Изв. АН СССР, ОХН, в. 4, 344 (1950). ⁶ R. Richtmyer, S. Barnes and E. Ramberg, Phys. Rev., 46, 843 (1934). ⁷ L. G. Parratt, *ibid.*, 56, 295 (1939). ⁸ A. E. Lindh u. A. Nilsson, Ark. för matematik, astronomi o. fysik, 31, No. 11 (1944). ⁹ C. H. Shaw, Phys. Rev., 57, 877 (1940). ¹⁰ И. Б. Боровский и Р. Л. Баринский, ДАН, 72, 31 (1950).

* Используемый при этом метод учета ширины начального уровня перехода электронов в атоме аналогичен методу, предложенному для этой цели одним из нас в работе, выполненной совместно с И. Б. Боровским (¹⁰).