

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

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ТЕОРИЕЙ РЕНТГЕНОВСКОГО ОСНОВНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И ТЕОРИЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 30 IV 1951)

В работах, опубликованных в последнее время ^(1,2), было показано, что структура основного рентгеновского K -края поглощения атомов в газообразных молекулах может быть полностью расшифрована, если рассматривать ее как результат наложения непрерывного поглощения, соответствующего электронным переходам $1s \rightarrow \infty$, и серии линий поглощения, возникающих благодаря электронным переходам $1s \rightarrow nr$ в молекуле.

С другой стороны, начиная с 1932 г., в литературе по этому вопросу господствующее положение заняла теория тонкой структуры Кронига — Петерсена — Богдановича, рассматривающая возникновение флуктуаций коэффициента поглощения как результат рассеяния электронной волны, связанной с вырванным из K -уровня атома электроном, на электронных оболочках остальных атомов, образующих молекулу. Эта теория, получившая наиболее полное развитие на примере молекулы GeCl_4 ⁽³⁾, дает удовлетворительное совпадение теоретических результатов с экспериментом для флуктуаций коэффициента поглощения, расположенных вдали от основного K -края поглощения. В энергетической области, непосредственно прилегающей к краю (~ 15 эв), указанная теория терпит крах. Этого и следовало ожидать, так как одна из основных посылок этой теории состоит в наличии кинетической энергии у вырванного из K -уровня атома фотоэлектрона, движение которого описывается волновыми функциями непрерывного спектра. Это обстоятельство приводит к тому, что из поля зрения теории Кронига — Петерсена выпала вся область дискретных энергетических состояний валентных электронов, обеспечивающих химическую связь в молекуле, а также вся область свободных оптических уровней молекулы, на которые могут переходить электроны в процессе поглощения рентгеновских квантов.

Следует заметить, что если основоположники этой теории отдавали себе отчет об области ее применимости, прямо указывая ⁽⁴⁾, что они рассматривают лишь упругое рассеяние фотоэлектрона и исключают из рассмотрения случай захвата фотоэлектрона дискретным уровнем, то этого никак нельзя сказать о некоторых из их последователей. Особенно показательна в этом отношении работа Снайдера и Шоу ⁽⁵⁾, пытавшихся объяснить структуру рентгеновского K -края поглощения молекулы Br_2 на основе теории Кронига — Петерсена и не получивших сколько-нибудь удовлетворительных результатов, поскольку все наблюдающиеся флуктуации коэффициента поглощения расположены в области оптических уровней молекулы Br_2 . В пределах этой области энергии использование выводов теории Кронига — Петерсена физически не оправдано. В этой области энергии необходимо применять предложенные нами ⁽¹⁾ приемы

анализа структуры рентгеновского края поглощения. Вместе с тем, выделение этой длинноволновой тонкой структуры в пределах края поглощения атомов в молекулах, как это будет показано ниже, необходимо также и для количественной проверки выводов теории Кронига—Петерсена в той области энергии, в которой ее применение законно.

Для иллюстрации вышесказанного рассмотрим K -спектр поглощения германия в молекуле GeCl_4 , который в настоящее время изучен

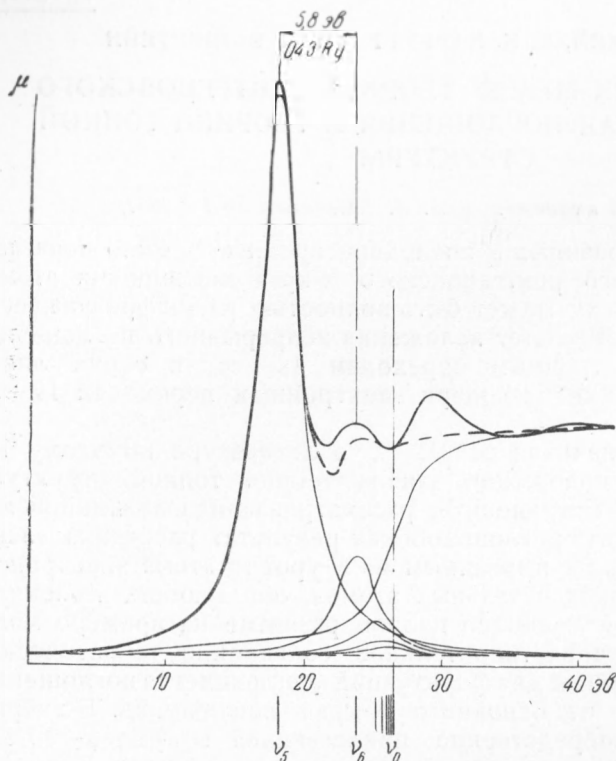


Рис. 1. K -край поглощения молекулы GeCl_4 . Сплошная кривая — эксперимент, пунктир — теоретическая кривая поглощения

всех линий поглощения на энергетической шкале, пользуясь формулой

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

где ν_n/R — энергия конечного уровня перехода с квантовым числом n ; η — эффективный заряд молекулярного остатка после K -ионизации поглощающего атома и n^* — эффективное главное квантовое число. Принимая, как и ранее, что форма линий селективного поглощения описывается дисперсионной формулой, а их максимальная интенсивность определяется соотношением

$$\tau_n = \text{const} \frac{\nu \eta^5}{Z^7 n^{*3}}, \quad (2)$$

где Z — порядковый номер элемента, мы можем построить серию линий поглощения. Истинный край поглощения может быть построен на основании соотношения

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

в котором γ — ширина K -уровня, а C — постоянная.

очень хорошо и который неоднократно использовался ранее для сравнения выводов теории с экспериментом. На рис. 1 сплошной жирной линией изображена кривая поглощения германия в молекуле GeCl_4 , построенная на основании последних экспериментальных данных⁽⁶⁾. Отождествляя на этой кривой, в соответствии с предложенной ранее методикой⁽¹⁾, первые два максимума с электронными переходами $1s-5p$ и $1s-6p$, соответственно, и измерив энергетическое расстояние между ними, оказавшееся равным 5,8 эВ, мы можем найти положение центра истинного края поглощения ν_0 , а также положение

Просуммировав все полученные таким образом линии поглощения и истинный край поглощения, мы получили теоретическую кривую поглощения, нанесенную жирной пунктирной линией на рис. 1. Сравнение этой кривой с экспериментальной обнаруживает: а) удовлетворительное согласие между теоретической кривой и экспериментальной для первых двух флуктуаций коэффициента поглощения; б) наличие флуктуаций коэффициента поглощения за точкой ν_0 , соответствующей центру истинного края поглощения и вместе с тем определяющей границу раздела между дискретным и непрерывным энергетическим спектром.

В соответствии с основными предположениями теории Кронига—Петерсена, предсказываемые этой теорией флуктуации коэффициента поглощения должны располагаться в области непрерывных энергий, а следовательно, и отсчет положения этих флуктуаций на энергетической шкале должен вестись от точки ν_0 , соответствующей началу непрерывного энергетического спектра, что возможно лишь после проведенного нами анализа наблюдаемой суммарной картины поглощения.

В табл. 1 сопоставлены экспериментальные и теоретические местоположения максимумов и минимумов тонкой структуры спектра поглощения германия в молекуле GeCl_4 . Левая часть таблицы иллюстрирует старую ошибочную попытку применения теории Кронига—Петерсена к объяснению

Таблица 1

Данные теории Кронига—Петерсена		Старый способ сравнения теории Кронига—Петерсена с экспериментом		Сравнение теории Кронига—Петерсена с экспериментом с учетом теории основного края				
Обозначения максимумов и минимумов	Положения максимумов и минимумов в эв	№№ флуктуаций коэффициента поглощения	Экспер. расстояния флуктуаций от фиктивного края поглощения (точка O) в эв	№№ наблюдаемых флуктуаций коэффициента поглощения	Обозначения максимумов и минимумов	Теорет. значения по Кронигу—Петерсену в эв	Экспер. расстояния флуктуаций от истинного края (точка ν_0) в эв	Примечания
A	2,8	1 (максимум)	1,6	1 (максимум)	1s—5p	—	—8,5	Область дискретных уровней молекулы
?	—	2 (минимум)	4,8	2 (минимум)	—	—	—4,9	
?	—	3 (максимум)	6,9	3 (максимум)	1s—6p	—	—2,7	
a	10	4 (минимум)	11	4 (минимум)	—	—	—0,5	
B	15	5 (максимум)	13	5 (максимум)	A	2,8	—2,8	
B	30	6 (минимум)	18	6 (минимум)	a	40	9	
C	36	7 (максимум)	22	7 (максимум)	B	15	13	
Y	59	8 (минимум)	39	8 (минимум)	C	30	29	
D	83	9 (максимум)	82	9 (максимум)	D	36	—	
δ	112	10 (минимум)	110	10 (минимум)	γ	59	—	
E	150	11 (максимум)	149	11 (максимум)	δ	83	76	
					E	112	114	Область непрерывного спектра
						150	142	

всего спектра поглощения. При этом приходилось игнорировать наличие флуктуаций 2 и 3, не находивших себе объяснения в этой теории. Правая часть таблицы иллюстрирует применение нового метода анализа структуры рентгеновского края, изложенного в настоящем сообщении, когда теория Кронига—Петерсена применяется лишь в области непрерывного энергетического спектра. В последнем столбце приведены значения расстояний максимумов и минимумов, отсчитанные от точки ν_0 , определяющей начало непрерывного энергетического спектра. Как видно из таблицы, согласие экспериментальных и теоретических результатов несколько улучшается. Однако обращает на себя внимание отсутствие на экспериментальной кривой максимума С и минимума γ , предсказываемых теорией Кронига—Петерсена.

Проведенный аналогичным образом анализ структуры края поглощения атомов серы в молекуле CS_2 позволяет, помимо объяснения происхождения флуктуаций коэффициента рентгеновского поглощения в пределах основного края, установить присутствие с коротковолновой стороны от истинного края поглощения (справа от точки ν_0) по меньшей мере одного ярко выраженного максимума поглощения на расстоянии 5,8 эв от ν_0 . Отсутствие аналогичных флуктуаций коэффициента поглощения с коротковолновой стороны от ν_0 в спектрах других, рассмотренных нами ранее молекул (2) может быть понято на основе теории Кронига—Петерсена, учитывая малую рассеивающую способность атомов водорода, входящих в эти молекулы.

Подводя итоги, можно сказать следующее.

1. Теория тонкой структуры рентгеновского края поглощения в молекулах газов Кронига—Петерсена—Богдановича принципиально не в состоянии описать флуктуации коэффициента поглощения с длинноволновой стороны от истинного края поглощения. Наблюдаемые в этой области флуктуации хорошо описываются на основе развитых нами представлений (1,2) о наличии линий селективного поглощения и истинного края поглощения, параметры которых определяются формулами (1), (2) и (3).

2. Наличие флуктуаций коэффициента поглощения в области непрерывной энергии, т. е. справа от точки ν_0 , может быть понято на основе представлений теории Кронига—Петерсена—Богдановича, и только в этой области имеет смысл применять эту теорию.

3. Сравнение экспериментальных результатов с предсказаниями теории Кронига—Петерсена—Богдановича возможно лишь после выделения из экспериментальной кривой группы линий поглощения и истинного края поглощения, центр которого (точка ν_0) должен быть принят за начало отсчета местоположения флуктуаций на энергетической шкале.

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

Поступило
21 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, 77, № 6 (1951). ² Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, 78, № 1 (1951). ³ D. R. Hartree, R. de L. Kronig and H. Petersen, Physica, 1, 895 (1934). ⁴ H. Petersen, Arch. Néerland. des Sciences exactes et nat., sér. III A, 14, 165 (1933). ⁵ T. M. Snyder and C. H. Shaw, Phys. Rev., 57, 881 (1940). ⁶ C. H. Shaw, ibid., 70, 643 (1946)