

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

## О ВЕЛИЧИНЕ СКАЧКА КОЭФФИЦИЕНТА РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

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

Известно <sup>(1)</sup>, что величина коэффициента рентгеновского поглощения атомов зависит от длины волны и атомного номера поглощающего элемента и может быть представлена в общем виде соотношением

$$\frac{\mu}{\rho} = \varphi(\lambda Z) = \text{const} (\lambda Z)^{f(\lambda Z)}, \quad (1)$$

в котором  $\mu/\rho$  — так называемый массовый коэффициент поглощения,  $\lambda$  — длина волны,  $Z$  — атомный номер элемента, а  $f(\lambda Z)$  — функция, изменяющаяся от 3 до 2,3 для величин  $\lambda Z$ , лежащих в интервале от 8 до 800. Известно также, что функция  $\varphi(\lambda Z)$  претерпевает разрыв при определенных для каждого из элементов значениях длин волн, отвечающих энергиям ионизации электронов, располагающихся на  $K$ ,  $L$  и других уровнях атома рассматриваемого элемента. Величина этого разрыва, т. е. скачок коэффициента в пределах края поглощения, характеризуется обычно отвлеченным числом, представляющим собой отношение величины коэффициента поглощения с коротковолновой стороны края к его значению со стороны длинных волн.

Теоретическое рассмотрение вопроса о зависимости величины скачка, например, скачка  $K$ -поглощения атомов  $S_k$ , от атомного номера элемента, предпринятое в свое время Крамерсом <sup>(2)</sup>, показало, что эта величина близка к значению 5,5 и может незначительно возрасти с уменьшением атомного номера элемента. Теория Крамерса хорошо согласуется с экспериментальными данными для тяжелых элементов. Однако по мере уменьшения атомного номера элемента, начиная с  $Z = 25$ , наблюдается прогрессивное возрастание величины  $S_k$ , выходящее далеко за пределы, допускаемые теорией. В связи с этим Ионссоном было предложено эмпирическое соотношение, именуемое иногда вторым законом поглощения, согласно которому

$$S_k = E_k / E_L, \quad (2)$$

где  $E_k$  — энергия  $K$ -уровня поглощающего атома,  $E_L$  — соответствующая энергия  $L$ -уровня. Рис. 1 иллюстрирует степень согласия формулы (2) с экспериментом. Кривая 1 выражает зависимость величины  $S_k$  от атомного номера  $Z$  по формуле (2). Точками отмечены экспериментальные значения. Заметим, что в области больших  $Z$  значения  $S_k$ , подсчитанные по формуле (2), приближаются к значениям, даваемым теорией Крамерса.

Несмотря на видимое согласие величин  $S_k$ , подсчитанных по формуле Ионссона, с опытными данными, физический смысл этого соот-

ношения недостаточно ясен. На это уже было обращено внимание вскоре после выхода работы Ионссона (3). Поэтому кажется целесообразным рассмотреть этот вопрос в свете новых представлений о структуре рентгеновских краев поглощения атомов (4, 5).

Ранее было показано, что структуру основного края поглощения атомов практически во всех излученных в настоящее время газообразных молекулах можно понять и количественно рассчитать, если рассматривать ее как результат суперпозиции истинного края поглощения, появление которого связано с переходом  $K$ -электрона в область

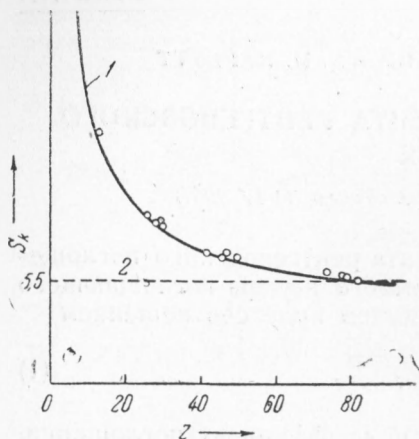


Рис. 1. Зависимость скачка коэффициента поглощения от атомного номера. 1— по Ионссону, 2— по Крамерсу

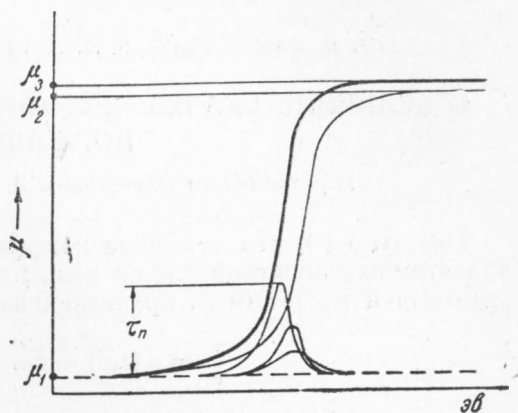


Рис. 2. Скачок коэффициента поглощения у криптона (случай малого искажения  $S_k$ ).

$$S_k = \frac{\mu_3}{\mu_1} \approx S_k = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

непрерывных энергий и селективных линий поглощения, [появляющихся в результате перехода  $K$ -электрона поглощающего атома на оптические уровни молекулы. Таким образом, истинный  $K$ -край поглощения, о котором идет речь в теории Крамерса, оказывается замаскированным группой селективных линий поглощения, располагающихся с длинноволновой стороны от истинного края. Поэтому наблюдаемая величина скачка поглощения  $S_k = \mu_3 / \mu_1$  (которая всегда и измерялась в качестве скачка поглощения) может иногда относиться отнюдь не к истинному краю поглощения элемента (см. рис. 3), а будет характеризовать относительную интенсивность первой селективной линии поглощения. Что касается последней величины и ее зависимости от атомного номера поглощающего элемента, то, по крайней мере для газообразных молекул, она может быть подсчитана (4) из соотношения

$$\tau_n = \text{const} \frac{\nu_0 \eta^5}{Z^2 n^{2.5}}, \quad (3)$$

в котором  $\nu_0$  — частота, отвечающая положению истинного  $K$ -края поглощения элемента,  $\eta$  — эффективный заряд молекулярного остатка после  $K$ -ионизации атома в процессе поглощения рентгеновских лучей молекулой,  $Z$  — порядковый номер поглощающего элемента,  $n$  — эффективное главное квантовое число, характеризующее конечный уровень перехода фотоэлектрона.

Как видно из формулы (3), интенсивность селективных линий особенно велика для легких элементов и зависит от атомного номера гораздо более резко, чем интенсивность непрерывного поглощения, определяемого формулой (1). Это приводит к тому, что, например, в

случае Kr (36) (см. рис. 2) интенсивность первой линии поглощения составляет лишь 30% от интенсивности истинного края поглощения, и поэтому наличие группы линий поглощения лишь незначительно искажает величину истинного скачка поглощения, так что  $S'_k \approx S_k$ . Иное имеет место в случае Ar (18) (см. рис. 3), где первая селективная линия в 1,9 раза превосходит величину истинного скачка поглощения, и наблюдаемая величина скачка  $S'_k = \mu_3 / \mu_1$  значительно отличается от истинного скачка поглощения  $S_k = \mu_2 / \mu_1$ , представляя собою отношение интенсивности первой селективной линии  $\tau_n$  к  $\mu_1$ . В соответствии с уравнениями (1) и (3) величина  $S'_k$  может быть подсчитана по формуле

$$S'_k = \text{const} \frac{\nu_0^{1+f(\lambda Z)} \eta^5}{Z^{7+f(\lambda Z)} n^{23}} \quad (4)$$

и зависит от атомного номера  $Z$  (в отличие от независимой от  $Z$  согласно теории величины  $S_k$ ). Учитывая, что  $\nu_0 \sim Z^2$ , а  $f(\lambda Z)$  для легких элементов с атомными номерами  $Z < 25$ , по данным Ионссона, равна 2,7, получаем

$$S'_k \frac{\text{const} \cdot \eta^5}{Z^{2,3} n^{23}} \quad (5)$$

Можно показать, что для аргона (для которого величина кажущегося скачка поглощения  $S_k = 10,4$ ) величина истинного скачка поглощения, вычисленная с помощью формулы (5), близка к теоретическому значению 5,5.

С рассматриваемой точки зрения становится понятным, почему значительные «отступления» величин наблюдаемых скачков поглощения от теоретического значения начинают проявляться у элементов с атомными номерами меньшими чем 25. Это связано с тем, что у этой группы элементов интенсивность линий поглощения становится сравнимой с интенсивностью непрерывного поглощения, а при дальнейшем уменьшении атомного номера поглощающего элемента все более и более обгоняет последнюю величину. Для элементов с атомными номерами, большими чем 25, интенсивность линий поглощения, как правило, меньше интенсивности непрерывного поглощения и вносит лишь более или менее значительную поправку к последней величине.

Все вышесказанное позволяет думать, что согласие соотношения Ионссона с данными эксперимента является случайным и, как это можно показать, обусловлено тем, что для элементов с малыми атомными номерами зависимость  $E_K/E_L$  от  $Z$  очень близка к соотношению (5), если в последнем предполагать постоянство величин  $n^*$  и  $\eta$ . Однако последнее обстоятельство служит лишь дополнительным аргументом, подчеркивающим ограниченность и иллюзорность закона Ионссона. В самом деле, известно, что даже для газообразных молекул,

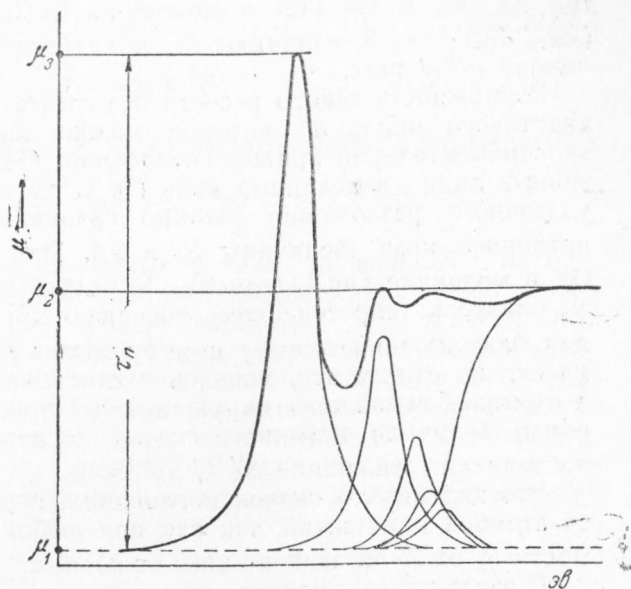


Рис. 3. Скачок коэффициента поглощения у аргона (случай сильного искажения  $S'_k$ ).

$$S'_k = \frac{\mu_3}{\mu_1} \approx \frac{\tau_n}{\mu_1} \neq S_k = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

имеющих заполненные внешние оболочки, для которых, строго говоря, и были получены использованные в тексте формулы, величины  $n^*$  и  $\eta$  претерпевают изменения при переходе от соединения к соединению. Особенно это относится к величине эффективного квантового числа  $n^*$ , которое, как это было показано (<sup>4</sup>), меняется в довольно широких пределах для одного и того же атома в различных молекулах и должно, в согласии с (5), обуславливать сильное изменение  $S'_k$ . Так например, для близких по порядковому номеру элементов Кг (36) и Ge (32) в молекуле  $\text{GeCl}_4$ , для которых отношение  $(Z_{\text{Kг}}/Z_{\text{Ge}})^{2,3} = 1,3$ , величины  $S'_k$ , подсчитанные по формуле (5), отличаются в 7,2 раза.

Возможность такого расчета основывается на знании эффективного квантового числа  $n^*$ , которое можно получить после разложения экспериментальной кривой поглощения Ge в молекуле  $\text{GeCl}_4$  на селективные линии и истинный край (<sup>6</sup>). С другой стороны, только после указанного разложения законно сравнивать интенсивность линий и истинного края (величины  $S'_k$  и  $S_k$ ). При этом оказывается, что для Ge в молекуле  $\text{GeCl}_4$  значение  $S'_k = 14,3$  (теоретическое  $S'_k = 13,2$ ), а  $S_k$  близко к теоретическому значению 5,5. Итак, мы видим, что даже для близких по атомному номеру элементов величины  $S'_k$  могут весьма сильно отличаться, меняясь с изменением типа химической связи и атомов ближайшего окружения (величины  $n^*$  и  $\eta$ ). С другой стороны, величина истинного скачка поглощения остается практически постоянной (отношение  $S_k^{(\text{Kг})}/S_k^{(\text{Ge})} \approx 1$ ).

Это значит, что скачок поглощения в смысле Ионссона не является атомной константой, так как при любой конкретной форме зависимости  $S'_k$  от  $Z$  он зависит еще от  $n^*$  и  $\eta$ .

В заключение отметим, что приведенные в настоящем сообщении количественные оценки отношения интенсивности первой линии поглощения к интенсивности истинного края по формуле (5) могут быть использованы при анализе экспериментальных кривых поглощения (как это было сделано ранее (<sup>4,5</sup>)) для расчета масштабного множителя  $c$  в формуле, определяющей ход истинного края поглощения в зависимости от  $\nu$ .

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

Поступило  
21 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Jonsson, Dissertation, Uppsala, 1928. <sup>2</sup> H. Kramers, Phil. Mag., 46, 836 (1923). <sup>3</sup> R. Richtmyer, Nature, 110, 915 (1927). <sup>4</sup> Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, 77, № 6 (1951). <sup>5</sup> Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, 78, № 1 (1951). <sup>6</sup> Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт и Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 79, № 1 (1951).