

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

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СКАЧКА КОЭФФИЦИЕНТА
РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТОНКОЙ
СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО КРАЯ**

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 22 XI 1951)

В последнее время стали известными результаты изучения⁽¹⁾ спектров поглощения Ge в ряде соединений. Это дало возможность развить предложенный ранее⁽²⁻⁵⁾ метод расчета тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов в молекулах и сделать его пригодным даже в тех случаях, когда в крае отсутствуют четко выраженные флуктуации коэффициента поглощения.

§ 1. В работе⁽¹⁾ были проведены абсолютные измерения коэффициентов поглощения Ge в молекулах Ge₂H₆, GeH₄, GeCl₄ и GeBr₄. Пользуясь этими данными, можно проверить справедливость и уточнить один из основных выводов теории, касающийся отношения интенсивностей последовательных линий поглощения в пределах основного края к истинному краю поглощения. Было показано⁽⁵⁾, что величина скачка коэффициента поглощения, которая обычно относилась к непрерывному поглощению, представляет собой меру относительной интенсивности первой селективной линии. Именно этим и объясняется быстрое возрастание этой величины по мере уменьшения порядкового номера элемента в области с $Z < 30$. Значение же истинного скачка непрерывного поглощения, которое может быть установлено после расшифровки структуры края поглощения, лишь слегка возрастает в области легких элементов. Если отношение интенсивности селективной линии к коэффициенту непрерывного поглощения с длинноволновой стороны края обозначить через s'_k , а величину истинного скачка поглощения через s_k , то связь между ними может быть выражена соотношением

$$\frac{s'_k}{s_k} = \frac{C\eta^5}{Z^{2,3}n^{*3}}, \quad (1)$$

в котором n^* — эффективное главное квантовое число, Z — порядковый номер поглощающего атома, а η — зарядность K -ионизированной молекулы. Уравнение (1) позволяет, основываясь на знании величин s'_k и s_k для спектра одного из хорошо изученных элементов, вычислять отношение s'_k/s_k в спектрах поглощения других элементов. Для этого необходимо лишь знание эффективного квантового числа в молекуле. Его можно^(2,3) определить рентгено-спектроскопически. Таким образом, опираясь на данные, полученные из спектра поглощения Ag, было⁽⁴⁾ вычислено s'_k для Ge в молекуле

GeCl_4 . Оно оказалось равным 13,2. Экспериментально определенное значение s'_k , по данным (1), равно 13,7. Совпадение обеих величин вполне удовлетворительное. Это значит, что точность соотношения (1), а следовательно, и точность исходной формулы для интенсивности линий поглощения, даже в случае молекул типа GeCl_4 или GeBr_4 , не меньше, чем $10^0\%$.

§ 2. Вышесказанное позволяет предложить новый прием для расчета рентгеновских спектров поглощения, пригодный даже в тех случаях, когда в крае отсутствуют четко выраженные флуктуации. Таковы, например, края поглощения Ge в молекулах GeH_4 и Ge_2H_6 . Предлагаемый метод основан на использовании экспериментально установленной величины скачка коэффициента поглощения с длинноволновой стороны края. Воспользовавшись соотношением (1), можно обратить задачу и, вычислив n^* , воссоздать тонкую структуру края. Для расшифровки тонкой структуры краев поглощения Ge в молекулах GeH_4 и Ge_2H_6 мы опирались на экспериментальные данные, относящиеся к спектру поглощения Ge в двух других изученных молекулах GeCl_4 и GeBr_4 , и на результаты расчета этих спектров. Отношение s'_k/s_k для молекулы GeCl_4 равно 2,06. Вычисленное (4) значение $n^* = 1,28$. Пользуясь (1), нетрудно заключить, что

$$n_x^* = n_{\text{GeCl}_4}^* \sqrt[3]{\frac{(s'_k/s_k)_{\text{GeCl}_4}}{(s'_k/s_k)_x}} \quad (2)$$

Так как $\left(\frac{s'_k}{s_k}\right)_{\text{GeCl}_4} = 2,06$, а $\left(\frac{s'_k}{s_k}\right)_x = \frac{h_l}{h_0 + h_k}$, где h_l — интенсивность первой линии поглощения, $h_0 + h_k$ — интенсивность истинного края, а h_0 — величина коэффициента поглощения на его длинноволновой стороне, то уравнение (2) можно переписать в виде

$$n_x^* = 1,28 \sqrt[3]{\frac{2,06 (h_0 + h_k)}{h_l}} \quad (3)$$

Уравнение (3) связывает интенсивность первой селективной линии в крае с величиной n^* , задающей взаимное расположение всех линий поглощения серии и положение ее границы по формуле

$$\frac{\nu_n}{R} = \frac{\nu_\infty}{R} - \frac{\eta^2}{n^2} \quad (4)$$

Расчет структуры краев поглощения проводился методом последовательных приближений. Вначале высота линии поглощения h_l принималась равной разности между максимальным значением коэффициента поглощения на длинноволновой стороне края и величиной h_k . Для выбранного h_l подсчитывалось предварительное значение n^* , и полностью строилась суммарная теоретическая кривая поглощения. Она отличалась от экспериментальной. Из сравнения обеих кривых в точке, отвечающей первому максимуму на экспериментальной кривой, находилось новое уточненное значение h_l , и расчет производился снова. Такая процедура повторялась до тех пор, пока не достигалось удовлетворительное совпадение суммарной теоретической кривой поглощения с экспериментальной. Расчет края поглощения Ge в моле-

кулах GeCl_4 и GeBr_4 , проведенный на основании измерений расстояния между первыми двумя максимумами поглощения по методу (2, 3), позволяет непосредственно установить ширину линий поглощения.

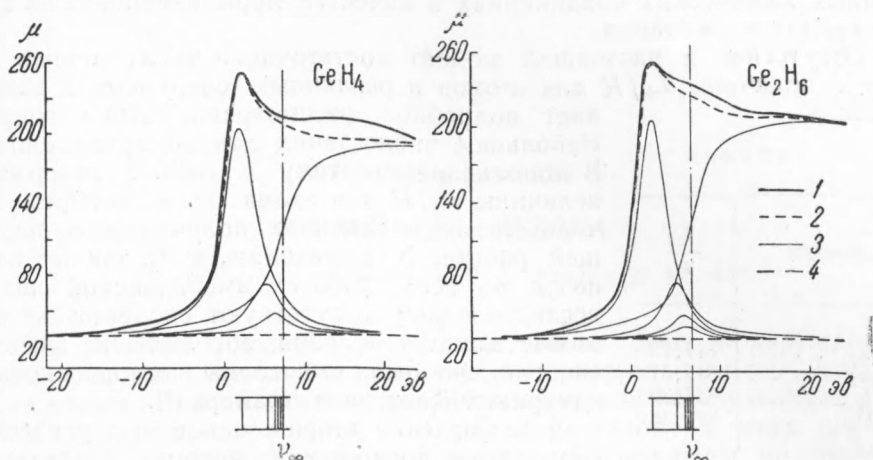


Рис. 1. Рентгеновские K -спектры поглощения Ge в молекулах GeH_4 и Ge_2H_6 . 1—экспериментальные кривые, 2—суммарные теоретические кривые, 3—линии селективного поглощения и истинный край, 4—положение линий поглощения и истинного края

При расчете спектров поглощения молекул GeH_4 и Ge_2H_6 ширина линий поглощения принималась равной ширине линий в спектрах GeCl_4 и GeBr_4 . Результаты расчета спектров поглощения Ge в молекулах GeH_4 и Ge_2H_6 представлены на рис. 1. Численные данные приведены в табл. 1.

Обращает на себя внимание сходство в свойствах обеих молекул, обнаруживающееся после расшифровки их краев поглощения.

Таблица 1

Результаты расчета спектров поглощения Ge

Молекула	n^*	Δ	$\frac{\nu_\infty}{R} - \frac{\nu_{5p}}{R}$ в эв	Относит. интенсивн. линий поглощ.	Поляризуе- мость $\alpha \cdot 10^{24}$
GeH_4	1,70	3,30	4,7	1:0,25:0,09:0,046	2,5
Ge_2H_6	1,74	3,26	4,5	1:0,26:0,10:0,050	2,4

§ 3. Специфической особенностью рентгеноспектрального метода изучения энергетической структуры молекул является возможность с его помощью, наряду с изучением молекулы в целом, количественно регистрировать изменения в состоянии атома, которыми сопровождается его вступление в химическую связь с соседями по соединению.

Это следует из того, что по рентгеновским спектрам поглощения, помимо определения n^* , можно вычислить энергию, необходимую для

удаления K -электрона за пределы поглощающего атома (ν_{∞}/R)*. Кроме того, независимость энергии K -уровня атома от химической связи позволяет рассматривать разность в значениях ν_{∞}/R для атомов в различных химических соединениях в качестве меры изменения их энергетического состояния.

Отсутствие в настоящий момент достаточного числа точных данных о величине ν_{∞}/R для атомов в различных соединениях затрудняет подробное рассмотрение этого вопроса. Небольшое число таких данных приведено в (2). В дополнение к этому в табл. 2 содержатся величины ν_{∞}/R для атома Ge в четырех изученных его соединениях, полученные в настоящей работе. К сожалению, в (1), так же как и почти во всех работах американской школы исследователей, отсутствуют сведения, необходимые для вычисления абсолютных значений энергии. Они были вычислены нами на основании измерений Костера и Кламера (6).

§ 4. Создание теории основного рентгеновского края поглощения, которая оказалась в состоянии количественно объяснить весь накопленный до сих пор экспериментальный материал по рентгеновским спектрам поглощения атомов в молекулах, не может не сказаться на оценке степени физической обоснованности теории тонкой структуры, предложенной Кронигом и Петерсенем. Даже в той области, где использование этой теории кажется физически оправданным, она (как показывает сравнение с экспериментом) не всегда может объяснить причины, приводящие к появлению отдельных флуктуаций коэффициента поглощения** и не всегда правильно предсказывает их положение. Поэтому кажется необходимым критическое рассмотрение основ этой теории и тех методов расчета, которыми она пользуется в настоящее время.

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

Поступило
20 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Glaser, Phys. Rev., **82**, 618 (1951). ² Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, **77**, 1003 (1951). ³ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, **78**, 39 (1951). ⁴ Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт и Э. Е. Вайнштейн, ДАН, **79**, 49 (1951). ⁵ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский и К. И. Нарбутт, ДАН, **79**, 225 (1951). ⁶ D. Coster and G. Kramer, Physica, **1**, 1889 (1934).

* В рентгеновской спектроскопии обычно принято эту величину именовать энергией K -состояния поглощающего атома.

** См., например, структуру рентгеновского спектра поглощения Ge в GeH₄ (рис. 1).