

К. И. НАРБУТТ, Р. Л. БАРИНСКИЙ и Э. Е. ВАЙНШТЕЙН
СТРУКТУРА ОСНОВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО КРАЯ
ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 22 XI 1951)

§ 1. К числу наиболее тщательно исследованных спектров поглощения ионов в растворе относятся K -спектры Mn^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} и Zn^{++} в водных растворах их сульфатов, нитратов и хлоридов. Эти спектры очень похожи друг на друга, и их общий вид почти не зависит от состава солей.

В отличие от изучавшихся ранее молекул благородногазовой структуры, рассматриваемые ионы характеризуются мультиплетным строением np -уровней. Однако в случаях, когда расстояние между компонентами мультиплетов мало по сравнению с расстоянием между уровнями с различным главным квантовым числом, можно в первом приближении характеризовать их центром тяжести и, игнорируя наличие молекул растворителя, координированных вокруг каждого иона, свести таким образом задачу к рассмотрению водородоподобной модели. Принятые выше упрощения при рассмотрении структуры основного K -края поглощения позволяют воспользоваться результатами предыдущих работ (^{1, 2}). Зарядность иона после его K -ионизации (η) следует положить равной трем.

Влияние мультиплетной структуры термов и молекул растворителя сказывается в виде дополнительного (по сравнению с газами) расширения линий поглощения*. В качестве примера разберем основной K -край поглощения иона Zn^{++} , представленный на рис. 1. Совпадение теоретической кривой с экспериментальной вполне удовлетворительно. Аналогичная картина имеет место и для спектров поглощения ионов Cu^{++} , Ni^{++} и Mn^{++} , экспериментально изученных в работах (⁴⁻⁶). В табл. 1 сведены результаты анализа этих спектров.

Рассмотрение данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Ионизационные потенциалы K -ионизированных ионов Zn^{++} и Cu^{++} , вычисленные на основании анализа рентгеновских спектров поглощения ионов в растворе, совпадают с величинами, полученными из оптики**. При этом следует учитывать, что изучаемый ион после его K -ионизации уподобляется иону с порядковым номером на единицу большим, чем у исходного.

* Это нашло свое отражение в способе построения селективных линий, принятом в настоящей работе. Так как каждая из линий поглощения является суммой нескольких индивидуальных компонент мультиплета, то она не может описываться дисперсионной формулой. Форма первой линии получалась путем симметричного отображения длинноволновой ветви экспериментальной кривой поглощения, остальные — пропорциональным уменьшением ординат.

** Худшее совпадение для Mn^{++} и Ni^{++} объясняется, повидимому, отличием их электронной структуры от благородногазовой, что приводит к резкому увеличению расстояний между компонентами мультиплетов и затрудняет точное определение центров тяжести np -уровней.

Таблица 1

Поглощающий ион	Рентген							Оптика		
	Г в эв	$\frac{\nu_{5p}}{R} - \frac{\nu_{4p}}{R}$ в эв	n^*	Соотношение интенсивности первых 4 линий поглощения	$\frac{\nu_{\infty}}{R} - \frac{\nu_{4p}}{R}$ в эв	Потенциал ионизации в эв	Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{14}$ **	$\frac{\nu_{4p}}{R} - \frac{\nu_{осн}}{R}$ в эв**	Потенциал ионизации в эв	Источник
Zn ⁺⁺	9,0	11,6	2,32	1:0,34:0,16:0,08	22,5	30,5	0,14	8,0	30,6	(13)
Cu ⁺⁺	13,5	12,0	2,30	1:0,34:0,16:0,08	23,1	40,3	0,14	17,2	40,0	(15)
Ni ⁺⁺	11,0	13,8	2,22	1:0,33:0,15:0,08	24,7	39,2	0,15	13,2	37,9	(16)
Mn ⁺⁺	11,0	8,0	2,78	1:0,40:0,20:0,11	16,5	27	0,10	10,5	30,0	(14)

* Вопрос о вычислении поляризуемости из рентгеноспектроскопических данных рассмотрен в сообщении (2).

** $\frac{\nu_{4p}}{R} - \frac{\nu_{осн}}{R}$ — энергия 4p-уровня относительно основного состояния иона.

2. Ширина линий поглощения у ионов в растворах намного превышает таковую в спектрах газообразных молекул. В последних она в точности равна ширине K-состояния поглощающего атома (например 0,58 эв у Ag и 3 эв у Ge в спектре GeCl₄). Расширение линий в спектрах ионов в растворах* максимально для Cu⁺⁺ и наименьшее у Zn⁺⁺. Это расширение может быть понято, если учесть возмущающее влияние на энергетические уровни иона со стороны молекул растворителя, образующих сольватную оболочку вокруг каждого из них. Вызываемое этим возмущением дополнительное расщепление энергетических уровней иона минимально у Zn⁺⁺, структура электронного остова которого в растворе подобна благородному газу. По понятным причинам ширина истинного края поглощения претерпевает значительно меньшие изменения и близка по величине к ширине K-состояния.

3. Для всех рассмотренных ионов удовлетворительное согласие теории с экспериментом можно получить, положив величину зарядности иона (η) равной трем. Это же значение η получается и из анализа оптических данных**.

4. Соотношение, задающее связь между интенсивностями первой селективной линии и истинным краем поглощения***, при переходе к многозарядным ионам оправдывается лишь качественно. Относительная интенсивность селективной линии на опыте значительно меньше, чем это следует из теоретической формулы.

§ 2. На рис. 1 сопоставлены кривая зависимости коэффициента рентгеновского поглощения от частоты (1) и соответствующая ей микрофотометрическая кривая (3).

Положение основных флуктуаций на обеих кривых совпадает, а их относительные интенсивности раз-

* Ширина K-состояния у каждого из рассматриваемых ионов не превышает 3 эв.

** Например для Ga III, которому уподобляется Zn⁺⁺ после его K-ионизации.

*** См. формулу (5) в сообщении (7).

лично. Аналогичное явление отмечалось и ранее (1, 2). Знание интенсивности рентгеновских лучей, падающих на абсорбент (I_0), и интенсивности фона спектрограммы (I_{ϕ})* позволяет осуществлять переход от микрофотометрической кривой к кривой коэффициента поглощения. Не исключена возможность и обратного пересчета**.

В известном интервале толщин поглотителя характер кривой коэффициента поглощения, полученной в результате пересчета фотометрической кривой, не зависит от толщины абсорбента. Однако, если в процессе экспериментирования будет превышена критическая толщина

$$l_{\text{макс}} = \frac{1}{\mu_{\text{л}}} \ln \frac{I_0}{I_{\phi}},$$

где $\mu_{\text{л}}$ — величина коэффициента поглощения первой линии в крае, то дальнейшее утолщение поглотителя приводит к необратимым искажениям в структуре края. При $l = l_{\text{макс}}$ интенсивность спектрограммы в месте, соответствующем линии поглощения, станет равной интенсивности фона. Дальнейшее утолщение поглотителя уже не скажется на изменении интенсивности линии. Оно приведет лишь к искажению (расширению) ее профиля. В то же время интенсивность остального участка спектра, характеризующегося $\mu < \mu_{\text{л}}$, будет прогрессивно уменьшаться и достигнет величины фона при значительно больших толщинах поглотителя. Тонкая структура края будет постепенно «погасать» вплоть до полного исчезновения. Рассмотренное влияние толщины поглотителя на характер краев поглощения тем больше, чем больше разница в величинах коэффициента поглощения абсорбционной ли-

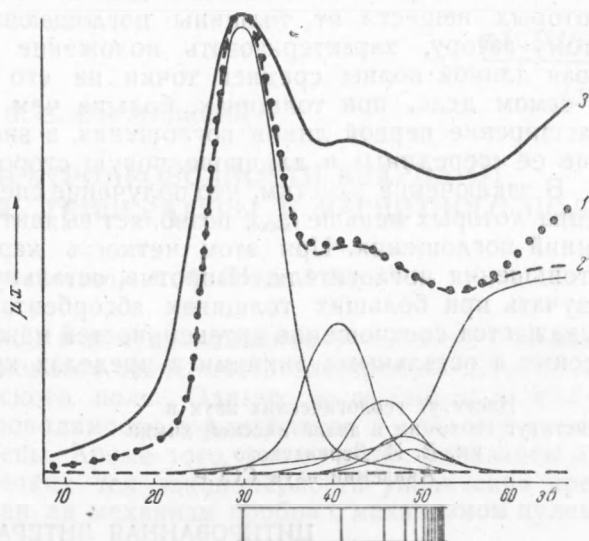


Рис. 1. Рентгеновский К-край поглощения иона Zn^{++} в нормальном водном растворе. 1 — экспериментальная кривая, 2 — суммарная теоретическая кривая, 3 — микрофотограмма; тонкие линии — контуры линий селективного поглощения

ния. Оно приведет лишь к искажению (расширению) ее профиля. В то же время интенсивность остального участка спектра, характеризующегося $\mu < \mu_{\text{л}}$, будет прогрессивно уменьшаться и достигнет величины фона при значительно больших толщинах поглотителя. Тонкая структура края будет постепенно «погасать» вплоть до полного исчезновения. Рассмотренное влияние толщины поглотителя на характер краев поглощения тем больше, чем больше разница в величинах коэффициента поглощения абсорбционной ли-

* Величина I_{ϕ} представляет собой интенсивность вуали, появляющейся на спектрограмме благодаря воздействию на пленку рассеянного излучения, непрерывного спектра более высоких порядков отражения и других факторов. При использовании фотографического метода регистрации спектров измерение этой величины представляет некоторые трудности и большей частью не производится. Одним из простейших методов ее определения могло бы быть измерение фотоплотности на спектрограмме, полученной после поворота кристалла в сторону от угла отражения лучей данной длины волны. Другой метод состоит в замене кристаллической пластинки пластинкой тех же размеров и того же состава, но сделанной из аморфного вещества (например, заменой кристалла кварца плавленным кварцем).

** Так например, легко пересчитать кривую коэффициента поглощения для аргона, полученную Парраттом (9), на интенсивность и показать, что она приближается к микрофотометрической кривой, приведенной в работе (10). Для такого пересчета достаточно знать отношение коэффициента поглощения в любой точке кривой к его вели-

чине в максимуме первой линии и соотношение (8) $l_{\text{опт}} = \frac{1}{\mu_1} \frac{\ln S'_k}{S'_k - 1}$, связывающее величину скачка коэффициента поглощения (S'_k) с оптимальной толщиной поглотителя ($l_{\text{опт}}$).

нии (μ_l) и остального участка края*. Подобное явление наблюдалось экспериментально Рулом⁽¹¹⁾ (не сумевшим дать ему должного объяснения) и другими исследователями⁽¹²⁾ при изучении M_{IV} , ν -краев поглощения тяжелых элементов, характеризующихся наличием в крае весьма интенсивных линий поглощения. Между прочим, именно влиянием толщины поглотителя объясняется обнаруженный в⁽¹⁵⁾ факт излома кривых $\lg I_0/I = f(l)**$. Оно же позволяет понять причину найденной Рихтмайером «зависимости» длины волны края поглощения некоторых веществ от толщины поглощающего слоя, если, подобно этому автору, характеризовать положение наблюдающегося на опыте края длиной волны средней точки на его длинноволновой стороне. В самом деле, при толщинах, больше чем $l_{\text{макс}}$, должно наблюдаться расширение первой линии поглощения, а значит и кажущееся смещение ее «середины» в длинноволновую сторону.

В заключение заметим, что получение спектров от абсорбентов, толщина которых меньше $l_{\text{макс}}$, позволяет выявить профиль наиболее ярких линий поглощения. При этом четкость картины возрастает по мере утоньшения поглотителя. Напротив, остальную часть спектра удобно изучать при больших толщинах абсорбента, помня, что при $l > l_{\text{макс}}$ искажается соотношение интенсивностей между первой линией поглощения и остальными линиями в пределах края.

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

Поступило
2 XI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, ДАН, 77, 1003 (1951)
² Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, ДАН, 78, 39 (1951). ³ Р. Баринский, К. Нарбутт и Э. Вайнштейн, ДАН, 79, 49 (1951). ⁴ W. Veeman and J. Bearden, Phys. Rev., 61, 455 (1942). ⁵ H. Hanson and W. Veeman, *ibid.*, 76, 118 (1949). ⁶ Э. Вайнштейн, ДАН, 69, 771 (1949). ⁷ Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, ДАН, 79, 225 (1951). ⁸ Э. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, 1950, стр. 16.
⁹ L. Paggatt, Phys. Rev., 56, 295 (1939). ¹⁰ A. Lindh u. A. Nilsson, Ark. f. mat., astr. o. fysik, 31, No. 11 (1944). ¹¹ K. Rule, Phys. Rev., 68, 246 (1945). ¹² И. Боровский и Р. Баринский, ДАН, 72, 31 (1950). ¹³ R. Bacher and S. Goudsmith, Atomic Energy States, 1932. ¹⁴ B. Edlen and P. Swings, Astrophys. Journ., 92, 532 (1942). ¹⁵ D. Tomboulia n and E. Pell, Phys. Rev., 83, 1196 (1951). ¹⁶ A. Shenstone and L. Willets, Phys. Rev., 83, 104 (1951).

* Как это имеет место, например, в M_{IV} , ν - или L_{II} , III-краях поглощения тяжелых и переходных элементов.

** Неучет этого обстоятельства сделал невозможным для автора⁽¹⁵⁾ дать объяснение этому явлению. Предложенное им „объяснение“ нельзя признать убедительным.