

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН

К ТЕОРИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 VI 1953)

Недавно было показано⁽¹⁾, что для расчета структуры рентгеновских спектров поглощения ионов в растворе в первом приближении применим метод, использованный ранее^(2, 3) для расшифровки краев поглощения атомов в молекулах газа. Принималось, что влияние молекул растворителя и мультиплетная структура термов ионов приводят к дополнительному (по сравнению с газом) расширению линий селективного поглощения и что величина этого расширения остается неизменной для всех линий серии. На этом основании при синтезе теоретической кривой поглощения форма первой линии поглощения устанавливалась путем симметричного отражения длинноволнового участка экспериментального края поглощения, а форма остальных линий серии путем пропорционального уменьшения ординат первой из них. Такой способ построения линий селективного поглощения и синтеза теоретической кривой, конечно, может рассматриваться в качестве сугубо приближительного. Необходимость его усовершенствования и уточнения сделалась особенно очевидной в связи с результатами последних экспериментальных исследований в этой области⁽⁴⁾. Изложению уточненного метода расчета структуры рентгеновских спектров поглощения ионов в растворах и некоторых результатов применения этого метода для расшифровки краев поглощения ионов Zn^{++} и Cu^{++} в различных растворителях посвящено настоящее со-общение.

Как известно^(2, 3, 5), форма линий селективного рентгеновского поглощения атомов в молекулах газов*, независимо от степени их сложности, хорошо описывается дисперсионной формулой. Ширина такой линии в произвольном сечении x_m , характеризующемся величиной m (отношение интенсивности линии в максимуме I_0 к интенсивности на контуре I на уровне выбранного сечения), связана⁽⁷⁾ с так называемой полушириной Γ соотношением

$$\frac{x_m}{\Gamma} = \sqrt{m-1}. \quad (1)$$

Степень согласия теоретической кривой $x_m/\Gamma = f(m)$ с экспериментом иллюстрирует кривая I рис. 1. Пунктирная линия представляет зависимость (1), а крестиками и точками обозначены экспериментальные значения x_m/Γ для первой линии поглощения в краях поглощения газообразного Ag и Ge в молекуле $GeCl_4$.

* Это же справедливо и для некоторых твердых тел⁽⁶⁾.

Иное имеет место в рентгеновских спектрах поглощения ионов в растворах. В этих спектрах линии селективного поглощения отличаются значительной шириной, а их форма искажена по сравнению с дисперсионной. Если и в этом случае характеризовать форму линий соотношением, связывающим x_m / I с m , то, например, для ионов Zn^{++} и Cu^{++} его можно представить кривой II рис. 1.

Упомянутые особенности в форме рентгеновских линий поглощения ионов в растворах можно понять, если учесть влияние электрического поля молекул растворителя, в котором находится рассматриваемый ион и координированные вокруг него молекулы сольватной оболочки. Расщепленная под влиянием поля группа энергетических уровней, захватывающих в процессе поглощения K -электрон поглощающего атома, вследствие относительно малой* разрешающей силы спектральных приборов в рентгеновской области будет суммарно воспринята как широкая (по сравнению с газом) линия поглощения, отвечающая данному значению главного квантового числа конечного уровня перехода электрона. Вместе с тем, взаимодействие иона с молекулами растворителя внутри сольвата должно привести к изменению поляризуемости сольватированного иона по сравнению со свободным и, следовательно (², ³), к изменению энергетической протяженности и структуры основного края поглощения рассматриваемого иона в различных растворителях. С этой точки зрения становятся понятными результаты последних экспериментальных работ (⁴), в которых изучались рентгеновские спектры поглощения ионов в различных растворителях. Для их теоретического истолкования можно ограничиться лишь рассмотрением случая линейного штарк-эффекта**. Это позволяет, сделав некоторые упрощающие допущения об интенсивности отдельных компонент, предположить, что, благодаря молекулярному полю, узкие в газе линии рентгеновского поглощения в растворе превращаются в полосу, ширина которой определяется расстоянием между крайними компонентами терма, расщепленного вследствие штарк-эффекта. Последняя величина, которую мы будем обозначать Δ , как известно, равна

$$\Delta = \text{const.} \cdot \frac{n(n-1)}{\eta} \bar{F}, \quad (2)$$

где \bar{F} — величина среднего электрического поля***, действующего на

* Это объясняется большой по сравнению с тем, что имеет место в оптической области спектра, шириной начального уровня перехода электрона.

** Законность такого ограничения вытекает, во-первых, из доказанной ранее (⁸) возможности рассматривать процесс рентгеновского поглощения ионами Zn^{++} и Cu^{++} в растворах на основе водородоподобной модели, а во-вторых, опирается на экспериментально обнаруженный в (⁴) факт линейности зависимости энергии $(\eta/n^*)^2$ от дипольного момента молекул растворителя. Сделанное предположение позволяет очень просто объяснить последнюю зависимость.

*** Если рассматриваемый ион окружен дипольными молекулами, то напряженность поля \bar{F} пропорциональна величине дипольного момента последних.

сольватированный ион в растворе; n — главное квантовое число; η — эффективный заряд K -ионизированного сольватированного иона. Имея в виду сказанное выше, представим полную ширину линии селективного поглощения в спектре поглощения иона в растворах в виде

$$\Gamma = \Delta + k\Gamma_0, \quad (3)$$

где Γ — экспериментально наблюдаемая ширина линии в спектре поглощения иона в растворе; Γ_0 — ширина начального уровня перехода (практически равная ширине одноименной линии поглощения в рентгеновском спектре атома в газообразной молекуле); k — коэффициент, величина которого меняется от 0 до 1.

Величина последнего коэффициента зависит от соотношения определяемых на опыте величин Γ и Γ_0 . Его численное значение, отвечающее величине отношения Δ/Γ_0 или Γ_0/Γ , в первом приближении может быть определено с помощью графиков, представленных на рис. 2. Из уравнений (2) и (3) следует, что, в отличие от того, что имеет место в рентгеновских спектрах поглощения молекул газов, величина Γ для спектров ионов в растворах должна увеличиваться по мере возрастания значения главного квантового числа, характеризующего конечный уровень перехода $1s$ -электрона атома в процессе

поглощения. При этом $\frac{\Delta_{n+1}}{\Delta_n} = \frac{n+1}{n-1}$, а величина Γ для больших зна-

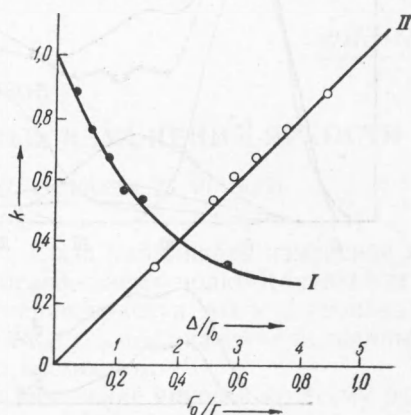


Рис. 2. Зависимость k : I — от Δ/Γ_0 ; II — от Γ_0/Γ

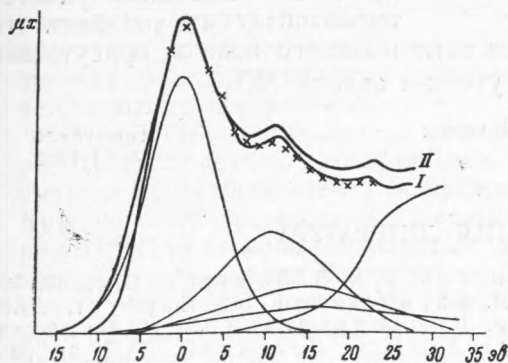


Рис. 3. Рентгеновские спектры поглощения для Zn в водном растворе. I — экспериментальная кривая поглощения для $Zn(NO_3)_2$; II — экспериментальная кривая для $ZnCl_2$; тонкие линии — контуры линий селективного поглощения. Крестики — точки, соответствующие теоретической кривой поглощения

ченными в (4) краями поглощения. Как видно, во всех случаях ход теоретических и экспериментальных кривых поглощения вполне

* Заметим, что $1s - np$ -линии селективного поглощения при $n > 9$ настолько широки, что их влияние на тонкую структуру спектров ничтожно мало.

** Описываемый в работе прием позволил также рассчитать полученные в (4) спектры поглощения Cu^{++} в водных и неводных растворах.

аналогичен, а в водных растворах эти кривые могут считаться практически совпадающими. В то же время сопоставление теоретической кривой поглощения с экспериментальными кривыми, полученными для

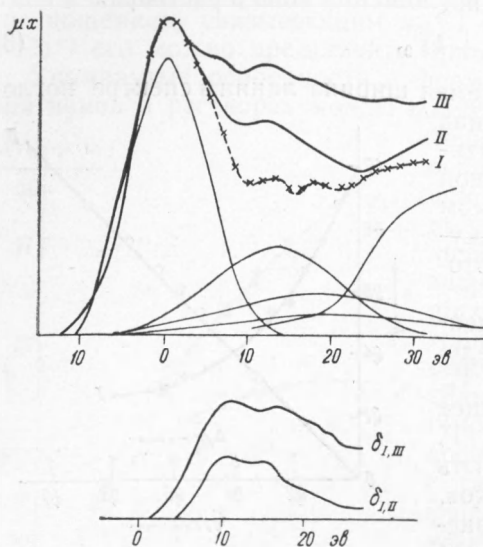


Рис. 4. Рентгеновские спектры поглощения для Zn в метиловом спирте. I — теоретическая суммарная кривая поглощения; II — экспериментальная кривая поглощения для $Zn(NO_3)_2$; III — экспериментальная кривая поглощения для $ZnCl_2$; тонкие линии — контуры линий селективного поглощения; $\delta_{I,II}$ и $\delta_{I,III}$ — разности кривых I, II и I, III, соответственно

структура рентгеновского спектра поглощающего иона в присутствии иона хлора сложнее, чем в присутствии аниона NO_3^- .

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

Поступило
4 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 82, 567 (1952).
- ² Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ДАН, 77, 1003 (1951).
- ³ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ДАН, 78, 39 (1951).
- ⁴ Э. Е. Вайнштейн, В. С. Кавецкий, ДАН, 91, № 4 (1953).
- ⁵ Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 79, 49 (1951).
- ⁶ Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, ДАН, 82, 701 (1952).
- ⁷ Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, изд. АН СССР, 1951, стр. 11.
- ⁸ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ЖЭТФ, в. 11 (1952).
- ⁹ А. К. Бабко, В. С. Коденская, ЖОХ, 17, 1081 (1947).