

К. И. НАРБУТТ

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЦИНКА И БРОМА, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ МОЛЕКУЛЫ $ZnBr_2$

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 VI 1953)

Исследование рентгеновских спектров поглощения обоих компонентов, образующих молекулу, представляет значительный интерес, во-первых, потому, что оно проводится впервые, во-вторых, потому, что исследование K -спектров поглощения цинка, входящего в состав ряда молекул, проведенное в работе ⁽¹⁾, обнаружило недостаточность знания спектра лишь одного компонента для расчета наблюдаемой тонкой структуры. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования тонкой структуры K -спектров поглощения цинка и брома, входящих в состав свободной молекулы бромистого цинка.

При исследовании была использована техника эксперимента, описанная в предыдущем сообщении ⁽¹⁾. Данные кварцевого поглотителя с тонкостенными сферическими окнами следующие: объем 250 см³, длина 30 см, вес загруженного бромистого цинка 170 мг. Опыт проводился при температуре 630°. Упругость паров бромистого цинка при этой температуре около 400 мм рт. ст. На основании этих данных можно рассчитать, что эффективная толщина поглощающего слоя составляла 8,3 μ металлического цинка и 46 μ жидкого брома. При этом условия опыта обеспечивали переход всего загруженного в поглотитель вещества в парообразное состояние.

Регистрация спектров осуществлялась ионизационным методом при помощи счетчика Гейгера и стандартной пересчетной схемы. При определении каждой экспериментальной точки бралось не менее 8000 счетов. Дисперсия составляла 4,4 хЕ/мм в случае цинка при регистрации во втором порядке отражения от плоскостей (10 $\bar{1}0$) кристалла кварца и 2,2 хЕ/мм при регистрации спектра брома в четвертом порядке. На рис. 1 представлен K -спектр цинка, входящего в состав молекулы $ZnBr_2$. Он в общем тождественен спектру, зарегистрированному в работе ⁽¹⁾ фотографическим методом, хотя при тщательном сравнении обнаруживается некоторое дополнительное уширение линий при фотографической регистрации. K -спектр поглощения брома, входящего в состав молекулы $ZnBr_2$, представлен на рис. 2. Этот спектр пришлось регистрировать в четвертом порядке при вдвое большей дисперсии, чем в случае цинка, для того, чтобы иметь в обоих случаях одинаковую вольтовую дисперсию и разрешающую силу.

Ближайшей задачей является анализ полученных спектров — их разложение на линии селективного поглощения и истинные края поглощения. Попытка прямого применения метода расчета, изложенного в работе ⁽²⁾, к спектру цинка, отождествляя первые два максимума на экспериментальной кривой с последовательными максимумами селективного поглощения, приводит к чрезмерно малым значениям эффективного главного квантового числа n^* и, следовательно, к очень

быстрому убыванию последовательных линий поглощения, что несовместимо с наблюдаемой формой экспериментальной кривой. Поэтому в данном случае пришлось использовать метод расчета, предложенный в работе (3). Этот метод расчета основывается на том, что отношение интенсивности линии поглощения τ_n к интенсивности непрерывного поглощения c_∞ может быть выражено через величины n^* , η и Z соотношением

$$\frac{\tau_n}{c_\infty} = \text{const} \frac{\eta^5}{Z^{2,3} n^{*3}}, \quad (1)$$

где η — зарядность молекулярного остатка после K -ионизации, а Z — порядковый номер элемента. Из соотношения (1) следует, что если известны

Рис. 1. K -спектр поглощения цинка, входящего в состав молекулы $ZnBr_2$

величины $(\tau_n/c_\infty)_0$ и n_0^* для K -спектра поглощения атома, входящего в состав какой-нибудь уже исследованной молекулы, то величина n_x^* для другого (неизвестного) K -спектра поглощения может быть определена на основании измерения на опыте величины τ_n/c_∞ для этого спектра при условии равенства для обоих случаев величины η . На основании формулы (1) находим:

$$n_x^* = n_0^* \sqrt[3]{\frac{(\eta_x)^5 (z_0)^{2,3} (\tau_n/c_\infty)_0}{(\eta_0)^5 (z_x)^{2,3} (\tau_n/c_\infty)_x}}. \quad (2)$$

Используя значения: $n_0^* = 1,28$ и $(\tau_n/c_\infty)_0 = 2,06$, полученные (4,5) для K -спектра поглощения германия в молекуле $GeCl_4$, находим на основании (2) расчетные формулы для определения эффективного главного квантового числа для брома и цинка в молекуле $ZnBr_2$ по измеренным на спектрах параметрам $(c_\infty/\tau_n)_x$:

$$n_{Zn}^* = 1,28 \sqrt[3]{\left(\frac{32}{30}\right)^{2,3} \cdot 2,06 \left(\frac{c_\infty}{\tau_n}\right)_{Zn}},$$

$$n_{Br}^* = 1,28 \sqrt[3]{\left(\frac{32}{35}\right)^{2,3} \cdot 2,06 \left(\frac{c_\infty}{\tau_n}\right)_{Br}}.$$

Точное измерение отношения c_∞/τ_n по спектру до его расчета и выделения линий селективного поглощения представляет некоторые трудности вследствие частичного наложения линий поглощения и начала истинного края. Поэтому расчет приходится вести методом последовательных приближений. Такой расчет приводит для K -спектров цинка и брома в молекуле $ZnBr_2$ к значениям $n_{Zn}^* = n_{Br}^* = 1,65$. На основании этих значений построены серии линий поглощения, показанные на рис. 3, причем интенсивность линий поглощения определяется формулой

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

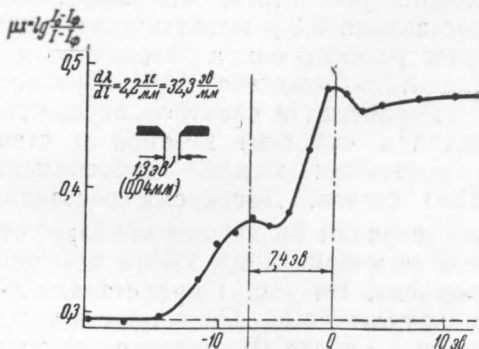
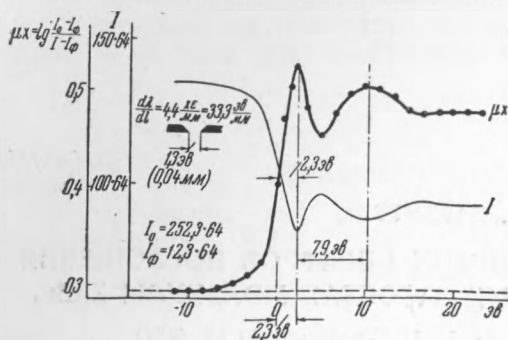


Рис. 2. K -спектр поглощения брома, входящего в состав молекулы $ZnBr_2$

а их энергетическое положение — формулой Ридберга

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

Форма линий поглощения принималась дисперсионной в соответствии с формулой

$$\tau(\nu) = \frac{\tau_n (\Gamma/2)^2}{(\nu - \nu_n)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (5)$$

Истинные края поглощения строились на основании арктангенсоидальной формулы

$$\tau_\infty(\nu) = c_\infty \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\nu_\infty - \nu}{\Gamma/2} \right]. \quad (6)$$

Величина Γ для цинка была принята равной ширине K -состояния цинка 3,1 эв, определенной по известной ширине эмиссионной $K\alpha_1$ -линии цинка. Для брома величина Γ была взята равной 5,3 эв на основании интерполяции по известным ширинам эмиссионных $K\alpha_1$ -линий соседних с бромом элементов.

Как видно из рис. 2, спектр поглощения брома характеризуется тем, что первый максимум поглощения меньше следующего за ним. Это обстоятельство говорит о том, что эти два максимума не могут соответствовать линиям поглощения одной серии, так как последовательные линии поглощения одной серии должны убывать по интенсивности с возрастанием главного квантового числа n^* . С другой стороны, на K -спектре цинка положение максимума поглощения, следующего за главным, не совпадает с положением второй линии поглощения из серии, построенной на основании определенного выше значения $n^* = 1,65$. Совокупность этих фактов заставляет (подобно тому как это было сделано в работе (6)) сделать предположение о том, что как спектр цинка, так и спектр брома представляют собой наложение двух серий линий поглощения, из которых одна (более интенсивная серия) является для данного атома основной и связана с более вероятными для

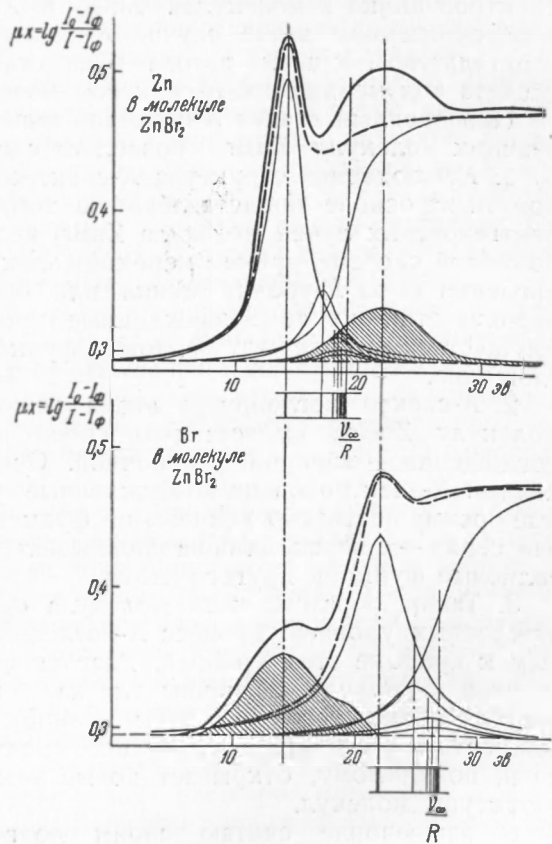


Рис. 3. Анализ структуры K -спектров молекулы $ZnBr_2$. Жирные сплошные линии — экспериментальные кривые поглощения. Жирные пунктирные линии — суммарные теоретические кривые основной серии данного компонента. Тонкими линиями отмечены линии селективного поглощения и истинные края. Заштрихованы суммы побочных серий, равные разности между экспериментальной кривой и теоретической

него переходами K -электронов на энергетические уровни молекулы, образованные в основном волновыми функциями данного атома, а вторая — побочная серия (менее интенсивная) связана с менее вероятными переходами K -электронов данного атома на энергетические уровни молекулы, содержащие по преимуществу волновые функции другого атома. При этих предположениях первую линию поглощения основной серии брома следует совместить со вторым (интенсивным) максимумом на его спектре. На рис. 3 тонкими линиями показаны серии линий поглощения, построенные описанным выше способом. Суммирование линий и истинных краев дает кривые, помеченные жирным пунктиром. Вычитая эти суммарные кривые из экспериментальных, получаем в качестве остатка суммарные кривые для побочных серий. Они на рис. 3 заштрихованы.

Повидимому, подобным образом следует проводить анализ K -спектров поглощения молекул $ZnCl_2$ и ZnS , полученных в работе (1). Однако отсутствие ионизационных измерений для этих молекул, а также отсутствие K -спектров второго компонента делает подобный расчет спектров цинка в молекулах $ZnCl_2$ и ZnS менее убедительным, чем в рассмотренном выше случае K -спектров молекулы $ZnBr_2$. Это обстоятельство заставило автора пока отказаться от проведения такого расчета полученных им K -спектров молекул $ZnCl_2$ и ZnS .

Проведенный анализ K -спектров поглощения цинка и брома, образующих молекулу $ZnBr_2$, позволяет сделать следующие выводы.

1. Наблюдаемая структура K -спектров цинка и брома может быть понята на основе представлений о том, что в процессе поглощения рентгеновских лучей молекула $ZnBr_2$ ведет себя аналогично водородоподобной системе, причем переходы электрона, вырванного в процессе поглощения из K -уровня цинка или брома, происходят с большей вероятностью на те возбужденные уровни молекулы, которые преимущественно содержат волновые функции атома, испытавшего K -поглощение.

2. K -спектр поглощения атома каждого элемента, образующего молекулу $ZnBr_2$, представляет собой наложение двух серий линий поглощения — основной и побочной. Основная серия связана с переходами K -электронов на возбужденные уровни молекулы, образованные преимущественно волновыми функциями данного атома, а побочная серия — с переходами на уровни молекулы, содержащие в основном волновые функции другого атома.

3. Таким образом, хотя молекула обладает единой системой возбужденных уровней, процесс K -поглощения оказывается чувствительным к природе этих уровней. Благодаря тому, что начала отсчета — энергии K -уровня — различны для каждого из компонентов молекулы, имеется возможность разделить внешние уровни молекулы по принадлежности к тому или другому компоненту, что недостижимо в оптике и, повидимому, открывает новые возможности для исследования структуры молекул.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Р. Л. Баринскому за дискуссию по затронутым в работе вопросам.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
15 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. И. Нарбутт, ДАН, 92, № 2 (1953). ² Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ЖЭТФ, 23, 593 (1952). ³ Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, ДАН, 82, 355 (1952). ⁴ Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 79, 49 (1951). ⁵ H. Glaser, Phys. Rev., 82, 618 (1951). ⁶ Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, ДАН, 82, 701 (1952).