

С.П.
1525-
Аб.

ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА
АН СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ,
ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
АН СССР и МГ СССР

На правах рукописи

Р. Л. БАРИНСКИЙ

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА АТОМОВ
В МОЛЕКУЛАХ
(СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ)**

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва-1966

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Ученый совет Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова направляет Вам для ознакомления автореферат диссертации Р. Л. Баринского, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук.

Защита назначена на _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Дата рассылки автореферата _____

Ученый секретарь
кандидат химических наук

(М. А. Глушкова)

Для решения многих вопросов в области строения вещества необходимо знать детальное распределение электронной плотности (эффективного заряда) между атомами в молекуле или кристалле. К настоящему времени существует большое число физико-химических методов, способствующих решению этой проблемы. Некоторые, наиболее распространенные из них, как-то: метод молекулярных орбит и оптические методы (нефелоксетический эффект), ЭПР, ЯМР, ядерный квадрупольный резонанс, рентгеновские эмиссионные спектры и рентгеноструктурный метод, метод Сцигетти, кратко рассмотрены в обзорной части работы (глава I). При этом особое внимание уделялось выяснению физического смысла, вкладываемого в понятие заряд, так как в разных методах это понятие употребляется для обозначения различных физических величин. Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки, каждому из них присущи свои ограничения, которые в некоторых случаях делают невозможным экспериментальное исследование тех или иных объектов. Кроме того, в ряде методов (например, ядерный квадрупольный резонанс) число неизвестных параметров больше числа уравнений и для однозначного решения такой системы уравнений необходимо привлечение одного или двух параметров (в частности, величины эффективного заряда атома), найденных другими методами.

В связи с этим представляют интерес поиски новых экспериментальных методов определения электронной плотности атомов в молекулах, растворах и кристаллических соединениях. Настоящая работа посвящена подробному изложению одного из таких новых методов — исследованию электронной плотности (эффективного заряда) атомов по рентгеновским спектрам поглощения.

Диссертация состоит из трех глав: глава I - обзорная; глава II посвящена изложению теоретических основ метода; в главе III описывается аппаратура и методика исследования рентгеновских спектров поглощения газов, растворов и кристаллов.

ГЛАВА II. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Принципиальная возможность определения эффективного заряда атома по тонкой структуре основного K-края рентгеновских спектров поглощения стала известна сравнительно давно [1]. Однако для разработки такого метода расчета потребовались более детальные исследования (как экспериментальные, так и теоретические) процесса поглощения рентгеновских лучей в K-оболочке свободного атома или атома, входящего в состав молекулы или кристалла.

Рассмотрим случай, когда энергия рентгеновского кванта ($\hbar\omega$) близка по величине к энергии связи K-электрона атома (E_K), т.е. $\hbar\omega \sim E_K$ (E_K - энергия, необходимая для перевода K-электрона в свободное состояние с нулевой кинетической энергией). Тогда при $E_K - E_D \leq \hbar\omega < E_K$ в основном K-крае поглощения атома в молекуле может возникнуть тонкая структура, связанная с переходом вырванного K-электрона в возбужденные стационарные (точнее, квазистационарные) состояния с энергией $-E_D$. При $\hbar\omega \geq E_K$ возникает непрерывное поглощение. Экспериментальные исследования показывают, что упомянутая тонкая структура имеет вид непрерывного контура и представляет собой суммарную картину от наложения отдельных линий поглощения и кривой непрерывного спектра. Тогда для расчета этой структуры необходимо знать следующие параметры: энергию линий поглощения (E_D) и энергию границы непрерывного спектра (E_∞), форму линий и границы непрерывного спектра, интенсивность (точнее, коэффициент истинного поглощения) линий (S_D) и непрерывного спектра (τ_∞).

Точное решение поставленной задачи требует решения уравнения Шредингера для многоэлектронной системы. Однако при рассмотрении процесса поглощения рентгеновских лучей одним из атомов молекулы необходимо учесть, что вырванный из K-оболочки этого атома электрон переходит в область молекулы, расположенную за пределами ее заполненных оболочек, на большом расстоянии от ядра поглощающего атома. Для такого стационарного состояния возбужденного электрона (сильно возбужденного состояния) гамильтониан си-

системы (молекула с дыркой в К-оболочке одного из атомов и возбужденный электрон) можно в хорошем приближении разделить на две части: гамильтониан молекулярного остатка и гамильтониан возбужденного электрона ($H_{эл.}$), причем действие ядер и электронов молекулярного остатка на вырванный электрон можно описать в виде эффективного потенциала, который зависит только от некоторого числа параметров, характеризующих поле остатка. В результате такого разделения переменных требуется решить более простое уравнение Шредингера

$$H_{эл.} \psi_{эл.} = E_{эл.} \psi_{эл.}, \quad (I)$$

содержащее только координаты (r, ϑ, φ) возбужденного электрона. $E_{эл.}$ и $\psi_{эл.}$ в (I) зависят от параметров молекулярного остатка, которые мы считаем фиксированными.

Поскольку эффективный потенциал $U(r, \vartheta, \varphi)$ в гамильтониане $H_{эл.}$ определяется полем молекулярного остатка, очевидно, что он должен оставаться инвариантным при всех преобразованиях симметрии, отвечающих точечной группе симметрии молекулы. Следовательно, волновые функции $\psi_{эл.}$, являющиеся собственными функциями $H_{эл.}$, должны служить базисом неприводимых представлений этой группы симметрии. Чтобы найти интенсивность линий поглощения (S_{λ}), надо определить вероятность перехода К-электрона в состояние, описываемые функцией $\psi_{эл.}$. Эта вероятность пропорциональна квадрату матричного элемента перехода (в дипольном приближении)

$$\int \psi_{1g} \bar{r} \psi_{эл.} d\tau,$$

где ψ_{1g} - волновая функция К-электрона. Если учесть правило отбора ($\Delta l = \pm 1$) и разложить $\psi_{эл.}$ в ряд по нормированным сферическим гармоникам, получим $r_{KП} = \int \psi_{1g} \bar{r} \psi_{\lambda\mu} d\tau$, где $\psi_{\lambda\mu}$ - один из членов разложения $\psi_{эл.}$ в ряд, для которого $l = 1$. Таким образом, из всех возможных неприводимых представлений точечной группы симметрии молекулы мы можем ограничиться рассмотрением только тех представлений, базис которых включает волновые функции p-симметрии. Зная свойства орбит того или иного типа симметрии, мы можем дать качественное описание рентгеновского К-спектра поглощения молекул.

I. Приближение центрального поля. Для количественного сравнения теории с экспериментом необходимо в общем случае знать вид $U(r, \vartheta, \varphi)$ и решить (I) численным интегрированием. В двух

предельных случаях эффективный потенциал $U(r, \vartheta, \varphi)$ имеет вид

$$U(r) \approx -\frac{Ze^2}{r} + C \quad \text{для малых } r, \quad (2)$$

$$U(r) \approx -\frac{\eta e^2}{r} - \frac{\alpha}{r^2} \quad \text{для больших } r,$$

где Z - атомный номер поглощающего атома, а η близко к I при больших r за счет дырки в K -оболочке этого атома. Знание вида $U(r, \vartheta, \varphi)$ и формы $\psi_{\text{эл.}}(E, r, \vartheta, \varphi)$ (где E - энергия стационарного состояния) в области средних r невозможно без детальных расчетов в каждом конкретном случае. Ограничимся поэтому в первом приближении рассмотрением лишь усредненного по всем направлениям потенциала в промежуточной области значений r и учтем, что ход потенциала в этой области слабо зависит от состояния возбужденного электрона. Как следствие этого обстоятельства, форма радиальной части $R(E, r)$ волновой функции стационарного состояния при $r < a_0$ (где a_0 - боровский радиус) почти не зависит от поведения $R(E, r)$ при $r > a_0$, а все изменения, происходящие с волновой функцией в этой последней области, отражаются только на амплитуде функции при $r < a_0$, т.е. на величине нормировочного множителя N . Учитывая это обстоятельство, условие нормировки для $R(E, r)$, а также тот факт, что величина $r_{\text{кп}}$ отлична от нуля только в области $r \lesssim a_0/Z$, получим $r_{\text{кп}} = cN^2$, где C - постоянная.

Величина N зависит от E и других параметров, определяющих форму $R(E, r)$ при $r > a_0$. Чтобы решить задачу аналитически, нужно задать какой-либо конкретный вид $R(E, r)$. В данной работе $R(E, r)$ выбрана в виде водородоподобной функции, зависящей от двух параметров: η - эффективного заряда (в единицах заряда электрона) и n - эффективного квантового числа, причем величина η должна характеризовать усредненное по всем направлениям в пространстве распределение электронной плотности в молекуле, т.е., вообще говоря, может быть как больше, так и меньше единицы.

Величина $r_{\text{кп}}$ зависит также от постоянной C . Эту величину можно исключить из рассмотрения, если интересоваться не абсолютной интенсивностью линий поглощения S_n , а отношением S_n/τ_∞ . Это удобнее и с экспериментальной точки зрения. Чтобы найти S_n/τ_∞ , в работе доказывается теорема о "примыкании дискретного спектра к непрерывному (с равной фотометрической плотностью) на

границе спектра", т.е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{S_n}{E_{n+1} - E_n} = \lim_{E \rightarrow E_\infty} \tau(E) = \tau_\infty.$$

Это соотношение можно использовать для вычисления τ_∞ , а, тем самым, и S_n/τ_∞ (если известно S_n):

$$\frac{S_n}{\tau_\infty} = 2\eta^2 \frac{n^2 - 1}{n^3} \left(1 + \frac{6}{n^2} \frac{\eta^2}{Z^2} \right) \quad (3)$$

(пренебрегая степенями отношения η/Z выше второй). В (3) S_n - площадь линии поглощения, а τ_∞ - высота непрерывного спектра (ордината).

Чтобы найти энергию линий поглощения E_n и границы спектра E_∞ , нужно решить, пригодна ли для этого выбранная нами форма волновой функции $R(E, r)$ и останутся ли параметры этой функции η и n теми же, что и при вычислении вероятности перехода. С этой целью следовало бы, вообще говоря, воспользоваться вариационным методом, определив оптимальные значения η и n при выбранной форме функции $R(E, r)$. Предположим, однако, что поскольку мы имеем дело с сильно возбужденными состояниями, $U(r, \theta, \varphi)$ не сильно отклоняется от центрального потенциала в (2) при больших r . В таком приближении мы, не прибегая к вариационному методу, сразу находим, что энергия стационарных состояний описывается формулой

$$E_\infty - E_n = \frac{\eta^2}{n^2} R_n, \quad (4)$$

причем, как показано в работе, параметр η должен быть тем же, что и в формуле (3). Для второй линии поглощения величины S_{n+1} и E_{n+1} находятся из формул (3) и (4) при подстановке в них вместо n квантового числа $n+1$ (и т.д.).

Остается решить вопрос о форме линий поглощения и границы непрерывного спектра. Форма линий поглощения, при отсутствии их расщепления, должна быть дисперсионной с шириной γ , равной ширине К-состояния атома плюс аппаратное искажение. При наличии расщепления дисперсионную форму должна иметь каждая компонента линии. Форма границы спектра найдена в работе (в дипольном приближении). Она приближенно имеет вид арктангенсоиды и определяется значениями τ_∞ и γ .

Таким образом, вся совокупность величин, определяющих ход коэффициента поглощения в пределах основного К-края атома в молекуле ($E_n, E_{n+1} \dots, S_n, S_{n+1} \dots, \tau_\infty, \gamma, E_\infty$), зависит только от двух параметров: η и n , а также от атомного номера поглощающего атома Z (так как ширина линий γ , если отвлечься от влияния аппаратуры, также зависит от Z). Значения η и n в случае свободных атомов (там, где заведомо оправдывается центрально-симметричное приближение) можно вычислить теоретически методом Хартри. Для молекул и комплексных соединений такие расчеты в настоящее время практически невыполнимы.

Для сравнения теории с экспериментом в случае свободных атомов (неон, аргон, криптон) значения η и n взяты не из расчета по методу Хартри, а из оптических $h\nu$ -термов натрия, калия и рубидия (что, как показано в работе, точнее). Совпадение теории с экспериментом в этом случае лучше 5%. Существенно также отметить, что для свободных атомов эффективный заряд η равен единице (дырка в К-оболочке).

В случае молекул значения η и n неизвестны. Однако для молекул можно поставить обратную задачу: определить η и n из экспериментальной кривой поглощения. Процедура определения η и n сводится по существу к решению нескольких уравнений (3) и (4) (число уравнений равно числу линий поглощения, учитываемых при расчете, умноженному на два) с двумя неизвестными. Поэтому при расчете можно воспроизвести не любую кривую, а только ту, которая удовлетворяет условию совместности этих уравнений. Таким образом, помимо определения η и n , мы получаем также и экспериментальную проверку теории. При практическом расчете учитывались обычно 4–5 линий поглощения (8–10 уравнений). Таким способом рассчитано более 70 спектров поглощения молекул, ионов в растворе и кристаллических комплексов. Совпадение теории с экспериментом как правило не хуже 10%. К тем же результатам пришли и авторы работы [2] при расчете по формулам (3) и (4) К-спектров поглощения некоторых молекул на электронной вычислительной машине.

Для характеристики только той части эффективного заряда атома, которая обусловлена вступлением атома в химическую связь с перераспределением электронной плотности его валентных электро-

нов, введем параметр $\eta' = \eta - 1$. Его значения для некоторых молекул и комплексов приведены в табл. I. Из этой таблицы видно, что для ковалентных молекул $\eta' = 0$ (Cl_2 , Br_2), а для молекул с частично ионным типом связи $\sum \eta' \approx 0$, где суммирование распространяется на все атомы в молекуле (GeBr_4 , ZnBr_2 , SOCl_2). Таким образом, величина η может характеризовать объемное распределение электронной плотности в молекуле. Этот вывод следует также из других примеров, приведенных в диссертации.

В § 3 диссертации рассмотрены результаты расчета К-спектров поглощения целого ряда химических соединений. Из этих данных следует, что (см. также табл. I):

1) Значения η' имеют разумный физический смысл, а тенденция их изменения при изменении типа химической связи совпадает с данными других методов.

2) С ростом формальной валентности атома в соединении увеличивается ковалентная составляющая химической связи.

3) Тип связи во внутренней сфере комплекса сильно отличается от ионного, центральный атом экранирован лигандами, находящимися во внутренней сфере. Величина η' практически не зависит от агрегатного состояния комплексного соединения.

4) При ионизации ароматических комплексов переходных металлов отрыв электрона происходит в основном с колец. Величина η' для марганца в марганцеце гораздо больше, чем для других металлоценов.

5) Результаты, полученные из расчета К-спектров поглощения, можно применять для решения некоторых вопросов структурной химии. В частности, зная величину η' , можно иногда решить вопрос, каким именно атомом тот или иной радикал связан с центральным атомом металла (комплексы цинка в табл. I).

II. Учет симметрии молекулы. Для большинства К-спектров поглощения молекул наблюдаются отступления формы линий поглощения от дисперсионной, проявляющиеся в виде расширения линий, их асимметрии или отчетливого расщепления на две-три компоненты. Безусловно дисперсионная форма линий обнаружена только в К-спектрах поглощения свободных атомов и некоторых, преимущественно ковалентных, молекулах. В связи с этим возникает необходимость в дальнейшем развитии теории по пути учета симметрии молекулы. Из теории групп следует (см. выше), что в случае К-спектров поглощения можно учитывать переходы К-электрона только на те орбиты, волновые функ-

Т а б л и ц а I

Соединение	Поглощающий атом	η
Г а з ы		
Cl_2	Хлор	0
HCl	"	-0,2
$SOCl_2$	"	-0,1
H_2S	Сера	-0,2
SO_2	"	0
$GeBr_4$	{ Германий	1,1
	{ Бром	-0,3
GeH_4	Германий	0,2
$ZnBr_2$	{ Цинк	0,5
	{ Бром	-0,24
JBr	Бром	-0,1
Br_2	"	0
$Fe(C_5H_5)_2$	Железо	0,4
К р и с т а л л ы		
$KClO_3$	Хлор	0,7
$CrSO_4 \cdot 7H_2O$	Хром	1,9
$Cr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	"	1,2
K_2CrO_4	"	0,2
$Mn(C_5H_5)_2$	Марганец	1,5
$Zn(C_6H_5)_2$	Цинк	0,2
$Zn(C_5H_7O_2)_2$	"	1,8
Р а с т в о р ы		
ClO_3^-	Хлор	0,7
CrO_2^-	Хром	0,2
Zn^{2+}	Цинк	2

ции которых для данной точечной группы симметрии включают р-функции центрального поля, т.е. достаточно знать, по каким неприводимым представлениям группы симметрии молекулы классифицируются р-уровни центрального поля.

Для количественных расчетов необходимо сделать определенные предположения о виде потенциала $U(r, \vartheta, \varphi)$ в $H_{эл}$ в (I). Предположим, что $U(r, \vartheta, \varphi) = U(r) + V$, причем $\xi(r)I_{\bar{z}} \ll V < U(r)$. Здесь $U(r)$ - потенциал в задаче центрального поля, V - потенциал, симметрия которого совпадает с симметрией молекулы, а $\xi(r)I_{\bar{z}}$ - член, описывающий спин-орбитальное взаимодействие для возбужденного электрона (остальные оболочки заполнены). Следовательно, при расчете эффектов, вызванных потенциалом V (эффекта Штарка), можно пользоваться методами теории возмущений, причем предполагается, что собственные функции ψ_{m_j} и собственные значения в задаче центрального поля известны (из расчета тонкой структуры К-спектра поглощения молекулы). При наличии потенциала V первоначальное трехкратное вырождение р-уровней по m_j , вообще говоря, снимается. В первом порядке теории возмущений новые значения энергии уровней (E_j) являются корнями векового уравнения третьей степени, а расщепление линий в спектре $\Delta E = E_j - E_k$ ($j, k = 1, 2, 3$).

Разложение V в ряд по нормированным сферическим гармоникам $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ и использование свойств симметрии позволяет записать матричные элементы этого уравнения в виде суммы диагональных и недиагональных матричных элементов с функциями ψ_{m_j} . Недиagonalный член такой суммы имеет вид

$$H_{m_j m_k} = \int \psi_{m_j}^* V \psi_{m_k} d\tau = c(m_j m_k) \sum_i Y_{2, m_j - m_k}^*(\vartheta_i \varphi_i) G_2(r_i), \quad (5)$$

где $G_2(r_i) = \int R_{nI}^2(r) R_2(r, r_i) r^2 dr$, $R_{nI}(r)$ - радиальная функция в задаче центрального поля, $R_2(r, r_i)$ - функция, учитывающая распределение элементарных зарядов вокруг поглощающего атома (т.е. функция распределения электронной плотности в молекуле), $r_i, \vartheta_i, \varphi_i$ - координаты i -го элементарного заряда, а суммирование в (5) распространяется на все элементарные заряды в молекуле (в случае их непрерывного распределения суммирование в (5) надо заменить интегрированием). Решение векового уравнения оказывается достаточно простым после приведения его матрицы к диагональному виду с помощью методов теории групп.

Так как функция R_2 в (5) пропорциональна величине элементарных зарядов q_i вокруг поглощающего атома, очевидно, что из

величины расщепления ΔE можно найти значения q_i (если r_i , δ_i и Φ_i известны). Таким образом, расчет рентгеновских К-спектров поглощения во втором приближении приводит к независимому методу определения электронной плотности в молекуле (с учетом ее асимметрии). Если найденные таким способом значения q_i имеют реальный физический смысл, должно выполняться равенство $\sum_i q_i \approx -\eta'$, где сумма по i имеет тот же смысл, что и в (5).

Экспериментальные данные по К-спектрам поглощения серы в молекулах SO_2 , $SOCl_2$ и SO_2Cl_2 , хлора в молекулах Cl_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 и $C_2H_4Cl_2$, брома в молекуле Br_2 подтверждают этот вывод. Во всех этих спектрах линии поглощения имеют дисперсионную форму, расщепление или видимая асимметрия в них отсутствует, несмотря на то, что для всех перечисленных выше молекул точечная группа симметрии ниже кубической, т.е. вырождение р-уровней должно частично или полностью сниматься. Следовательно, за обращение в нуль матричных элементов ответственна не угловая часть в (5), а радиальная, именно, функция G_2 . Т.е. q_i в этих молекулах равны нулю, что совпадает с результатами расчета К-спектров поглощения серы, хлора и брома (см. данные для η' в табл. I). Такая корреляция величины эффективного заряда η (или η') с картиной расщепления линий поглощения показывает, что параметр η правильно передает ход потенциала V в окрестности поглощающего атома.

В диссертации рассмотрен также ряд К-спектров поглощения молекул с симметрией T_d . Несмотря на то, что q_i в этих молекулах не равны нулю (см., например, $GeBr_4$, GeH_4 , K_2CrO_4 и CrO_4^{2-} в табл. I), линии поглощения в спектрах имеют дисперсионную форму. Это подтверждает вывод теории групп о том, что в полях кубической симметрии р-уровни остаются вырожденными.

Более сложный случай представляет расчет К-спектров поглощения серы в молекулах H_2S и гипосульфита и никеля в никелеце-не, симметрия которых (точечная группа) C_{2v} , C_{1v} , D_{5d} , а $q_i \neq 0$. Вычисление матричных элементов в (5) было выполнено в приближении точечных зарядов, а в качестве функции R_{nl} выбрана функция Слейтера с параметрами η и n . Значения r_i , δ_i и Φ_i взяты из рентгено-структурных данных. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными по расщеплению линий поглощения в спектрах как в отношении знака расщепления, так и его ве-

личины. В работе вычислено также расщепление линий поглощения в К-спектре серы в кристалле ангидрита. В этом случае эффект Штарка обусловлен влиянием всей кристаллической решетки, симметрия которой C_{2v} (тогда как симметрия ближайшего окружения из атомов кислорода T_d).

Влияние нецентральной симметрии молекулы или комплексного соединения на К-спектры поглощения сказывается не только на расщеплении линий поглощения (особенно первой), но и на появлении дополнительных линий, связанных с такими переходами К-электрона, которые в полях центральной симметрии являются квадрупольными. В диссертации вычислена интенсивность таких линий в К-спектрах молекул с симметрией T_d : она составляет $\sim 10\%$ от интенсивности переходов на р-уровни (этот расчет основан на оценке матричных элементов взаимодействия р- и d-уровней в полях симметрии T_d и решении соответствующего векового уравнения с привлечением методов теории групп).

В § 3 диссертации рассмотрены результаты расчета эффекта Штарка в К-спектрах поглощения молекул и комплексных соединений. Показано, что:

1) Из расщепления линий поглощения в спектрах можно найти зарядовую асимметрию электронной плотности в молекулах (помимо сведений о ее радиальном распределении (γ'), полученных из тонкой структуры спектра).

2) Данный метод целесообразно применять в тех случаях, когда необходимы сведения об эффективном заряде атомов с малым Z , исследование спектров поглощения которых связано с экспериментальными трудностями.

3) Значения q_1 , найденные из расчета эффекта Штарка, равны: для H_2S $q_H = 0,15$, для гипосульфита $q_S = -0,72$ (при условии, что $q_{Na} = 1$), для никелецена $q_{CH} = -0,15$. Их можно сравнить с данными, полученными из условия электронейтральности: $q_H = 0,1$, $q_S = -0,9$, $q_{CH} = -0,11$. Значение $q_{Ca} = 1,2$, полученное из спектра ангидрита, можно сравнить с величиной $\eta'_{Ca} = 1,5$, вычисленной из спектра поглощения кальция в $CaTiO_3$, где атом кальция также связан с атомами кислорода.

4) Из картины расщепления первой линии поглощения в К-спектре хлора в ClO_3^- следует, что в водном растворе к кислотному остатку ClO_3^- подходит молекула воды с "незащищенной" кислородами

стороны хлора (атомы хлора и кислорода в ClO_3^- образуют пирамиду), причем, так как на хлоре имеется положительный заряд, три атома кислорода остатка и кислород молекулы воды образуют искаженный тетраэдр. Получены также сведения о структуре ближайшего окружения никеля в диацидодиэтилендиаминовых соединениях в кристаллическом состоянии и метилово-спиртовых растворах.

III. $L_{\bar{m}}$ -спектры поглощения. Приближение центрального поля использовано также для вывода формул, описывающих тонкую структуру $L_{\bar{m}}$ -спектров поглощения. В этом случае (в отличие от К-спектров) переходы $L_{\bar{m}}$ -электрона возможны в состоянии s- и d-симметрии, поэтому тонкая структура $L_{\bar{m}}$ -спектров оказывается более сложной. Расчеты показывают, что $\tau_{\infty}^d / \tau_{\infty}^s \sim 10$ и убывает обратно пропорционально Z. В случае $L_{\bar{m}}$ -спектров величина $\eta_{\bar{m}}$ в волновой функции R_{nd} не совпадает с η_{II} в потенциале (2). Поэтому для расчета $L_{\bar{m}}$ -спектров поглощения приходится ввести еще один параметр K, а число уравнений, описывающих тонкую структуру $L_{\bar{m}}$ -спектров, удваивается. Величине K, найденная из расчета $L_{\bar{m}}$ -спектров аргона, криптона и ксенона, равна $\approx 0,2$.

1) В качестве примера приведен расчет $L_{\bar{m}}$ -спектра аморфного селена (типичный для $L_{\bar{m}}$ -спектров непереходных элементов). Найденная при этом величина $\eta' = 0,1$.

2) Расчет $L_{\bar{m}}$ -спектров поглощения комплексных соединений осмия показывает, что наличие в этих спектрах очень интенсивных линий поглощения (в противоположность $L_{\bar{m}}$ -спектрам "нормальных" элементов) связано с большим избыточным эффективным зарядом (σ) в районе незаполненной d-оболочки атомов переходных металлов. Для осмия $\sigma = 3,6$.

3) В ряду комплексных соединений осмия различной валентности (от 8 до 2) величина $\eta' = 0,7 + 1,5$, увеличиваясь с уменьшением валентности. Таким образом, в комплексах восьми- и шестивалентного осмия преобладает ковалентный тип связи с нарастанием ионного характера по мере перехода к трех- и двухвалентным соединениям. Одновременно происходит выравнивание эффективного заряда на периферии осмия и в районе его 5 d-орбит, связанное с оттягиванием валентных электронов осмия по направлению к лигандам.

4) Приближение центрального поля использовано также (качественно) для описания тонкой структуры $M_{\bar{u}, \bar{v}}$ -спектров поглощения атомов, в частности, $M_{\bar{u}, \bar{v}}$ -спектров тория и урана в соедине-

ниях. Исследования позволили в свое время доказать, что в районе тория и урана начинается заполнение 5 f-оболочки, т.е. возникает новая редкоземельная группа элементов - группа актинидов.

ГЛАВА III. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Из приведенных в главе II экспериментальных результатов видно, что кривая K-поглощения атомов в молекулах представляет собой непрерывный контур, состоящий из более или менее отчетливо выраженных линий поглощения и кривой непрерывного спектра. Там же показано, что однозначное сравнение теории с экспериментом удается осуществить только в том случае, когда тонкая структура спектра поглощения выражена достаточно четко. Это означает, что к аппаратуре для исследования спектров и к выбору объектов исследования должны предъявляться весьма жесткие требования.

При выборе объектов исследования необходимо прежде всего ограничиться элементами с $Z < 85$, так как из-за большой ширины K-уровня элементов с $Z > 85$ тонкая структура основного K-края так сильно размывается, что точность расчета этих спектров крайне низка. Изучение L_{α} - и $M_{\beta, \gamma}$ -спектров поглощения возможно и для более тяжелых элементов.

В качестве объектов для исследования эффекта Штарка подбирались соединения с различной симметрией ближайшего окружения относительно центрального атома: C_1 , C_2 , C_{2v} , C_{3v} , T_d , D_{5d} . Для подтверждения того, что тонкая структура основного края определяется главным образом ближайшим окружением поглощающего атома, были изучены спектры поглощения кристаллов и растворов комплексных соединений, а также простых ионов в водном растворе. В ряду перечисленных ниже соединений можно было ожидать также изменения эффективного заряда центрального атома, что представляло интерес с точки зрения проверки правильности теории основного края. В качестве примера использования механизма штарк-эффекта для прикладных целей была сделана попытка определить симметрию ближайшего окружения в диацетилдиэтилендиаминных соединениях никеля. Наконец, исследование $M_{\beta, \gamma}$ -спектров поглощения тория и урана в кристаллических соединениях представляло интерес для выяснения вопроса о родоначальнике новой редкоземельной группы элементов - группы актинидов.

В работе были исследованы:

1. К-спектры поглощения а) серы в газах: SOCl_2 , H_2S , SO_2 , SO_2Cl_2 ; кристаллах: CaSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; б) хлора в газах: SOCl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, SO_2Cl_2 ; кристаллах и растворах: KClO_3 и LiClO_4 ; в) германия в газах: GeCl_4 , $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$; кристаллах: GeO_2 , $\text{Ge}(\text{CH})_2\text{Cl}_2$; г) никеля в диацидодиэтилендиаминовых соединениях (кристаллы и метиловоспиртовые растворы).

2. I_{II}- спектры поглощения а) газов: криптон, ксенон; б) осмия в кристаллических комплексах.

3. M_{IV}, V - спектры поглощения а) тория в кристаллах: ThO_2 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$; б) урана в кристаллах: UO_2 , UO_3 , UF_4 , $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Рентгеновские спектры поглощения газов, растворов и кристаллов исследовались на вакуумных спектрографах с изогнутым кристаллом кварца (призма первого и второго рода, ромбоэдр). Метод фокусировки - по Иоганну, регистрация фотографическая и ионизационная (счетчики Гейгера и пропорциональный). Порядки отражения: первый для серы, хлора, криптона (призма), тория и урана (ромбоэдр); третий для ксенона (призма); четвертый для никеля и осмия (призма). Разрешающая сила от 7000 до 10000.

В работе использовались: спектрограф ДРС-2 (или аналогичный ему, но более старого выпуска), спектрометр ДРУС, а также сконструированный и построенный автором тубус-спектрометр. Описаны методы изгиба кристаллов, их юстировка и определение разрешающей способности. Достигнутые при этом результаты существенно лучше, чем в работах шведских исследователей (на аналогичной аппаратуре), и сравнимы с данными, полученными на двухкристалльных спектрометрах. Подробно описаны те изменения, которые необходимо было внести в конструкцию спектрографов ДРС-2 и ДРУС, чтобы повысить интенсивность сплошного спектра. Дано описание высоковольтной и регистрирующей схем, схемы стабилизации, а также установок для исследования, в вакуумной области, спектров поглощения газов и растворов.

Специальный параграф посвящен обработке результатов измерений. Достигнутая в работе точность в определении интенсивности или фотоплотности составляет ~ 2%. Ошибка в определении длины волны: ~ 0,05 эЕ для никеля, ксенона и осмия; ~ 0,2 эЕ для серы, хлора, криптона, тория и урана. Описан метод учета мешающего фона при изучении спектров в высоких порядках отражения. Рассмотрен вопрос о выборе толщины поглотителя при съемке спектров.

Кинематическая схема прибора, построенного автором, анало-

гична схеме большого спектрометра Сандстрема. Однако конструкция данного прибора отличается от спектрометра Сандстрема целым рядом существенных моментов: 1) рентгеновская трубка и кристалл находятся в одном вакуумном объеме и изолированы от остальных узлов спектрометра (это дает возможность располагать сосуды с газами или растворами, а также другие приспособления, например, нагревательные элементы или сосуды джара, на пути отраженного пучка, вне вакуумного объема спектрометра, неподвижно и тем самым резко уменьшить и изолировать тот объем спектрометра, в котором должен быть получен высокий вакуум); 2) плоскость фокального круга расположена горизонтально; 3) при настройке прибора и в процессе работы перемещается только счетчик, кристаллодержатель поступательного перемещения не имеет; 4) так как основная часть кинематической системы прибора находится на воздухе, то при исследовании длинноволновых рентгеновских спектров отраженный от кристалла пучок лучей заключается в узкую трубу, в которой поддерживается форвакуум. На этом же пути (вместо трубы или в промежутке между трубой и счетчиком) располагаются те или иные сосуды с исследуемым веществом.

Спектрометр предназначен для исследования спектров в интервале углов Брэгга от 30° до 80° . Отсчет перемещения счетчика производится с точностью $0,005$ мм. Рабочий вакуум в баке $4+5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. (при заливке в ловушки жидкого азота). Стабилизация высоковольтной схемы $0,2\%$. Регистрация осуществляется пропорциональным счетчиком (проточным или отпаянным) со стандартными схемами питания, усиления и дискриминации.

Спектрометр предназначен для работы с изогнутыми кристаллами любого радиуса в интервале от 700 до 1000 мм. При испытании спектрометра был взят кристалл кварца (призма) с радиусом изгиба 800 мм. Разрешающая способность при минимальном угле Брэгга ($\sim 30^{\circ}$) превысила 10^4 . На спектрометре были исследованы К-спектры поглощения германия (в четвертом порядке отражения) в молекулах газов и кристаллах. Силовой спектр получался от вольфрамового анода, вследствие чего на К-край германия в четвертом порядке накладывалась La_2 -линия вольфрама в третьем порядке отражения. При этом оказалось, что даже при таких неблагоприятных условиях (выбранных специально) использование пропорционального счетчика дает возможность полностью избавиться от помех, вызван-

ных наличием мешающего фона от других порядков отражения. В итоге исследований получены кривые зависимости массового коэффициента поглощения германия в молекулах от длины волны. Кривая К-поглощения германия в GeCl_4 весьма близка к кривым, полученным на двухкристалльных спектрометрах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение кратко суммируем основные результаты, полученные в работе.

Нашей задачей являлась разработка нового экспериментального метода определения электронной плотности (эффективного заряда) атомов в молекулах по тонкой структуре основного края рентгеновских спектров поглощения. Для этого потребовалось: 1) экспериментально исследовать рентгеновские спектры поглощения атомов в молекулах газов и комплексных соединениях и (привлекая также литературные данные) выявить общие закономерности в тонкой структуре основного края; 2) предложить такую теоретическую модель процесса поглощения рентгеновских лучей в молекулах, которая дала бы возможность установить (в аналитическом виде) связь между параметрами, определяющими тонкую структуру основного края; 3) провести сравнение теории с экспериментом и разработать метод расчета эффективного заряда.

I. Чтобы установить теоретически связь между указанными параметрами (E_n , E_∞ , γ , S_n и τ_∞), выбрана следующая модель процесса К-поглощения: электрон, вырванный из К-оболочки атома при поглощении им рентгеновского кванта, переходит в возбужденные состояния системы. Потенциал, в поле которого находится этот электрон, можно в первом приближении считать центральным. Он образован положительной дыркой в К-оболочке поглощающего атома плюс эффективный заряд, обусловленный внутренними электронами самого атома и перераспределением электронной плотности его валентных электронов (за счет образования химической связи):

а) Независимо от указанной модели форма линий поглощения должна быть дисперсионной с шириной γ . В дипольном приближении получено выражение для формы границы непрерывного спектра: эта граница приближенно имеет форму арктангенсоиды с параметрами γ и τ_∞ .

б) В дипольном приближении вычислена вероятность перехода (коэффициент поглощения) К-электрона в возбужденные состояния системы и ее отношение к вероятности перехода в непрерывный спектр (3).

в) При вычислении энергии линий E_n и границы спектра E_∞ принято, что для возбужденных состояний центральный потенциал не слишком отклоняется от потенциала (2). В этом приближении энергии стационарных состояний описывается формулой (4).

2. Из формул (3) и (4) видно, что параметры E_n , E_∞ , S_n и τ_∞ зависят только от трех величин: η , n и Z (γ также зависит от Z). Для сравнения теории с экспериментом в случае свободных атомов (неон, аргон, криптон) значения η и n взяты из оптических спектров. В случае молекул значения η и n неизвестны, поэтому при сравнении теории с экспериментом используется то обстоятельство, что число уравнений (восемь - десять), описывающих тонкую структуру основного края, намного больше числа неизвестных (η и n) и с помощью этих уравнений можно воспроизвести не любую кривую, а только ту, которая удовлетворяет условию их совместности. Эта процедура (аппроксимация экспериментальной кривой поглощения с помощью системы уравнений) является одновременно и методом расчета эффективного заряда атома (η). Таким способом рассчитано более 70 спектров поглощения молекул и комплексов и определена величина η' - та часть эффективного заряда атома, которая обусловлена вступлением его в химическую связь и перераспределением электронной плотности его валентных электронов (табл. I). Совпадение теории с экспериментом не хуже 10%. Выводы, следующие из такого расчета, перечислены в конце п. I.

3. Аналогичная теоретическая модель использована для вывода формул, описывающих тонкую структуру $L_{\underline{m}}$ - спектров поглощения. В этом случае переходы $L_{\underline{m}}$ - электрона возможны в состояния S- и d - симметрии, поэтому тонкая структура $L_{\underline{m}}$ -спектров оказывается более сложной и описывается вдвое большим числом уравнений. Исследование и расчет $L_{\underline{m}}$ -спектров поглощения атомов в молекулах наиболее целесообразен для элементов с $Z > 35$.

4. Во втором приближении учитывается, что потенциал, в поле которого находится вырванный К-электрон, не центральный, а имеет симметрию молекулы. Это обстоятельство должно привести в общем случае к расщеплению линий поглощения и к появлению дополни-

тельных линий в спектре. Качественно картина расщепления находится методами теории групп. Если отклонение реального потенциала молекулы от центрального мало, то задача допускает количественное решение с помощью методов теории возмущений. Теория хорошо согласуется с экспериментом для ряда молекул газов и комплексных соединений. Поскольку расщепление линий зависит от заряда q на атомах, соседних с поглощающим, из величины расщепления можно найти q . Этот метод является вторым методом определения эффективного заряда из рентгеновских спектров поглощения. Выводы, следующие из этого метода, см. в п.П.

5. Экспериментально исследованы K -, L_{III} - и $M_{IV, V}$ -спектры поглощения девяти элементов в 40 соединениях, находящихся в разном агрегатном состоянии (газы, растворы, кристаллы). Полученные данные использованы для проверки и уточнения теоретической модели.

Сконструирован и построен тубус - спектрометр с пропорциональным счетчиком. Испытания показали, что он пригоден для прецизионных исследований тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Э.Е., Нарбутт К.И. Изв.АН СССР, ОХН, № 1 (1945).
2. Овсянникова И.А., Брусенцев Ф.А. ЖСХ, 7, № 3 (1966).

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ АВТОРА, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В ДИССЕРТАЦИИ

1. Боровский И.Б., Баринский Р.Л. ДАН, 72, 31 (1950).
2. Баринский Р.Л., Нарбутт К.И., Вайнштейн Э.Е. ДАН, 79, 49 (1951).
3. Вайнштейн Э.Е., Баринский Р.Л., Нарбутт К.И. ЖЭТФ, 23, № 5 (1952).
4. Баринский Р.Л. ДАН, 83, 381 (1952).
5. Баринский Р.Л. Изв.АН СССР, сер.физ., 20, № 1 (1956).
6. Баринский Р.Л. Изв.АН СССР, сер.физ., 21, 1381 (1957).
7. Баринский Р.Л., Вайнштейн Э.Е. Изв.АН СССР, сер.физ., 23, 585 (1959).
8. Наджаков Е.Г., Баринский Р.Л. ДАН, 129, 1279 (1959).
9. Баринский Р.Л., Наджаков Е.Г. Изв.АН СССР, сер.физ., 24, 407 (1960).
10. Баринский Р.Л. ЖСХ, 1, 200 (1960).
11. Наджаков Е.Г., Баринский Р.Л. Изв.АН СССР, сер.физ., 24, 415 (1960).
12. Баринский Р.Л. Изв.АН СССР, сер.физ., 25, 947 (1961).
13. Баринский Р.Л., Малюков Б.А. Изв.АН СССР, сер.физ., 26, 412 (1962).
14. Баринский Р.Л., Малюков Б.А. ЖСХ, 3, 343 (1962).
15. Баринский Р.Л. ЖСХ, 3, 458 (1962).
16. Баринский Р.Л., Малюков Б.А. Изв.АН СССР, сер.физ., 27, 351 (1963).
17. Баринский Р.Л., Малюков Б.А. Изв.АН СССР, сер.физ., 28, 805 (1964).
18. Баринский Р.Л., Малюков Б.А. ЖСХ, 5, 608 (1964).
19. Баринский Р.Л., Швелашвили А.Е., Малюков Б.А. ЖСХ, 5, 497 (1964).
20. Баринский Р.Л., Малюков Б.А. Изв.АН СССР, сер.физ., 28, 790 (1964).
21. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. Изд-во Наука, М., 1966.

Подписано к печати 26 ноября 1966 г.
Т-14297. Заказ № 55. Тираж 200.

Ротапринт ИМГРЭ
Москва, К-12, ул.Куйбышева, 8.