

## X-RAY SPECTRA AND ELECTRONIC STRUCTURE OF MOLECULES

L. N. MAZALOV

*In 1995, the 100-year anniversary of the discovery of X-ray radiation by W.C. Röntgen was celebrated. X-ray radiation is the basis of a number of effective methods of investigation of atoms, molecules, and crystal structures. One of such methods is the X-ray spectroscopy of molecules, created in the last decade. Physical basis of the method is briefly outlined, the examples of application of the method to investigation of molecules are considered.*

**В 1995 году исполнилось 100 лет со дня открытия В.К. Рентгеном рентгеновского излучения, которое лежит в основе многих эффективных методов исследования строения атомов, молекул, кристаллов. Один из таких методов – метод рентгеновской спектроскопии – создан в последнее десятилетие.**

## РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Л. Н. МАЗАЛОВ

Новосибирский государственный университет

### ВВЕДЕНИЕ

Основой современных теорий описания электронного строения атомов, молекул и твердых тел является квантовая механика. Применение квантовой механики для предсказания электронного строения, электрических и магнитных свойств сложных химических соединений привело к созданию квантовой химии — основы современной теории химической связи.

Казалось бы, квантовая химия сегодняшнего дня может все, что нужно современной химии. Однако есть одно “но”. Своими достижениями квантовая химия в основном обязана введению существенных упрощений в исходное уравнение Шрёдингера, записанное для рассматриваемой молекулы, что и позволяет получать приближенное в большей или меньшей степени его решение.

В связи с этим встает вопрос о наличии у исследователя экспериментальных методов, которые обеспечивали бы возможность прямого сопоставления полученных данных с результатами теоретических расчетов. Каким же требованиям должны удовлетворять эти методы в первую очередь? Прежде всего они должны быть непосредственно связаны с величинами, полученными в результате теоретических расчетов. Такими величинами являются возможные энергетические уровни системы и соответствующие им волновые функции. Зная их, можно рассчитать и другие интересующие нас параметры электронной системы.

Если рассматривать электроны в молекуле в рамках теории молекулярных орбиталей, то такими величинами будут энергии молекулярных уровней  $\epsilon$  и соответствующие им молекулярные орбитали  $\phi$ . Что представляет собой величина  $\epsilon$ ? Это та энергия, которую необходимо затратить, чтобы удалить электрон с молекулярной орбитали. А  $\phi$ ? Это некоторая орбиталь электрона в молекуле, составленная из орбиталей отдельных атомов, образующих молекулу.

Таким образом, хорошо было бы непосредственно на основе экспериментальных данных получать сведения об энергии молекулярных уровней и структуре соответствующих им молекулярных орбиталей. В арсенале современной химии имеются два метода, которые удовлетворяют поставленным требованиям. Это рентгеновская спектроскопия и созданная в последнее десятилетие рентгеноэлектронная

спектроскопия. Они тесно связаны друг с другом и позволяют получать ценную информацию об электронном строении химических соединений: об эффективных зарядах атомов в молекуле, энергиях занятых и свободных молекулярных орбиталей, о степени участия в химической связи тех или иных орбиталей атомов, входящих в состав молекулы.

## РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Ноябрь 1895 года — великая дата науки, памятная всему человечеству. Сто лет назад немецкий физик Вильгельм Конрад Рентген в лаборатории Вюрцбурга открыл X-лучи, названные впоследствии его именем. Открытие Рентгена произвело подлинный переворот в физике и химии и послужило толчком для множества крупных изобретений и открытий.

Природа открытого Рентгеном излучения была объектом напряженных исследований многих физиков экспериментаторов и теоретиков в 20-х годах нашего столетия. Сам Рентген предполагал, что X-лучи, как и свет, обладают волновой природой [1]. X-лучи действительно оставались икс-лучами практически два десятилетия. Четкое доказательство природы рентгеновских лучей удалось получить только в 1912 году, когда М. Лауэ, В. Фридрих и П. Книппинг обнаружили интерференционную картину при прохождении этих лучей через кристаллическую решетку [2].

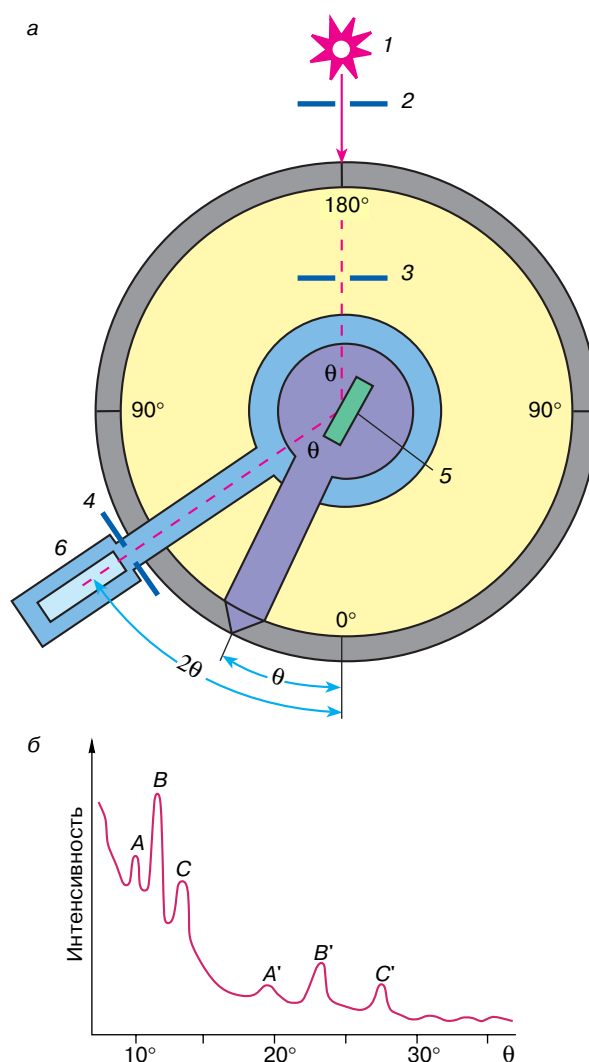
Большое значение для понимания природы рентгеновских лучей и их дальнейшего широкого использования сыграли работы отца и сына Брэггов. Они показали, что появление рефлексов на фотопленке может быть понято, если рассмотреть отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла, образованных отдельными слоями атомов кристаллической решетки. В этом случае кристалл действует как своего рода дифракционная решетка, созданная равноотстоящими параллельными плоскостями атомов или ионов. Математический анализ условий интерференции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла позволил получить известную формулу Вульфа—Брэгга [3]

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (1)$$

Формула (1) используется для определения длин волн рентгеновского излучения  $\lambda$ , так как если известно межплоскостное расстояние  $d$ , а также измерен угол отражения излучения от кристалла  $\theta$ , то легко найти  $\lambda$ . Из закона Вульфа—Брэгга следует, что если на кристаллическую пластинку направить рентгеновское излучение, являющееся “белым”, то есть состоящим, как и обычный видимый “белый” свет, из лучей многих длин волн, то от нее отразятся рентгеновские лучи только с определенной длиной волны, отвечающей соотношению (1). Если теперь поворачивать кристалл и тем самым изменять угол  $\theta$  (рис 1, а), то от кристалла будут отражаться лучи с разными  $\lambda$ . Таким образом, можно определить спектральный состав “белого” рентгеновского излуче-

ния. В этом, собственно, и состоит основная идея применения закона Вульфа—Брэгга в рентгеновской спектроскопии. На рис. 1, б изображен первый рентгеновский спектр, полученный Брэггами с помощью построенного ими спектрометра.

Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка. Трубка состоит из анода и катода, которые помещены в металлический или стеклянный корпус с окном для выхода рентгеновского излучения. Работает она при высоком вакууме  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Электроды трубки (анод, катод) подключены к источнику высокого напряжения в несколько десятков тысяч вольт. Под действием такого напряжения электроны, испущенные раскаленной нитью катода,



**Рис. 1.** Схема спектрометра Брэггов (а) и разложение L-спектра платины Брэггами (б). 1 – источник рентгеновского излучения; 2–4 – коллимирующие щели; 5 – кристалл-анализатор; 6 – ионизационная камера

ускоряются до больших скоростей и попадают на анод. Процессы, приводящие к возникновению рентгеновского излучения, обусловлены интенсивным торможением электронов в веществе анода из-за столкновений с атомами вещества. В результате часть кинетической энергии электронов переходит в энергию коротковолнового электромагнитного излучения. Полное торможение электрона в единственном элементарном акте происходит очень редко по сравнению со случаями постепенного торможения во многих элементарных актах [3]. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Следовательно, спектр, испускаемый при этом, имеет непрерывный характер.

Наряду со сплошным рентгеновским спектром при облучении анода электронами возникает излучение, специфичное для материала анода. Это излучение было названо характеристическим. Непосредственное доказательство существования характеристического излучения получено в работах Брэггов с помощью построенного ими рентгеновского спектрометра (см. рис 1, а). Из первого экспериментального спектра, изученного Брэггами (см. рис. 1, б), видно, что на фоне непрерывного тормозного излучения наблюдаются узкие интенсивные рентгеновские линии, характерные для материала используемого анода.

Теория характеристического излучения была создана В. Косселем в 1916 году на основе боровской модели атома. Согласно Бору, электроны атома находятся на  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$  и т.д. оболочках. Ближайшей к ядру является  $K$ -оболочка, последующие оболочки расположены дальше от ядра. Характеристическое рентгеновское излучение, по Бору–Косселю, как раз и обусловлено переходами электронов между внутренними и внешними оболочками атома. Для возникновения таких переходов необходимо в одной из внутренних оболочек создать электронную вакансию – “дырку”. Соответствующая дырка может быть заполнена одним из внешних электронов атома. При таком переходе и испускается рентгеновский квант энергии. Дырка во внутренней оболочке может быть создана за счет соударений электронов, находящихся на этой оболочке, с электронами катодного пучка. В результате происходит выбивание электронов с какого-либо внутреннего слоя, например  $K$  или  $L$ , а на освободившееся место переходит электрон с более внешней оболочки атома. Переход электронов из  $L$ -слоя в  $K$ -слой ( $L \rightarrow K$ -переход) соответствует излучению самой “мягкой”, то есть наиболее длинноволновой, линии  $K_\alpha$ . Переход  $M \rightarrow K$  соответствует излучению более “жесткой” линии  $K_\beta$ , далее следует линия  $K_\gamma$  ( $N \rightarrow K$ -переход) и т.д. Все линии появляются благодаря тому, что в первоначальном состоянии атом имел дырку в  $K$ -оболочке. Принято все линии ( $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $K_\gamma$  и т.д.) объединять в так называемую  $K$ -серию (рис. 2, а). Аналогично если первоначальная дырка образова-

на в  $L$ -слое, то переходы электронов с внешних слоев также дадут линии  $L_\alpha$  ( $M \rightarrow L$ -переход),  $L_\beta$  ( $N \rightarrow L$ -переход) и т.д., которые образуют  $L$ -серию [4]. Процессы внутренней ионизации атомов происходят не только при бомбардировке вещества электронами, но и при облучении рентгеновскими квантами.

При создании дырки на одном из внутренних уровней атома вне системы появляется выбитый электрон. Энергия налетающего кванта  $h\nu$  и кинетическая энергия электрона  $E_{\text{кин}}$  связаны уравнением фотоэффекта:

$$h\nu = I + E_{\text{кин}}, \quad (2)$$

где  $I$  – энергия ионизации атомного уровня системы. Из этого соотношения видно, что если известны  $h\nu$  и  $E_{\text{кин}}$ , то можно определить энергию ионизации или энергию соответствующего уровня. Величина  $E_{\text{кин}}$  обычно определяется с помощью специального анализатора энергий электронов, например с помощью сферического конденсатора [5].

На рис. 2, б изображена принципиальная схема установки для изучения рентгеновских спектров

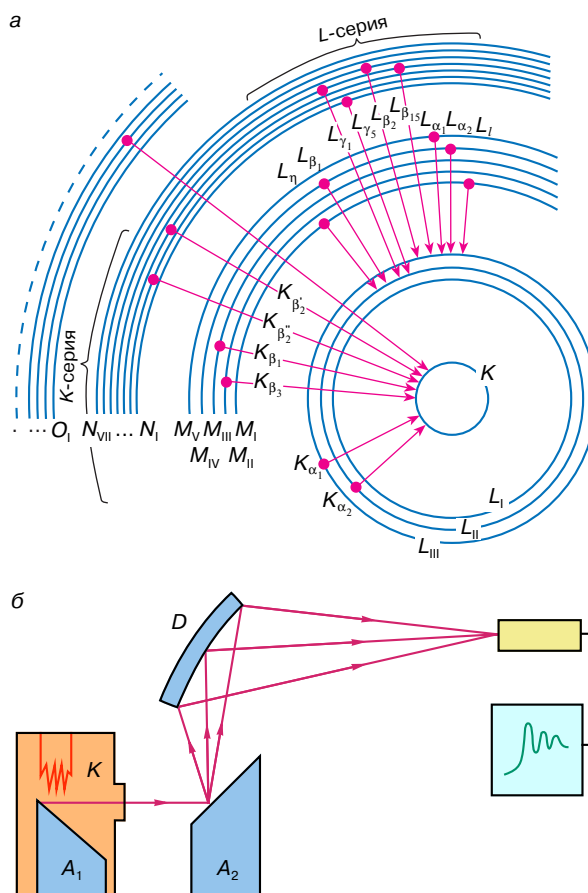


Рис. 2. Важнейшие рентгеновские переходы в атоме (а) и общая схема рентгеновской установки (б)

вещества, которая применяется в научных исследованиях в настоящее время. Если для получения рентгеновского характеристического спектра используется поток электронов, то соответствующий способ генерации излучения называется первичным. При возбуждении вещества потоком рентгеновских квантов излучение образца принято называть вторичным или флуоресцентным. Возможности первичного метода возбуждения ограничены вследствие разложения исследуемого вещества под действием электронной бомбардировки, поэтому обычно применяется флуоресцентный метод возбуждения. В этом случае первичное излучение, полученное с помощью мощной рентгеновской трубки, направляется на вторичный анод  $A_2$ , на который наносится изучаемое вещество. Далее флуоресцентное излучение исследуемого образца попадает на кристалл-анализатор  $D$ , осуществляющий разложение излучения в спектр. В современных рентгеновских спектрометрах в качестве кристалла-анализатора применяется изогнутая по определенному радиусу монокристаллическая пластинка, фокусирующая падающие на нее лучи, что позволяет увеличить светосилу прибора. Изгиб кристалла подбирается так, что рентгеновские лучи отражаются от него по закону Вульфа–Брэгга и фокусируются в определенной точке – входной щели, за которой находится регистрирующее рентгеновские кванты устройство. Изменяя угол падения излучения на кристалл, можно проанализировать спектральный состав рентгеновского излучения и измерить его интенсивность.

## РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

В многоэлектронной молекуле все электроны взаимодействуют между собой и движение каждого из них определяется движением остальных. Однако можно попытаться заменить влияние всех других электронов молекулы на движение выделенного электрона действием некоторого эффективного поля. Тогда движение отдельного электрона будет происходить в потенциальном поле, созданном зарядами ядер, входящими в состав молекулы, и эффективным полем оставшихся электронов. Такое приближение называется одноэлектронным.

В случае молекул одноэлектронные молекулярные орбитали (МО) ищут в виде линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО), центрированных на отдельных атомах, образующих молекулу (МО ЛКАО приближение). В этом приближении  $\varphi$  выражают в виде некоторой суммы отдельных атомных орбиталей (АО), то есть

$$\varphi = \sum_{k=1}^n C_k \psi_k = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + \dots + C_n \psi_n, \quad (3)$$

где  $n$  – число атомов в системе;  $\psi_k$  – волновые функции валентных электронов атома  $k$ , которые могут быть уже известны для свободных атомов. Выбор волновой функции отдельного электрона в

виде (3) означает, что орбитальный электрон может находиться с определенной вероятностью (задаваемой константами  $|C_k|^2$ ) у атома  $k$  и что вблизи данного атома он движется как обычный атомный валентный электрон. Так как электроны внутренних оболочек атома практически не участвуют в химической связи, то молекулярные орбитали  $\psi$  строятся в основном из атомных орбиталей  $\psi_k$ , описывающих валентные электроны взаимодействующих атомов.

В рассмотренном приближении можно найти орбитали  $\varphi$ , определить возможные значения энергий отдельных орбиталей  $\epsilon$  и расположить их последовательно по мере возрастания энергий.

Для определения энергии спектральных переходов между занятыми или свободными МО можно воспользоваться простейшим приближением, согласно которому энергия перехода электрона между одноэлектронными уровнями, например  $i$  и  $j$ , будет равна разности соответствующих одноэлектронных энергий:

$$h\nu = \Delta E_{ij} = \epsilon_i - \epsilon_j. \quad (4)$$

Такой подход не учитывает изменения взаимодействия между электронами в системе, когда один из электронов переходит с одной орбиты на другую. Строгое определение энергии спектральных переходов в квантовой механике основывается на вычислении разности полных энергий системы в начальном и конечном состояниях перехода. Однако и в этом случае для расчета энергий  $\Delta E_{ij}$  часто стремятся воспользоваться упрощенными методами, основанными на привлечении одноэлектронных характеристик, отвечающих переходам электрона между одноэлектронными орбиталями. Один из таких методов основан на приближении “замороженных” орбиталей. Согласно ему, при переходе электрона с одной орбитали на другую орбитали системы не изменяются, то есть остаются такими же, как в основном состоянии молекулы. В этом случае и будет выполняться соотношение (4). Если в рассматриваемом приближении рассчитать энергию удаления электрона с некоторой орбитали  $i$ , то есть найти разность полных энергий в основном состоянии ( $E_0$ ) и в состоянии, когда электрон удален с  $i$ -й орбитали ( $E_i$ ), то  $\Delta E_i = E_i - E_0 = -\epsilon_i$ . В то же время, так как  $\Delta E_i$  есть энергия удаления электрона из системы, то есть потенциал ионизации уровня  $i$ , можно записать

$$I = -\epsilon_i. \quad (5)$$

Соотношение (5) является основой для сопоставления теоретически рассчитанных значений энергий одноэлектронных уровней  $\epsilon_i$  с экспериментально измеренными величинами – потенциалом ионизации  $I_i$ .

Ясно, что наличие тех или иных физических методов, позволяющих непосредственно получать данные об электронном строении соединений, имеет решающее значение, так как эти данные могут

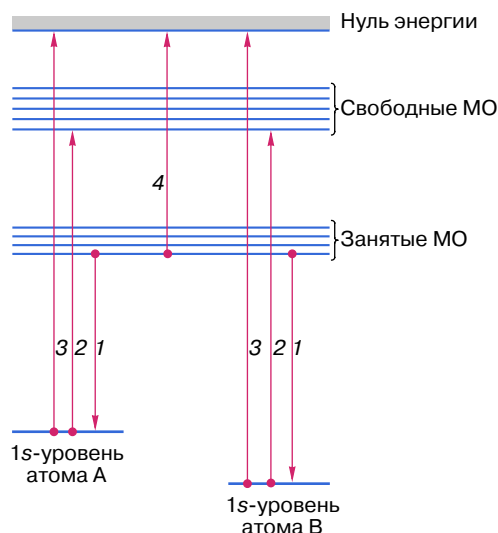


служить экспериментальным критерием правильности и адекватности применяемых теоретических приближений и упрощений. Как уже подчеркивалось выше, желательно, чтобы привлекаемые экспериментальные методы были прямо связаны с величинами, получаемыми в результате теоретических расчетов. Одним из таких методов является рентгеновская спектроскопия. Для иллюстрации основных особенностей рентгеновского метода рассмотрим некоторую гипотетическую двухатомную молекулу АВ (рис. 3). Благодаря наличию химической связи между атомами А и В образуется единая для всей молекулы система молекулярных орбиталей. Валентные электроны атомов А и В перераспределяются между этими орбиталями, образуя систему занятых орбиталей молекулы. Строение верхних занятых МО определяет химическую индивидуальность молекулы АВ. Молекула имеет и свободные, незанятые электронами молекулярные орбитали, которые играют большую роль в химическом поведении молекулы. В то же время внутренние электроны атомов А и В, например  $1s$  или какие-либо другие относящиеся к глубоким атомным слоям, в химическом связывании не принимают заметного участия. Электроны, находящиеся на внутренних орбиталях, остаются локализованными около своих атомов.

Энергетические уровни внутренних электронов атомов отличаются весьма значительно. В двухатомной молекуле имеются два глубоких внутренних уровня (например,  $1s_A$  и  $1s_B$ ), один из которых принадлежит атому А, другой — атому В (см. рис. 3). Рентгеновские переходы в такой молекуле могут происходить с участием как внутреннего уровня атома А, так и внутреннего уровня атома В, и для молекулы АВ можно отдельно получить рентгеновские эмиссионные спектры и спектры поглощения атомов А и В.

Таким образом, если изучать валентные уровни молекулы с помощью рентгеновских спектров, то на рис. 3 видно, что одна и та же система занятых и свободных молекулярных уровней может быть исследована со стороны различных атомов, образующих молекулу. Это свойство рентгеновских спектров непосредственно связано с атомоподобностью внутренних уровней молекулы и представляется весьма важным и интересным для всего метода, так как открывает возможность детального изучения взаимодействия каждого атома, входящего в молекулу, с другими атомами молекулы.

Рентгеновские спектры позволяют определить только относительные энергетические расстояния между внешними занятыми МО и тем или иным внутренним уровнем системы (см. рис. 3). Для того чтобы оценить из рентгеновских спектров энергии занятых МО, необходимо представить спектры в единой шкале энергий, в которой за начало выбран нуль энергии. В этом случае энергии отдельных рентгеновских линий будут соответствовать потенциалам ионизации этих уровней. Далее, обращаясь



**Рис. 3.** Рентгеновские переходы в обобщенной двухатомной молекуле АВ: 1 – эмиссионные рентгеновские переходы (энергии переходов  $E_A$ ,  $E_B$ ); 2 – абсорбционные переходы; 3 – ионизационные переходы с внутренних уровней (энергии ионизации  $I_A$ ,  $I_B$ ); 4 – ионизационные переходы с занятых МО (энергия ионизации  $I_{MO}$ )

к соотношению (5), можно оценить энергии  $\epsilon$  заполненных МО.

Рентгеновские переходы в атоме подчиняются правилам отбора, то есть происходят между уровнями определенной симметрии;  $s \leftrightarrow p$ ,  $p \leftrightarrow d$  и т.д. В случае молекулы атомные правила отбора также находят свое применение. Используя рентгеновские спектры различных атомов, входящих в молекулу, можно исследовать рентгеновские переходы только с тех молекулярных орбиталей, которые построены с участием волновых функций рассматриваемого атома. А изучая рентгеновские линии различных серий атома, можно определить наличие атомных орбиталей той или иной симметрии в валентных МО.

Так, исследуя  $K_\beta$ -спектры какого-либо атома в молекуле, можно показать участие  $3p$ -АО данного атома в занятых МО молекулы, а изучая  $L_\alpha$ -спектры, получить данные о присутствии в занятых МО  $3s$ - и  $3d$ -АО. Взаимную привязку этих спектров относительно нуля энергий нетрудно осуществить, если известны потенциалы ионизации внутренних уровней и энергии спектральных переходов (см. рис. 3). Так, зная потенциал ионизации  $1s$ -уровня ( $I_{1s}$ ) и энергию  $K_\beta$ -линии  $E(K_\beta)$ , возможно оценить значения потенциалов ионизации  $I_{MO}$  валентных МО ( $I_{MO} = I_{1s} - E(K_\beta)$ ), построенных с участием  $3p$ -АО атома. Аналогично определяется положение  $L_\alpha$ -линии в той же шкале энергии, если известны потенциал ионизации  $2p$ -уровня  $I_{2p}$  и энергия рентгеновской  $L_\alpha$ -линии  $E(L_\alpha)$ . Сопоставляя эти два спектра, нетрудно определить, будут ли участвовать в данной МО  $3p$ - или  $3s$ -,  $3d$ -АО соответствующего атома.

Пример такого анализа приведен ниже при рассмотрении спектров молекулы хлористого водорода.

Интенсивность рентгеновского перехода в молекуле с той или иной занятой молекулярной орбитали зависит от вероятности пребывания электрона на АО, спектральный переход с которой на внутренний уровень изучаемого атома разрешен правилами отбора. Значение этой вероятности определяется величиной  $|C_k|^2$ . Ясно также, что интенсивность линии должна зависеть и от числа электронов  $n$  на МО, с которой осуществляется переход. Таким образом, для интенсивности рентгеновской линии  $\mathfrak{I}$  можно записать  $\mathfrak{I} \sim |C_k|^2 n$ . Если имеется несколько молекулярных орбиталей  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  и т.д., построенных с участием одной и той же атомной орбитали  $\phi_k$ , то относительные интенсивности рентгеновских эмиссионных переходов с уровней, соответствующих этим МО, будут определяться соотношением

$$\mathfrak{I}_1 : \mathfrak{I}_2 : \mathfrak{I}_3 : \dots = |C_{1k}|^2 n_1 : |C_{2k}|^2 n_2 : |C_{3k}|^2 n_3 : \dots \quad (6)$$

Таким образом, если совместить спектры различных серий одного и того же атома в единой шкале энергий, можно наглядно показать, какие АО данного атома принимают участие в образовании той или иной МО молекулы, оценить степень этого участия и определить энергии соответствующих МО. Если же изобразить в той же шкале энергий рентгеновские спектры остальных атомов, входящих в состав молекулы, то получим уникальную информацию об участии в этих же МО атомных орбиталей других атомов изучаемой системы.

Проиллюстрируем возможности применения рентгеновских спектров для изучения электронной структуры молекул на примере рентгеновских спектров простой молекулы — хлористого водорода HCl (рис. 4), основные особенности электронного стро-

ения которой могут быть понятны без проведения сложных теоретических расчетов [ 6 ].

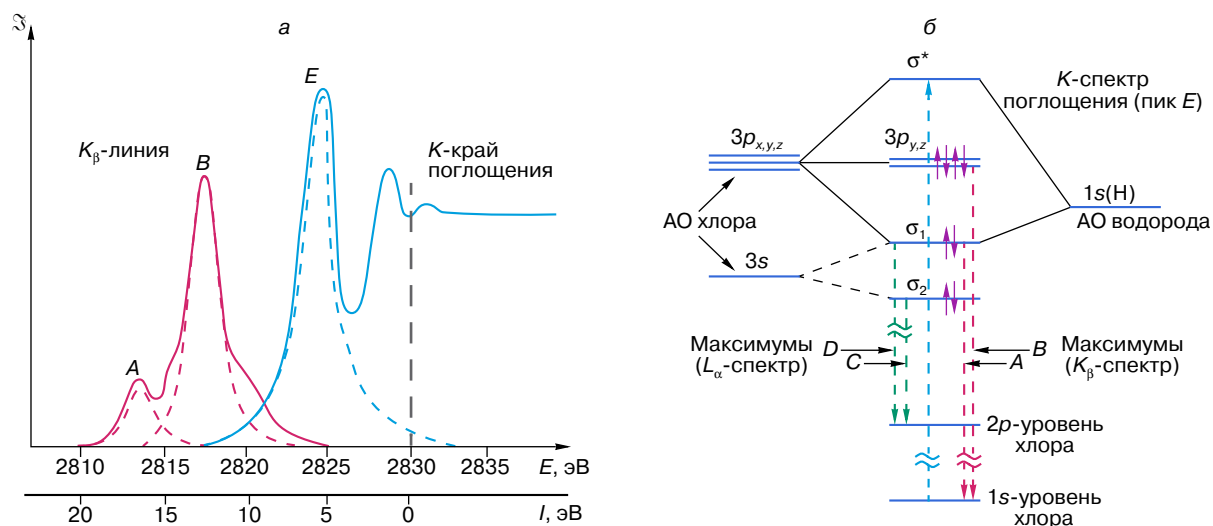
Если считать, что от атома хлора в химической связи могут участвовать  $3p$ -валентные электроны, то на схеме МО (рис. 4, б) атом будет представлен тремя  $3p$ -атомными орбиталями ( $3p_x, 3p_y, 3p_z$ ), энергии которых одинаковы, так как соответствующий валентный уровень атома хлора трехкратно вырожден. В декартовой системе координат все различие этих орбиталей проявляется в том, что соответствующие им АО направлены по осям  $x, y, z$ . От атома водорода в химической связи будут участвовать  $1s$ -АО. Благодаря взаимодействию  $3p_x$ -АО хлора и  $1s$ -АО водорода образуются связующая ( $\sigma_1$ ) и разрыхляющая ( $\sigma^*$ ) МО молекулы:

$$\phi_{\text{связ}}(\sigma_1) = C_1\psi(1s(\text{H})) + C_2\psi(3p_x(\text{Cl})), \quad (7)$$

$$\phi_{\text{разр}}(\sigma^*) = C_3\psi(1s(\text{H})) - C_4\psi(3p_x(\text{Cl})).$$

В последних выражениях для конкретных молекулярных орбиталей  $\phi, \psi$  и  $C$  — это те молекулярные ( $\phi$ ), атомные ( $\psi_k$ ) орбитали, а также коэффициенты  $C_k$ , которые фигурировали в (3). Оставшиеся  $3p_z$ - и  $3p_y$ -АО хлора в химической связи не участвуют и могут быть отнесены к несвязующим орбиталям молекулы, локализованным на атоме хлора.

При образовании молекулы HCl атом хлора представляет в общее пользование пять валентных электронов, а атом водорода — один. Эти электроны размещаются на образовавшихся МО молекулы. Два из них находятся на нижнем связующем  $\sigma_1$ -уровне. Несвязующий дважды вырожденный уровень соответствует двум  $3p_z, 3p_y$ -АО хлора, и на нем находятся четыре электрона. Незанятым остается разрыхляющий  $\sigma^*$ -уровень. Исходя из этой простейшей



**Рис. 4.**  $K_\beta$ -эмиссионный спектр и  $K$ -спектр поглощения хлора (а) и упрощенная схема МО и возможные рентгеновские переходы в молекуле HCl (б). Здесь и на рис. 5  $E$  — шкала энергий спектральных переходов,  $I$  — единая энергетическая шкала — шкала потенциалов ионизации

схемы МО, легко понять структуру рентгеновского спектра молекулы HCl.

Рассмотрим вначале  $K_\beta$ -спектр хлора в молекуле HCl (см. рис. 4, а). Этот спектр возникает при переходах валентных электронов на внутренний  $1s$ -уровень хлора в молекуле HCl. Коротковолновый и наиболее интенсивный пик  $B$  соответствует электронному переходу с несвязующего уровня на  $1s$ -уровень хлора. Этот переход разрешен правилами отбора ( $1s-3p$ -переход), фактически он будет атомным, так как несвязующий уровень, отвечающий  $3p_z$ -,  $3p_y$ -АО, имеет атомный характер. Переходу с  $\sigma_1$ -связующего уровня на  $1s$ -уровень будет отвечать менее интенсивный пик  $A$ , так как, согласно (7), вклад  $3p_x$ -АО хлора в  $\phi_{\text{связ}}(\sigma_1)$ -МО определяется коэффициентом  $|C_2|$ , а величина  $|C_2|$  меньше единицы. Зная экспериментальное отношение интенсивностей пиков  $\mathfrak{Z}_A$  и  $\mathfrak{Z}_B$ , а также число электронов на связующем  $\sigma_1$ -уровне (2 электрона) и несвязующем уровне молекулы (4 электрона), можно попытаться на основании формулы (6) оценить величину  $|C_2|^2$ , что позволяет определить вклад  $3p_x$ -АО хлора в связующую орбиталь.

Если рассмотреть спектр поглощения молекулы HCl, то первый пик поглощения  $E$  будет отвечать переходу  $1s$ -электрона на разрыхляющий  $\sigma^*$ -уровень. Интенсивность этого перехода будет пропорциональна величине  $|C_4|^2$ , то есть будет определяться значением коэффициента  $C_4$ , с которым в  $\phi_{\text{разр}}(\sigma^*)$ -разрыхляющую МО входит  $3p_x$ -АО хлора (7).

Предложенная схема МО упрощенная, хотя в целом правильно передает все особенности электронной структуры молекулы HCl. Чтобы уточнить картину химической связи в молекуле HCl, надо помимо  $3p$ -валентных электронов хлора учесть возможность участия в химической связи  $3s$ -электронов хлора. Такой учет показывает, что связующая  $\phi_{\text{связ}}(\sigma_1)$ -орбиталь включает еще  $3s$ -АО хлора (см. рис. 4, б). Подтверждением этому служит  $L_\alpha$ -эмиссионный спектр хлора в молекуле HCl. Этот спектр возникает в свободном атоме при переходе электрона между внутренним  $2p$ -уровнем и внешним  $3s$ -уровнем хлора. Если какая-либо МО включает в свой состав  $3s$ -АО хлора, то она может проявиться в рентгеновском  $L_\alpha$ -спектре молекулы. На рис. 5 наряду с  $K_\beta$ -спектром показан  $L_\alpha$ -спектр хлора. Спектры изображены в единой энергетической шкале, так что энергия каждого пика отвечает потенциалу ионизации соответствующего ему молекулярного уровня. Видно, что пик  $D$  в  $L_\alpha$ -спектре лежит под пиком  $A$  в  $K_\beta$ -спектре. Это свидетельствует о том, что уровень, который одновременно проявляется в виде пика  $A$  в  $K_\beta$ -спектре и пика  $D$  в  $L_\alpha$ -спектре, построен с участием  $3p$ - и  $3s$ -АО хлора. Интенсивный максимум  $C$  в  $L_\alpha$ -спектре хлора соответствует более глубокой  $\phi(\sigma_2)$ -МО, основной вклад в которую вносит  $3s$ -АО хлора. Аналогичный анализ рентгеновских спектров может быть осуществлен и для более

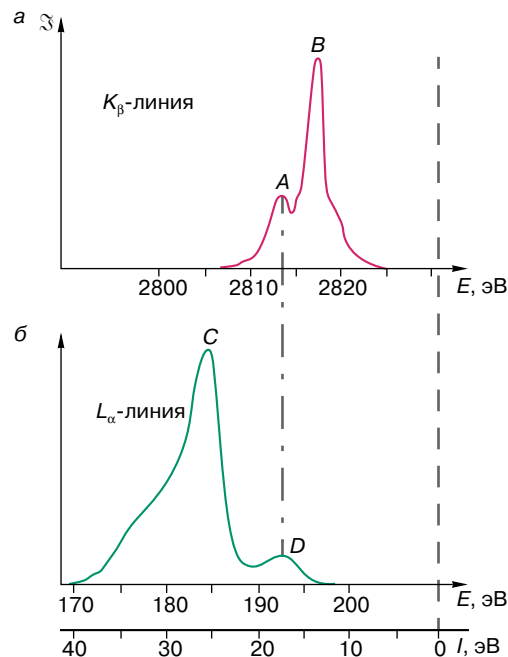


Рис. 5. (а)  $K_\beta$ - и (б)  $L_\alpha$ -спектры хлора в молекуле HCl в единой шкале энергий

сложных молекул, что позволяет понять многие особенности их электронного строения [ 6 ].

Проведенное выше рассмотрение возможностей рентгеновской спектроскопии применительно к изучению природы химической связи в молекуле наглядно показывает, что X-лучи, открытые Рентгеном 100 лет назад, находят новые применения в науке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Франкфурт У.И., Франк А.М. У истоков квантовой теории. М.: Наука, 1975.
2. Лауэ М. История физики. М.: Гостехиздат, 1956.
3. Либхафски Х.А., Пфейфер Г.Г., Уинслоу Э.Г., Земани П.Д. Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей. М.: Металлургия, 1964.
4. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: Гостехиздат, 1957.
5. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971.
6. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982.

\* \* \*

Лев Николаевич Мазалов, доктор физико-математических наук, профессор Новосибирского государственного университета, зав. лабораторией физических методов исследования, руководитель отдела структурной химии Института неорганической химии Сибирского отделения РАН. Область научных интересов: рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия, электронное строение вещества. Автор 280 научных работ, семи монографий, трех учебных пособий для студентов физиков и химиков НГУ.