

**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P14-84-707

И.А. Ютландов

**О МЕЗОРЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ
КИСЛОРОДА И ХЛОРА
В БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

1984

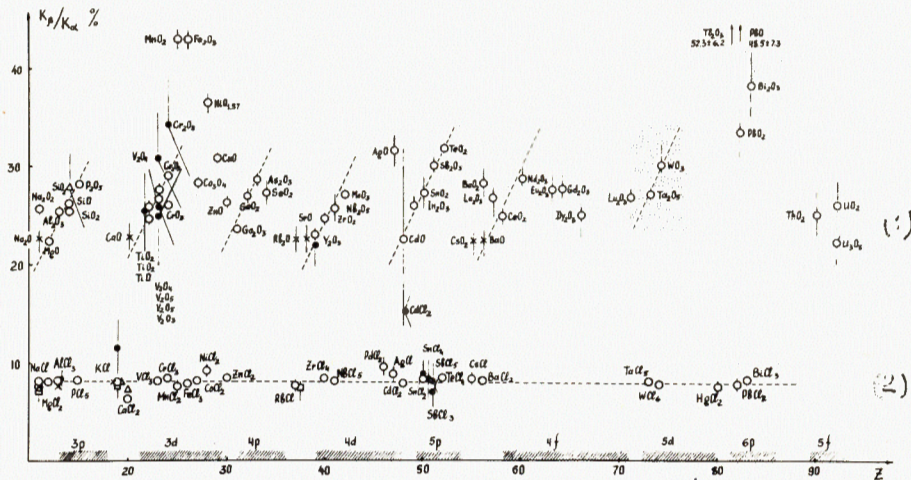
При изучении химических эффектов в μ -мезорентгеновских спектрах чаще других использовались наиболее удобные в обращении и простые по структуре бинарные соединения: окислы и реже - галогениды /преимущественно хлориды/, сульфиды. В большинстве случаев основное внимание уделялось структуре мезорентгеновского излучения окисленного элемента и значительно меньше - структуре спектра окислителя /кислорода, хлора/. Это и понятно, так как, сохраняя в соединении атом окислителя постоянным /кислород, хлор/, можно проследить зависимость структуры спектра окисленного элемента от Z в широком интервале. Исследование же самих кислорода и хлора затруднено как их газообразным состоянием /что требует более сложной экспериментальной техники/, так и /в случае хлора/ его химической агрессивностью. И хотя в последние годы эксперименты с относительно инертными газообразными элементами и соединениями стали достаточно обычными, до сих пор не опубликовано экспериментов с элементарными фтором, хлором. Кроме того, известно, что для газообразных мишеней структура мезорентгеновских спектров зависит от давления ^{1,2/}. Это усложняет интерпретацию и систематизацию данных. В такой ситуации представлялось целесообразным рассмотреть имеющиеся результаты по мезорентгеновским спектрам кислорода и хлора в окислах и хлоридах, твердых при нормальных условиях. При этом использовались результаты экспериментальных работ, опубликованных за последние десять лет.

Под структурой мезорентгеновских спектров будем, как и ранее ^{3,4/}, понимать отношение интенсивностей линий $K_{\beta}(3p \rightarrow 1s)$ и $K_{\alpha}(2p \rightarrow 1s)$. Зависимость отношения K_{β}/K_{α} для кислорода ^{5-8/} и хлора ^{7-11/} от порядкового номера Z окисленного /хлорированного/ элемента показана на рисунке. Приведенные погрешности в случае кислорода включают в себя статистическую ошибку, ошибку калибровки детектора по интенсивностям и ошибку поправки на самопоглощение в мишени. Для хлора основная масса данных ^{9/} включает только статистическую ошибку. Там, где погрешность не указана, она незначительна /в пределах размера точки/.

Обращают на себя внимание две особенности рисунка:

1. Величина отношения K_{β}/K_{α} кислорода составляет в среднем ~26-28% и примерно втрое превышает соответствующее значение для хлора - ~8%.

2. Зависимость отношения K_{β}/K_{α} кислорода от Z окисленного элемента имеет четко выраженный периодический характер, в то



Зависимость отношения K_{β}/K_{α} кислорода /1/ и хлора /2/ от Z окисленного /хлорированного/ элемента. Для кислорода: \circ , \times , Δ , \bullet - данные работ /5-8/ соответственно. Для хлора: \times , \square , \circ , \bullet , Δ - данные работ /7-11/ соответственно.

время как K_{β}/K_{α} хлора практически не зависит от Z . Кроме того, у кислорода наблюдается резкая аномалия K_{β}/K_{α} /увеличение до 43% в середине группы 3d-элементов /у Mn и Fe/. Не исключена подобная аномалия и в группе 4d-элементов, однако недостаток экспериментального материала не позволяет сделать определенного заключения.

Наблюдающиеся различия в поведении кислорода и хлора на первый взгляд представляются неожиданными. С точки зрения химических свойств оба элемента - сильные окислители, имеют близкие значения электроотрицательности /3,5 и 3,0 соответственно/, образуют бинарные соединения с преимущественно ионным типом связи. Можно было ожидать, что и поведение их будет аналогичным.

Очевидно, причину наблюдающегося различия следует искать в электронной структуре атомов кислорода и хлора. С этой точки зрения основная особенность атомов хлора заключается в наличии у него вакантных 3d-орбит, отсутствующих у кислорода, имеющего главное квантовое число внешних электронов $n = 2$. Следовательно, можно предположить, что захват μ -мезонов в случае кислорода возможен только на s- и p-уровни, тогда как у хлора - еще и на d-уровни. Радиационные переходы с d-уровней идут на 2p- и далее на 1s-уровень, увеличивая таким образом интенсивность K_{α} -линии. В то же время снижается заселенность 3p-уровня, что уменьшает интенсивность K_{β} -линии. В результате должно иметь место уменьшение отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} .

Действительно, наблюдаются более низкие интенсивности K_{α} -линии кислорода /~60-65%/ по сравнению с K_{α} -линией хлора /~80-85%/ и наоборот - более высокие интенсивности K_{β} -линии кислорода /~16-18%/ и более низкие - хлора /~7%/ /5,10/.

Дополнительным экспериментальным подтверждением предложенного механизма может служить непосредственное наблюдение $pd \rightarrow 2p$ переходов в хлоре /7,10/.

Следует отметить, что высокие значения отношения K_{β}/K_{α} /~25-30%/ характерны не только для кислорода, но и для всех элементов 2-го периода от Li до F. С другой стороны, для всех элементов, начиная с 3-го периода, отношение K_{β}/K_{α} имеет величину порядка 6-8% с тенденцией к некоторому снижению при увеличении номера периода. Это свидетельствует о том, что причина различий в величинах K_{β}/K_{α} для элементов 2-го и 3-го периодов имеет достаточно общий характер.

Естественно, что захват μ -мезонов на d-уровни возможен только тогда, когда на них есть электрон. А это предполагает участие вакантных 3d-орбит хлора в химической связи. В настоящее время этот вопрос не решен окончательно и продолжает остро дискутироваться /12-14/. В химической литературе неоднократно подчеркивалось, что роль d-орбит начинает сказываться уже у фосфора, серы, хлора. Так, например, привлечением d-орбит несложно объяснить такой известный факт: энергия связи F_2 равна 37 ккал/моль, а Cl_2 - 58 ккал/моль, вопреки обычному ослаблению связей при переходе к элементам нижележащих периодов. Суть объяснения в том, что в случае хлора помимо валентных p-электронов, ответственных за обычную ковалентную σ -связь, могут быть привлечены 3d-орбиты как акцепторы неподеленных электронных пар второго атома хлора /15/. У фтора, с главным квантовым числом внешних электронов $n = 2$, d-орбит нет. Акцепторными свойствами вакантных 3d-орбит атома кремния объясняется склонность тетрагалогенидов кремния к образованию аддуктов с молекулами - донорами электронов /14,16/.

В то же время неэмпирические расчеты аналогичных соединений азота и фосфора показали, что наличие вакантных d-орбит в валентной оболочке атома фосфора не может служить действительной причиной отличия свойств его соединений от свойств соединений азота /13/. Однако здесь следует иметь в виду, что неэмпирические квантово-механические расчеты обладают пока сравнительно слабой предсказательной силой.

В такой ситуации новые экспериментальные результаты должны представлять особую ценность. Информация, полученная при изучении мезорентгеновских спектров хлора, по-видимому, может служить подтверждением участия его вакантных 3d-орбит в химической связи. Представляется интересным рассмотреть возможность использования мезорентгеновского излучения для более широкого изучения этой проблемы.

Различный характер зависимости отношения K_{β}/K_{α} кислорода и хлора от Z , вероятно, также связан с наличием у хлора и отсутствием у кислорода вакантных $3d$ -орбит. Периодический характер зависимости в случае кислорода можно объяснить в рамках ранее сделанного и опробованного предположения о том, что величина отношения K_{β}/K_{α} пропорциональна числу и степени делокализации электронов связи ^{3,4/}. Действительно, с ростом валентности атома Z растет число связанных с ним атомов кислорода. Вследствие квантовомеханической неразличимости валентных электронов различных атомов кислорода в молекуле, это эквивалентно просто росту числа электронов связи кислорода, что должно приводить к росту отношения K_{β}/K_{α} . Именно такая картина наблюдается на рисунке. Отдельные нерегулярности в наблюдаемой периодической зависимости, возможно, связаны с изменением степени делокализации электронов связи, преимущественно в высших окислах (V_2O_5 , CrO_3).

Для хлора величина K_{β}/K_{α} также должна увеличиваться с ростом валентности хлорированного атома по тем же причинам, что и для кислорода. Однако этого не наблюдается. Выше указывалось, что уменьшение величины отношения K_{β}/K_{α} в третьем периоде связано с включением в процесс захвата мюона вакантных $3d$ -орбиталей. Свойства атомных nd -орбит сильно зависят от их заселенности и заряда атома ^{17/}. С ростом этих величин энергетические уровни nd -орбит углубляются, а радиационные части сжимаются, так что их максимумы попадают в область обычных длин связи.

Атомы хлора могут выступать и как доноры /за счет неподеленных пар электронов/, и как акцепторы /за счет вакантных $3d$ -орбит/ электронов. В обоих случаях образование донорно-акцепторной связи должно приводить к сжатию $3d$ -орбит атомов хлора и вовлечению их в химическую связь. Для объяснения практической независимости отношения K_{β}/K_{α} хлора от Z хлорированного элемента эффектом $3d$ -орбит хлора, надо сделать предположение о том, что с ростом валентности атома Z степень участия $3d$ -орбит хлора в химической связи возрастает. Это предположение основано на том соображении, что использование хлором донорно-акцепторных возможностей означает повышение его эффективной валентности. А как показали расчеты для серы, переход от четырех- к шестивалентному состоянию сопровождается увеличением степени участия $3d$ -орбит в химической связи ^{18/}. Тогда можно думать, что этот эффект компенсирует возрастание отношения K_{β}/K_{α} за счет роста числа электронов связи, в результате чего величина K_{β}/K_{α} хлора окажется практически не зависящей от Z хлорированного элемента.

Разумеется, приведенные рассуждения являются только гипотезой, нуждающейся в теоретической и экспериментальной проверке. Но она помогает качественно понять экспериментальные данные и, возможно, будет стимулировать соответствующие исследования.

Что касается аномального скачка отношения K_{β}/K_{α} кислорода в MnO_2 и Fe_2O_3 /и, частично, в $NiO_{1.57}$ /, то он еще ждет своего

объяснения. Необходимо и экспериментальное уточнение этих данных. Можно было бы предположить, что эта аномалия как-то связана с большими магнитными моментами ионов марганца и железа. Однако отсутствие подобной аномалии в области редкоземельных элементов /в частности, в Eu_2O_3 и Gd_2O_3 /, обладающих еще большими магнитными моментами, заставляет сомневаться в правильности такого предположения. Если скачок отношения K_{β}/K_{α} кислорода в MnO_2 и Fe_2O_3 действительно существует, - это интересный вопрос для изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knight J.D. et al. Phys.Rev.A, 1983, vol.27, p.2936.
2. Ehrhart P. et al. Z.Phys.A, 1983, vol.311, p.259.
3. Покровский В.Н., Ютландов И.А. ХВЭ, 1983, т.17, с.160.
4. Покровский В.Н., Ютландов И.А. ОИЯИ, Р14-84-568, Дубна, 1984.
5. Von Egidy T. et al. Phys.Rev.A, 1981, vol.23, p.427.
6. Von Egidy T. et al. Z.Phys.A, 1982, vol.308, p.107.
7. Mausner L.F. et al. Phys.Rev.A, 1977, vol.15, p.479.
8. Knight J.D. et al. Phys.Rev.A, 1976, vol.13, p.43.
9. Daniel H. et al. Z.Phys.A, 1981, vol.300, p.253.
10. Brandao d'Oliveira A. et al. Phys.Rev.A, 1976, vol.13, p.1772.
11. Mausner L.F. et al. Phys.Lett., 1975, vol.56B, p.145.
12. Влияние высших атомных орбиталей на физические и химические свойства соединений непереходных элементов. /Тезисы докладов совещания/. "Зинатне", Рига, 1971.
13. Бочвар Д.А. и др. Успехи химии, 1976, т. XLV, с.1316.
14. Миронов С.Л. и др. Теоретическая и экспериментальная химия, 1978, т.14, с.838.
15. Сыркин Я.К. Успехи химии, 1959, т. XXVIII, с.903.
16. Эннан А.А. и др. Успехи химии, 1974, т. XLIII, с.1186.
17. Ссылка ^{12/}, с.7.
18. Ссылка ^{12/}, с.3.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 октября 1984 года.

Ютландов И.А.

P14-84-707

О мезорентгеновских спектрах кислорода и хлора
в бинарных соединениях

Рассмотрена структура μ -мезорентгеновских спектров /отношение интенсивностей K_{β}/K_{α} / кислорода и хлора в оксидах и хлоридах. Резкие различия в величинах K_{β}/K_{α} для кислорода и хлора, а также различный характер их зависимости от Z окисленного /хлорированного/ элемента объясняются различиями в электронной структуре атомов кислорода и хлора. Наличие у хлора вакантных $3d$ -орбиталей /отсутствующих у кислорода/ изменяет характер атомного захвата мюонов, что вызывает соответствующие изменения в структуре мезорентгеновской K -серии. Обращается внимание на аномально высокие значения K_{β}/K_{α} кислорода в MnO_2 и Fe_2O_3 .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод М.И.Потапова

Yutlandov I.A.

P14-84-707

About μX -Ray Spectra of Oxygen and Chlorine
in Binary Compounds

The structure of μX -ray spectra (intensity ratio K_{β}/K_{α}) of oxygen and chlorine in oxides and chlorides has been considered. Sharp difference in K_{β}/K_{α} values for oxygen and chlorine as well as difference in character of their dependence on the Z oxidized (chlorinated) element are due to different electron structures of oxygen and chlorine atoms. Vacant $3d$ -orbits of chlorine (oxygen has not them) change the character of atomic capture of muons, this causing corresponding changes in the structure of the μX -ray K -series. Attention is paid to anomalous high values of K_{β}/K_{α} for oxygen in MnO_2 and Fe_2O_3 .

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984