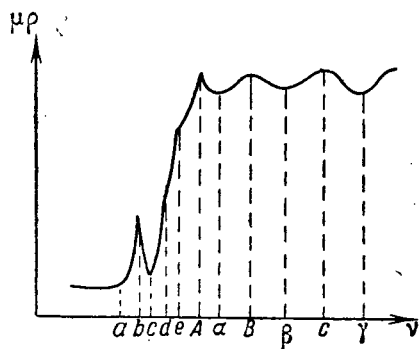


И. Б. БОРОВСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА РЕНТГЕНОВСКИЙ АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТР. I. ОСНОВНОЙ К-КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 27 I 1940)

Изучение распределения интенсивности в рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектрах по длинам волн позволяет устанавливать распределение электронов по состояниям атома. Действительно: $I(E) \propto p(E) N(E)$, где $I(E)$ — распределение интенсивности в эмиссионной линии или абсорбционном крае, $p(E)$ — вероятность перехода электрона из начального в конечное состояние, $N(E)$ — число разрешенных состояний на единичный интервал энергии E .



Абсорбционный спектр K или L серии элементов наиболее полно можно представить следующей схемой (см. фигуру), где участок aA — основной край поглощения, a — начало края (соответствующее минимуму $\frac{\mu}{\rho}$), A — конец основного края (максимум $\frac{\mu}{\rho}$), b — так называемая белая линия с длинноволновой стороны; d, e — мест-

ные флюктуации коэффициента поглощения в основном крае, $A-\alpha$ $B-\beta$ — так называемая крониговская структура спектра поглощения.

В 1933 г. Барнс впервые экспериментально показал, что K — основной край поглощения элементов от 25 Mn до 29 Cu — имеет сложную структуру. В настоящей работе исследовался K -край элементов от 22 Ti до 25 Mn в виде металлов и катионов различной валентности. Для этих элементов расстояние от точек a до A порядка 20 V; протяжение тонкой структуры достигает 400 V.

В статье рассматривается только участок aA , сложное строение которого названо мультиплетностью основного края.

K -абсорбционные спектры для всех исследованных элементов получались на вакуум-спектрографе с изогнутым кристаллом по Иоганну конструкции Зигбана. Кристалл кварца $d_{1070} = 4245,74$ XE; спектры получались во втором порядке отражения; средняя дисперсия 7 XE/мм. Определение длин волн отдельных точек края проводилось на компараторе по микрофотограммам, полученным при увеличении в 5 — 10 раз.

Таблица 4

Обозначения в крае	Начало края	1-й изгиб (мах μ/ρ)	2-й изгиб (мах μ/ρ)	3-й изгиб (мах μ/ρ)	Конец края	$K \beta_5$ (K—M IV, ν)	Середина до 1-го изгиба	Единица измерения
22 Ti	2 493,3 365,48	2 490,2 365,95	2 487,5 366,34	2 485,3 366,66	2 483,8 366,89	2 493,49 365,46	2 491,4 365,76	λ в XE ν \bar{R}
23 V	2 265,9 402,16	2 263,4 402,61	2 262,2 402,82	— —	2 257,4 403,68	2 265,86 402,15	2 264,3 402,44	λ в XE ν \bar{R}
24 Cr	2 067,2 440,74	2 064,0 441,52	[2 061,7 441,99	— —	2 059,0 442,58	2 066,77 440,91	2 065,7 441,14	λ в XE ν \bar{R}
25 Mn	1 893,8 481,21	1 891,4 481,70	— —	— —	1 888,3 482,57	1 893,80 481,23	1 892,10 481,61	λ в XE ν \bar{R}
26 Fe *	1 740,7 523,51	1 739,10 523,99	1 736,3 524,83	— —	1 735,2 525,17	1 740,80 523,48	1 739,9 523,75	λ в XE ν \bar{R}
27 Co	1 606,2 567,36	1 603,9 568,15	— —	— —	1 601,1 569,15	1 605,62 567,55	1 604,9 567,85	λ в XE ν \bar{R}
28 Ni *	1 485,9 613,28	1 484,2 613,98	— —	— —	1 482,10 614,85	1 485,61 613,40	1 485,2 613,57	λ в XE ν \bar{R}
29 Cu *	1 378,7 660,96	1 377,40 661,59	— —	— —	1 375,5 662,50	1 378,68 660,97	1 377,7 661,44	λ в XE ν \bar{R}

* По измерениям Барнса.

Поглощающие слои изготавливались из тонкоизмельченных веществ с количеством вещества на единицу поверхности, соответствующим максимальной контрастности края.

В табл. 1 даны значения λ и $\frac{\nu}{R}$ для отдельных точек K -края металлических от 22 Ti до 29 Cu и длина волны линии $K\beta_5$ этих элементов. В табл. 2 приведены значения полной ширины края и расстояния от точки A до b в вольтах.

Мультиплетность края заставляет прежде всего решить вопрос, какой участок края считать за собственно основной край (условимся определять его переходом электрона, вырванного при поглощении рентгенокванта, на первый незанятый уровень атома).

Составленная для этого измененная диаграмма Мозли по Идею $\left(\left(\sqrt{\frac{\nu}{R}} \right)_{\text{эксц}} - \left(\sqrt{\frac{\nu}{R}} \right)_{\text{м}} \right)$ в зависимости от Z , где $\left(\sqrt{\frac{\nu}{R}} \right)_{\text{м}} = 0,935 Z - 1,670$ показывает, что за собственно основной край поглощения следует считать участок от начала края до первого изгиба. Диаграмма позволяет говорить, что участки края, лежащие за первым изгибом, связаны с переходами электронов на уровни, принадлежащие нескольким атомам (уровни решетки). Данные табл. 1 и 2 показывают, что начало

Таблица 2

Элемент	Полная ширина края в eV	Ширина от конца края до 1-го изгиба в V	Между-атомные расстояния в Å	Сингония
22 Ti	49±1	13	2,92—2,95	Гексагональн.
23 V	21±1	14	2,63	Куб объем центр.
24 Cr	24±2	14	2,49	» » »
25 Mn	18±1	12	2,2—2,9	α -Mn
26 Fe*	23±2	16	2,48	Куб объем центр.
27 Co	25±2	13	2,51	Куб гранецентр.
28 Ni*	21±2	12	2,49	» »
29 Cu*	21±2	12	2,55	» »

края (точка a) для элементов от 22 Ti до 29 Cu с большой точностью совпадает с длиной волны, соответствующей максимуму интенсивности линии $K\beta_5$. Полная ширина края меняется относительно мало, так же как и ширина участка, от точки A до первого изгиба. В табл. 3 и 4 приведены значения λ и $\frac{\nu}{R}$ для элементов Ti, V, Mn в виде катионов различной валентности, входящих в различные соединения. Сравнивая данные табл. 3 и 4 с данными табл. 1 и 2, отметим, что длина волны первого изгиба в основном крае металлов и точки b катионов близки.

Распределение интенсивности, а следовательно, и поведение коэффициента поглощения в основном крае рассматриваемых элементов можно попытаться объяснить, рассматривая возможное распределение электронов по разрешенным $3d\ 4s\ 4p$ состояниям, распределение этих состояний по энергиям и величины междуатомных расстояний.

Коротковолновый конец края следует положить связанным с переходами $1s-4p$ [$4p$ являются первыми уровнями (за заполненной оболочкой) разрешенных переходов].

При объяснении возникновения основного края по такой схеме переходов непонятно сохранение почти постоянной полной ширины края и присутствие изгиба на кривой поглощения до 29 Cu включительно (с возрастанием атомного номера от 22 Ti до 29 Cu число $3d$ электронов для свободных атомов возрастает от 2 до 10).

В табл. 2 приведены междоатомные расстояния. Уменьшение их от 22 Ti до 24 Cr, сохранение их до 28 Ni (исключая 25 Mn) увеличивают возмущение $3d$ $4s$ уровней, приводит к повышению энергии их и смещению $3d$ $4s$ $4p$ уровней. Это смещение будет зависеть не только от величины междоатомных расстояний, но и от координационного числа. Эти возмущения могут дать объяснение поведению полной ширины края для рассматриваемых элементов. Что перевод части $3d$ электронов на уровни $4sp$ уравнивает термы, соответствующие переходам $1s-3d$; $1s-4p$, легко показать, вычисляя разность энергии в процессе поглощения, используя атомные волновые функции по Слетеру*. Появление изгибов в основном крае можно объяснить различной плотностью состояний в местах перекрытия $3d$ $4s$ $4p$ зон. Однако мало вероятно, чтобы все уровни $3d$ были одинаково сильно возмущены. Действительно, длина волны белой линии (точки b) для катионов Ti^{4+} ; V^{5+} ; Mn^{7+} близка длине волны изгиба на кривой основного края металлов.

Для неметалла между двумя последовательными зонами должен быть более или менее ярко выраженный разрыв. Наличие разрыва между зонами для неметаллов и существование сильного перекрытия этих зон для металлов видно из экспериментальных данных: расстояние от точки b до точки c для трех названных катионов порядка 4–7 V; аналогичный разрыв в крае металлов 0,7–1,2 V.

Следовательно, можно считать, что переход—начало края—первый изгиб (белая линия для катиона) соответствует переходу на относительно мало возмущенные дискретные $3d$ уровни. Однако вероятность квадрупольного перехода $1s-3d$ мала. По теории Блоха двойных переходов вероятность возбуждения одного $3d$ электрона при возбуждении $1s$ близка единице. Схема Блоха двойных переходов для абсорбционного процесса дает увеличение вероятности переходов $1s-3d$, что может объяснить возникновение флюктуации в длинноволновой части края.

В поведении края катионов отметим дополнительно, что для Ti^{4+} ; V^{5+} ; Mn^{7+} характерно большое число свободных $3d$ уровней, что дает большую интенсивность участка белой линии. Это объяснение подтверждается наблюдающимся уменьшением относительной интенсивности линии $K\beta_5$ при переходе от металла к катиону. В настоящем исследовании удалось показать, что белая линия присутствует не только у элементов высшей валентности. Она была установлена для Mn^{4+} ; V^{4+} ; Co^{3+} . В случае Mn^{4+} , Co^{3+} участок ac очень плохо разрешен, начало края поэтому обычно считают в точке c .

Поведение коротковолновой границы края существенно зависит от кристаллической структуры соединений (см. табл. 3). Вероятно, что интенсивность белых линий в длинноволновой части края зависит от характера сил связи. Можно ожидать, что при ионном характере сил связи белая линия с длинноволновой стороны будет особенно резкой.

* Например, если вместо нормального распределения $(1s)^2(2sp)^8(3sp)^8(3d)^3(4s)^2$ принять $(1s)^2(2sp)^8(3sp)^8(3d)^1(4sp)^4$, то разность энергии переходов $(1s-3d)-(1s-4sp)$ практически равна нулю.

Таблица 3

Обозначения в крае	Рутил (TiO ₂)		Брукит (TiO ₂)		Анализ (TiO ₂)		Ильменит (FeTiO ₃)	
	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$
Начало края	2 492,2	365,64	2 492,1	365,67	2 492,2	365,66	2 492,4	365,61
Изгиб	—	—	—	—	2 490,5	365,90	—	—
Белая линия (max μ/ρ)	2 489,4	366,05	2 489,8	365,99	2 489,2	366,10	2 490,2	365,95
Начало 2-го края (min μ/ρ)	2 487,4	366,36	2 487,3	366,35	2 487,3	366,37	2 487,5	366,34
Изгиб	2 485,7	366,60	2 485,7	366,60	2 486,0	366,57	2 485,8	366,59
Изгиб (max μ/ρ)	—	—	2 482,7	367,04	—	—	2 482,8	367,02
Изгиб (min μ/ρ)	—	—	2 481,2	367,27	—	—	2 482,1	367,13
Конец края (max μ/ρ)	2 482,4	367,09	2 479,9	366,47	2 482,9	367,01	2 480,4	367,38
Сингония	Тетрагональ- ная		Орторомби- ческая		Тетрагональ- ная		Ромбоэдри- ческая	

В связи с уточненной структурой основного края поглощения необходимо сделать некоторые дополнения к правилу Кунцля для определения валентности по рентгеновским абсорбционным спектрам. Согласно этому правилу разность термов для основного края катионов и элемента в металлическом состоянии прямо пропорциональна валентности. По измерениям настоящей работы следует внести следующие дополнения: значение терма для металла надо брать соответствующим середине участка до первого изгиба, для катиона, дающего край с белой линией, терм, соответствующий середине участка края между точками sA , для катиона, имеющего край без белой линии, терм, соответствующий середине всего края. Дополнительным критерием для определения валентности является полная ширина края.

Таблица 4

Обозначения в крае	MnSO ₄		MnO ₂		KMnO ₄		V ₂ O ₅	
	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$	λ в ХЕ	$\frac{\nu}{R}$
Начало края	1 892,3	481,57	1 892,3	481,57	1 892,2	481,59	2 264,6	402,40
Белая линия (max μ/ρ)	—	—	1 890,2	482,10	1 890,9	481,93	2 262,1	402,84
Начало 2-го края (min μ/ρ)	—	—	1 889,8	482,20	1 889,3	482,34	2 260,2	403,18
1-й изгиб	—	—	1 888,5	482,54	1 888,2	482,60	2 258,2	403,54
2-й изгиб	—	—	—	—	1 886,1	483,15	—	—
Конец края	1 888,7	482,48	1 886,1	483,16	1 884,3	483,61	2 255,2	404,07

Сложная мультиплетная структура K -основного края поглощения для элементов от 22 Ti до 29 Cu (в виде металлов и катионов различной валентности) связана: с наличием свободных 3 d -уровней, на которые прежде всего переходит электрон в процессе поглощения, давая длинноволновый

участок края, определяемый как основной край, относительно маломеняющийся с изменением структуры и типа связи. Для элементов без дефекта $3d$ -оболочек основной край будет соответствовать переходам на уровни связи.

Различная степень перекрытия $3d\ 4s\ 4p$ зон, в особенности появление разрыва между двумя последовательными зонами при переходе от металла к катиону, меняет расстояние между максимумом и минимумом в первой флюктуации.

Коротковолновая часть края обязана переходам на квантованные уровни решетки (уровни связи), различная степень перекрытия которых дает небольшие флюктуации в кривой поглощения. Положение коротковолнового конца края (переход $1s-4p$) зависит от кристаллической структуры соединения, в которую входит данный элемент. Если изменение структуры приводит к изменению перекрытия зон, то это может привести к изменению полной ширины края (см. табл. 3).

Существенных изменений в структуре основного края следует ожидать не только при переходе элемента в различные состояния (газ, жидкость, твердое тело), но и при изменении физических свойств при вхождении элементов в сплав, при наложении сильного внешнего магнитного и электрического полей.

Рентгенохимическая лаборатория
Института геологических наук
Академия Наук СССР

Поступило
14 I 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B a r n s, Phys. Rev., 44, 441 (1933). ² I d e i, Sci. Rep. Tôhuku Univ., 19, 641 (1930). ³ S l a t e r, Phys. Rev., 36, 57 (1930). ⁴ F. B l o c h, Phys. Rev., 48, 182 (1935). ⁵ K u n z l, Collec. Czechosl. Chem. Commun., IV, 5 (1932).