

М. А. БЛОХИН

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ НА $K\beta$ -ГРУППУ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ХРОМА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 22 IX 1939)

$K\beta$ -группа хрома изучалась целым рядом исследователей⁽¹⁻⁷⁾, однако получены были далеко не полные данные, отчасти противоречивые. Расширение спектроскопической техники делало желательным вновь исследовать эту группу светосильным спектрографом с изогнутым кристаллом по методу Иоганна. Для этой цели был использован вакуумный спектрограф Г. Карлсона и М. Зигбана⁽⁸⁾ с кристаллом кварца, вырезанным по плоскости призмы. Радиус кривизны кристалла 500 мм. Благодаря широкому фокусному пятну анода рентгеновской трубки нагрузка при 20 kV не превышала 3.6 W, что позволило избежать чрезмерного нагревания образца и следовательно, химических реакций на аноде. Из исследованных веществ (металлический хром, Cr_2O_3 , $Cr_2(SO_4)_3$, K_2CrO_4 , $CrCrO_4$, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$ и природная хромшпинель) только $PbCrO_4$ разложился на аноде. Несмотря на легкость окисления металлического хрома⁽⁴⁾ удалось получить его спектр, резко отличный от спектра Cr_2O_3 . С другой стороны, исследования методом флюоресценции^(2,3) дали столь слабые спектры, что привели лишь к весьма ограниченным результатам. По Дрюйвестейну⁽⁹⁾, относительная интенсивность сателлитов по отношению к диаграммным линиям при методе флюоресценции в 2—3 раза менее, чем при первичном возбуждении. Поэтому в настоящей работе использован метод первичного возбуждения.

Результаты измерения длин волн приведены в табл. 1. Линия $K\beta_1$ мало подвержена влиянию химических связей. Линия $K\beta_5$ при переходе от металла к окиси смещается в длинноволновую сторону на 1 XE, уменьшается по интенсивности в $1\frac{1}{2}$ раза и становится значительно симметричнее. Начальный уровень перехода $K\beta_5$ есть $M_{IV,V}$. Электроны этого уровня являются у хрома валентными электронами. Ширина и форма уровня $M_{IV,V}$ в металлическом состоянии дают ширину и форму энергетического уровня электронов проводимости. Соответственно этому β_5 у металла имеет резкую коротковолновую границу и постепенное спадание интенсивности с длинноволновой стороны. У 6-валентного хрома на уровне $M_{IV,V}$ в невозбужденном состоянии нет электронов, поэтому в таких соединениях β_5 является полуоптической линией, что должно привести к резкому уменьшению ее интенсивности. Оптические уровни атома благодаря возмущениям со стороны соседних атомов представляют собой зоны значительной ширины. Поэтому у 6-валентного хрома должна вырасти ширина β_5 . Все эти соотношения действительно отчетливо наблюдаются. Кроме того у K_2CrO_4 и $BaCrO_4$ β_5 является дублетом.

Таблица 1

Сводка измерений длин волн λ в ХЕ $K\beta$ -группы хрома

№ по пор.	Ион Линия	Хром метал- личе- ский	Cr_2O_3	$Cr_2(SO_4)_3$	Хром- спи- нель	K_2CrO_4	$SrCrO_4$	$BaCrO_4$	$PbCrO_4$
1	β''''	2057.25	2057.55	2057.58	2057.54	—	—	2057.92	2057.41
2	β'''_a	2060.97	2060.93	2060.99	2060.99	2061.03	2061.31	2061.16	2061.12
3	β'''_b	—	2063.26	2063.09	2063.32	—	—	—	2063.34
4	$\beta_{5кк}^{(1)}$	2065.83	2066.50	2066.40	2066.66	2065.80	2066.07	2065.79	2066.33
5	β_5^a	2066.74	—	—	—	2066.42	—	2066.59	—
6	β_5	—	2067.83	2067.62	2067.60	2067.67	2067.55	2067.73	2067.70
7	β''	—	2073.57	2073.48	2073.46	2071.97	2072.20	—	2073.46
8	β_I	2080.58	2080.27	2080.28	2080.30	2080.52	2080.57	2080.40	2080.39
9	β'	2086.08	2085.70	2085.58	2085.60	2085.68	2085.54	2085.74	2085.77
10	η	2111.35	—	—	2112.0	—	—	—	2111.8

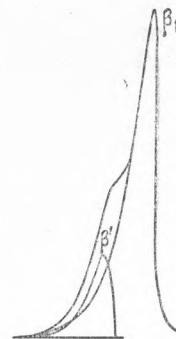
У 3-валентных соединений в уровне $M_{IV,V}$ не хватает двух электронов, что уменьшает экранировку этого уровня, приближая его к соответствующему уровню 26 Fe. У железа энергия уровня $M_{IV,V}$ на 0.3 ридберга больше, чем у хрома. Это должно дать соответствующее смещение β_5 у 3-валентного хрома на 0.3 ридберга в длинноволновую сторону по сравнению с металлическим хромом. Это соотношение соблюдается не только качественно, но по порядку величины (1 ХЕ, что соответствует 0.2 ридберга) и количественно.

$K\eta$ —чрезвычайно слабая, широкая диффузная линия. Бейте⁽¹⁰⁾ объясняет ее запрещенным переходом $K-M_I$, однако расчет дает слишком высокое значение ν/R . Такое расхождение можно объяснить следующим механизмом: запрещенный правилами отбора переход $K-M_I$ сопровождается испусканием 1 кванта лучистой энергии и 1 электрона с уровня $M_{II,III}$. В табл. 2 дано сопоставление разностей энергий между переходом $(K-M_I)_z$

Таблица 2

Интерпретация $K\eta$

Элемент	$K-M_I-\eta$	$(M_{II,III})_{z+1}$
23 V	3.6	3.1
24 Cr	3.8	3.8
26 Fe	5.0	4.7
27 Co	5.4	5.7
28 Ni	6.1	5.7
29 Cu	5.2	6.7
30 Zn	5.3	9.5
31 Ga	6.1	8.8
32 Ge	0.9	10.3

Разложение кривых β' и β_1 для $BaCrO_4$.^{(1) кк} — коротковолновой край.

и линией η с термом ν/R уровня $(M_{II,III})_{z+1}$ следующего элемента. Указанный расчет дает коротковолновую границу линии, так как вылетающий из атома электрон может получить некоторую кинетическую энергию, тогда как измеренные значения ν/R для $K\eta$ относятся к максимуму интенсивности. Поэтому значения ν/R для $(M_{II,III})_{z+1}$ следующего элемента должны быть несколько менее величины $[(K-M_I)z-\eta]$. Мы видим очень хорошее согласие для элементов от 23 V до 28 Ni. Для более тяжелых элементов, повидимому, механизм возникновения $K\eta$ усложняется, что, возможно, связано с заполнением уровня $M_{IV,V}$ у 29 Cu.

Аналогичным образом можно объяснить и возникновение сателлита $K\beta'$, если допустить, что при переходе $K-M_{II,III}$ одновременно испускаются квант лучистой энергии и 1 электрон с уровня $M_{IV,V}$. Действительно, разность термов ν/R между коротковолновым краем $K\beta'$ и максимумом интенсивности $K\beta_1$ равна 0.51 ридберга (для металлического хрома), тогда как энергия уровня $(M_{IV,V})_{z+1}$ (т. е. у марганца) равна 0.43 ридберга. Этот механизм, связанный с выбрасыванием электрона из атома, должен дать форму кривой интенсивности β' с крутым падением в коротковолновую сторону и постепенным в длинноволновую, что действительно наблюдается (см., например, разложение кривых β' и β_1 для $BaCrO_4$, на фигуре). Наконец, этот же механизм удовлетворительно объясняет увеличение просвета между β' и β_1 при переходе от металла к окиси. Действительно, у окиси энергия уровня $M_{IV,V}$ увеличивается на 0.2 ридберга, что приводит к увеличению расстояния между коротковолновым краем β' и максимумом интенсивности β_1 .

Сателлит β'' отсутствует у металлического хрома. У 3-валентных соединений он заметен отчетливо, а у 6-валентных соединений его яркость еще заметно возрастает, и он смещается в коротковолновую сторону почти на 1.5 XE. Столь резкая зависимость от химических связей, несомненно, указывает на то, что происхождение этого сателлита связано с периферическими уровнями атома хрома. Однако полумозлеевские диаграммы дают чрезвычайно большой разброс точек как в том случае, если в качестве производящей линии выбрана β_1 , так и в том случае, если выбрана β_5 . Механизм образования этой линии нельзя удачно объяснить ни по одной из существующих теорий.

β''' у металла—одиночная линия, у 3- и 6-валентных соединений—дублет (у 6-валентных соединений была измерена лишь длинноволновая составляющая). β'''' до настоящего времени была известна только до 21 Sc и у хрома обнаружена впервые. С увеличением валентности β''' и β'''' смещаются в длинноволновую сторону, форма их у металла резко асимметрична с крутым падением интенсивности коротковолнового края и пологим длинноволновым краем. В соединениях же эти линии симметричны. Для интерпретации сателлитов $\beta'''_{a,b}$ и β'''' были вычислены, с одной стороны, величины $\Delta\nu/R$ для сателлитов по отношению к $K\beta_1$, а с другой стороны,

Таблица 3
Вычисленные и измеренные значения $\Delta\nu/R$
для β'''_a и β''''

Линия	$(\Delta\nu/R)_{изм}$	Переход	$(\Delta\nu/R)_{выч}$
β'''_a	4.1—4.2	$KL-LM_{II,III}, M_{IV,V}$	4.0—4.2
β''''	4.8—4.9	$KLM-LM_I M_{II,III}$	4.7—4.9

значения $\Delta\nu/R$ для всех возможных случаев двойной и тройной ионизации. β_a''' хрома не может быть объяснена ни двойной, ни тройной ионизацией и, возможно, возникает при KL -ионизации с последующим переходом электрона $M_{II,III}$ на K -уровень и одновременным выбрасыванием из атома одного $M_{IV,V}$ -электрона.

Сателлит β_a'''' объясняется тройной KLM_I -ионизацией, что одновременно объясняет его крайнюю слабость. Сопоставление результатов для β_a''' и β_a'''' приведено в табл. 3.

Найденные характеристики спектров хрома в металлическом состоянии и в 3- и 6-валентных соединениях позволяют установить валентность хрома в минералах и соединениях. Данные предыдущих исследователей указывают на то, что в ряде случаев благодаря нагреванию на аноде вместо металлического хрома была исследована его окись.

В заключение выражаю благодарность проф. М. Зигбану, давшему мне тему настоящей работы.

Институт геологических наук
Академия Наук СССР

Поступило
25 IX 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Ford, Phys. Rev., **41**, 577 (1932). ² S. Yoshida, Scien. Pap. Inst. Phys. Chem. Research, **20**, 298 (1933). ³ S. Tanaka a. G. Okuno, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, (3), **17**, 540 (1935). ⁴ Mc Donald, Phys. Rev., **50**, 782 (1936). ⁵ J. Bearden a. C. Shaw, Phys. Rev., **48**, 18 (1935). ⁶ H. Roseberry a. J. Bearden, Phys. Rev., **50**, 204 (1936). ⁷ Сводка старых работ M. Siegbahn, Spectroscopie der Röntgenstrahlen, 2-е изд. (1931). ⁸ H. Karlsson u. M. Siegbahn, Zs. Phys., **88**, 76 (1934). ⁹ M. Gruyvesteyn, Zs. Phys., **43**, 707 (1927). ¹⁰ H. Beuthe, Zs. Phys., **60**, 603 (1930).