

Э. ВАЙНШТЕЙН

## О СТРУКТУРЕ ОСНОВНОГО К-КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛАХ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 29 X 1949)

Сложная структура основного К-края рентгеновского поглощения атомов переходных элементов в металлах и некоторых соединениях в настоящий момент твердо установлена работами ряда исследователей. Между тем, вопрос о причинах, вызывающих эти осложнения, до сих пор еще далек от своего решения. Биман и Фридман (<sup>1</sup>) пытались интерпретировать структуру основного края поглощения этих атомов, рассматривая ее как проявление особенностей функции распределения электронов по энергиям в полосе проводимости металла. В противоположность этому И. Боровский (<sup>2</sup>), а затем И. Боровский и Э. Вайнштейн (<sup>3</sup>), рассматривавшие процесс поглощения рентгеновских лучей как атомный процесс, сделали попытку связать появление дополнительных осложнений в структуре К-краев поглощения атомов этих элементов с особенностями строения их электронных оболочек. В связи с этим было предположено, что сложная структура К-краев поглощения атомов элементов группы железа представляет собой результат наложения друг на друга истинного арктангенсоидального по форме края поглощения и длинноволновой абсорбционной линии, появление которой связывалось с возможностью селективного перехода К-электрона атома на пустые места в  $3d-4s-4p$ -объединенной полосе в решетке этих металлов. Такая интерпретация сложной структуры рентгеновского К-края поглощения атомов переходных элементов в металлах позволяла понять ряд экспериментальных фактов, трудно поддававшихся объяснению на базе представлений американских авторов.

Однако некоторые из следствий, вытекавших из нашей с И. Боровским теоретической концепции, как это было показано нами позднее, противоречили опыту. В то же время результаты этих опытов, в которых мы изучали структуру основного К-края поглощения никеля в сплавах системы Ni—Cu в ферро- и парамагнитном состояниях, а также результаты опытов по изучению структуры края поглощения Ni, входящего в состав комплексных ионов в растворах (<sup>4</sup>), позволяли высказать и экспериментально обосновать иной взгляд на причины, обуславливающие сложную структуру К-краев поглощения атомов переходных элементов в металлах. В настоящем сообщении мы излагаем эти наши выводы и некоторые связанные с ними практические следствия.

Как показали новейшие исследования (<sup>5</sup>), магнитные свойства Ni могут быть поняты, если предположить, что из общего числа его атомов в решетке металла 28% обладают магнитным моментом, в то время как остальные 72% лишены его и отвечают нейтральным атомам. Присутствие нейтральных атомов никеля в решетке металла было установлено

также непосредственно спектроскопически. В таком же смысле могут быть истолкованы и результаты опытов Н. Агеева и его сотрудников (6), показавших рентгенографически возможность присутствия в решетках чистых металлов и сплавов элементов переходных групп в различных состояниях ионизации. Недавно это же было показано нами при изучении формы и структуры некоторых рентгеновских эмиссионных линий Ni и Cu в сплавах системы Ni—Cu и Ni—Al. Эти особенности поведения атомов переходных элементов в металлических решетках и сплавах должны с неизбежностью приводить к усложнению процесса поглощения рентгеновских лучей. Структура основного края поглощения атома в металле должна представлять собой наложение друг на друга двух (или более) индивидуальных краев, каждый из которых обязан своим появлением переходом K-электрона атома данного сорта в область непрерывных энергий и на свободные оптические уровни, различные у атомов, отличающихся степенью ионизации.

В самом деле, пусть рассматриваемый атом входит в решетку металла в виде положительных ионов двух различных степеней ионизации. Тогда по мере постепенного возрастания частоты падающих на металл рентгеновских лучей первыми (при частоте  $\nu_1$  на рис. 1) начнут поглощать ионы, несущие на себе больший положительный электрический заряд. В связи с этим скачком возрастет коэффициент поглощения для лучей с частотой близкой, но большей вышеуказанного порога. Схематически этот этап поглощения можно представить первой ступенью (рис. 1). Так будет происходить поглощение до тех пор, пока при частоте  $\nu_0$  не вступит в

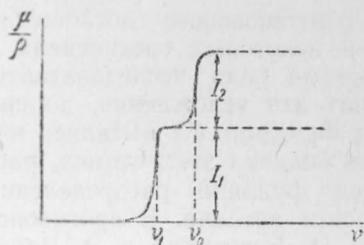


Рис. 1

игру вторая группа ионов, несущих меньший положительный заряд. Включение этой группы ионов в процессе поглощения рентгеновских лучей должно привести к появлению второй ступени поглощения, делающей облучаемую металлическую пластинку еще менее прозрачной для рентгеновских лучей, частота которых больше или равна  $\nu_0$ . Если бы в металле присутствовали еще иные, отличные от двух разобранных выше групп ионов категории атомов (например, нейтральные атомы элементов), это должно было бы привести к появлению более коротковолновых ступеней на кривой поглощения.

Нетрудно видеть, что кривая рис. 1 представляет собой именно то, что воспринимается обычно исследователями в качестве сложной структуры краев поглощения атомов переходных элементов. Однако, как это явствует из только что приведенной нами схемы, поясняющей появление подобной структуры края, последняя отнюдь не должна представлять собой свойства, присущего исключительно элементам переходных групп. Напротив, она должна наблюдаться всегда, когда атомы или ионы, образующие кристаллическую решетку металла или соединения, оказываются в двух или более энергетических состояниях. Однако, по понятным причинам, эта возможность реализуется особенно часто в случае переходных элементов с 3d-электронами.

Изложенная выше трактовка сложной структуры K-края поглощения металлов переходных элементов, находящаяся в хорошем согласии со всеми без исключения известными нам рентгено-спектроскопическими результатами, позволяет сделать ряд интересных заключений. Экспериментальное определение расстояния между двумя точками перегиба края ( $\nu_0$  и  $\nu_1$ ), характеризующими минимальные значения частот, при которых в поглощение рентгеновских лучей включаются обе имеющиеся в сплаве разновидности атомов данного элемента, позволяет сделать качественные заключения об их структуре. В случае ферромагнитных

элементов, как это было показано нами в работе с И. Б. Боровским<sup>(3)</sup>, интересующее нас расстояние оказывается равным 7—8 в и находится в хорошем согласии с величинами 7,6—7,8 эв, характеризующими первый ионизационный потенциал кобальта, железа и никеля.

Это заставляет думать, что: 1) атомы этих элементов находятся в металле в виде нейтральных атомов и однозарядных положительных ионов и 2) ионизация атомов в металле ничем не отличается от соответствующего процесса в ионных соединениях и вряд ли может рассматриваться как непрерывный процесс, как это предполагали Н. В. Агеев и Л. Д. Агеева<sup>(6)</sup>. Что же касается величин, характеризующих процент, которым представлены в металле нейтральные атомы и ионы рассматриваемого элемента, то представление об этих цифрах дает отношение величин  $I_2$  и  $I_1$ , подсчитанных по кривым поглощения. В табл. 1 приведены полученные нами отношения  $I_2/I_1$ , характеризующие относительное содержание в решетках соответствующих металлов нейтральных атомов и ионов по рентгено-спектроскопическим данным.

Таблица 1

Элемент	$I_2/I_1$	% нейтральных атомов	% ионов
Никель . . . . .	0,545	65	35
Железо . . . . .	0,394	72	28
Кобальт . . . . .	0,580	63	37

Следует отметить, что наличие на кривой поглощения металлического железа дополнительного коротковолнового перегиба делает возможным предположение, что, в отличие от никеля, в этом металле присутствует больше чем два сорта атомов этого элемента. Последнее заключение вполне согласуется с выводами относительно структуры металлического железа, которые следуют из его исследования другими методами. Как известно, мысль о присутствии в металлическом железе атомов, отвечающих различным магнитным моментам, уже высказывалась при попытке объяснить особенности магнитных свойств этого элемента.

Нетрудно видеть, что результаты наших оценок не только качественно, но и количественно согласуются с выводами магнетохимии в тех случаях, когда такое сравнение возможно провести, однако выгодно отличаются от последних тем, что, будучи легко осуществимыми и приводя к качественно совершенно однозначным результатам, не зависят от степени магнитности изучаемых соединений и сплавов.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
22 X 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Veeman and H. Friedman, Phys. Rev., 56, 392 (1939). <sup>2</sup> И. Боровский, ДАН, 26, 772 (1940). <sup>3</sup> И. Боровский и Э. Вайнштейн, Изв. АН СССР, ОХН, в. 5, 309 (1942). <sup>4</sup> Э. Вайнштейн, ДАН, 69, № 6 (1949). <sup>5</sup> Я. Дорфман, ЖЭТФ, 16, 349 (1946). <sup>6</sup> Н. Агеев и Л. Агеева, Изв. АН СССР, ОХН, в. 1, 17 (1948); в. 3, 273 (1948); Н. Агеев и Л. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН, в. 5, 470 (1948).