

ФИЗИКА

И. Б. БОРОВСКИЙ и Р. Л. БАРИНСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 III 1950)

Для элементов с нормально заполненными электронными оболочками спектр поглощения рентгеновских лучей в области основного края представлен на рис. 1, 1 К-спектром поглощения цинка. Для элементов с недостроенными  $nd$ - и  $hf$ -уровнями (переходных) основной край характеризуется наличием флуктуаций коэффициента поглощения  $\mu/\rho$  в пределах основного края, как это представлено на рис. 1, 2 К-спектром поглощения кобальта.

Исследование тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей элементов группы железа, привело одного из нас<sup>(1)</sup> к выводу, что тонкая структура основного края поглощения для переходных элементов обязана наложению двух различного характера процессов поглощения: линейчатого и непрерывного.

Линейчатый характер поглощения в пределах основного края для переходных элементов можно объяснить наличием незанятых электронами узких „атомных“ уровней  $nd$  и  $nf$ , распределенных по энергиям с большой плотностью. Переход электронов на эти поглощения и дает резкие флуктуации  $\mu/\rho$  или даже квадрупольных правил отбора. Большая плотность  $nd$ - и  $nf$ -уровней связана как с относительно большим числом возможных состояний  $n(E)$ , так и с взаимным перекрытием этих уровней уровнями  $(n+1)s$ ;  $(n+1)p$ . Эта плотность значительно превышает плотность соответствующих  $(n+1)s$ - и  $(n+1)p$ -уровней в элементах с нормально заполненными электронными оболочками, что следует из ряда теоретических расчетов для случаев железа, меди и вольфрама<sup>(2)</sup> и из экспериментальных данных по измерениям магнитной восприимчивости, изменения сопротивления с температурой и электропроводности<sup>(3)</sup>.

Существенные дополнительные теоретические соображения, говорящие в пользу нашего предположения, можно получить из рассмотрения явления дисперсии рентгеновских лучей в веществе.

Из классических и квантово-механических вычислений следует, что показатель преломления является комплексной величиной:  $\eta = 1 - \delta - i\beta$ .

В этом выражении действительная часть характеризует отношение фазовых скоростей в вакууме и в веществе, а  $\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$  — волновой линейный коэффициент поглощения. Классическое выражение для  $\mu$  дает распределение его в зависимости от частоты в виде линии поглощения по так называемой дисперсионной формуле. Квантово-меха-

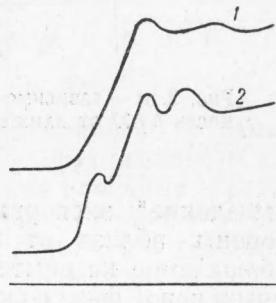


Рис. 1. К-края поглощения: 1—цинка, 2—кобальта

уровни в процессе в случаях дипольных  $nd$ - и  $nf$ -уровней в элементах с нормально заполненными электронными оболочками, что следует из ряда теоретических расчетов для случаев железа, меди и вольфрама<sup>(2)</sup> и из экспериментальных данных по измерениям магнитной восприимчивости, изменения сопротивления с температурой и электропроводности<sup>(3)</sup>.

ническое рассмотрение проблемы приводит к зависимости  $\mu$  от частоты по непрерывному закону с резкой границей для края поглощения при  $v = v_0$ .

Если представить графически зависимость  $\delta/\lambda^2$  от  $v - v_0$ , то классическая теория линейчатого поглощения и квантово-механическая непрерывного дают существенно различный ход  $\delta/\lambda^2 = f(v - v_0)$ , представленный кривыми рис. 2. Если, следовательно, для некоторых элементов, как было предположено<sup>(1)</sup>, будет иметь место линейчатый характер поглощения, то вблизи от частоты, соответствующей этому участку линейчатого поглощения, должно произойти резкое изменение хода  $\delta/\lambda^2$  в координатных осях рис. 2, а.

Рассмотрев имеющийся экспериментальный материал, удалось установить, что для „нормального“ элемента кремния ход  $\delta/\lambda^2$  (см. рис. 2, б) хорошо совпадает с теоретической кривой I рис. 2, а. Для никеля, относящегося к группе переходных элементов, наблюдается резкое

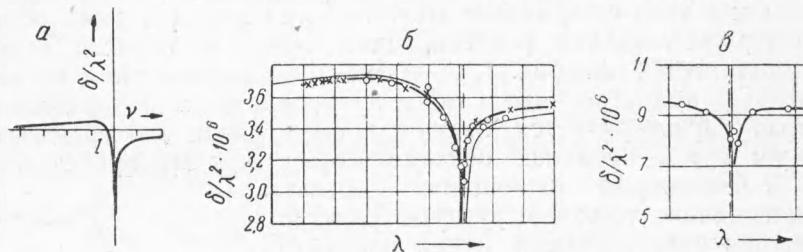


Рис. 2. а — зависимость  $\delta/\lambda^2$  от частоты (теоретическая кривая); зависимость  $\delta/\lambda^2$  от длины волн: б — для кремния, в — для никеля (из работы<sup>(6)</sup>)

„выпадение“ экспериментальных точек как раз с длинноволновой стороны, вблизи от граничной частоты (см. рис. 2, в). Повидимому, наблюдаемое на опыте исключительное поведение  $\delta/\lambda^2$  вблизи  $v_0$  получает ясное физическое объяснение, подтверждающее нашу гипотезу.

Для полного объяснения тонкой структуры спектров поглощения и установления характера распределения энергетических уровней в кристалле необходимо было разработать специальную экспериментальную методику. Рассмотрим, например, края поглощения серий  $L$  и  $M$ :  $L_{\text{I}}(2s)$ ;  $L_{\text{II, III}}(2p)$ ;  $M_{\text{II, III}}(3p)$  и  $M_{\text{IV, V}}(3d)$ . Изучая переходы электронов с соответствующих подуровней на свободные уровни  $nd$ ,  $nf$ ,  $(n+1)s$  и  $(n+1)p$  для атомов в соединениях, можно определить влияние правил отбора на вероятность перехода электронов в процессе поглощения на эти свободные уровни. Благодаря большей плотности свободных уровней  $nd$  и  $nf$ , в основных краях поглощения симметрий  $s$  и  $p$  должны появляться небольшие флуктуации, соответствующие переходам электронов с  $1s$ ,  $2s$  на  $nd$  и с  $2p$ ,  $3p$  на  $nf$ . При переходах электронов с  $2p$ ,  $3p$  на  $nd$  и с  $3d$  на  $nf$  эти небольшие флуктуации „выродятся“ в интенсивные линии поглощения.

Проведенное экспериментальное исследование серий  $L$  и  $M$  спектров поглощения и испускания для элементов с дефектами в уровнях  $3d$ ,  $4d$ ,  $5f$  на спектрографах с большой разрешающей силой и дисперсией (соответственно 0,3—0,5 XE, 4,0—2,6 XE / мм) качественно и количественно подтвердило исходные теоретические построения.

На рис. 3 и 4 сопоставлены спектры различных серий и различных подгрупп этих серий для соединения  $\text{UO}_3$ . Наиболее отчетливые результаты получены для спектров серии  $M$ . Дипольные переходы  $3d - 5f$  дают яркую линию поглощения в краях  $M_{\text{IV, V}}$  (см. рис. 3, б). Приняв ее за простую и вычитая из всего края, получим кривую на рис. 3, которая с большой точностью воспроизводит структуру

края  $M_{\text{III}}$  как по относительной интенсивности и числу отдельных флюктуаций  $\mu/\rho$ , так и по расстоянию между отдельными флюктуациями.

При учете правил отбора для края  $M_{\text{III}}$  получается, что флюктуации  $\mu/\rho$  в нем связаны с переходами на уровня  $6d$ ,  $7s$ . Следовательно, флюктуации в краях  $M_{\text{IV}}$  возможны только в том случае, если предположить, что уровни  $6d$  перекрыты с уровнями  $5f$  и  $7p$ . Из этих данных можно получить распределение по энергиям уровней  $6d$ ,  $5f$ ,  $7s$  и  $7p$ , не занятых электронами.

Контуры эмиссионных линий, которые обнаружены впервые в этом исследовании, изображены в виде заштрихованных полос с длинноволновой стороны от краев поглощения и передают распределение электронов по заполненным уровням  $5f$  и  $6d$ . Обращает на себя внимание значительно большая ширина полос, обязанных переходам  $6d$ -электронов, по сравнению с шириной полос  $5f$  (см. рис. 3). Этот факт служит непосредственным подтверждением существующих представлений о значительно большей экранировке электронов уровня  $5f$  другими электронами атома (по сравнению с экранировкой  $6d$ - и  $7s$ -электронов).

Край  $L_{\text{III}}$  качественно идентичен с краем  $M_{\text{III}}$ . Отличие выражается в появлениях двойного максимума поглощения, отмеченного буквами  $\alpha$  и  $\beta$  (см. рис. 4), и в увеличении энергетической протяженности края  $L_{\text{III}}$  в 2,5 раза.

Ширина конечных уровней перехода остается той же самой, и расстояние между центрами тяжести свободных уровней, на которые переходят электроны в процессе поглощения, не изменяется на заметную величину, независимо от того, с какого из уровней ( $L_{\text{III}}$  или  $M_{\text{III}}$ ) вырван электрон. Это можно оценить, пользуясь приближенной формулой Слетэра для вычисления энергии атома.

Резкого изменения расстояний между отдельными линиями поглощения, образующимися за счет перехода электронов на уровни  $6d$ ,  $5f$  и  $7s$ , следует ожидать лишь при увеличении зарядности атома (катиона). Это можно подсчитать, а также прове-

рить на примере оптических спектров свободных атомов в различных состояниях возбуждения и ионизации.

Для приведения результатов, полученных в сериях  $L_{\text{III}}$  и  $M_{\text{III}}$ , к "общей" шкале необходимо учитывать разницу в ширине соответствующих начальных уровней перехода. Последнюю можно получить из опытных данных, определяя разность ширин двух эмиссионных линий, имеющих общий начальный уровень перехода и конечные уровни  $L_{\text{III}}$  и  $M_{\text{III}}$ . Разлагая край  $M_{\text{III}}$  на линии поглощения и собственно край, прибавляя полученную из эксперимента разницу к ширине абсорбционных линий и собственно краю и графически складывая "модифицированные" составляющие края, получим увеличение протяженности его в 2,5 раза и ту двойную флюктуацию края  $L_{\text{III}}$ , которая отличает последний от края  $M_{\text{III}}$ .

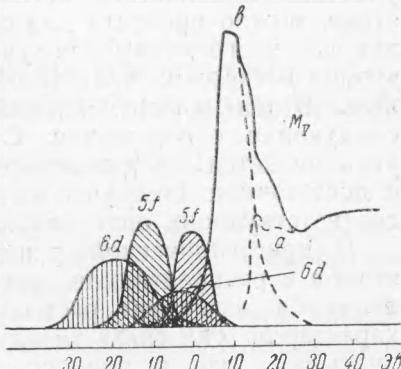


Рис. 3

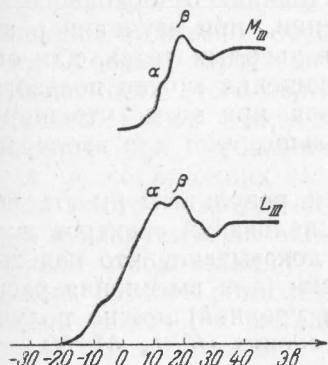


Рис. 4

За счет большей энергетической протяженности края  $L_{III}$  его тонкая структура сильно искажена. Поэтому попытка сделать какие-либо заключения о распределении внешних уровней атома на основании изучения спектров одной серии и без учета ширины начального уровня перехода приводит к совершенно неверным выводам.

Полная ширина основного края поглощения связана со степенью ионизации атома в кристаллической решетке. Чем больше степень ионизации, тем шире должен быть основной край поглощения. Это нашло себе подтверждение при исследовании  $K$ -краев поглощения элементов с дефектами в оболочке  $3d$  <sup>(4)</sup>.

Подсчет положения отдельных флуктуаций  $\mu/\rho$ , соответствующих участкам линейчатого поглощения при данной степени ионизации атома, можно провести для случая атомов элементов в парах, используя для этого данные, полученные из оптических спектров. В случае атомов в твердом теле такой расчет, естественно, будет приближенным. В обоснование возможности его применения можно привести следующие соображения. С увеличением степени ионизации атома увеличивается протяженность края по шкале энергий, совпадающая, с достаточной степенью точности, с энергетической протяженностью соответствующих оптических термов атома.

В кристаллической решетке твердого тела степень ионизации атомов и распределение электронов по внешним уровням в них определяются взаимным расположением атомов в решетке кристалла и характером сил связи между соседними атомами. Необходимо также учитывать, что в процессе возникновения рентгеновского спектра мы имеем дело с сильно возмущенным атомом, близи которого поле, повидимому, правильнее отождествлять с полем „изолированного“ атома, а не с полем кристаллической решетки.

Периодическое поле решетки и тепловые колебания атомов в ней проявляются на относительно больших расстояниях от основного края поглощения. Поэтому в первом приближении, при изучении рентгеновских абсорбционных спектров атомов в твердых телах, для определения положения максимумов линий поглощения можно пользоваться данными оптических спектров, учитывая при этом, что ширины линий поглощения будут значительно больше, чем для изолированных атомов.

Полученные в настоящем исследовании результаты имеют, повидимому, важное значение для развития исследований спектров поглощения. Они с большой убедительностью доказывают, что надежные данные для спектров поглощения и эмиссии (для выяснения распределения свободных и занятых электронами уровней) можно получить лишь при изучении спектров в различных сериях ( $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ).

Возможное присутствие в твердых телах атомов (ионов) в двух различных валентных состояниях, впервые отмеченное для соединений серы с элементами группы железа <sup>(5)</sup>, может вызывать появление сложной структуры спектров поглощения и для нормальных элементов.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
27 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Б. Боровский, Изв. АН СССР, сер. физ., 2—3, 184 (1941). <sup>2</sup> S. R. Tibbs, Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 89 (1938); H. Greene and M. Manning, Phys. Rev., 83, 203 (1943). <sup>3</sup> С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, 1948; Н. Jones and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., 162, 49 (1937). <sup>4</sup> И. Б. Боровский, ДАН, 26, 772 (1940). <sup>5</sup> И. Б. Боровский, Рефераты научн. работ ОГГН АН СССР за 1947 г. <sup>6</sup> А. И. Алиханов, Оптика рентгеновских лучей, М.—Л., 1933.