

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 K -спектром поглощения цинка. Для элементов с недостроенными nd - и nf -уровнями (переходных) основной край характеризуется наличием флуктуаций коэффициента поглощения μ/ρ в пределах основного края, как это представлено на рис. 1, 2 K -спектром поглощения кобальта.

Исследование тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей элементов группы железа, привело одного из нас ⁽¹⁾ к выводу, что тонкая структура основного края поглощения для переходных элементов объясняется наложением 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 уровни в процессе поглощения и дает резкие флуктуации μ/ρ в случаях дипольных 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 ⁽²⁾ и из экспериментальных данных по измерениям магнитной восприимчивости, изменения сопротивления с температурой и электропроводности ⁽³⁾.

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 μ дает распределение его в зависимости от частоты в виде линии поглощения по так называемой дисперсионной формуле. Квантово-меха-

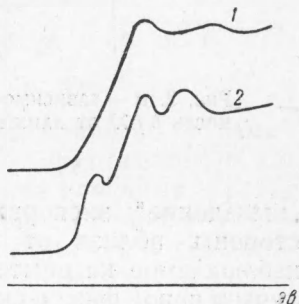


Рис. 1. K -края поглощения: 1—цинка, 2—кобальта

ническое рассмотрение проблемы приводит к зависимости μ от частоты по непрерывному закону с резкой границей для края поглощения при $\nu = \nu_0$.

Если представить графически зависимость δ/λ^2 от $\nu - \nu_0$, то классическая теория линейчатого поглощения и квантово-механическая непрерывного дают существенно различный ход: $\delta/\lambda^2 = f(\nu - \nu_0)$, представленный кривыми рис. 2. Если, следовательно, для некоторых элементов, как было предположено ⁽¹⁾, будет иметь место линейчатый характер поглощения, то вблизи от частоты, соответствующей этому участку линейчатого поглощения, должно произойти резкое изменение хода δ/λ^2 в координатных осях рис. 2, а.

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

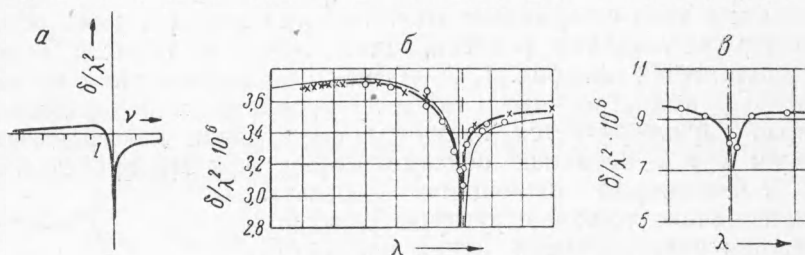


Рис. 2. а — зависимость δ/λ^2 от частоты (теоретическая кривая); зависимость δ/λ^2 от длины волны: б — для кремния, в — для никеля (из работы ⁽⁶⁾)

„выпадение“ экспериментальных точек как раз с длинноволновой стороны, вблизи от граничной частоты (см. рис. 2, в). Повидимому, наблюдаемое на опыте исключительное поведение δ/λ^2 вблизи ν_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 : $L_{I, 2s}$; $L_{II, III}(2p)$; $M_{II, III}(3p)$ и $M_{IV, V}(3d)$. 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 с симметрией 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 „вырождаются“ 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 ХЕ, 4,0—2,6 ХЕ/мм) качественно и количественно подтвердило исходные теоретические построения.

На рис. 3 и 4 сопоставлены спектры различных серий и различных подгрупп этих серий для соединения UO_2 . Наиболее отчетливые результаты получены для спектров серии M . Дипольные переходы $3d \rightarrow 5f$ дают яркую линию поглощения в краях $M_{IV, V}$ (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_{III} как по относительной интенсивности и числу отдельных флуктуаций μ/ρ , так и по расстоянию между отдельными флуктуациями.

При учете правил отбора для края M_{III} получается, что флуктуации μ/ρ в нем связаны с переходами на уровни $6d$, $7s$. Следовательно, флуктуации в краях M_{IV} , V 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 уровней $5f$ другими электронами атома (по сравнению с экранировкой $6d$ - и $7s$ -электронов).

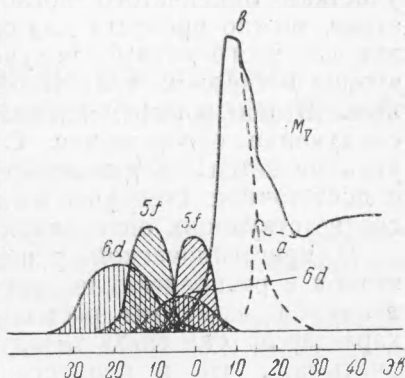


Рис. 3

Край L_{III} качественно идентичен с краем M_{III} . Отличие выражается в появлении двойного максимума поглощения, отмеченного буквами α и β (см. рис. 4), и в увеличении энергетической протяженности края

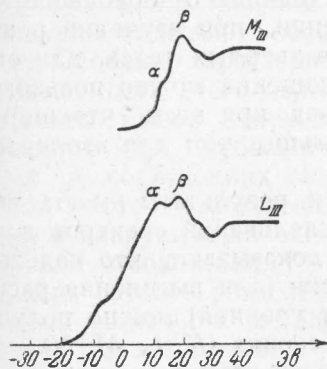


Рис. 4

L_{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_{III} или M_{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_{III} и M_{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_{III} и M_{III} . Разлагая край M_{III} на линии поглощения и собственно край, прибавляя полученную из эксперимента разницу к ширине абсорбционных линий и собственно края и графически складывая „модифицированные“ составляющие края, получим увеличение протяженности его в 2,5 раза и ту двойную флуктуацию края L_{III} , которая отличает последний от края M_{III} .

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 $3d$ ⁽⁴⁾.

Подсчет положения отдельных флукуаций μ/ρ , 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, вблизи 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 ⁽⁵⁾, может вызывать появление сложной структуры спектров поглощения и для нормальных элементов.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Боровский, Изв. АН СССР, сер. физ., 2—3, 184 (1941). ² S. R. Tibbs, Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 89 (1938); H. Greene and M. Manning, Phys. Rev., 63, 203 (1943). ³ С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, 1948; H. Jones and N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., 162, 49 (1937). ⁴ И. Б. Боровский, ДАН, 26, 772 (1940). ⁵ И. Б. Боровский, Рефераты науч. работ ОГН АН СССР за 1947 г. ⁶ А. И. Алиханов, Оптика рентгеновских лучей, М. — Л., 1933.