

И. Б. БОРОВСКИЙ и В. И. РЫДНИК

О ЛИНЕЙЧАТОМ ПОГЛОЩЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 28 VI 1951)

Наличие линейчатого поглощения рентгеновских лучей для атомов переходных элементов в твердых телах в пределах основного края поглощения было доказано в ряде предыдущих работ.

Согласно развитым представлениям (1), полный спектр поглощения, со всеми элементами тонкой структуры, представляется как результат наложения селективных линий поглощения, соответствующих переходу электронов в процессе поглощения на свободные атомные (ионные) уровни, и собственно края, связанного с соответствующими переходами в так называемый континуум состояний. В аналитической форме выражение для частичного коэффициента поглощения (соответствующего K , L , и т. д. сериям) записывалось в виде:

$$\mu_k(\nu) = c \sum_i \gamma_{if} \frac{\Gamma_i + \Gamma_f}{(\nu_{if} - \nu)^2 + \frac{(\Gamma_i + \Gamma_f)^2}{4}} + c_1 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg \frac{\nu_0 - \nu}{\Gamma/2} \right) + c_2 \sum_p \frac{\text{const}(p)}{(\nu_{ip} - \nu)^2 + \left(\frac{\Gamma_i + \Gamma_p}{2} \right)^2}, \quad (1)$$

где первый член учитывает переходы на относительно узкие, главным образом nd - и nf -атомные уровни; второй член учитывает переходы в так называемый континуум состояний (под континуумом для атомов в твердых телах следует понимать более или менее равномерное распределение уровней по энергиям). Последний член дает описание переходов электронов в процессе поглощения в области повышенной плотности состояний, образующихся за счет перекрытия соответствующих nd -, nf -, ns -, np -состояний.

Последующими работами было доказано (2, 3), что для правильной расшифровки результатов исследования распределения электронов по состояниям по данным изучения тонкой структуры рентгеновских спектров совершенно необходимо изучение спектров в различных сериях. Именно таким образом было с несомненностью экспериментально доказано наличие двух качественно различных процессов поглощения — линейчатого и непрерывного. Разработанная методика установила влияние ширины начального уровня перехода на тонкую структуру основного края поглощения, приводящее иногда к очень большому искажению этой структуры. Новая методика позволяет отождествить селективные линии с переходами электронов на nd - и nf -уровни и установить, что интенсивность этих линий подчиняется

нормальным правилам отбора; интенсивность же квадрупольных переходов составляет до 10% от интенсивности дипольных. Недочет всех перечисленных обстоятельств приводил довольно часто к неправильным объяснениям природы тонкой структуры.

Таким образом, совокупностью наших работ можно считать доказанным закон линейчатого поглощения для элементов с дефектами в nd - и nf -уровнях атомов в твердых телах.

Целью настоящей работы является попытка дальнейшего обобщения закона о линейчатом поглощении рентгеновских лучей для выяснения особенностей электронного строения атомов элементов переходных групп на примере элементов 42 Mo и 62 Sm. Для этих элементов

Таблица 1
Значения «спинового» расщепления в $\Delta\nu/R$ для переходов $L_{III} - N_{IV, V}$ молибдена и $M_V - N_{VI, VII}$ самария

Элемент	$\Delta\nu/R$ опытное	$\Delta\nu/R$ теор. по Ф-де (2) с σ по Зоммерфельду
42 Mo	0,16 (7)	0,02
62 Sm	0,35 (8)	0,042

имеются надежные опытные данные по спектрам поглощения в L - и M -сериях (8, 9).

Своеобразие хода коэффициента поглощения в L - и M -сериях этих элементов заключается в наличии двух близко лежащих максимумов поглощения. Исходя из закона о линейчатом поглощении, мы предположили, что в обоих случаях имеют место переходы, дающие спин-дублеты поглощения, а именно, для 42 Mo это будут переходы $L_{III} - N_{IV, V}$, для самария 62 Sm $M_V - N_{VI, VII}$.

Для обоснования этого предположения необходимо хотя бы приближенным расчетом найти величину дублетного расщепления и относительную интенсивность компонент дублета.

Естественным первым приближением для вычисления дублетного расщепления может служить формула тонкой структуры Дирака:

$$\Delta \frac{\nu}{R} = \frac{(z - \sigma)^4}{n^3} \frac{\alpha^2}{l(l+1)}. \quad (2)$$

Подставляя вместо n и l соответствующие им значения для уровней L_{III} , M_V , $N_{IV, V}$, $N_{VI, VII}$, а вместо σ — полученные Зоммерфельдом из оптических спектров значения: для Mo $\sigma_{Ad} = 24$, для Sm $\sigma_{Af} = 33$ (см., например, (4)), получаем значения, представленные в табл. 1 (опытные результаты верны с точностью до 0,05 Ry!).

Формула (2) проверена на очень большом фактическом материале по оптическим и рентгеновским спектрам (в последнем случае применение (2) оправдано, повидимому, с достаточным основанием только для нормальных атомов, дающих «одноэлектронные» спектры). Увеличение дублетного расстояния для абсорбционных спин-дублетов, получаемое на опыте, на порядок по сравнению с расчетным можно отнести за счет неправильного выбора значения постоянной экранирования σ для случая незаполненных уровней. Если эти предположения справедливы, то такого же нарушения можно ожидать для соответствующих спин-дублетов испускания*. Данные табл. 2 подтверждают

* При изменении мультиплетности величина расщепления дается с точностью до 20% полной ширины мультиплетта.

Таблица 2

Опытные значения «спинового» расщепления в $\Delta\nu/R$ для переходов $M_V - N_{VI, VII}$ для некоторых атомов (8)

Элемент	$\Delta\nu/R$
62 Sm	0,45
63 Eu	0,54
64 Gd	0,28
65 Tb	0,21
66 Dy	0,31
67 Ho	0,34
68 Er	0,13
78 Pt	0,33

сказанное: значение σ_{4f} , полученное как среднее арифметическое, дает $\sigma_{4f} = 19 \pm 2$.

Из опытных данных по спин-дублетам поглощения Mo и Sm получаются следующие значения постоянных экранирования, $\sigma_{4d} = 10$ (вместо классического значения $\sigma_{4d} = 24$) и $\sigma_{4f} = 19$ (вместо классического значения $\sigma_{4f} = 33$). Физически понять причину столь значительной разницы можно путем следующих качественных расчетов.

Положим, что форма экранируемых уровней (nd , nf) — эллипсоид, все же экранирующие орбиты — сферы. Воспользуемся для расчетов радиальными водородоподобными функциями (последнее предположение можно будет в дальнейшем исправить, воспользовавшись, например, радиальными функциями, полученными методом самосогласованного поля или методом Томаса — Ферми). Тогда выражение для постоянной экранирования для «дефектного уровня» можно написать

$$\sigma = \frac{\int \sigma(r) |\psi(r)|^2 r^2 dr}{\int |\psi(r)|^2 r^2 dr}, \quad (3)$$

а так как общей зависимости $\sigma(r)$ от r мы не знаем, то делаем приближение, заменяя интеграл суммой по дискретным атомным уровням:

$$\sigma = \frac{\sum_i \sigma_i |\psi(r_i)|^2}{\sum_i |\psi(r_i)|^2}, \quad (4')$$

Для «среднего» расстояния i -й экранируемой оболочки от ядра берем (5) выражение

$$\bar{r}_{nl} = \frac{1}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]. \quad (4'')$$

Проведя суммирование по всем электронным уровням, включая данный, полагая для него $\sigma_i = \sigma_i (n/n_i)$, где n_i — число электронов, необходимое для заполнения nd -, nf -оболочки, получим согласно $(4')$: (Mo) $\sigma_{4d} = 10 \pm 3$ (Sm) $\sigma_{4f} = 15 \pm 4$.

Подставляя найденные значения σ в формулу (2) , получим:

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\nu/R)_{4f} &= 0,34 \\ (\Delta\nu/R)_{4d} &= 0,16 \end{aligned} \right\} \text{сравнительно с } \left\{ \begin{aligned} 0,35 \\ 0,16. \end{aligned} \right.$$

Такое хорошее совпадение при столь грубом, по существу, качественном расчете, можно, повидимому, объяснить случайной компенсацией ошибок, возникших из пользования водородоподобными функциями. С увеличением числа электронов на nd - и nf -уровнях увеличивается постоянная экранирования σ , принимающая в пределе, при заполнении соответствующих уровней, «классическое» значение.

Если рассмотреть изменение физических свойств и, в первую очередь, магнитных, для соединений Mo и Sm, то можно с уверенностью ожидать значительно более резкого изменения σ_{4d} по сравнению с σ_{4f} при переходе атомов (ионов) Mo и Sm из соединений, например, с ионным типом связи в соединения с гомеоплярным типом связи и даже изменения самого характера мультиплетности. Подобный переход должен быть связан с увеличением абсолютного значения σ , а следовательно, с уменьшением $\Delta\nu/R$ для дублетов поглощения. Хорошая экранировка $4f$ -уровней от внешнего воздействия, отмечаемая многими исследователями физико-химических свойств элемен-

тов группы редких земель, имеет причиной не только экранирование этих уровней внешними электронами, но, главным образом, сильное воздействие заряда ядра, слабо экранированного «внутренними» электронами.

Рентгеновских дублетов поглощения можно ожидать для элементов с дефектами в *nd*- и *nf*-оболочках, если экспериментатор располагает приборами достаточной разрешающей способности и дисперсии. Относительная интенсивность спин-дублетов поглощения должна зависеть от заполнения соответствующих уровней электронами. В первом приближении, достаточно удовлетворительно совпадающем с опытными результатами, относительная интенсивность равна:

$$I_{M_V N_{VII}} : I_{M_V N_{VI}} = (2l - 1) (2l - 2) = 20.$$

Установленное изменение постоянных экранирования по сравнению с эмпирическими значениями, данными Зоммерфельдом, физически правильная картина «погружения» *nd*- и *nf*-уровней, повидимому, оправдывает наш качественный расчет. Вероятное изменение σ от характера связи между атомами в соединениях представляет значительный интерес не только для объяснения тонкой структуры рентгеновских спектров, но и для более полного понимания физико-химических свойств элементов переходных групп с дефектами в *nd*- и *nf*-оболочках, а также соединений и сплавов этих элементов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Б. Боровский, Изв. АН СССР, сер. физ., № 2—3, 187 (1941). ² И. Б. Боровский, Изв. физ.-хим. анализа, 17, 131 (1943). ³ И. Б. Боровский и Р. Л. Баринский, ДАН, 72, 31 (1950); Изв. АН СССР, сер. физ., № 2 (1951). ⁴ А. Комптон и С. Алисон, Рентгеновские лучи, 1941. ⁵ Г. Бете, Квантовая механика простейших систем, 1935. ⁶ E. Lindberg, Dissert., Uppsala, 1931. ⁷ A. Sandstrom, Dissert., Uppsala, 1935. ⁸ K. Rule, Phys. Rev., 68, 246 (1946).