

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, К. И. НАРБУТТ и Р. Л. БАРИНСКИЙ

## СТРУКТУРА ОСНОВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ЕЕ СВЯЗЬ С УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 XII 1951)

Совокупность экспериментальных фактов по рентгеновским спектрам поглощения атомов в полярных кристаллах, так же как и результаты опытов по ультрафиолетовому поглощению в них <sup>(1)</sup>, указывают на наличие линейчатого и непрерывного поглощения. Попытки объяснить природу наблюдающихся на опыте линий поглощения в рентгеновских спектрах этих кристаллов как результат перехода *K*-электронов каждого из компонентов соединения на свободные уровни ионов в кристалле, не привели к положительным и внутренне непротиворечивым результатам; они были поэтому нами оставлены.

В противоположность такому «квази-атомному» подходу к рассмотрению рентгеновских спектров поглощения атомов в кристалле, принятый в настоящей работе метод является логическим развитием метода, изложенного в предыдущих сообщениях <sup>(2-5)</sup>. Полярный кристалл рассматривается как гигантская молекула с определенной системой уровней возбуждения, образующих серию и сходящихся к пределу, отвечающему непрерывному распределению энергий. Уровни возбуждения характеризуются некоторыми волновыми функциями, представляющими собой суперпозицию соответствующих функций ионов, составляющих кристалл. В общем случае степень участия последних в волновых функциях, характеризующих возбужденные уровни кристалла в целом, различна.

Рассмотрим структуру основного края поглощения атомов в полярных кристаллах на примере кристалла  $KCl$ , для которого в настоящее время имеются <sup>(6)</sup> вполне удовлетворительные экспериментальные данные\*. На рис. 1 представлены рентгеновские *K*-спектры поглощения *K* и *Cl* в кристалле  $KCl$  и результаты их теоретической обработки, осуществлявшейся в согласии с описанными ранее <sup>(2-4)</sup> приемами. Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, следует заметить, что при сопоставлении друг с другом краев поглощения калия и хлора в кристалле  $KCl$  обращает на себя внимание «аномально»

\* Структура рентгеновских спектров поглощения других щелочногалогидных кристаллов <sup>(8)</sup> качественно весьма сходна с рассматриваемой нами. Однако эти спектры получены при значительно худших экспериментальных условиях, и их количественная расшифровка затруднительна. Расчет же тонкой структуры спектра меди в ее галогидных солях <sup>(9)</sup> приводит к результатам, совершенно аналогичным с изложенными в настоящем сообщении. Попытка истолкования структуры этих спектров самими авторами исследования настолько произвольна и необоснованна, что рассмотрение ее кажется нам нецелесообразным.

малая (по сравнению со спектром С1) интенсивность первого максимума поглощения в спектре К. Обратное соотношение интенсивности характеризует второй, совпадающий на обеих кривых максимум, который можно выделить после разложения каждой из кривых поглощения. Этот факт может быть понят в рамках принятой к работе концепции, если учесть, что переходы К-электрона, вырванного из каждого из компонентов кристалла, происходят с большей вероятностью на те возбужденные уровни кристалла, которые содержат волновые функции этого компонента по преимуществу. Переходы на эти уровни дают линии поглощения наибольшей интенсивности в спектре соответствующего компонента. Линии образуют серию, сходящуюся к некоторому пределу, единому для всего рассматриваемого кристалла. Переходы К-электрона на остальные уровни, характеризующиеся меньшим участием волновых функций этого компонента, проявляются в спектре последнего в виде менее интенсивных линий поглощения. Из сопоставления спектров очевидно, что наимизшим уровнем является тот, который содержит в большей степени «функции хлора».

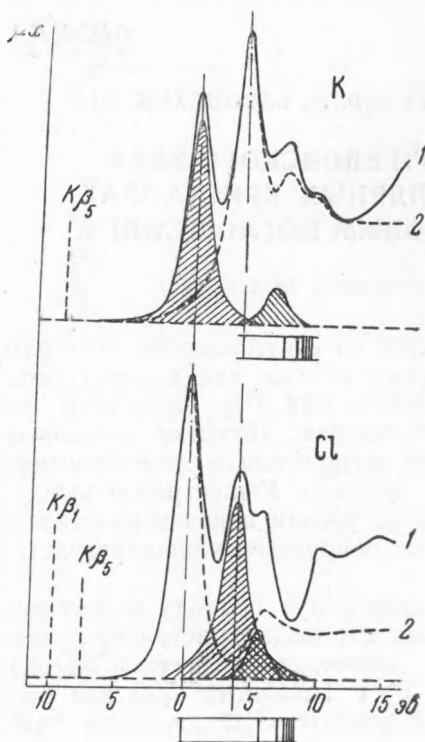


Рис. 1. Рентгеновские К-спектры поглощения К и С1 в кристалле КС1. 1 — экспериментальные кривые, 2 — суммарные теоретические кривые основной серии; заштрихованы выделенные линии второй серии. Положение линий поглощения отмечено вертикальными штрихами. Положение эмиссионных линий  $K\beta_1$  и  $K\beta_5$  указано по данным (?) после пересчета к  $\text{\AA}$

Таким образом, единая система энергетических уровней кристалла КС1 проявляется в рентгеновских спектрах поглощения К и С1 в виде двух налагающихся друг на друга серий линий поглощения. Указанный подход к рассмотрению спектров К и С1 в КС1 требует, чтобы основная (интенсивная) серия в спектре С1 включала в себя первый и третий максимум поглощения, а основная серия в спектре К — второй и третий.

Рассмотрение полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Рентгеновский спектр К и С1 в кристалле КС1 в пределах основного края действительно представляет собой суперпозицию двух серий линий, имеющих один предел, совпадающий с границей непрерывного поглощения. Для вычисления положения и относительных интенсивностей линий каждой из серий пригодны формулы, полученные ранее для газообразных молекул. Первая серия характеризуется значением  $n^* = 1,60$ ; для второй  $n^* = 1,26$ .

Положение границы непрерывного поглощения в спектрах К и С1 отвечает  $\lambda_K = 3424,2 \text{ XE}$  и  $\lambda_{Cl} = 4374,9 \text{ XE}$ . Пользуясь формулой, полученной ранее (10), и данными для спектра Ag, можно вычислить в хорошем согласии с опытом величину отношения интенсивности первой селективной линии к истинному краю в спектре поглощения каждого из ионов кристалла. Эта величина оказалась равной 2,2 для спектра поглощения К (вместо 2,5 экспериментальной) и 5,1 для спектра поглощения С1 (вместо 5,8 экспериментальной).

2. Отношения вероятностей перехода\* с *K*-уровня атомов К и Сl на первые два наименее возбужденных уровня кристалла близки друг к другу. Это отношение равно 1,2 для наименее возбужденного уровня и 1,3 для второго.

3. Обращает на себя внимание узость селективных линий поглощения. Их ширина почти одинакова для линий обеих серий и равна 2,5 эв для К и 2,2 эв для Сl. Имея в виду, что ширины *K*-уровня Сl и К могут быть приняты равными 0,5 и 0,7 эв, соответственно, можно утверждать, что верхний предел ширины возбужденных энергетических уровней в кристалле не превосходит величины в 1,8 эв\*\*.

4. Хорошо согласуется с полученными в работе выводами, касающимися соотношения интенсивностей линий поглощения К и Сl в кристалле, известная разница в интенсивностях эмиссионных  $K\beta_5$  и  $K\beta_1$  линий этих элементов. Возникновение  $K\beta_1$ -линии

хлора и  $K\beta_5$  калия в кристалле КСl уже ранее<sup>(7)</sup> связывалось с переходом электронов с *Zp*-уровня иона Сl на *K*-уровни, соответственно, Сl и К. Так как переход с Сl на К является перекрестным, то это сказывается (как и в случае спектров поглощения) на ослаблении интенсивности эмиссионной линии  $K\beta_5$  калия по сравнению с  $K\beta_1$  хлора.

5. Независимый друг от друга анализ рентгеновских спектров поглощения и эмиссионных линий К и Сl в кристалле КСl делает возможным представить схему энергетических уровней последнего в виде, изображенном на рис. 2. Здесь двумя сплошными жирными линиями помечена заполненная электронами и расщепленная на две\*\*\* *Zp*-полоса Сl<sup>-</sup>, а тонкой штриховкой — возбужденные уровни кристалла.

6. Если считать, что ультрафиолетовое поглощение в кристалле обусловлено переходом электронов из заполненной *Zp*-полосы Сl<sup>-</sup> на свободные уровни кристалла, то длины волн линий ультрафиолетового поглощения легко оценить, пользуясь энергетической схемой, представленной на рис. 2. При этом получается, что в ультрафиолетовом спектре поглощения кристалла КСl следует ожидать появления резких максимумов поглощения с длинами волн около 1610, 1280, 1080 и 920 Å и группы сливающихся друг с другом линий, расположенных вблизи границы непрерывного поглощения. Первые два наиболее интенсивные максимума ультрафиолетового поглощения с длинами волн 1620 и 1310 Å действительно наблюдались экспериментально Шнайдером и О'Брайеном<sup>(1)</sup>. Сведений об обнаружении других пока не имеется. Все вышесказанное позволяет думать, что при интерпретации<sup>(11)</sup> экспериментальных результатов Шнайдера и О'Брайена была

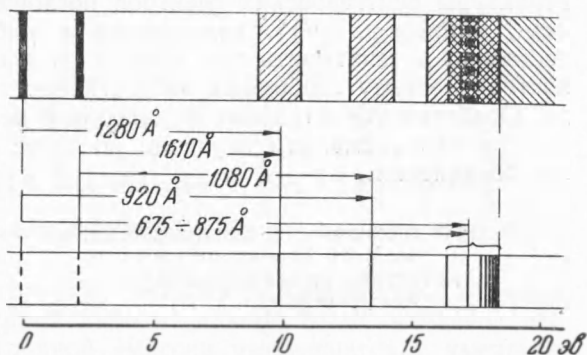


Рис. 2. Энергетический спектр кристалла КСl по рентгеноспектроскопическим данным

\* Их можно принять пропорциональными корню квадратному из отношения интенсивностей соответствующих линий поглощения.

\*\* Дублетный характер линий поглощения позволяет думать, что истинная ширина рассматриваемых энергетических уровней перехода меньше, чем величина, получающаяся непосредственно из обработки экспериментальной кривой.

\*\*\* Причина упомянутого расщепления *Zp*-полосы Сl в кристалле КСl до сих пор недостаточно ясна. Аналогичное явление наблюдается и для некоторых соединений серы, кремния и др.

допущена ошибка, заключающаяся в отождествлении второй селективной линии поглощения в ультрафиолетовом спектре (1310 Å) с началом непрерывного поглощения. На самом деле граница серии и начало непрерывного поглощения в кристалле KCl лежит в более коротковолновой области спектра на расстоянии 8,7 эв от первой линии. Строго говоря, сомнительность критикуемого вывода <sup>(11)</sup> вытекает даже из внимательного рассмотрения материалов, относящихся к ультрафиолетовому поглощению щелочногалоидных кристаллов\*.

7. В отличие от появлявшихся за последние годы теорий тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов в твердых телах (см., например, <sup>(12)</sup>), изложенная в работе теория позволяет количественно рассчитывать эти края и на основании полученных данных построить схему свободных энергетических уровней полярного кристалла. Особенно убедительные и надежные результаты могут быть получены при одновременном изучении спектров поглощения обоих компонентов соединения.

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

Поступило  
20 X 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Schneider and H. O'Bryan, *Phys. Rev.*, **51**, 293 (1937). <sup>2</sup> Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, *ДАН*, **77**, 1003 (1951). <sup>3</sup> Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, *ДАН*, **78**, 39 (1951). <sup>4</sup> Р. Баринский, К. Нарбутт и Э. Вайнштейн, *ДАН*, **79**, 49 (1951). <sup>5</sup> К. Нарбутт, Р. Баринский и Э. Вайнштейн, *ДАН*, **82**, № 4 (1952). <sup>6</sup> I. Trischka, *Phys. Rev.*, **67**, 313 (1945). <sup>7</sup> J. Valasek, *ibid.*, **53**, 274 (1938). <sup>8</sup> K. Rule, *ibid.*, **66**, 199 (1944). <sup>9</sup> W. Veeman, J. Forss and J. Humphrey, *ibid.*, **67**, 217 (1945). <sup>10</sup> Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, *ДАН*, **79**, 225 (1951). <sup>11</sup> Н. Мотт и Р. Герни, *Электронные процессы в ионных кристаллах*, 1950. <sup>12</sup> J. Cauchois and N. Mott, *Phil. Mag.*, **40**, 1260 (1949).

\* Речь идет о расщеплении линий поглощения в ультрафиолетовых спектрах кристаллов KBr и KJ. Отождествление в этом случае авторами <sup>(11)</sup> второй линии с границей серии находится в противоречии с величиной расстояния между компонентами дублета.