

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

О СТРУКТУРЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОСНОВНОГО КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 11 I 1952)

Особенностью K -, L_{1-} и $M_{II,III}$ -краев поглощения атомов переходных элементов является наличие на их длинноволновой стороне дополнительного максимума. Было высказано мнение, что его появление в спектрах элементов с дефектами в $3d$ -оболочке атомов обусловлено перебросом K -электронов поглощающего атома в S -полосу энергий соединения ⁽¹⁾, имеющую « p -характер» (по выражению авторов теории). Наряду с этим ^(2, 3) было предложено рассматривать длинноволновый максимум поглощения в спектрах переходных элементов как результат квадрупольного перехода электронов атома на его вакантные nd - или nf -уровни, плотность которых велика.

Несмотря на то, что некоторые из упомянутых теорий могут объяснить отдельные стороны явления, ни одна из них не способна охватить всю совокупность известных экспериментальных фактов. Поэтому представляет интерес проанализировать новые возможности, открывающиеся перед теорией в связи с результатами работ по тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения атомов в ионных кристаллах ⁽⁴⁾.

§ 1. Одним из результатов, полученных в работе ⁽⁴⁾, являлось подтверждение существования в ионных кристаллах дискретных энергетических уровней, на которые в процессе поглощения рентгеновских лучей могут переходить K -электроны атомов соединения. Вероятность перехода на эти уровни электронов каждого из компонентов ионного кристалла различна. Это связано с различным участием волновых функций компонентов соединения в волновой функции, описывающей поведение электрона на каждом из возбужденных уровней кристалла. Оказалось, что структура рентгеновских краев поглощения каждого из компонентов ионного кристалла может быть количественно расшифрована, если рассматривать ее состоящей из двух серий линий поглощения различной интенсивности.

Распространение этих выводов на область соединений атомов переходных элементов позволяет объяснить многие из фактов, относящихся к их спектрам поглощения. Для этого следует только учесть, что, в отличие от щелочногалогидных кристаллов, в которых волновые функции конечных уровней перехода K -электронов составлялись из функций одной симметрии (p), в случае переходных элементов они могут включать в себя, наряду с p -функциями аниона, d -функции атомов металла. Поэтому при рассмотрении интенсивности отдельных максимумов на суммарной кривой поглощения каждого из компонен-

тов кристалла, помимо вероятности соответствующих переходов, необходимо принимать во внимание различия в плотности состояний и энергетической протяженности p - и d -уровней.

Большая плотность d -состояний, локализованных в узкой области энергетического спектра, и значительно большая протяженность np -функций должны привести к резкому различию в интенсивности линий, обусловленных переходами K -электронов каждого из компонентов соединения на возбужденные уровни в кристалле. Вследствие этого присутствующая на суммарной кривой поглощения атома переходного элемента вторая серия линий очень мало интенсивна и может проявляться лишь в виде небольшого максимума на длинноволновой стороне края. Однако разница между обоими соединениями становится значительной при сопоставлении спектров поглощения, имеющих различные начальные уровни перехода в атоме (например, при сравнении K -, L_{I-} и $L_{II, III}$ -краев поглощения элементов в твердых телах).

В случае щелочного металла в щелочногалоидном кристалле тонкая структура $L_{II, III}$ -спектров поглощения обусловлена переходом $2p$ -электронов на совершенно другую (чем у L_{I-} и K -краев) группу уровней, обладающих S -симметрией*. В противоположность этому у переходных элементов первая линия поглощения в $L_{II, III}$ -краях будет появляться при переходе его $2p$ -электронов на тот же самый энергетический уровень кристалла, что и в K -, L_{I-} -краях, но с гораздо большей вероятностью, чем в последних. Очень большая интенсивность этой линии должна быть связана с одновременным действием двух факторов: большой вероятностью дипольного $2p - 3d$ -перехода и большой плотностью $3d$ -состояний**.

§ 2. Рассмотрим наиболее важные экспериментальные факты, подтверждающие изложенные выше представления о природе сложной структуры краев поглощения атомов переходных элементов.

1. Невозможность объяснения длинноволнового максимума поглощения в K -спектрах переходных элементов как квадрупольного $1s - 3d$ -перехода в атоме по $(2, 3)$ следует из того, что он не обнаруживается у ионов этих элементов в растворе $(11, 12)$ ***. Он появляется в спектрах этих элементов лишь в тех комплексах, в которых имеются вакантные молекулярные уровни, отличные от $3d$ -уровней свободного иона. Так, эти линии были обнаружены в $Ni(CN)_4$ и $Co_2(CN)_4$ и отсутствуют в $Ni(NH_3)_4$.

2. В противоположность тому, что наблюдается для свободных ионов в растворах, в твердых телах связь между появлением длинноволновой линии поглощения в рентгеновских спектрах атомов и наличием дефектов в их nd - или nf -оболочках может быть установлена экспериментально. Это следует, например, из сопоставления K -, L_{I-} и $L_{II, III}$ - или M_{III-} и $M_{IV, V}$ -краев поглощения переходных элементов. Для примера рассмотрим L_{I-} и L_{III} -края W в WO_3 (8) . Определив по

* Структура этого края может быть расшифрована вполне аналогично тому, как это делалось $(5, 6)$ для K -краев поглощения, с той лишь разницей, что формула для интенсивности последовательных селективных линий должна быть заменена на

$$\tau_n = \frac{\text{const} \cdot \nu \tau^3}{Z^2 n^{*3}}$$

** Утверждают даже (7) , что nd - и nf -состояния расщеплены и соответствующие им линии поглощения представляют собой спин-дублеты. В качестве доказательства этого приводятся спектры Mo и Sm . Расщепление, однако, отсутствует у других тяжелых элементов $(8, 9)$, спектры которых сняты на приборах с высокой разрешающей способностью. Что касается Mo , то линия поглощения в его спектре содержит, по крайней мере, четыре максимума, и выбор двух из них в качестве спин-дублета произволен. То же наблюдается и в $L_{II, III}$ -краях других элементов (9) .

*** Другие затруднения, с которыми встретилась эта теория, уже были рассмотрены в (10) .

эмиссионным линиям* значение $(L_I - L_{III})_{-p} = (139,54 \pm 0,08) R_y$, можно показать (см. рис. 1), что энергия, соответствующая максимуму симметричного длинноволнового напыла в L_I -крае W совпадает с точностью, не меньшей, чем 1 эв, с энергией первой линии поглощения в L_{III} -крае этого элемента. Появление же последней линии, несомненно, связано с дипольным $2p-5d$ -переходом в этом атоме. Из этого следует, что в обоих случаях конечным уровнем перехода для $2s$ - или $2p$ -электронов W в WO_3 является уровень, близкий по энергии к $5d$ -уровню переходного элемента. К аналогичным выводам приводит также сопоставление K - и L_{III} -краев поглощения элементов с дефектами в $4d$ -оболочках атома (13) и M_{IV}, \bar{v} - и M_{III} -краев тяжелых элементов (9).

3. Связь между появлением длинноволновой линии поглощения в рентгеновских спектрах атомов переходных элементов в твердом теле и наличием вакантных уровней в их nd - или nf -электронных оболочках непосредственно следует и из анализа общих закономерностей, обнаруженных в этих спектрах.

Установлено ($^1, ^9, ^{14}, ^{15}$), что в различных химических соединениях положение длинноволнового напыла на K -, L_I - или M_{III} -краях поглощения и длинноволновой линии в $L_{II, III}$ - и $M_{IV, V}$ -краях мало меняется (1—1,5 эв)** по сравнению со смещением (5—10 эв) других точек края. Это легко понять, если связывать появление этих максимумов с переходами электронов поглощающего атома на энергетические уровни твердого тела, близкие по энергиям к nd - и nf -уровням свободных атомов переходных элементов. В то же время, в отличие от последних, рассматриваемые уровни имеют значительно большую ширину за счет влияния окружающих атомов соединения. Эта ширина колеблется от 1 до 5 эв и зависит от симметрии кристаллической решетки. Так, для атомов тяжелых элементов в соединениях с гексагональной и кубической решеткой она

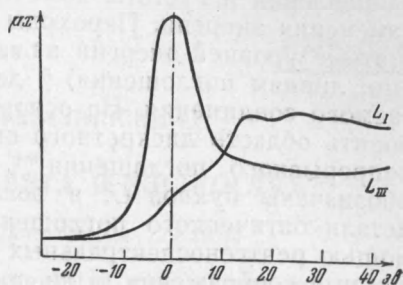


Рис. 1. Сопоставление L_{III} - и L_I -краев поглощения W в WO_3 с учетом разности термов $L_I - L_{III}$

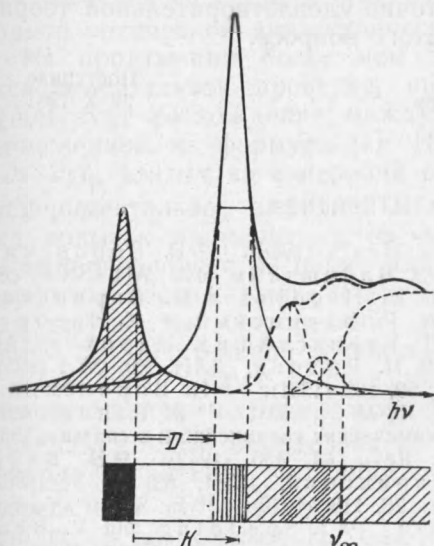


Рис. 2. Схема типичного края поглощения ($L_{II, III}$ или $M_{IV, V}$) переходного элемента. Стрелками отмечены возможные электронные переходы в случае ультрафиолетового поглощения

отличается в 1,5 раза. Есть основания думать (16), что влияние на эти уровни соседних атомов не сводится к чистому штарк-эффекту.

4. Обоснованность развиваемой в настоящем сообщении точки зрения обнаруживается также при сопоставлении рентгеноспектральных данных с результатами изучения оптического поглощения у атомов переходных элементов в твердых телах. Целесообразность такого

* $L_{\alpha_2} - L_{\beta_{10}}, L_{\alpha_1} - L_{\beta_9}, L_{\beta_8} - L_{\gamma'}, L_{\beta_7} - L_{\delta_5}$.

** Это справедливо для nf -уровней, а также для nd -уровней, если последние не участвуют в химической связи.

сопоставления явствует из рассмотрения схематического рис. 2. Вверху изображен типичный для переходных элементов край поглощения и наиболее коротковолновая линия испускания (заштрихована) в том же соединении. Ниже приводится схема энергетических уровней кристалла, следующая из верхней половины рис. 2. Штриховкой различного направления и густоты помечены области непрерывного и дискретного изменения энергии. Переходы электронов с последних заполненных в атоме уровней энергии на вакантные *nd*- и *nf*-уровни (соответствующие линиям поглощения) * дают ультрафиолетовый спектр рассматриваемого соединения. На основании рентгеновских данных можно установить область дискретного оптического спектра и вычислить границу непрерывного поглощения**. На рис. 2 границы первой области обозначены буквой *D*, а последняя величина символом *K*. Другие детали оптического поглощения, которые можно предсказать с помощью рентгеноспектральных данных, ясны из самого рисунка. Изложенные соображения были проверены нами на переходных элементах, для которых имеются необходимые измерения (^{9, 17-19}). Было установлено количественное совпадение результатов, вытекающих из анализа рентгеновских и оптических спектров.

§ 3. Рентгеновские спектры поглощения атомов в металлах и соединениях качественно весьма сходны. Это сходство настолько велико, что трудно допустить большую разницу в причинах, обуславливающих появление тонкой структуры спектров в обоих случаях. Однако отсутствие в настоящее время достаточно удовлетворительной теории затрудняет подробное рассмотрение этого вопроса.

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

Поступило
29 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Coster and S. Kiestra, *Physica*, **14**, 175 (1948). ² И. Боровский, ДАН, **26**, 772 (1940). ³ И. Боровский и Э. Вайнштейн, Изв. АН СССР, сер. физ., в. 5, 309 (1942). ⁴ Э. Вайнштейн, К. Нарбутт и Р. Баринский, ДАН, **82**, № 5 (1952). ⁵ Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, ДАН, **77**, 1003 (1951). ⁶ Э. Вайнштейн, Р. Баринский и К. Нарбутт, ДАН, **78**, 39 (1951). ⁷ И. Б. Боровский и В. И. Рыдник, ДАН, **80**, № 1 (1951). ⁸ J. Bearden and T. Snyder, *Phys. Rev.*, **59**, 162 (1951). ⁹ И. Боровский и Р. Баринский, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, № 2 (1951). ¹⁰ Э. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, 1950. ¹¹ W. Beeman and J. Bearden, *Phys. Rev.*, **61**, 455 (1942). ¹² Э. Вайнштейн, ДАН, **69**, 771 (1949). ¹³ Р. Баринский, ДАН, **83**, № 3 (1952). ¹⁴ H. Hanson and W. Beeman, *Phys. Rev.*, **76**, 118 (1949). ¹⁵ E. Stewardson and H. Zandy, *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 670 (1950). ¹⁶ J. Spedding and P. Bear, *Phys. Rev.*, **46**, 975 (1935). ¹⁷ S. Freed and F. S. Leitz, *Journ. Chem. Phys.*, **17**, 540 (1949). ¹⁸ K. Rule, *Phys. Rev.*, **68**, 246 (1945). ¹⁹ K. Prandtl and J. Scheiner, *Zs. anorg. allg. Chem.*, **220**, 107 (1934).

* Совокупность этих уровней вследствие их расширения в поле кристалла и меньшей, чем в оптике, разрешающей силы приборов воспринимается в рентгеновской области в виде полос испускания и поглощения.

** При этом при определении ширины эмиссионных и абсорбционных линий необходимо учитывать ширину глубоко лежащего уровня перехода.