

Р. Л. БАРИНСКИЙ

**РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛИБДЕНА  
В СОЕДИНЕНИЯХ  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  И  $\text{MoS}_2$**

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

Рентгеновские спектры поглощения переходных элементов четвертого, пятого и шестого периодов периодической системы характеризуются, как известно, присутствием интенсивных длинноволновых линий поглощения в основном крае с начальным уровнем перехода  $p$ -симметрии (например  $L_{III}$ ) и небольшим наплывом в крае с начальным уровнем перехода  $s$ -симметрии (например  $K$  или  $L_I$ ).

В работе (1) была высказана точка зрения на природу упомянутой тонкой структуры. Возникновение последней в спектрах поглощения атомов в соединениях объяснялось переходом электронов в процессе поглощения на возбужденные уровни, имеющие некоторые особенности, отличающие эти уровни от таковых в щелочногалогидных кристаллах. Поведение электрона, выброшенного на один из таких уровней, описывается волновой функцией, включающей в себя в основном функции  $d$ -симметрии исходного атома и в небольшой степени  $p$ -функции соседей по соединению.

Переходы электронов на возбужденные уровни с уровней  $p$ -симметрии, например с  $L_{III}$ , подчиняются дипольным правилам отбора. Малая энергетическая протяженность этих уровней, с одной стороны, и большая плотность состояний, с другой, приводят к появлению в  $L_{III}$ -крае линий поглощения, интенсивность которых во много раз превосходит интенсивность остального участка края.

Иная картина имеет место для  $K$ -края. Переход  $K(1s)$ -электронов на рассматриваемые уровни в случае свободного атома запрещен правилами отбора и имеет ничтожную вероятность (квадрупольный переход). При вхождении атома в соединение такой запрет частично снимается за счет взаимодействия с соседними атомами. В совокупности с большой плотностью  $d$ -состояний это обстоятельство приводит к появлению вместо яркой линии поглощения в  $L_{III}$ -спектре небольшого наплыва на кривой поглощения в  $K$ -спектре. Одним из веских доказательств того факта, что линии поглощения в  $L_{III}$ -крае и наплыв в  $K$ -крае переходных элементов обусловлены присутствием в них свободных уровней  $d$ -симметрии, является исчезновение этой структуры у элементов, непосредственно следующих за переходными (например  $\text{Pt}$  (2)). Другим доказательством могло бы служить отсутствие линий поглощения в спектрах тех соединений переходных элементов, в которых свободные  $d$ -уровни атомов используются для образования химической связи.

§ 1. В настоящей статье излагается экспериментальный материал по  $K$ - и  $L_{III}$ -спектрам поглощения  $\text{Mo}$  в соединениях. В качестве

объектов исследования были выбраны молибденовокислый аммоний и два соединения четырехвалентного молибдена — молибдоцианид калия и молибденит. На основании имеющихся в настоящее время точных данных\* известно, что у атомов Мо в последних двух соединениях не имеется свободных  $4d$ -уровней, на которые могли бы переходить электроны, вырванные в процессе поглощения рентгеновских лучей.

$K$ -спектры Мо исследовались на спектрографе с изогнутым кристаллом кварца. Отражения получались от ориентировки (1340) с постоянной  $d = 1,17 \text{ \AA}$ . Линейная дисперсия прибора при радиусе изгиба кристалла в 1000 мм составляла 2,5 хЕ/мм (вольтовая дисперсия 80 эв/мм).  $L_{III}$ -спектры изучались на вакуумном спектрографе с изогнутым кристаллом по методу Иоганна.

В качестве анализатора рентгеновских лучей служил кристалл кварца, вырезанный параллельно плоскости ромбоэдра с постоянной  $d = 3,33 \text{ \AA}$  и изогнутый по радиусу в 500 мм. Линейная дисперсия прибора в интервале длин волн от 4,5 до 5  $\text{\AA}$  составляла 9 хЕ/мм (вольтовая дисперсия 5 эв/мм). Напряжение на трубке не превышало в обоих случаях двукратного напряжения возбуждения (40 и 5,5 кв соответственно). Спектры регистрировались фотографически с последующей обработкой спектрограмм на микрофотометре МФ-2.

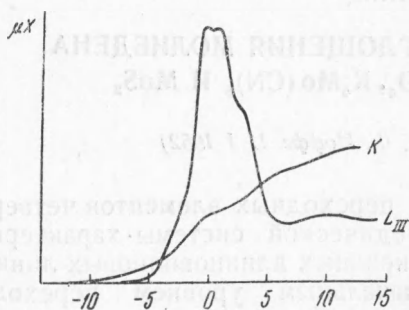


Рис. 1. Рентгеновские  $K$ - и  $L_{III}$ -спектры поглощения Мо в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Каждая из кривых, приведенных на рис. 1 и 2, получена как средняя из 5—10 измерений спектрограмм с последующим усреднением результатов по 2—3 спектрограммам. Точность местоположения каждой из точек кривой не меньше 0,2 эв в  $L_{III}$ -крае и 1,5 эв в  $K$ -крае.

Для приготовления поглотителей использовались химически чистые вещества.  $K_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  получался специально в соответствии с хорошо известной методикой<sup>(3)</sup>. Кристаллический порошок соединения смешивался затем с цапон-лаком, и смесь выливалась на ровную поверхность. Толщина получаемых таким образом поглотителей варьировалась от 0,5 до 4  $\mu$  в вакуумной области спектра и от 10 до 50  $\mu$  в коротковолновой области. Чтобы избежать внесения непоправимых искажений в тонкую структуру края, снимки производились в основном с тонкими поглотителями. Толстые поглотители использовались с целью контроля за изменениями интенсивности отдельных участков края.

§ 2. На рис. 1 и 2 представлены  $K$ - и  $L_{III}$ -спектры поглощения Мо в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и в  $K_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ \*\* . По оси ординат здесь отложена величина, пропорциональная коэффициенту поглощения, по оси абсцисс — энергия в электронвольтах. Сопоставление кривых поглощения производилось аналогично тому, как это было сделано в<sup>(1,6)</sup>. Разность термов  $K-L_{III}$  определялась с помощью эмиссионных линий Мо  $K_{\alpha_1\beta_1\beta_2}$  и  $L_{\alpha_1\beta_2}$  с точностью, не меньшей 0,5 эв.

Из рис. 1 видно, что  $L_{III}$ -край Мо в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  характеризуется присутствием группы интенсивных линий поглощения, расположенных со стороны низких энергий. Эта группа состоит, по крайней мере, из

\*  $K_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  диамагнитен<sup>(3)</sup>. Его структура установлена рентгенографически в<sup>(4)</sup>. Тип связи в этой структуре рассчитан в<sup>(5)</sup>. В  $\text{MoS}_2$  координационное число Мо равно 6, и атомы серы образуют вокруг Мо треугольную призму (тип связи см., например, <sup>(5)</sup>).

\*\* Тонкая структура  $K$ - и  $L_{III}$ -спектров Мо в  $\text{MoS}_2$  почти тождественна с приведенной на рис. 2 для  $K_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ .

четырёх компонент, каждая из которых сравнительно узка (грубое разложение показывает, что ширина линий достигает 2—3 эв). Кривая поглощения  $K$ -края в соответствующем месте имеет наплыв, характерный для краев переходных элементов с начальным уровнем перехода  $s$ -симметрии. Возникновение этого наплыва обусловлено, повидимому, наложением слабой линии поглощения на длинноволновую ветвь основного края\*.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что при переходе от  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  к  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  интенсивность линий поглощения в  $L_{\text{III}}$ -крае резко уменьшается и лишь не намного превосходит интенсивность остального участка спектра. Вместе с тем, энергия длинноволновой границы кривой поглощения понижается на 4 эв, так что наименьшей энергией теперь обладают уровни со значительно меньшей плотностью состояний. Изменения в  $K$ -крае сводятся к исчезновению длинноволнового наплыва на кривой поглощения и смещению границы в сторону меньших энергий, примерно на 4 эв. Остальная структура края претерпевает незначительные изменения.

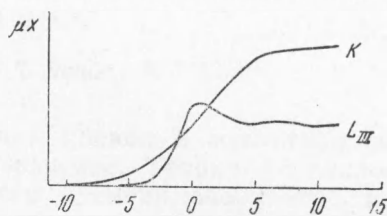


Рис. 2. Рентгеновские  $K$ - и  $L_{\text{III}}$ -спектры поглощения  $\text{Mo}$  в  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$

Подводя итоги, можно сделать следующие выводы.

1. Учитывая характер линий поглощения в  $L_{\text{III}}$ -спектре  $\text{Mo}$  в  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и их местоположение, можно заключить, что они возникают при переходах  $2p$ -электронов атомов  $\text{Mo}$  на возбужденные уровни, близкие к  $4d$ -уровням. Последние расщеплены на ряд компонент и значительно расширены под действием поля соседних атомов в соединении. Влияние поля кристалла нарушает также правила отбора для электронных переходов и приводит к появлению в  $K$ -крае  $\text{Mo}$  слабой линии поглощения (в виде длинноволнового наплыва), которая обусловлена перебросом  $K$ -электронов на те же возбужденные уровни с большой плотностью  $4d$ -состояний. Основной же скачок поглощения в  $K$ -крае возникает в результате захвата  $K$ -электронов  $p$ -уровнями кристалла.

2.  $L_{\text{III}}$ -спектры соединений  $\text{Mo}$ , в которых  $4d$ -уровни атомов используются для образования химической связи, характеризуются отсутствием ярких линий поглощения. В  $K$ -спектрах это изменение сказывается на исчезновении длинноволнового наплыва, и тем самым окончательно решается вопрос о его происхождении.

3. Результаты эксперимента указывают на сильную зависимость структуры  $L_{\text{III}}$ -края  $\text{Mo}$  (а тем самым и его свободных  $4d$ -уровней) от типа соединения и валентности. Известно, что спектры поглощения элементов с дефектами в  $nf$ -уровнях обнаруживают подобного рода зависимость в гораздо меньшей степени<sup>(6)</sup>. Этот вывод находится в согласии с другими данными, из которых следует, что возмущающее действие химической связи меньше отражается на строении  $nf$ -уровней атомов, чем на их  $nd$ -уровнях. Это обстоятельство, как показывает настоящий пример, делает весьма перспективным исследование свойств переходных элементов в соединениях по их спектрам поглощения.

Институт геологических наук  
Академии наук СССР

Поступило  
29 X 1951

\* Неразрешенную структуру длинноволновой части  $K$ -края можно объяснить большой шириной  $K$ -состояния  $\text{Mo}$ . В тех случаях, когда  $K$ -уровень узок, вместо наплыва наблюдается отдельная линия поглощения (см., например,  $K$ -края  $\text{Mn}$  и  $\text{Cr}$  в  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (7)).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Р. Баринский, Э. Вайнштейн и К. Нарбутт, ДАН, 83, № 2 (1952).  
<sup>2</sup> J. Bearden and T. Snyder, Phys. Rev., 59, 162 (1941). <sup>3</sup> W. Klemm и H. Steinberg, Zs. f. anorg. allgem. Chem., 227, 193 (1936). <sup>4</sup> J. Hoard and H. Nordsieck, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 2853 (1939). <sup>5</sup> G. Kimball, Journ. Chem. Phys., 8, 188 (1940). <sup>6</sup> И. Боровский и Р. Баринский, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, No. 2 (1951). <sup>7</sup> V. H. Sanner, Dissert., Uppsala, 1941.