

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

**СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ОСНОВНОГО КРАЯ
ПОГЛОЩЕНИЯ С РЕНТГЕНОВСКИМИ СПЕКТРАМИ
ИСПУСКАНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ И ПОЛЯРНЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 29 IX 1952)

В опубликованных ранее работах была показана возможность расчета структуры рентгеновского основного края поглощения атомов в молекулах (¹⁻³) и твердых телах (^{4, 5}). Первым прямым подтверждением правильности упомянутого метода расчета была возможность при его помощи вычислять потенциалы ионизации. В тех случаях, когда эти величины можно было сравнить со значениями, полученными другими методами (например, оптическими), они оказались в хорошем согласии с последними. Так, определенная из сопоставления рентгеновских спектров поглощения и эмиссии величина ионизационного потенциала Ag (15,6 эв) хорошо согласуется с числом 15,68 эв, полученным из оптических спектров. Вторым независимым способом, позволяющим проверить справедливость вычисленной на основании анализа рентгено-спектральных данных системы возбужденных энергетических уровней молекул или твердых тел, может служить сопоставление с ультрафиолетовым поглощением тех же веществ. Было показано (⁴), что вычисленные из рентгеновских спектров поглощения и эмиссии длины волн максимумов ультрафиолетового поглощения хорошо согласуются с экспериментально установленными. Таким путем можно, кроме того, внести соответствующие коррективы в интерпретацию последних результатов. Так, в ультрафиолетовом спектре кристалла KCl можно было ожидать появление резких максимумов поглощения с длинами волн около 1610, 1280, 1080 и 920 Å. Значения длин волн первых трех максимумов поглощения находятся в удовлетворительном согласии с обнаруженными экспериментально (^{6, 7}): 1620, 1310 и 1120 Å. Аналогичная картина была констатирована (⁵) и для некоторых соединений переходных элементов. Дальнейшая проверка высказанных ранее теоретических представлений и результатов расчета может быть осуществлена путем сопоставления друг с другом рентгеновских спектров эмиссии и поглощения. Если верно, что структура основного края поглощения в молекулах и твердых телах обязана переходам *K*-, *L*- или *M*-электронов на уровни возбуждения этих веществ и осуществляется в согласии с правилами отбора, то обратный спонтанный переход электрона с этих уровней на глубоко лежащие должен быть связан с возникновением эмиссионных рентгеновских линий.

Эти линии, по существу ничем не отличающиеся от прочих диаграммных линий испускания*, будут, однако, значительно менее интенсивными, чем последние. Наблюдение этих линий поэтому сопряжено с

* В дальнейшем мы их будем называть «квази-диаграммными».

большими трудностями, аналогичными тем, с которыми сталкивается экспериментатор при изучении сателлитов. Для осуществления такого сопоставления необходимо опираться на работы, в которых был бы с одинаковой тщательностью изучен каждый из этих спектров. К сожалению, число объектов, удовлетворяющих этому условию, очень невелико. К их числу в настоящее время с некоторыми оговорками могут быть отнесены, например, рентгеновские спектры поглощения и эмиссии Zn в газообразном состоянии, а также спектры кристаллов KCl.

При изучении рентгеновского спектра поглощения газообразного цинка было показано (8), что наблюдаемая тонкая структура может

Таблица 1

Обнаружено в эмиссионном спектре		Рассчитано по спектру поглощения
Обозначение	λ в XE	λ в XE
β_5	1281,96	1281,92
	...	1280,04
β_2	1280,66	1280,41
β_I	1279,36	1279,27
	...	1278,98
β_{II}	1277,43	1277,42
	...	1275,86
	...	1275,01

быть понята, если предположить, что вырванные в процессе K-ионизации электроны могут оказаться переброшенными на уровни возбуждения различно ионизированных атомов цинка (которые во многом напоминают атом и соответствующие ионы галлия). Поэтому, измерив длину волны первой линии поглощения в спектре паров цинка (1280,41 XE) и используя анализ спектра поглощения, проведенный в (8), можно вычислить длины волн рентгеновских линий испускания в спектре газообразного цинка и сравнить их с экспериментально наблюдаемыми (9) значениями (см. табл. 1). Как видно из табл. 1, длины волн всех экспериментально обнаруженных линий испуска-

ния газообразного цинка хорошо согласуются с вычисленными. Кроме них, можно ожидать обнаружения еще ряда слабых линий.

Хорошее согласие вычисленных и экспериментально обнаруженных значений длин волн может рассматриваться как подтверждение принятой нами схемы возникновения этих спектральных линий и позволяет связать появление линий испускания с определенными электронными переходами. Так, β_5 -линия обязана $4p-1s$ -переходу в нормальном атоме Zn ($4p$ -терм GaI), линия β_2 возникает при переходе $4p-1s$, а линия β_I — при переходе электрона с группы близко расположенных уровней $np(n > 4)$ на $1s$ -уровень в однократно ионизированном атоме Zn; происхождение β_{II} -линии может быть понято как $4p-1s$ -переход в двукратно ионизированном атоме ($4p$ -терм GaIII). Следует отметить, что, согласно установившимся представлениям, у цинка не должно быть диаграммной β_2 -линии, возникновение которой связывается с переходом $4p-1s$ (у цинка этот уровень не заполнен электронами). Между тем, линия β_2 наблюдается как в газе, так и в твердом теле. В последнем случае, правда, ее длина волны несколько больше (1281,07), чем для газа. Приведенное выше сопоставление спектров позволяет понять происхождение этой линии. Заметим, что в работе (9) не дается какого-либо объяснения происхождения обнаруженных эмиссионных линий и все они относятся автором к числу сателлитов.

Обратимся к рассмотрению данных, относящихся к рентгеновским спектрам поглощения и испускания атомов K и Cl в кристалле KCl. Спектры поглощения и эмиссии обоих компонентов соединения были изучены экспериментально в (10, 11). Расчет тонкой структуры спектров поглощения K и Cl в кристалле впервые был осуществлен в (4). При этом было показано, что в пределах основного края поглощения каждый из рассматриваемых спектров представляет собой суперпозицию линий поглощения, образующих водородоподобную серию, сходящуюся к гра-

нице непрерывного поглощения. Для вычисления положения и относительных интенсивностей этих линий оказались пригодными формулы, полученные авторами (1, 2) при анализе структуры краев поглощения атомов в газообразных молекулах. Это обстоятельство вскоре получило независимое экспериментальное подтверждение (12, 13) и теоретическое обоснование (14). В последней работе, в частности, показано, что разности частот отдельных линий спектра экситона относительно границы серии должны удовлетворять сериальной формуле водородоподобного атома, а ширина линии, как это наблюдается на опыте*, должна быть больше, чем в случае свободного атома.

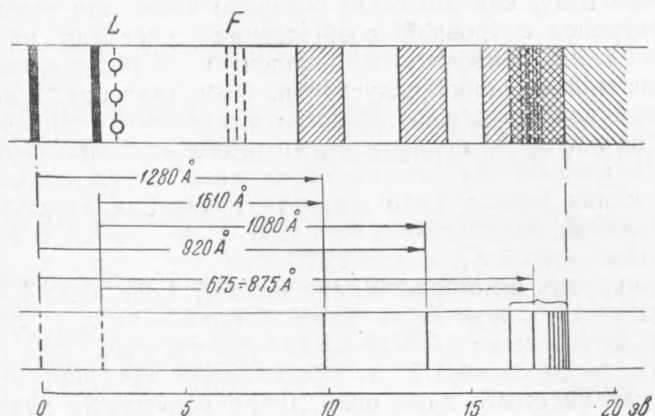


Рис. 1. Энергетический спектр кристалла KCl; двумя сплошными жирными линиями помечена заполненная электронами и расщепленная на две $3p$ -полоса Cl^- ; пунктирами — положение локальных F - и L -уровней по (16), а тонкой штриховкой — возбужденные уровни кристалла по (4)

Тем не менее, недавно (15) было высказано предположение, что тонкая структура рентгеновских краев поглощения атомов может возникнуть лишь в дефектных ионных кристаллах и связана с перебросом K -электрона на локальные F -, L - и l -уровни. При этом автору сразу же пришлось предположить, что «переходы в заполненную зону вполне возможны, так как последняя в процессе рентгенизации частично освобождается при некогерентном рассеянии рентгеновских лучей ее электронами». Не говоря уже о том, что такое допущение мало обосновано, оно также противоречит экспериментальным данным, так как расстояние между последней эмиссионной линией ($3p$ -полоса иона хлора) и первой линией поглощения как в спектрах K , так и в спектрах Cl составляет 10 эв**. Кроме того, это предположение делает невозможным согласование данных, следующих из анализа рентгеновского и ультрафиолетового спектров поглощения кристалла KCl.

Относительно малое (в лучшем случае на 2—3 порядка меньше, чем число атомов) число локальных F -, L - и l -центров в кристаллах позволяет думать, что интенсивность рассматриваемых в (15) линий поглощения в том случае, если бы они действительно были обнаружены,

* Учитывая дублетный характер линий поглощения в рентгеновской области спектра, ширина возбужденного энергетического уровня кристалла по данным (4) может быть оценена величиной от нескольких десятых до 1 эв.

** Ошибка, допущенная в (15) при сопоставлении эмиссионных и абсорбционных спектров K и Cl в KCl и заключающаяся в том, что сопоставляемые величины не были пересчитаны к одним единицам измерения, привела автора (15) к выводу, что указанное расстояние равно всего 2,7 эв для K и 4,6 эв для Cl . Объяснить фактическое смещение (10 эв) по аналогии с тем, как это делается в (15), при помощи в принципе правдоподобного, но до сих пор еще никем не доказанного экспериментально механизма (19) совершенно невозможно.

должна была бы быть неизмеримо меньше той, которая наблюдается на опыте, как это в действительности имеет место в оптических спектрах *. Вместе с тем эти линии должны быть расположены в интервале между самой коротковолновой диаграммной линией испускания и первым максимумом поглощения в пределах основного края. Это следует из того, что $3p$ -полоса хлора должна совпадать с «верхней зоной заполненных уровней энергии» по (16). Учитывая расположение локальных уровней F , L и I относительно этой зоны по (16), энергетическая схема кристалла KCl , построенная в (4) на основании одних лишь рентгеновских опытов, воспроизведена на рис. 1.

Аналогично тому, как это было показано выше для газов, обратный переход электронов с уровней возбуждения кристалла на $1s$ -уровень K или Cl должен приводить к появлению соответствующих слабых «квази-диаграммных» линий испускания. Сопоставление ** вычисленных таким образом длин волн рентгеновских эмиссионных линий и наблюдаемых (11) на опыте *** показывает, что в области длин волн от $3,430 \text{ \AA}$ до $3,424 \text{ \AA}$, в которой на основании анализа рентгеновских спектров поглощения калия можно было ожидать появления двух близко расположенных линий испускания $\lambda = 3,4292 \text{ \AA}$ и $\lambda = 3,425 \text{ \AA}$, на опыте наблюдается лишь линия K_{β} , с $\lambda = 3,423 \text{ \AA}$.

Аналогично этому в интервале длин волн от $4,388 \text{ \AA}$ до $4,375 \text{ \AA}$, в котором в спектре Cl можно было ожидать появления двух линий испускания $\lambda = 4,3876 \text{ \AA}$ и $\lambda = 4,3788 \text{ \AA}$, наблюдаются две линии K_{β} и K_{β} , с $\lambda = 4,384 \text{ \AA}$ и $\lambda = 4,377 \text{ \AA}$. Совпадение значений вычисленных и наблюдаемых на опыте длин волн линии испускания хуже, чем для газа. Однако следует иметь в виду значительные трудности при измерении длин волн рассматриваемых линий. Так например, в достаточно тщательно выполненных работах (17, 18) авторы не сумели их вообще обнаружить.

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

Поступило
12 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ДАН, 77, 1003 (1951); 78, 39 (1951). ² Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, ДАН, 79, 49 (1951); 82, 355 (1952). ³ К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 82, 567 (1952). ⁴ Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, ДАН, 82, 701 (1952). ⁵ Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, ДАН, 83, 199 (1952). ⁶ E. Schneider, H. O'Bryan, Phys. Rev., 51, 293 (1937). ⁷ A. Smith, *ibid.*, 44, 520 (1933). ⁸ К. И. Нарбутт, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 231 (1951). ⁹ L. Groven, Ann. de Phys., 4, 62 (1949). ¹⁰ Y. Trischka, Phys. Rev., 67, 313 (1945). ¹¹ J. Valasek, *ibid.*, 53, 274 (1938). ¹² Е. Ф. Гросс, Н. А. Карыев, ДАН, 84, 471 (1952). ¹³ В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ДАН, 77, № 2 (1951). ¹⁴ Н. М. Дыкман, С. И. Пекар, ДАН, 83, 825 (1952). ¹⁵ А. И. Костарев, ЖЭТФ, 22, 628 (1952). ¹⁶ М. Л. Кап, ЖЭТФ, 18, 501 (1948). ¹⁷ H. Tazaki, J. Sci. Hiroshima Univ., A, 6, 299 (1936). ¹⁸ O. R. Ford, Phys. Rev., 41, 577 (1932). ¹⁹ Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, 1949, § 108.

* Для их наблюдения следовало бы, в согласии с (3), попытаться работать с очень толстыми поглощающими кристаллами, имеющими переменное и по возможности наибольшее число свободных F -, L - и I -уровней.

** Аналогичное сопоставление, предпринятое в работе (15), как уже указывалось, ошибочно, так как сопоставляемые величины не были пересчитаны к одним единицам измерения. После пересчета данных (11) в \AA они оказались смещенными в длинноволновую сторону на 9 ХЕ для Cl и 7 ХЕ для K . Поэтому основные выводы автора, основанные на анализе результатов выполненного им сопоставления спектров, теряют силу.

*** Последние значения длин волн умножением на $K = 1,00203$ были пересчитаны в \AA .