ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ

А. Вендерович, Томск

Вопросы, связанные с тонкой структурой спектров поглощения рентг новых лучей, до самого последнего времени интересовавшие лишь небольш число специалистов, работающих в этой области, неожиданно привлекли к се внимание широкого круга физиков.

Значительное число работ по абсорбционным спектрам рентгеновых луче появившиеся за последнее время (Kronig, Coster, Lindsay, Hanawalt и др. несомненно, являются отражением повышенного интереса к изучению этої круга явлений.

Зависимость спектров поглощения рентгеновых луче от химического соединения

Бергенгрен[1] и Линд[2] впервые показали, что спектр поглощения рент геновых лучей элемента меняется в зависимости от того, берем ли мы это элемент в чистом виде или он находится в каком-нибудь химическом соеди нении. Иными словами, спектр поглощения является характерным свойство не только атома, но также и среды, в которой этот атом находится.

Так как изучение спектров поглощения рентгеновых лучей могло позволит установить некоторые энергетические соотношения при образовании химически соединений, то вопросу об изменении спектров поглощения было посвящен большое число работ различных авторов[3].

Основными результатами этих работ можно считать следующие:

1. Сдвиг края полосы поглощения, который почти во всех исследованны случаях смещался в сторону коротких длин волн по сравнению с длиної волны края полосы поглощения чистого элемента. Исключение из этог правила было замечено только у некоторых сернистых соединений.

2. Величина сдвига края полосы поглощения оказалась зависящей от валентности, с которой изучаемый элемент входит в данное соединение, причем большей валентности отвечает и большее смещение края.

3. Смещение края различно в зависимости от того, какие атомы непосредственно связаны с поглощающим атомом. Любопытен ряд (установлен Штеллингом для соединений P), в который располагаются атомы по их влиянию на изменение положения края полосы поглощения изучаемого элемента

$$O \rightarrow N \rightarrow H \rightarrow C \rightarrow (Cl)\,?$$

Смещение получается наибольшим, когда кислородный атом связан непосредственно с изучаемым атомом.

4. На положение края влияют также и физические условия, в которых находятся поглощающие атомы. Так, различные кристаллографические модификации одного и того же элемента давали края различной длины волны.

Возможная природа смещения края полосы поглощения оставалась невыясненной. Объяснение, предложенное Штеллингом[3] и заключавшееся в том, что наблюдаемому сдвигу края соответствует непосредственное изменение энергии *K*-уровня под влиянием соседних атомов, вряд ли можно считать удовлетворительным, так как очевидно, что аналогичное изменение должно иметь место и для других уровней, что потребовало бы слишком больших энергий

для образования химических соединений (изменения K-уровня, Mn тогда было бы равно 20 V, а изменение энергии всего атома по меньшей мере 500 V).

Более приемлемой могла бы быть точка зрения Косселя[4], согласно которой частота края полосы поглощения соответствует энергии, требуемой для удаления электрона на первую незанятую возможную орбиту атома. При этом воздействие соседних атомов сведется в значительной части к деформациям наружных орбит, и смещению края будет отвечать теперь изменение энергии наружных орбит.

Тонкая структура в спектрах поглощения рентгеновых лучей

Следующим усложнением картины спектра поглощения рентгеновых лучей оказалось открытие тонкой структуры края полосы поглощения, произведенное в результате детальных исследований Стенстрема[5], Гертца[6], Фрике[7] и др. Суть этого открытия заключалась в том, что на снимках спектров поглощения с коротковолновой стороны края можно было заметить чередующиеся темные и светлые узкие полосы, т. е. вблизи края полосы поглощения коэфициент поглощения для различных длин волн спектра меняется неравномерно. Тонкая структура, обнаруживаемая различными авторами в различных условиях, носила совершенно различный характер, что вызывало сомнение в реальности обнаруженного явления. Так, Костер[8] нашел у кислородных соединений Ti, V, Cr и Mn в K-серии и Zn, As, Fe и J в L-серии белые линии с мягкой стороны и темные линии с жесткой стороны края полосы поглощения. Работы Костера были проверены Линдом[9], которому удалось показать, что белые линии, наблюденные Костером, получаются в результате частичного восстановления кислородных соединений изучаемого элемента под действием рентгеновых лучей во время экспозиции. Попытку Чемберлена[10] объяснить также и темные линии с жесткой стороны спектра частичным восстановлением соединений под влиянием радиации вряд ли можно считать удовлетворительной, так как менее оксидированные соединения должны обладать более мягким краем.

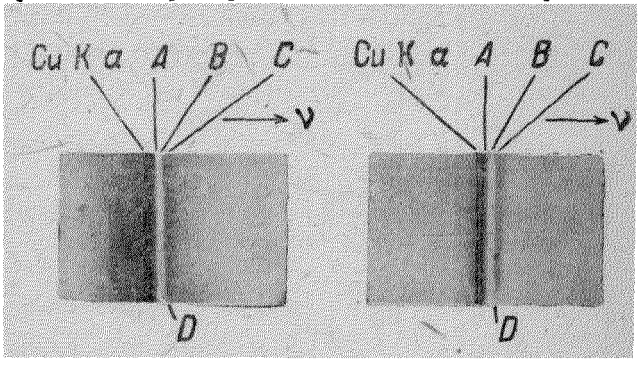

Рис. 1a. K—край полосы поглощения Ca от кристалла $CaCO_3$.

Рис. 1b. K—край полосы поглощения Ca от кристалла CaF_2.

В дальнейших работах Костера и его сотрудников[11] была обнаружена тонкая структура и у аргона в виде излома на кривой поглощения на расстоянии 1,7 Å от главного края. Объяснение наличия тонкой структуры у аргона какими-нибудь химическими соображениями, естественно, представляется, мало вероятным.

Одновременно ими были изучены спектры поглощения K-серии калия (поташ) и хлора (хлористый аммоний). На снимке были видны ясно выраженные вторичные края, находящиеся от главного края на расстоянии 25,8 V для калия и 14,6 V для хлора.

Ряд авторов, занимавшихся исследованием тонкой структуры края полосы поглощения, обнаружил гораздо более сложную структуру края.

Так, Линдзей и ван-Дейк[12], исследуя спектр поглощения Ca в кристаллах $CaCO_3$, $CaSO_4$ и CaF_2, которые одновременно служили и поглощающим фильтром и отражающей решеткой, обнаружили во всех случаях с жесткой стороны

три вторичных края. На рис. 1 приведены полученные ими фотографии спектров поглощения. Расстояния вторичных краев от главного края (*A*) для всех кристаллов даны в табл. 1.

Из этих данных видно, что тонкая структура распространяется на значительное расстояние от главного края и что она, как и главный край, зависит от химического соединения. Подобные же результаты получил Нэттол [13], исследуя спектр поглощения калия в соединениях KCl (сильвин), $(K, H)_2$, $(Mg, Fe)_2$ $(Al, Fe)_2$, $(SiO_4)_3$ (лепидомелан), $(K, H)_3$ $(Mg_3Al\ SiO_4)_3$ (флогопит) и $KSiO_4$ (ортоклаз). В табл. 2 приведены расстояния полученных им вторичных краев от главного края (*A*).

ТАБЛИЦА 1

	$CaCO_3$	$CaSO_4$	CaF_2
A — B . .	13,3 V	15,3 V	16,0 V
A — C . .	29,5	36,1	33,7
A — D . .	41,1	—	46,2

Мы видим и здесь сложную структуру, различную для различных химических соединений.

Линдзей и Вурис [14] изучали спектр поглощения железа в различных соединениях. Кроме семи вторичных краев поглощения, расположенных от главного края на расстоянии 200 V, они нашли еще широкую линию поглощения, начинающуюся сейчас же за главным краем и тянущуюся на расстоянии от 3 до 7 V в зависимости от соединения.

Отчетливая и богато выраженная тонкая структура получена Линдзеем и Кивитом [15], которые изучили спектры поглощения элементов от Ca до Zn в металлическом состоянии.

ТАБЛИЦА 2

	Сильвин	Лепидомелан	Флогопит	Ортоклаз
A — B .	4,9 V	3,2 V	2,8 V	—
A — C .	15,6	11,3	12,8	14,2
A — D .	—	18,9	19,5	—
A — E .	27,8	26,4	26,4	27,7
A — F .	67,4	67,7	65,7	59,2

В результате всех цитированных выше работ нельзя уже было более сомневаться в реальности существования тонкой структуры.

Но если в установлении самого факта существования тонкой структуры встретились большие затруднения, то еще большие затруднения возникли при попытке объяснения этой структуры.

Можно согласно Косселю считать, что главный край соответствует энергии, необходимой для удаления электрона на первую возможную незанятую орбиту, тогда возможно с короткой стороны края появление вторичных полос, соответствующих энергии удаления электрона на следующие возможные орбиты.

Нетрудно при этом видеть, что вся могущая таким образом получиться структура должна находиться на расстоянии от главного края, не превышающем первого ионизационного потенциала элемента с порядковым номером на единицу больше, чем данный элемент. В самом деле, разность работ вырывания электрона за пределы атома и на первую свободную возможную орбиту можно рассматривать как энергию вырывания электрона с этой орбиты на бесконечность в отсутствии одного внутреннего электрона, т. е. в условиях увеличения эффективного заряда ядра атома на единицу.

Ионизационный же потенциал большинства элементов не превышает 20 V. Таким образом эта теория может объяснить лишь незначительную часть всей наблюдающейся тонкой структуры. Во многих случаях такой структуры не удалось обнаружить.

Рей и Маганти [16] полагают, что такая косселевская структура в твердых телах вообще и не может получиться. Они исходят из того, что в металлах наружные электроны можно рассматривать как свободные; следовательно, они могут обладать любой энергией, и вырывание внутренних электронов в эти

для образования химических соединений (изменения K-уровня, Mn тогда было бы равно 20 V, а изменение энергии всего атома по меньшей мере 500 V).

Более приемлемой могла бы быть точка зрения Косселя[4], согласно которой частота края полосы поглощения соответствует энергии, требуемой для удаления электрона на первую незанятую возможную орбиту атома. При этом воздействие соседних атомов сведется в значительной части к деформациям наружных орбит, и смещению края будет отвечать теперь изменение энергии наружных орбит.

Тонкая структура в спектрах поглощения рентгеновых лучей

Следующим усложнением картины спектра поглощения рентгеновых лучей оказалось открытие тонкой структуры края полосы поглощения, произведенное в результате детальных исследований Стенстрема[5], Гертца[6], Фрике[7] и др. Суть этого открытия заключалась в том, что на снимках спектров поглощения с коротковолновой стороны края можно было заметить чередующиеся темные и светлые узкие полосы, т. е. вблизи края полосы поглощения коэфициент поглощения для различных длин волн спектра меняется неравномерно. Тонкая структура, обнаруживаемая различными авторами в различных условиях, носила совершенно различный характер, что вызывало сомнение в реальности обнаруженного явления. Так, Костер[8] нашел у кислородных соединений Ti, V, Cr и Mn в K-серии и Zn, As, Fe и J в L-серии белые линии с мягкой стороны и темные линии с жесткой стороны края полосы поглощения. Работы Костера были проверены Линдом[9], которому удалось показать, что белые линии, наблюденные Костером, получаются в результате частичного восстановления кислородных соединений изучаемого элемента под действием рентгеновых лучей во время экспозиции. Попытку Чемберлена[10] объяснить также и темные линии с жесткой стороны спектра частичным восстановлением соединений под влиянием радиации вряд ли можно считать удовлетворительной, так как менее оксидированные соединения должны обладать более мягким краем.

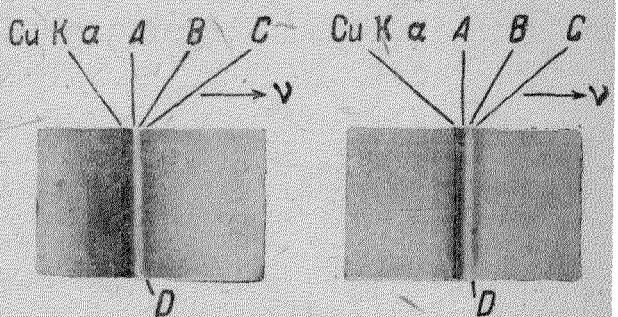

Рис. 1a. K—край полосы поглощения Ca от кристалла $CaCO_3$.

Рис. 1b. K—край полосы поглощения Ca от кристалла CaF_2.

В дальнейших работах Костера и его сотрудников[11] была обнаружена тонкая структура и у аргона в виде излома на кривой поглощения на расстоянии 1,7 Å от главного края. Объяснение наличия тонкой структуры у аргона какими-нибудь химическими соображениями, естественно, представляется, мало вероятным.

Одновременно ими были изучены спектры поглощения K-серии калия (поташ) и хлора (хлористый аммоний). На снимке были видны ясно выраженные вторичные края, находящиеся от главного края на расстоянии 25,8 V для калия и 14,6 V для хлора.

Ряд авторов, занимавшихся исследованием тонкой структуры края полосы поглощения, обнаружил гораздо более сложную структуру края.

Так, Линдзей и ван-Дейк[12], исследуя спектр поглощения Ca в кристаллах $CaCO_3$, $CaSO_4$ и CaF_2, которые одновременно служили и поглощающим фильтром и отражающей решеткой, обнаружили во всех случаях с жесткой стороны

места не может создать какой-либо структуры. У большинства твердых веществ по их вычислениям расстояние между центрами атомов в кристаллической решетке таково, что не остается места для дальнейших возможных орбит.

Не останавливаясь подробно на этих соображениях, мы только отметим, что, во всяком случае, в газах тонкая структура наблюдалась и подсчеты показывают возможность удовлетворительного объяснения ее с точки зрения косселевских представлений. Что же касается твердых тел, то и здесь соображения Рея вряд ли всегда имеют силу. Во многих случаях здесь наблюдались широкие белые линии на расстоянии нескольких вольт от главного края. Точные подсчеты здесь невозможны, так как разности энергий соответствующих переходов на различные возможные орбиты так малы по сравнению с самой энергией перехода, что не удается разделить эти широкие белые линии на отдельные линии поглощения, отвечающие отдельным переходам.

В этом отношении интересна работа Нейфельда [17], который изучал спектры поглощения K-серии кислорода и азота (в целлулоиде) и L-серии хрома. Здесь ему удалось получить совершенно раздельные и хорошо выраженные линии поглощения, в точности совпадающие с линиями испускания.

Таким образом часть структуры спектра поглощения может быть понята на основе косселевской теории, но рассматривать ее как общее объяснение тонкой структуры невозможно хотя бы уже по той простой причине, что последняя тянется на несколько сотен вольт. Необходимо было искать других путей, которые могли объяснить образование сложных спектров поглощения рентгеновых лучей.

Подобную возможность дает теория многократной ионизации, согласно которой квант света может одновременно поглощаться двумя и большим числом электронов атома. На основании этих представлений Линдзей и Кивит [15] рассчитали спектры поглощения для ряда исследованных ими элементов, у них получилось хорошее совпадение с опытными данными. Однако бессистемность и крайний разнобой в поведении различных элементов, который при этом получается, делают сомнительными все результаты авторов.

Корсунским [18] эти расчеты были повторены.

Он считал неверными прежние представления о том, что электрон, выбрасываемый из атома, попадает вместе с потенциалом, равным нулю, и определял его из работы ричардсоновского эффекта. Его расчеты привели также к хорошему совпадению с опытными данными Кивинта и Линдзея, и при этом поведение различных элементов обнаруживает уже определенную систематичность.

Однако против теории многократной ионизации в целом можно выдвинуть ряд принципиальных возражений; в частности, она оказалась совершенно неприемлемой для объяснения новых фактов, установленных Ганавальтом [19]. Он изучал спектры поглощения ряда веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии. Было обнаружено, что многоатомные пары хотя и дают вторичное поглощение, но структура края менее сложна, чем у этих веществ в твердом состоянии (As_4, $AsCl_3$, As_2O_3, SeO_2). Точно так же и жидкие вещества дают менее сложную структуру ($NaBrO_3$).

Одноатомные же пары совершенно не обнаруживают вторичного поглощения (пары Hg, Zn, Xe, и Kr). Спектры некоторых из них (Zn и Xe) показывают тонкую структуру вполне объяснимую с точки зрения косселевских представлений.

На основании своих опытов Ганавальт приходит к заключению, что вторичное поглощение обусловливается структурой кристаллической решетки или отдельных молекул.

Именно, он предположил, что вторичные края связаны с существованием структурных электронов, введенных впервые в рассмотрение Ричардсоном [20] в результате исследований над выходом рентгеновых лучей и вторичной электронной эмиссии при бомбардировке различных веществ электронами переменной скорости. Эти опыты показали, что на кривой, представляющей зависимость электронной эмиссии (или энергии рентгеновского излучения) от

энергии первичных электронов, кроме скачков, соответствующих обычным боровским уровням, получаются еще очень многочисленные изломы в области от 30 до 500 V. Эти изломы оказываются на одних и тех же местах как в кривой электронного, так и рентгеновского излучения и, следовательно, не имеют случайного характера. Положение изломов на кривых оказалось зависящим от состояния, в котором находится материал антикатода. Кривые, полученные с антикатодом, представляющем монокристалл, дают изломы, повторяющиеся затем и на кривых от антикатода из мелкокристаллического вещества. Но в последнем случае наблюдаются дополнительные изломы. Анализ по скоростям вторичного электронного излучения показывает, что оно состоит из трех групп электронов: 1) первичных электронов, отразившихся от антикатода без потери скорости, 2) электронов, потерявших некоторую часть своей энергии вследствие какого-то неупругого столкновения с антикатодом, и 3) электронов очень малой скорости, которые и представляют „истинно" вторичные электроны.

Электроны второй и третьей групп тесно связаны между собой; они вместе появляются и вместе исчезают, когда энергия первичных электронов становится слишком мала. Из этого можно сделать вывод, что вторичные электроны появляются как результат неупругого столкновения первичных электронов с электронами антикатода.

Трем группам электронов на кривой распределения по скоростям отвечают три максимума. Из того факта, что между максимумами, соответствующими электронам первой и второй групп, существует ясно выраженный минимум, Ричардсон делает вывод, что электроны, падающие на антикатод, испытывают неупругие столкновения не с свободными электронами, так как это могло дать только плавное и непрерывное изменение начальной скорости электрона.

Ричардсон полагает возможным объяснить наблюденную им и его сотрудниками картину существованием в кристаллической решетке электронов, не являющихся свободными, т. е. не могущих иметь произвольной кинетической энергии, но и не связанных с какими-нибудь определенными атомами. Эти электроны он предлагает назвать „структурными", относя их к кристаллической решетке.

При столкновении с ними первичные электроны теряют такую часть своей энергии, которая необходима для перевода структурного электрона в более высокое энергетическое состояние: таким образом Ричардсон предполагает существование квантовых состояний и для электронов, движущихся вне атомов в кристаллической решетке. При обратном перескоке в нормальное состояние „структурные" электроны излучают мягкие рентгеновы лучи, которые частью выходят из антикатода, частью же поглощаются в нем, давая начало вторичным электронам третьей группы.

Таково в кратких чертах объяснение чрезвычайно интересных явлений, наблюденных Ричардсоном. Между этими явлениями и вторичной структурой в спектрах поглощения рентгеновых лучей существует ясный параллелизм.

Тот факт, что изломы на кривых вторичной электронной эмиссии встречаются в ряде 30—500 V, в точности соответствует ширине энергетического интервала, в котором наблюдается вторичное поглощение. На основании этого вторичные края можно толковать как результат вырывания из атома внутренних электронов на различные энергетические уровни „структурных" электронов. С этой точки зрения становится понятным и важный факт отсутствия вторичной структуры у одноатомных паров и другие особенности спектров поглощения рентгеновых лучей.

Недостатком такого рассмотрения, наряду с указанными положительными сторонами, являются неопределенность и неясность самого представления о „структурном" электроне, которая оставляет известную неудовлетворенность в стремлении полного охвата всех наблюденных явлений.

В этом отношении новая теория Кронига [21] имеет несомненные преимущества, давая простое и рациональное объяснение наблюдаемым явлениям на основе волновой механики движения электрона внутри твердого тела.

Теория Кронига

Теория Кронига основана на идеях, развитых Блохом [22] для интерпретации электропроводности, теплопроводности, Голл-эффекта и ряда других свойств металлов.

Рассматривая эти свойства металлов, Блох пришел к выводу, что действие отдельных частей кристаллической решетки на слабо связанные электроны можно заменить действием потенциального, периодически меняющегося поля с тем же периодом, что и у кристаллической решетки.

Движение электрона в этом случае будет определяться уравнением Шредингера

$$\Delta\psi + k^2 (W - V)\psi = 0,$$

где V — функция, меняющаяся, как указано выше.

Решению этой задачи был посвящен ряд работ [23].

В некоторых простых случаях эту задачу удалось довести до конца, причем оказалось, что движение электрона в кристаллической решетке, при котором его импульс параллелен кристаллографической оси, не может происходить с любым значением энергии.

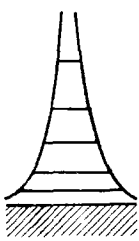

Рис. 2a.

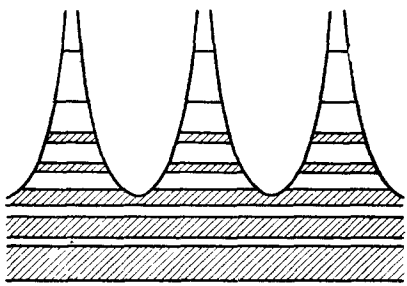

Рис. 2b.

Возможные значения энергии заключены в некоторых интервалах — разрешенных зонах, которые чередуются с зонами запрещенными.

На рис. 2a и 2b изображены схематически возможные энергетические положения электрона в случае свободного атома и в случае атома твердого тела.

Будем рассматривать, следуя Кронигу и Пенни, движение электрона в потенциальном поле, состоящем из прямоугольных барьеров, отстоящих друг от друга на расстоянии a (рис. 3).

В этом случае волновое уравнение будет иметь вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 [W - V(x)]\psi = 0, \tag{1}$$

где

$$k^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}.$$

Решение этого уравнения, как показал Блох, дается в виде:

$$\psi(x) = u(x)\, e^{\alpha x}; \quad \alpha = \frac{2\pi l}{L}, \tag{2}$$

где

$$L = G(a + b),$$

а G — большое число.

В соответствии с двумя различными значениями потенциала внутри решетки будем иметь два различных уравнения для определения функций u. Эти уравнения получаются совместным решением равенств (1) и (2).

Для области

$$b \leqq x \leqq 0$$

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + 2i\alpha \frac{du}{dx} - (\alpha^2 + \gamma^2)\, u = 0$$

и

$$u = Ae^{(-i\alpha+\gamma)x} + Be^{(-i\alpha-\gamma)x}; \tag{3}$$

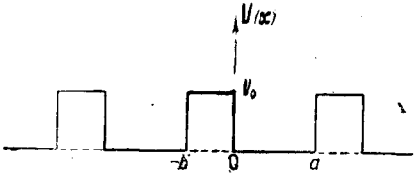

Рис. 3.

для области

$$0 \leqq x \leqq a$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2i\alpha \frac{du}{dx} - (\alpha^2 - \beta^2)\, u = 0$$

и

$$u = Ce^{i(-\alpha+\beta)x} + De^{i(-\alpha-\beta)x}; \tag{4}$$

здесь

$$\beta = k\sqrt{W},\ \gamma = k\sqrt{V_0 - W}. \tag{5}$$

Условия однозначности и периодичности требуют, чтобы функция U, определяемая равенством (8), и ее первая производная при $x = -b$ равнялись функции (4) и ее первой производной при $x = a$.

Кроме того, значения обеих функций и их первых производных должны быть равны при $x = 0$.

Из этих требований вытекают четыре уравнения, связывающие постоянные

$$A + B = C + D - (i\alpha + \gamma) + (-i\alpha - \gamma)\, B = i\,(1 - \alpha + \beta)\, C + i\,(-\alpha - \beta)\, D.$$

$$Ae^{(-i\alpha-\gamma)b} + Be^{(i\alpha+\gamma)b} = Ce^{i(-\alpha+\beta)a} + De^{i(-\alpha-\beta)a}$$

$$(-i\alpha+\gamma)\, Ae^{(i\alpha-\gamma)b} + (-i\alpha-\gamma)\, Be^{(i\alpha+\gamma)b} = i\,(-\alpha+\beta)\, Ce^{i(-\alpha+\beta)a} + i\,(-\alpha-\beta)\, De^{(-\alpha-\beta)a},$$

которые могут быть совместны при условии

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \sin h\gamma b \sin \beta a + \cos h\gamma b \cos \beta a = \cos \alpha\,(a + b).$$

Для упрощения вычисления мы, не уменьшая общности рассматриваемого вопроса, перейдем к пределу

$$b \longrightarrow 0 \text{ и } V_0 \longrightarrow \infty;$$

тогда, обозначив

$$\lim \frac{\gamma^2 ab}{2} = P,$$

получим:

$$b \longrightarrow 0 \quad V_0 \longrightarrow \infty$$

$$\frac{P \sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \cos \alpha a. \tag{6}$$

Это уравнение является основным для понимания движения электрона в кристаллической решетке. Из него сразу же видно, что электрон не может обладать произвольной энергией, так как выражение βa, определяющее энергию электрона (5), должно иметь вполне определенные значения.

Так, βa не может принимать таких значений, для которых

$$\frac{P\sin\beta a}{\beta a}+\cos\beta a \begin{matrix} >+1 \\ <-1 \end{matrix}.$$

Для иллюстрации полученных результатов построим кривую зависимости этого выражения от βa для какого-нибудь определенного значения P, например $\frac{3}{2}\pi$. Возможные значения βa, удовлетворяющие уравнению (6), лежат в определенных участках оси βa, обозначенных на рис. 4 жирными черточками.

Отсюда в силу уравнения (5) заключаем, что значения энергии, которыми может обладать электрон, движущийся через решетку, располагаются в спектр, состоящий из отделенных интервалами непрерывных полос.

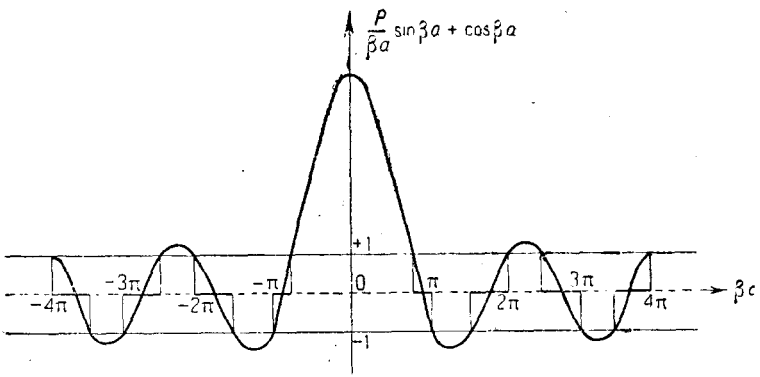

Рис. 4.

Посмотрим, как меняется этот спектр в зависимости от величины P.

При малых значениях P, т. е. узких и низких барьеров, вся кривая на рис. 4 может оказаться расположенной внутри области, заключенной между прямыми ± 1. В этом случае электрон внутри решетки может обладать всевозможными значениями энергии.

Если мы теперь перейдём к другому случаю $P=\infty$, то уравнение (6) будет удовлетворяться при условии $\sin\beta a=0$, т. е. $\beta a=n\pi$ $(n=2\ldots)$, откуда в силу (5) и (1) получим:

$$W=\frac{n^2h^2}{8ma^2}, \tag{7}$$

т. е. дискретные значения энергии.

Таким образом между вырыванием электрона квантом света из изолированных атомов (одноатомные пары) и вырыванием электронов из атомов, составляющих кристаллическую решетку, существует резкое различие.

В первом случае электрон может вылететь из атома с любой кинетической энергией, поэтому строение рентгеновских абсорбционных спектров должно быть простым. В случае же вырывания электронов из атомов внутрь кристаллической решетки мы имеем по существу переход электронов из внутриатомных уровней на какой-нибудь более высокий уровень — „разрешенную зону", обусловленный самим существованием кристаллической решетки. Отражением этих уровней и является тонкая структура спектров поглощения рентгеновых лучей, ибо совершенно ясно, что не всякий квант сможет перевести электрон, скажем, из уровня K в разрешенную зону.

Казалось бы, что с этой точки зрения мы должны были ожидать в ходе частичного коэфициента поглощения группы K (часть коэфициента поглощения, обусловленная поглощением радиации только электронами группы K) для некоторых длин волн значения, равные нулю. В действительности этого, однако, произойти не может, так как ширина и положение разрешенной зоны зависят от периода решетки и, следовательно, по различным кристаллографическим направлениям будут различны, и мы в результате будем наблюдать суммарный эффект, произведенный наложением ряда тонких структур друг на друга, что совершенно естественно приводит к размытию наблюдаемой картины.

Произведенные за последнее время исследования показывают, что теория Кронига дает не только общее объяснение картины тонкой структуры спектров поглощения рентгеновых лучей, но и указывает ряд деталей, вполне доступных проверке.

Так, из рис. 4 непосредственно видно, что с увеличением βa отношение ширины запрещенных зон к ширине зон разрешенных уменьшается. Это в точности соответствует результатам Ганавальта [24] и др., согласно которым у самого края полосы поглощения расстояние между вторичными краями меньше, чем вдали от края.

Линдзей [25] исследовал спектры поглощения K-серии калия в кристаллах KCl, KBr и KJ и нашел, что для всех этих трех веществ спектры поглощения аналогичны, но только расстояния между вторичными краями обратно пропорциональны квадрату постоянной решетки этих кристаллов, как это и требуется уравнением (7).

Точно так же Костер и Фельдкамп [26] на основании своих измерений пришли к выводу, что Cu, Pt и Au, которые все кристаллизуются в кубе с центрированными гранями, дают аналогичные спектры поглощения, в то время как Fe (центрированный куб) и Zn (гексагональная система) дают отличные спектры поглощения. Что касается спектров Cu, Pt и Au, то и здесь расстояния между вторичными краями оказались обратно пропорциональными квадрату постоянной решетки.

Костером и Фельдкампом были проделаны и другие очень интересные опыты.

Спектры поглощения элементов Cu и Au в чистом виде сравнивались с спектрами их в растворе 50% Cu и 50% Au. Оказалось, что расстояние между вторичными краями в случае раствора было совершенно одним и тем же у обоих элементов, несмотря на различие спектров чистых элементов. Это явление совершенно естественно укладывается в схему теории Кронига, подтверждая, что на самом деле в процессе поглощения мы имеем дело с переходом электрона из внутренних уровней атома на уровни, обусловленные кристаллической решеткой, и, следовательно, одинаковые для всех атомов, образующих данную решетку.

Так же хорошо теория объясняет и температурную зависимость вторичного поглощения, установленную Ганавальтом для железа. Он получал спектры поглощения K-серии железа при различных температурах в области от 20 до 850° С. Оказалось, что в то время как положение главного края не изменилось, вторичные края сместились, примерно, на 1,8%.

Если взять средний коэфициент термического расширения железа в области 20—850° С и, подсчитав увеличение постоянной решетки, подставить новое значение ее в уравнение (7), то для относительного уменьшения расстояния между вторичными краями получится число 1,6, что находится в хорошем согласии с опытом.

Весьма интересным кажется и следующее явление, обнаруженное Ганавальтом при нагревании железа.

С увеличением температуры было замечено постепенное размытие тонкой структуры, которая становилась все менее и менее резко выраженной. При охлаждении структура вновь принимала прежнюю отчетливую форму. Нагревание особенно сильно сглаживает вторичные края, расположенные далеко от главного края, структура же, расположенная вблизи последнего, исчезает при температурах, близких к температуре плавления железа.

Кронига ставил это явление в связи с искажением периодичности в резуль-

тате увеличивающегося теплового движения атомов, составляющих решетку. Эта точка зрения подтверждается и опытами Костера и Фельдкампа [27], которые измерили колебания коэфициента поглощения в спектрах поглощения K-серии Cu и Zn. Оказалось, что в то время как наибольшие колебания для Cu достигали 13%, для Zn они были равны всего 7%. Это можно объяснить различием температур плавления Cu и Zn (1800 и 420° C), вследствие чего возмущение периодичности значительно больше для Zn.

Приведенный выше материал, далеко не полный, показывает, что теория Кронига дает вполне исчерпывающее объяснение всем наблюденным явлениям в абсорбционных спектрах рентгеновых лучей. Ряд предсказанных ею явлений последующими экспериментами был подтвержден на опыте и подтвержден блестяще. Но значение теории Кронинга не исчерпывается тем, что она объясняет тонкую структуру края и предсказывает новые явления, связанные с этой структурой; значение теории гораздо больше: оно меняет совершенно взгляд на то, что дают нам абсорбционные спектры.

Мы полагали до сих пор, что, изучая спектры поглощения, мы определяем теоретические уровни атома, оказалось, что, пользуясь спектрами поглощения, мы можем определить не только энергетические уровни атома, но и энергетические уровни твердого тела, подводя тем самым рациональную базу под теорию твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bergengren, C. R. **171**, 624, 1920; Zs. Physik **3**, **249**, 1920.
2. A. Lindh, C. R. **112**, 1174, 1921; Zs. Physik **6**, 393, 1921.
3. A. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920; H. Lindh, Zs. Physik **31**, 210, 1925; O. Stelling, Zs. f. An. Chem. **131**, 48, 1923; Zs. f. Physik. Chem. **117**, 161, 1925; Zs. Physik **50**, 506, 1928; Zs. Physik **50**, 626, 1928; D. Coster, Zs. Physik **25**, 83, 1924; Aoyama u. Nishina, Zs. Physik **44**, 810, 1927; Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1920.
4. Kassel, Zs. Physik **1**, 119, 1928.
5. Stenström, Dissertation Lund., 1919.
6. Hertz, Zs. Physik **3**, 19, 1920.
7. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920.
8. Coster, Zs. Physik **25**, 83, 1924.
9. Lindh, Zs. Physik **31**, 210, 1925.
10. Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1925.
11. Coster u. van der Funk, Zs. Physik **37**, 357, 1926.
12. Lindsay a. van Dyke, Phys. Rev. **28**, 613, 1926.
13. Nuttal, Phys. Rev. **31**, 742, 1928.
14. Lindsay a. Voorhees, Phil. Mag. **6**, 910, 1928.
15. Kievit a. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 638, 1930.
16. Ray u. Mahanty, Zs. Physik **54**, 534, 1929.
17. Neufeld, Zs. Physik **68**, 659, 1931.
18. Корсунский М. И., Ж. Р.Ф.-Х. О. ч. физ., 1930.
19. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.
20. Richardson, Proc. Roy. Soc. **Al. 28**, 63, 1930.
21. R. de L. Kronig, Zs. Physik **70**. 317, 1931; там же **75**, 191, 1932.
22. Bloch, Zs. Physik **52**, 555, 1920; **53**, 216, 1929; **59**, 208, 1930.
23. Strutt, Ann. d. Phys. **86**, 319, 1928; Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930; Kronig u. Penny, Proc. Roy. Soc. **Al. 30**, 499, 1931.
24. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.
25. Lindsay, Zs. Physik **71**, 735, 1931.
26. Coster u. Veldkamp, Zs. Physik **74**, 191, 1932.
27. Hanawalt, Zs. Physik **70**, 293, 1921.
28. Coster u. Veldkamp, Zs. Physik **70**, 306, 1931.