1947 г. УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК Т. XXXIII, вып. 1

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ТЕОРИИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

(Несколько замечаний к статье М. А. Блохина «Рентгеновские спектры как метод исследования распределения электронов по состояниям».)

В 1—2 выпусках XXIX тома журнала «Успехи физических наук» была помещена статья М. А. Блохина «Рентгеновские спектры как метод исследования распределения электронов по состояниям» (ч. 3 — Абсорбционные спектры). Статья, в общем, представляет собой хороший и вполне современный обзор как экспериментальных данных, так и основных теоретических представлений, относящихся к абсорбционным рентгеновским спектрам.

Однако с некоторыми высказываниями автора данной статьи согласиться невозможно. Это относится, главным образом, к той положительной оценке, которую автор даёт теории Кронига[1], претендующей на объяснение тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения «твёрдых металлов и сплавов».

На стр. 133, приступая к изложению данной теории, автор оценивает её в целом как «удачную теорию». Однако, в противоположность такой оценке, ряд теоретических[2,3] и экспериментальных[4,9] исследований последних лет уже показал полную несостоятельность теории Кронига, её иллюзорность. Хотя автор и обходит молчанием бо́льшую часть этих работ, но всё же, в противоречии со своей положительной оценкой теории Кронига, он вынужден на стр. 143 признать её крайнюю ограниченность и недостаточность.

Каковы же факты, опровергающие теорию Кронига?

На стр. 142 автор пишет: «Теория Кронига хорошо объясняет экспериментальные данные во всех случаях, когда применима теория почти свободных электронов, т. е. для металлов и сплавов вдали от главного края поглощения на расстоянии более 50—100 э. в.». Добавим, между прочим, что начинающаяся отсюда область тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения твёрдого тела простирается самое большее до 300—400 э. в. от главного края.

Однако, как показано в двух моих работах[2,3] (см. также Гайтлер[10]), именно в этой области спектра приближения свободных или почти свободных электронов неприменимы. Действительно, теоретические кривые поглощения (рис. 1 в работе[2] и рис. 2 в работе[3]) не имеют почти ничего общего с экспериментальными. Этот вывод находится в естественном согласии с данными Слэтера[11] и других авторов, установивших чрезвычайно медленную сходимость разложения блоховской волновой функции рентгеновского электрона (в данном интервале энергий) по плоским волнам вблизи ядер атомов в решётке твёрдого тела.

Поэтому естественно, что, вопреки мнению Блохина, теория Кронига не только не может объяснить целого ряда экспериментальных фактов, но даже просто противоречит им.

Приведём несколько примеров:

1) Теория Кронига бессильна объяснить влияние ближнего окружения поглощающего атома на тонкую структуру рентгеновского спектра поглощения. Это особенно отчётливо видно в попытках интерпретации сходства тонких структур поглощения, например, у кубической (Ca) и гексагональной (Ti) плотно упакованных решёток (Костер [4], см. также [5]).

На стр. 140 Блохин утверждает, что, исходя из сх дства ближнего порядка в обоих кристаллах, на основе теории Кронига следует ожидать подобия тонких структур поглощения. Но с этим согласиться невозможно, так как теория Кронига, по самому своему существу, является теорией дальнего порядка, что впрочем, отмечает и сам автор на стр. 143. Таким образом, вопреки мнению Блохина, на основе факта заметного различия дальнего порядка в обоих типах решёток, согласно теории Кронига, следовало бы ожидать различия, а не сходства тонких структур поглощения.

2) Как показано по моей работе [3], теория Кронига с неизбежностью приводит к требованию существования анизотропии тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения монокристаллов, т. е. к зависимости вида тонкой структуры от ориентировки луча по отношению к осям монокристалла. Однако экспериментальные поиски этого эффекта для монокристаллов Zn Левицким [9] дали отрицательный результат. Несомненно, что и этот факт также свидетельствует о несостоятельности теории Кронига.

Замечание Блохина (стр. 142) о недостаточности разрешающей силы спектрографа в опытах Левицкого неосновательно, так как последняя не уступала таковой, например, в достаточно тонкой работе Бимана и Фридмана [15] и, как это следует из моих расчётов [3], являлась вполне достаточной для обнаружения искомого эффекта.

3) Вполне естественно было бы допустить, как это сделал сам Кронин [12], что его теория должна быть верна и для неметаллических кристаллов. Это тем более естественно, что в них (например, в ионных кристаллах) силы влияния атомов окружения на электроны убывают с расстоянием гораздо медленнее, чем в металлах. Однако экспериментальные исследования Костера и Кламера [7], Стефенсона [8] и др. опровергают применимость теории Кронига в данной области, на что и указывает Блохин на стр. 143. Причину этого он видит в том, что в неметаллических кристаллах «нет обобщённых электронов, и теория зон не может быть применима».

Подобное объяснение совершенно не убедительно, так как известно, что современная зонная теория (см., например, Зейц [13]) охватывает все виды твёрдых тел, и электронные зоны проводимости существуют и у неметаллических тел, принципиально не отличаясь от таковых для металлов. В элементарных актах поглощения как раз и происходит забрасывание электрона, вырванного из атома, в зону проводимости, что видно из факта возникновения электронной проводимости в неметаллических кристаллах, подвергнутых действию рентгеновских лучей.

Размеры данной заметки не позволяют привести множества других фактов, противоречащих теории Кронига [скажем, сохранение вида тонкой структуры поглощения многоатомного газа при конденсации его в молекулярную решётку (например $GeCl_4$) — Дринский и Смолуховский [6], и др.]. Наконец, и сам автор рассматриваемой статьи на стр. 143 признаёт, что «теория Кронига во многих случаях не может претендовать на объяснение наблюдаемых фактов. Кроме того, определение энергетического положения элементов тонкой структуры по столбиковым диаграммам (Кронига) связано с весьма произвольной разбивкой этих столбиков на группы. Можно даже сомневаться в возможности такой разбивки без заранее известных

результатов эксперимента». Эти, несомненно правильные, выводы автора — поистине уничтожающи.

Сказанного выше вполне достаточно для того, чтобы сделать окончательный вывод о полной несостоятельности теории Кронига. Её можно лишь рассматривать как уже пройденный этап в развитии взглядов на природу рентгеновского спектра поглощения твёрдого тела. Вряд ли поэтому было целесообразно уделять ей столько места в современной обзорной статье.

На первый взгляд может, однако, показаться, что можно было бы сохранить теорию Кронига путём отказа лишь от её наиболее слабого пункта — от желания рассматривать электрон как свободный или почти свободный (волновая функция — одна, две плоских волны), сохраняя предположение о том, что тонкая структура полосы поглощения обусловливается лишь распределением состояний электрона по шкале энергий (Джонс и Мотт [14], Биман и Фридман [15] и др.). Но в данном случае, как легко видеть, от «теории Крэнига», как таковой, в сущности, ничего не остаётся, так как «крониговская» тонкая структура сводится к «косселевской», которая, как показывает опыт, расположена по восходящему главному краю (или иначе — длинноволновой стороне) полосы поглощения. Так оно и есть в действительности.

Что же касается, якобы, «крониговской», т. е. наиболее резко выраженной тонкой структуры, расположенной на уже нисходящем гребне (или коротковолновой стороне) полосы поглощения, то для её объяснения необходима иная концепция. Эта последняя должна объяснить влияние не только дальнего (как в теории Кронига), но и ближнего порядка на вид тонкой структуры, т. е. быть по существу теорией «ближнего порядка». Такая теория должна охватывать большее количество фактов, чем теория дальнего порядка, ибо наличие определённого дальнего порядка предполагает наличие и определённого ближнего порядка, но не наоборот. Поэтому там, где опытные факты, казалось бы, подтверждают теорию дальнего порядка, они будут подтверждать и теорию ближнего порядка, но не наоборот.

Расстояния максимумов и минимумов тонкой структуры K-полосы от края рентгеновского спектра поглощения (в э. в.)

Наименование максимумов и минимумов тонкой структуры	$GeCl_4$					$AsCl_3$	
	Эксперимент		Теория			Эксперимент	Теория
	Костер, Кламер [19]	Дринский и Смолуховский [6]	Хартгов, Кронинг, Петерсен [20]	Петерсен [17]	Костарев [18]	Костер, Кламер [19]	Костарев [18]
A	—	16	—	—	23	—	—
α	50	48	59	42	48	48	35
B	86	79	85	73	81	73	63
β	120	110	117	105	118	104	96
C	160	160	155	146	161	138	134
γ	203	208	196	189	210	181	177
D	257	258	—	—	264	224	225

Такая теория была предложена мной[16] в 1941 г. Хотя она и излагается автором рассматриваемой статьи на стр. 144, но в свете несостоятельности теории Кронига мне представлялось бы необходимым более полное изложение её физических основ в данной статье.

В заключение отметим, что метод, использованный мной при построении данной теории и являющийся развитием метода Петерсена[17], применённого им при трактовке молекулярного рентгеновского поглощения, мог бы показаться ненадёжным ввиду плохого согласия расчётов Петерсена с опытом. Однако мне удалось установить наличие ошибок у Петерсена. С целью проверки метода мной был произведён новый перерасчёт[18] тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения газообразного $GeCl_4$, а также впервые рассчитана тонкая структура для газообразного $AsCl_3$. Результаты даны в таблице.

Они согласуются не хуже, а может быть, даже лучше с опытом, чем результаты точного, но очень громоздкого метода Хартри, Кронига, Петерсена[20]. Таким образом, данный метод расчёта влияния ближнего окружения на тонкую структуру можно считать надёжно обоснованным. Жаль, что эта последняя работа не нашла должного места в статье Блохина.

А. И. Костарев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Kronig, Zschr. f. Physik, **70**, 317, 1931; **75**, 191 (1932).
2. А. И. Костарев, ЖЭТФ, **9**, 267 (1939).
3. А. И. Костарев, ЖЭТФ, **16**, 739 (1946).
4. D. Coster, Physica, **2**, 606 (1935).
5. J. H. Minier, J. A. Bearden, C. H. Shaw, Phys. Rev., **58**, 537 (1940
6. T. Drynski a. R. Smoluchowski, Physica, **6**, 929 (1939).
7. D. Coster a. G. H. Klamer, Physica, **1**, 145 (1934).
8. S. Stephenson, Phys. Rev., **58**, 878 (1940).
9. Б. М. Левицкий, Диссертация, Горький (1940).
10. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения.
11. J. C. Slater, Rev. Mod. Phys., **6**, 209 (1934).
12. R. L. Kronig, Phys. Zschr., **36** 729 (1935).
13. F. Seitz, Modern Theory of Solids.
14. H. Jones a. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., A **162**, 49 (1937).
15. W. Beeman a. H. Friedman, Phys. Rev., **56**, 392 (1939).
16. А. И. Костарев, ЖЭТФ, **11**, 60 (1941).
17. H. Petersen, Zschr. f. Physik., **98**, 569 (1936).
18. А. И. Костарев, ЖФХ, **20**, 1 (1946).
19. D. Coster a. G. H. Klamer, Physica, **1**, 889 (1934).
20. D. R. Hartree, R. L. Kronig a. H Petersen, Physica, **1**, 895 (1934).