РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СОСТОЯНИЯМ

М. Блохин

I. Экспериментальные приёмы.

II. Эмиссионные спектры. 1. Общий обзор. 2. Влияние химических связей на основные линии спектра. 3. Ширина полос и определение числа внешних электронов. 4. Форма полос и определение распределения внешних электронов по состояниям. 5. Теории сателлитов.

III. Абсорбционные спектры. 1. Общие сведения. 2. Одноатомные газы. 3. Двухатомные газы. 4. Многоатомные газы. 5. Жидкости. 6. Твёрдое тело: а) Главный край. Общая теория. б) Положение главного края. в) Косселевская структура поглощения. г) Крониговская структура поглощения.

Рентгеновские эмиссионные серий спектральных линий образуются при переходах электронов атома с вышележащих уровней на один из нижележащих внутренних уровней. Полосы поглощения рентгеновских абсорбционных спектров возникают при переходах электронов с одного из внутренних уровней атома на его периферию.

В эмиссионных спектрах особый интерес представляют линии, образовавшиеся при переходах периферических электронов атома на один из внутренних уровней его. В этом случае, как и в абсорбционных спектрах, внутренний уровень — фиксирован. Поэтому такие эмиссионные линии (полосы), совместно с абсорбционными спектрами дают возможность судить о распределении разрешённых уровней энергии периферии атома и заполнении этих уровней электронами.

Это позволяет сделать важные выводы о химической связи атомов и ионов в молекулах газов и в кристаллической решётке твёрдых тел. В этом — исключительное преимущество именно рентгеновских спектров, так как видимые и ультрафиолетовые спектры появляются при переходах валентных электронов между двумя периферическими уровнями, из которых каждый входит в состав широких, размытых полос энергии. Поэтому эти спектры лишь в отдельных случаях (аб-

сорбционные спектры редких земель и щёлочных галоидов, где один из уровней фиксирован и достаточно узок) могут дать аналогичные результаты при изучении распределения электронов и свободных уровней атома и кристаллической решётки.

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИЁМЫ

Обычное представление о рентгеновских спектрах, как возникающих в глубинах атома, а потому не зависящих от окружения атома, оказывается несостоятельным при изучении спектров, связанных с периферическими уровнями атома. Такие спектры не только зависят от окружения атома, но и позволяют детально выяснить тип химической связи в каждом конкретном случае. Поэтому экспериментальную работу в этой области следует проводить с большими предосторожностями, чтобы при возбуждении рентгеновских лучей не разрушить исследуемое вещество.

Наиболее распространённым прибором для возбуждения рентгеновских эмиссионных спектров является разборная рентгеновская трубка, различные конструкции которой достаточно описаны в нашей литературе [1].

Изучаемое вещество помещается на аноде рентгеновской трубки. Для того, чтобы избежать химических реакций на аноде (окисления, разложения) и улетучивания вещества, необходим, во-первых, хороший вакуум, порядка 10^{-6} *мм* рт. ст., а, во-вторых, следует по возможности уменьшить удельную нагрузку анода, т. е. число миллиампер анодного тока на 1 $мм^2$ поверхности фокусного пятна. Последнее может быть достигнуто уменьшением анодного тока и увеличением времени экспозиции, либо применением счётчика Гейгера в качестве особо чувствительного прибора для регистрации рентгеновских лучей.

Хороших результатов можно также достигнуть при значительном анодном токе за счёт увеличения размеров фокусного пятна до 100—150 $мм^2$, что позволяет применить для получения спектра спектрограф с изогнутым кристаллом [2], дающий значительное сокращение экспозиции.

Наиболее радикальным способом устранения нагревания изучаемого вещества является метод вторичного возбуждения спектров, т. е. получение рентгеновской флюоресценции [1,3], под влиянием действия первичных рентгеновских лучей. Этот способ даёт наилучшие результаты, но требует либо очень больших экспозиций, либо применения счётчика Гейгера.

Для получения наибольшей разрешающей силы существуют два пути. Один из них заключается в применении двойного кристалл-спектрометра [1]. Лучи от источника проходят через коллиматор на первый кристалл, выделяющий сравнительно узкий интервал спектра. После отражения от первого кристалла, остающегося неподвижным при ис-

следовании этого узкого интервала спектра, лучи падают на второй кристалл, который при исследовании поворачивается в пределах углов Брэгга, соответствующих взятому интервалу спектра. В каждом своём положении второй кристалл выделяет чрезвычайно узкий участок спектра, «одну линию». Этот участок регистрируется счётчиком Гейгера. Хорошо разработанная теория этого метода позволяет учесть вносимые кристаллами искажения [4]. Этот способ имеет тот недостаток, что при существующей технике работы со счётчиком Гейгера можно сосчитать всего несколько тысяч квант в минуту. При желательной точности отсчёта в $1^0/_0$, необходимо сосчитать 10 000 квант, а принимая во внимание возможные колебания режима работы рентгеновской трубки, — даже 20 000 квант, что отнимает в среднем минут восемь на каждую точку. Таким образом, для снятия кривой распределения интенсивности одной линии необходимо несколько часов.

Другой путь, дающий большую разрешающую силу при фотографической регистрации с небольшими экспозициями, заключается в использовании ультрадлинных рентгеновских спектров, в области от 25 до нескольких сот онгстрём. Для получения спектров в этой области служат высоковакуумные спектрографы с вогнутыми дифракционными решётками [1] радиусом 1—2 *м*, с числом штрихов на *мм* до 1200. С увеличением длины волны растёт и дисперсия, т. е. число электрон-вольт (э. в.) на *мм* длины спектра уменьшается, благодаря чему ультрадлинные рентгеновские спектры особенно пригодны для изучения распределения валентных электронов.

При изучении спектров поглощения между рентгеновской трубкой и спектрографом помещается исследуемый поглотитель. Для получения наибольшей контрастности, толщина поглотителя должна быть предварительно рассчитана. Спектр поглощения состоит из основного резкого скачка поглощения, называемого главным краем поглощения, по обе стороны которого коэффициент поглощения μ имеет существенно различные значения; с коротковолновой стороны от главного края наблюдается так называемая тонкая структура поглощения, состоящая из небольших флюктуаций коэффициента поглощения.

Для получения наибольшей контрастности главного края поглощения подбирают толщину s образца так, чтобы разность Q интенсивностей I_2 и I_1 по обе стороны края была наибольшей:

$$Q = I_2 - I_1 = I_0 e^{-\mu_2 s} - I_0 e^{-\mu_1 s},$$

где μ_2 и μ_1 — значения коэффициента поглощения по обе стороны главного края. Приравнивая $\frac{dQ}{ds}$ нулю, найдём:

$$s = \frac{\lg \mu_2 - \lg \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}. \qquad (1)$$

В обычной области спектров эта толщина достигает от нескольких микрон до нескольких десятков микрон.

Для получения наибольшей контрастности флюктуаций тонкой структуры[5] ищут условия максимума малой флюктуации интенсивности I, соответствующей малой флюктуации коэффициента поглощения μ. Если

$$I = I_0 e^{-\mu s},$$

то:

$$\Delta I = -\Delta\mu \cdot s \cdot I_0 e^{-\mu s}.$$

Из условия:

$$\frac{\partial(\Delta I)}{\partial s} = 0$$

находим условие максимальной контрастности флюктуации интенсивности:

$$s = \frac{1}{\mu}, \qquad (2)$$

где значение μ следует взять с коротковолновой стороны от главного края. Толщина s, определённая по этой формуле, приблизительно вдвое меньше толщины s, определённой по формуле (1).

При съёмке ультрадлинных спектров поглощения почти отсутствует непрерывный спектр, на фоне которого выделяются спектры поглощения. В этом случае приходится создать суррогат сплошного спектра в виде густого линейчатого спектра вакуумной высоковольтной искры[6]. Интенсивности отдельных линий этого спектра промеряются без поглотителя I_0 и с ним I, после чего можно рассчитать коэффициент поглощения по формуле:

$$\mu = \frac{1}{s} \cdot \lg \frac{I_0}{I},$$

где s — толщина поглотителя. Работа эта очень кропотливая, особенно при фотографической регистрации спектров, когда каждую точку необходимо пересчитывать по калибровочной кривой, дающей зависимость фотоплотности от интенсивности для данной пластинки. Толщины поглотителей в ультрадлинной области имеют порядок от 0,1 до 1 микрона и во многих случаях требуют чрезвычайно осторожного обращения, чтобы предотвратить окисление или перекристаллизацию. Тонкие металлические плёнки получаются распылением в высоком вакууме. Некоторые фольги, например литиевые, не могут быть вынесены на воздух, поэтому после их получения и во всё время эксперимента они должны оставаться в высоком вакууме[6].

Для изучения ультрадлинных спектров бинарных сплавов, повидимому, наилучшим методом приготовления фольг является метод С. А. Векшинского[7].

II. ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ

1. Общий обзор

Внутренние уровни атома получили обозначения: K (или 1s), L(2s), L_{II}, L_{III}(2p), M_I (3s), M_{II}, M_{III} (3p), M_{IV}, M_V(3d), N_I (4s), N_{II}, N_{III}(4p) и т. д. Под энергией уровня следует понимать энергию ионизированного атома с отсутствующим на данном уровне электроном. Разность энергий двух уровней, между которыми совершает свой переход электрон, даёт энергию излучённого кванта. Энергию кванта принято выражать в ридбергах, т. е. единицах ν/R, где $\nu = 1/\lambda$ — волновое число, а $R = 109737\ см^{-1}$ — постоянная Ридберга. Буквами K, L_{II}, M_{III} и т. д. обозначают также энергию (термы) соответствующих уровней, выражая эту энергию также в ридбергах, либо в электрон-вольтах (1 ридберг = 13,547 э. в.). Энергия кванта, например, линии $K\alpha_1$, излучаемой при переходе атома из состояния K-ионизации в состояние L_{III}-ионизации (т. е. при переходе электрона с уровня L_{III} на свободный уровень K), равна:

$$(\nu/R)_{K \to L_{III}} = K - L_{III}.$$

Линии, образованные таким образом, называются диаграммными в отличие от недиаграммных слабых линий, которые не укладываются в диаграмму состояний атома.

Диаграммные линии получаются лишь при некоторых определённых, установленных сперва эмпирически, правилах отбора, согласно которым разрешены лишь переходы между уровнями атома, различающимися главными квантовыми числами n, причём побочные квантовые числа l должны различаться на единицу. Это — так называемые дипольные правила отбора.

Кроме того, в спектре могут появляться значительно более слабые линии при так называемых квадрупольных правилах отбора, когда побочные квантовые числа l уровней, между которыми совершается переход, различаются на два. Таковы линии $\beta_4 (K \to N_{IV, V})$ и $\beta_5 (K \to M_{IV, V})$ в K-серии, $\beta_{10} (L_I \to M_{IV})$, $\beta_9 (L_I \to M_V)$ и $\beta_7' (L_{III} \to N_{VI, VII})$ — в L-серии.

Существует также ряд очень слабых линий, переходы которых не удовлетворяют ни дипольным, ни квадрупольным правилам отбора. Тем не менее, эти линии хорошо укладываются в диаграмму состояний атомов. Таковы линии t $(L_{III} \to M_{II})$ и s $(L_{III} \to M_{III})$ — в L-серии, линия $(K \to M_I)$ в K-серии хлора [8], $(M_I \to M_{II})$, $(M_I \to M_{III})$, $(M_{II} \to M_{IV})$ и $(M_{III} \to M_{IV, V})$ — в M-серии, $(N_{IV} \to N_{VI})$ и $(N_V \to N_{VI, VII})$ — в N-серии. Наличие всех этих линий показывает, что «запрет» по правилу отбора — лишь вопрос интенсивности, но не действительный запрет [9].

Интересную группу линий представляют так называемые *полуоптические линии*. Это — обычные диаграммные линии, возникающие при переходах электронов с верхних, периферических уровней, не заполненных электронами в нормальном состоянии данного атома. Для появления этих линий необходимо предварительное возбуждение ниже расположенных электронов на верхние оптические уровни, т. е. тот же механизм, который необходим для возбуждения оптических спектров. Это возбуждение может иметь разную природу. Во-первых, оно может быть вызвано ударом постороннего электрона или кванта (в газе — соударением с другим атомом). Во-вторых, может иметь место постоянное «возбуждение», благодаря действию соседних атомов или ионов в молекуле или твёрдом теле, деформирующих электронную оболочку атома. К полуоптическим линиям относятся, например, $K\beta_I$ ($K \rightarrow M_{II, III}$) у 11 Na и 12 Mg, так как у нормальных невозбуждённых атомов уровень $M_{II, III}$ начинает заполняться только с 13 Al; $K\alpha$ ($K \rightarrow L_{II, III}$) у 3 Li и 4 Be, так как уровень $L_{II, III}$ заполняется лишь с 5 B, $K\beta_5$($K \rightarrow M_{IV, V}$) у 11 Na — 20 Ca, так как уровень $M_{IV, V}$ начинает заполняться лишь с 21 Sc и так далее. Очевидно, такое определение полуоптических линий — довольно искусственное, так как при возбуждении рентгеновского спектра (обычно, к тому же, в твёрдом теле) мы не имеем дела с нормальным, невозбуждённым атомом. Поэтому был предложен другой критерий для определения полуоптических линий. Так как абсорбционные переходы совершаются на первый периферический уровень, имеющий вакансии, то при частичном заполнении этого уровня длина волны края поглощения будет равна длине волны последней эмиссионной линии данной серии. При заполнении этого уровня абсорбционные переходы совершаются уже на следующий вакантный уровень. Поэтому разность $\Delta\nu/R$ термов края и соответствующей линии претерпевает скачок у того элемента, у которого заполняется данный уровень. Графики значений $\Delta\nu/R$ в зависимости от атомного номера Z были построены Сандстремом [10, 11] для интерпретации абсорбционных спектров. Такие же графики применены Майттра[12] в качестве критерия полуоптических линий. Майттра считает, что перелом кривой на таком графике соответствует элементу, у которого данная линия уже является полуоптической. По этому критерию, например, линия $K\beta_1$($K \rightarrow M_{I, III}$) является полуоптической для элементов с атомным номером ниже 18Ar (рис. 1), линия $K\beta_5$($K \rightarrow M_{IV, V}$) для элементов с атомным номером ниже 36Kr, линия $M\alpha$($M_V \rightarrow N_{VII}$) для элементов с атомным номером ниже 68Er и т. д. Однако,

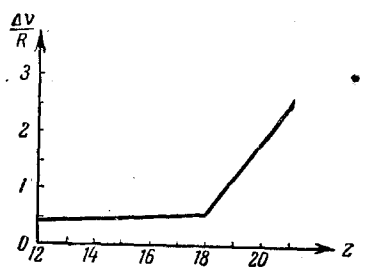

Рис. 1. Разность термов K-края и линии $K\beta_1$ в зависимости от атомного номера Z.

и этот критерий весьма искусственный, так как он показывает, когда данный уровень полностью заполняется, тогда как для определения полуоптических линий существенным является не заполнение, а освобождение данного уровня от электронов. Это последнее обстоятельство для атомов твёрдого тела может быть определено лишь косвенными методами, о которых речь впереди.

На основании вычисленных энергий уровней бинарных соединений Валасек[55] дал новую интерпретацию некоторых линий, считавшихся ранее полуоптическими. Так, например, линия $K\beta_5$ кальция в кристалле CaS происходит, по Валасеку, при перекрёстных переходах электронов с уровня серы $S^{--}3p^6$ на K-уровень кальция; $K\beta_5$ калия в кристалле KCl происходит при переходе $K^+1s \rightarrow Cl^-3p$ и т. д.

При постепенном заполнении уровней атома электронами, с увеличением атомного номера растёт и интенсивность эмиссионных линий, возникающих с этих уровней. На рис. 2 показаны для сравнения ход кривых заполнения уровня 4p (число электронов n_{4p}) и относительной интенсивности $I_{K\beta_2}/I_{K\beta_1}$ линии $K\beta_2$, возникающей с уровня 4p, по отношению к линии $K\beta_1$, возникающей с уровня 3p, полностью заполненного у всего ряда рассматриваемых элементов. Кривая числа электронов относится к свободным атомам, тогда как кривая относительной интенсивности — к твёрдым металлам, в которых, благодаря воздействию потенциального поля решётки металла, часть электронов с уровня 4p возбуждена на более высокие уровни, благодаря чему уровень 4p заполняется значительно позже, чем у свободного атома, а именно при $Z=44$, вместо $Z=36$ у свободного атома. Таким образом, истинный ход заполнения уровня 4p у металлов может быть прослежен по приведённой кривой относительной интенсивности линии $K\beta_2$.

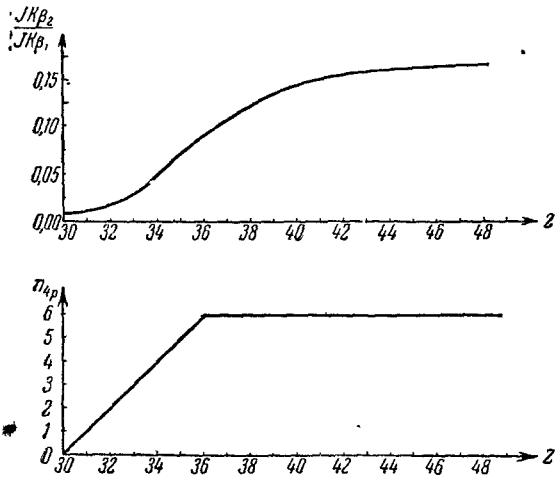

Рис. 2. Относительная интенсивность линий $I_{K\beta_2}/I_{K\beta_1}$ и число электронов n_{4p} в зависимости от атомного номера Z.

Аналогичное явление можно проследить и по линии $L\beta_2$ (рис. 3). Соответствующие кривые показывают, что заполнение уровня 4d

происходит у металлов, примерно, при $Z=50$, тогда как у свободных атомов — при $Z=46$.

Кроме дипольных, квадрупольных и полуоптических линий, в рентгеновском спектре наблюдаются ещё многочисленные *сателлиты*, под которыми мы будем понимать недиаграммные линии вообще, независимо от их происхождения*). Сателлиты обычно расположены в непосредственной близости от какой-либо диаграммной линии, большей частью с длинноволновой стороны. Происхождение сателлита тесно связано с механизмом образования этой диаграммной линии, которую мы будем называть поэтому «производящей» линией в отношении соседних с ней сателлитов. Большей частью в группе соседних элементов наблюдаются одни и те же сателлиты, которые могут быть сопоставлены по закону Мозли. Однако, обычно, такое сопоставление заменяют графиком, выражающим зависимость $\sqrt{\Delta\nu R}$ от атомного номера Z, где $\Delta\nu$ есть разность волновых чисел сателлита и производящей линии. Такой график, дающий линейную зависимость, называют «псевдодиаграммой» Мозли. Сателлиты соседних элементов, укладывающиеся на одну прямую графика, получают одинаковые обозначения. Лишь немногие сателлиты наблюдаются у элементов со значительным интервалом атомных номеров. Так, например, в K-серии один из наиболее ярких сателлитов α_3 наблюдается у элементов 11Na — 32Ge, сателлит η наблюдается у элементов 23V — 32Ge, сателлит β_8 — у элементов 32Ge — 47 Ag. В L-серии сателлит β_1' известен для элементов 38Sr — 68Er, а сателлит α' — для элементов 28Ni — 38Br, и т. д.

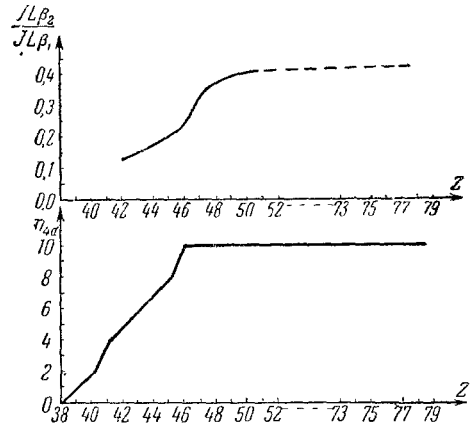

Рис. 3. Относительная интенсивность линий $IL\beta_2/IL\beta_1$ и число электронов n_{4d} в зависимости от атомного номера Z.

Коротковолновые сателлиты представляют собой тонкие слабые линии; длинноволновые сателлиты, обычно, имеют вид сравнительно широкой полосы, часто начинающейся от самой производящей линии. Теории происхождения сателлитов будут рассмотрены ниже.

*) Некоторые авторы относят к сателлитам также квадрупольные и полуоптические линии, но, чтобы не создать путаницы в терминологии, мы сохраним за сателлитами определение, приведённое в тексте.

2. Влияние химической связи на основные линии спектра

При вхождении атома в разные химические соединения меняются длины волн, ширина и форма линий, особенно тех, которые связаны с наружными уровнями. Эти изменения были наблюдены, главным образом, в области сравнительно длинных волн и объясняются воздействием на наружные уровни атома различным его окружением.

а) Длина волны линий. Мы не будем приводить многочисленных данных, имеющихся в литературе и показывающих изменение длины волны линий рентгеновского спектра различных элементов при вхождении их в разные химические соединения, так как теория в настоящее время недостаточно разработана, чтобы детально объяснить все наблюдающиеся изменения. Приведём лишь несколько характерных примеров.

Исследования Бьёрксона паров серы показали, что длина волны линии $K\beta_1$ равна 5016,0 XE. Эта линия появляется в результате перехода одного из четырёх наружных электронов атома серы с уровня $M_{II, III}$ на уровень K. В твёрдой сере часть этих 4-х наружных электронов переходит на выше расположенный уровень $M_{IV, V}$. В результате сера даёт двойную линию $K\beta_1$ и $K\beta_x$, причём обе линии смещены, длины волн их равны 5021,56 XE и 5012,76 XE, соответственно; первая из этих линий, соответствующая уровню $M_{II, III}$, показывает, что этот уровень понизился. Вторая линия, соответствующая уровню $M_{IV, V}$, является типичной полуоптической линией. В твёрдом медном колчедане CuS, сера даёт одну линию $K\beta_x$, длина волны которой равна 5019,4 XE.

По исследованию автора [13], длина волны коротковолнового края линии $K\beta_5$ хрома равна у металла 2065,83 XE. Этот край линии $K\beta_5$ соответствует верхней границе уровня $M_{IV, V}$ атома хрома. Уровень $M_{IV, V}$ представляет собой в металлическом хроме широкую полосу проводимости. По современным воззрениям, в металле атомы теряют лишь часть своих электронов проводимости, удерживая часто значительную часть их возле себя. При вхождении атома хрома в ионное соединение, например, в трёхвалентный окисел Cr_2O_3, хром теряет из своих валентных электронов полностью три электрона, и верхняя граница заполнения полосы $M_{IV, V}$ понижается, благодаря чему длина волны коротковолнового края линии $K\beta_5$ увеличивается и равна 2066,50 XE, т. е. энергия верхней границы уровня $M_{IV, V}$ увеличивается на 2,3 э. в. При вхождении хрома в ионное соединение высшей валентности, например, шестивалентное K_2CrO_4, атом хрома теряет все шесть своих валентных электронов. Уровень $M_{IV, V}$ освободился бы полностью, если бы воздействие окружения в кристаллической решётке не привело бы к некоторому перераспределению ниже лежащих электронов уровня $M_{II, III}$, переходящих частично на уровень $M_{IV, V}$ и дающих в данном

случае типичную полуоптическую линию $K\beta_5$. Этот процесс приводит к уменьшению экранирования внутренними электронами заряда ядра по отношению к уровню $M_{IV,V}$, эффективный заряд атомного остатка растёт, энергия уровня $M_{IV,V}$ увеличивается и в результате уменьшается длина волны $K\beta_5$, равная у K_2CrO_4 (коротковолновый край) 2065,80 XE, т. е. приближается к соответствующему значению у металла. Одновременно с изменением длины волны происходит и изменение относительной интенсивности $K\beta_5$ по сравнению с линией $K\beta_1$: при переходе от металла к окиси отношение интенсивностей этих линий уменьшается почти в 1,5 раза; при переходе к шестивалентным соединениям происходит дальнейшее уменьшение интенсивности $K\beta_5$. Это явление также находится в хорошем согласии с постепенным освобождением уровня $M_{IV,V}$.

б) Ширина линий. Ширина W спектральной линии определяется суммой энергетических ширин верхнего W_i и нижнего W_k уровней соответствующего перехода [14]. Ширина уровня W_k обратно пропорциональна среднему «времени жизни» τ_k атома в соответствующем данному уровню состоянии. Вспомним, что, например, под K-состоянием атома понимается атом с одним отсутствующим электроном на K-уровне. Среднее время жизни атома в таком состоянии, очевидно, обратно пропорционально суммарной вероятности Γ_k для атома выйти из этого состояния любыми возможными способами, т. е. при заполнении K-уровня электроном, падающим с одного из вышележащих уровней. Обозначим вероятность перехода с вышележащего уровня i на нижележащий уровень k через γ_{ik}. Тогда суммарная вероятность Γ_k равна:

$$\Gamma_k = \sum_{i>k} \gamma_{ik}. \qquad (3)$$

Так как ширина уровня

$$W_k \backsim \frac{1}{\tau_k},$$

а среднее время жизни

$$\tau_k \backsim \frac{1}{\Gamma_k},$$

то ширина уровня

$$W_k \backsim \Gamma_k.$$

В выражении (3) разобьём сумму на две суммы по переходам, дающим излучение (радиационным), и по переходам, не дающим излучения (безрадиационным). Как известно, целый ряд переходов между возможными состояниями атома сопровождается испусканием электрона, а не кванта (эффект Оже). Упомянутые две суммы дают так называемую «радиационную» ширину и «Оже-ширину» уровней. Приведём для примера данные Рамберга и Ричтмайера [15] по ширине уровней атома золота:

Таблица 1

Уровень	Ширина в э. в. теоретическ.			Ширина в э. в. экспериментальная
	радиацион.	Оже — ширина	полная	
K	66,38	0,742	67,15	54
L_I	1,0—1,78	5,5—11,91	6,5—13,69	8,7
L_{II}	0,9	2,2	3,1	3,7
L_{III}	1,6	2,6	4,2	4,4
M_I	0,078	10,234	10,31	15,5
M_{II}	0,09	11,49	11,58	10,7
M_{III}	0,05	4,45	4,50	12,1
N_I	0,003	13,601	13,60	11,7

Из таблицы видно, что ширина K-уровня в основном зависит от радиационных переходов, тогда как ширина более удалённых от ядра уровней в основном определяется Оже-переходами. Влияние последних можно наглядно проследить на хорошо изученных безрадиационных переходах состояния L_I в состояние L_{III}. Как известно, энергия этого перехода $L_{III} - L_I$ достаточна для вырывания из атома либо электрона с уровня M_{IV} у элементов с атомным номером $Z < 50$ или $Z > 77$, либо с уровня M_V у элементов с $Z < 50$ или $Z > 73$. Вероятность этого эффекта столь велика, что интенсивность линий указанных элементов, появляющихся в результате перехода вышележащих электронов на уровень L_I, заметно снижается. Это иллюстрируется [16] рис. 4, где по ординате отложены отношения интенсивностей линий $L\beta_3$ и $L\beta_4$, связанных с уровнем L_I, к интенсивности линии $L\beta_2$, связанной с уровнем L_{III}, а по абсциссе отложены атомные номера Z. Как видно, относительные интенсивности линий $L\beta_3$ и $L\beta_4$ с увеличением Z уменьшаются после $Z = 73$ и ещё больше уменьшаются после $Z = 77$. Одновременно увеличивается и ширина уровня L_I, так как с появлением Оже-переходов возрастает вероятность для атома выйти из L_I-состояния. Это иллюстрируется [16] рис. 5, где по ординате отложена ширина линий $L\beta_3$, $L\beta_4$, $L\gamma_2$ и $L\gamma_3$ (начальный уровень L_I), а также линий $L\beta_1$ и $L\gamma_1$ (начальный уровень L_{II}) и линии $L\beta_2$ (начальный уровень L_{III}). Как видно, после $Z = 73$ ширина линий, связанных с уровнем L_I, начинает расти, тогда как ширина других линий не меняется. *)

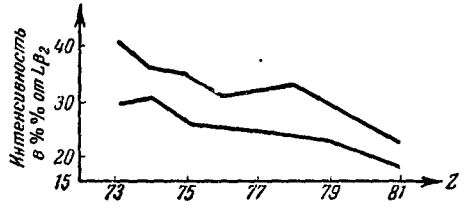

Рис. 4. Относительные интенсивности линий $L\beta_3$ и $L\beta_4$ в зависимости от атомного номера Z.

*) Аналогичный эффект резкого ослабления L_I эмиссионной полосы в несколько десятков раз по сравнению с L_{III}-полосой найден Скиннером [56] у лёгких элементов 11 Na, 12 Mg, 13 Al.

Таким образом, мы видим, что ширина линий зависит в конечном счёте не только от данного уровня, но от вероятностей всех переходов атома из данного состояния во все вышележащие, а, следовательно, должна зависеть от химических связей. Точные расчёты этих влияний пока невозможны. Приведём лишь некоторые экспериментальные результаты. По Розберри и Бирдену[17], при переходе металлического титана в окисел TiO_2 ширина $K\alpha_1$ уменьшается на $3^0/_0$, $K\alpha_2$ увеличивается на $3^0/_0$, $K\beta_1$ увеличивается на $11^0/_0$. При переходе металлического

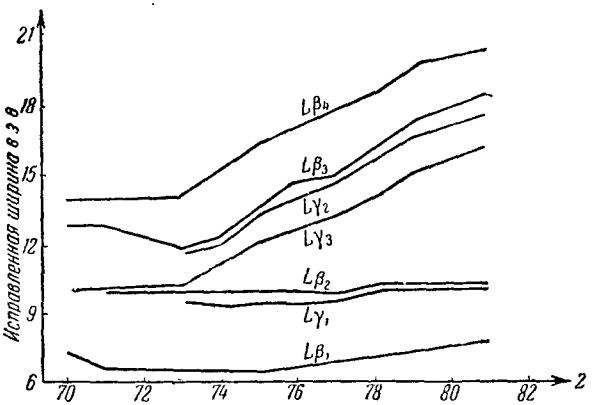

Рис. 5. Ширина линий L-серии в зависимости от атомного номера Z.

хрома, в окисел Cr_2O_3 ширина $K\alpha_1$ увеличивается на $35^0/_0$, $K\alpha_2$ — на $27^0/_0$, $K\beta_1$ — на $34^0/_0$. При переходе металлического марганца в окислы MnO и Mn_3O_4 его линии расширяются: $K\alpha_1$ на $22^0/_0$ и $30^0/_0$ (соответственно), $K\alpha_2$ — на $9^0/_0$ и на $16^0/_0$; $K\beta_1$ не меняется. При переходе металлического железа в окисел Fe_2O_3 и FeS его линии расширяются: $K\alpha_1$ на $25^0/_0$ и $16^0/_0$ (соответственно), $K\alpha_2$ — на $6^0/_0$ и $2^0/_0$, $K\beta_1$ — на $16^0/_0$ и $14^0/_0$.

Ниже ширина линий будет рассмотрена более детально.

в) Форма линий. Перейдём теперь к изменению формы линий. Форма линий определяется суперпозицией двух уровней атома. В свободных атомах распределение электронов по ширине уровня следует согласно теоретическим представлениям[14] дисперсионной кривой:

$$f(E) = \frac{n\Gamma/2\pi}{(E_0 - E)^2 + (\Gamma/2)^2},$$

где E_0 — энергия середины уровня, $f(E)$ — число электронов с энергией E, n — всё число электронов на уровне, Γ — суммарная вероятность выхода атома из данного состояния. Нетрудно видеть, что ширина W уровня на середине максимального значения функции распределения $f(E_0)$ равна Γ. Теоретическая форма уровней, а, следова-

тельно и линий, — вполне симметричная. Однако, в действительности наблюдаются значительные отклонения от симметричной формы. Для численной характеристики этих отступлений был введён «индекс асимметрии» a, представляющий собой отношение доли ширины линии от максимальной ординаты до длинноволновой границы линии, к доле ширины её от той же ординаты до коротковолновой границы линии, причём оба участка ширины линии измеряются на высоте, равной половине максимальной ординаты. Обычно $a > 1$. Индекс асимметрии заметно зависит от химических связей. Так [17], при переходе от металлического титана к окиси TiO_2, асимметрия линии $K\alpha_1$ уменьшается на $21^0/_0$, $K\alpha_2$ — увеличивается на $15^0/_0$. Такое резкое влияние окружения данного атома на линии, происходящее от глубоких внутренних уровней, требует особого объяснения.

Было замечено, что в переходной группе элементов семейства железа, с увеличением атомного номера меняются индексы асимметрии линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, причём эти изменения наблюдаются только у элементов с неполностью заполненными 3d-оболочками, тогда как у других элементов эти линии вполне симметричны. Э. Вайнштейн [18] следующим образом объясняет это явление. Линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ появляются в результате перехода атома из состояния 1s в состояние 2p, распадающееся на два близких уровня L_{II} и L_{III}. Энергия каждого из этих уровней зависит от взаимодействия электронов этих уровней со всеми прочими электронами атома. Всякая заполненная оболочка типа благородного газа имеет магнитный момент, равный нулю, т. е. спины половины электронов направлены в одну сторону, спины другой половины — в другую. Энергия «обменного» взаимодействия электронов 2p- и 3d-уровней определяется только теми электронами этих уровней, направления спинов которых совпадают, тогда как энергия электростатического отталкивания не зависит от направления спинов. В незаполненной 3d-оболочке элементов переходной группы число n_1 электронов с одним направлением спина не равно числу n_2 электронов с противоположным направлением спина. В результате каждый из уровней L_{II} и L_{III} расщепляется на два. Если переход электрона из K-со-

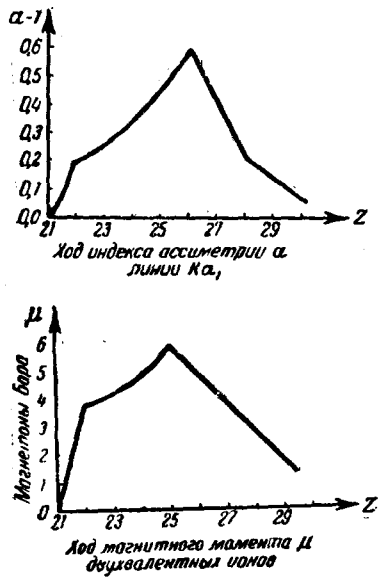

Рис. 6. Сравнение кривых индекса асимметрии линии $K\alpha_1$ и магнитного момента μ в зависимости от атомного номера Z.

стояния на каждую из двух составляющих уровней L_{II} и L_{III} даёт линии разной интенсивности, то каждая из линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ представит собою чрезвычайно тесный дублет, компоненты которого частично налагаются друг на друга, и суперпозиция их даст одну асимметричную линию. Чем большее число $|n_2 - n_1|$ неспаренных электронов в 3d-оболочке атома, тем больше будет индекс асимметрии этих линий. Так как это же число неспаренных электронов определяет магнитный момент μ ионов, то ход изменения асимметрии и магнитного момента с атомным номером Z должен быть одинаков. На рис. 6 представлены для сравнения оба соответствующих графика. Асимметрия характеризована отступлением индекса a от единицы, т. е. величиной $(a-1)$. Магнитный момент μ выбран для двухвалентных ионов, так как для этих ионов имеется почти непрерывный ряд данных для элементов группы железа. Магнитный момент отложен по ординате в магнетонах Бора.

Развитая теория объясняет влияние химических связей на индекс асимметрии. Если число неспаренных электронов у металла и его окисла одинаково, следует ожидать одинаковых значений этого индекса. Действительно, индекс асимметрии железа [17] равен 1,6, у Fe_2O_3 $a = 1{,}61$; у металлического хрома $a = 1{,}37$, у Cr_2O_3 $a = 1{,}36$; у металлического цинка $a = 1{,}12$, у ZnO $a = 1{,}12$. С другой стороны, асимметричная линия металлического титана ($a = 1{,}22$) становится симметричной у окисла TiO_2, в котором неспаренных электронов нет. В металлической меди 3d-оболочка заполнена, и линия $K\alpha$ обладает лишь небольшой асимметрией ($a = 1{,}17$) [19], тогда как у иона Cu^{++} в соединении $CuSO_4$ увеличивается асимметрия этой линии до значения $a = 1{,}26$, в соответствии с незаполненной 3d-оболочкой этого иона (9 электронов вместо 10).

Более детально форма линий будет рассмотрена ниже.

3. Ширина полос и определение числа внешних электронов

Ширина уровней свободного атома определяется теоретически по вероятности для атома выйти из данного состояния, как это разъяснено было выше. Внутренние уровни атома в твёрдом металле подвергаются лишь незначительным воздействиям окружающих атомов, благодаря чему ширина этих уровней мало изменяется, как это видно из таблицы 1, где теоретический расчёт, проведённый для свободных атомов, даёт правильный порядок величины ширины уровней твёрдого золота. Иначе обстоит дело с наружными электронами, подвергающимися столь сильному воздействию со стороны соседних атомов, что распределение их по возможным энергиям должно быть учтено статистикой Ферми-Дирака. Как известно, внешние электроны атомов твёрдых тел образуют полосы тем более широкие, чем дальше они удалены от ядра. Если E_0 — наинизшее значение энергии полосы, т. е. потенциальная энергия электронов полосы, то остальные электроны

полосы обладают кинетической энергией $E - E_0$, где E — их полная энергия. Максимальная кинетическая энергия электронов полосы ($E_{\max} - E_0$) определяет энергетическую ширину полосы. Найдём распределение этих электронов по их энергиям.

В фазовом пространстве по принципу неопределённости каждой паре электронов соответствует одна ячейка, объёмом:

$$(\Delta p)^3 \cdot \Delta v = h^3, \tag{4}$$

где для краткости обозначено:

$$\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z = (\Delta p)^3, \quad \Delta v = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z.$$

Заменим импульс $\mathbf{p}$ волновым вектором $\mathbf{k}$:

$$\mathbf{p} = h \cdot \mathbf{k}; \quad \Delta \mathbf{p} = h \cdot \Delta \mathbf{k},$$

и будем считать, что неопределённость положения электрона ограничивается объёмом атома v_a, который можно определить, разделив объём $v_э$ элементарной ячейки на число N атомов в ячейке:

$$\Delta v = v_a = \frac{v_э}{N}.$$

Тогда (4) может быть представлено в виде:

$$(\Delta k)^3 = \frac{1}{v_a}, \tag{5}$$

где для краткости обозначено:

$$(\Delta k)^3 = \Delta k_x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta k_z.$$

Перейдём от фазового пространства к пространству волновых векторов, т. е. по осям координат будем откладывать k_x, k_y и k_z в обратных сантиметрах. Каждая пара электронов занимает в этом пространстве ячейку, объёмом:

$$(\Delta k)^3 = \frac{1}{v_a}.$$

Если на атом приходится n валентных электронов, которые можно считать почти свободными, то эти n электронов занимают в $\mathbf{k}$-пространстве объём:

$$\frac{n}{2} \cdot (\Delta k)^3 = \frac{n}{2v_a}.$$

Электроны эти, стремясь к минимуму энергии, занимают в $\mathbf{k}$-пространстве сферу с центром в начале координат *). Радиус этой сферы

*) Правильное применение статистики Ферми требует одновременного рассмотрения электронов большого количества атомов, обычно от G^3 элементарных ячеек, где G — большое число. Однако, для упрощения, выводы проведены для электронов одного атома, что не меняет окончательных результатов.

даст наибольший волновой вектор k_{max} электронов (при температуре $T=0$):

$$\frac{n}{2v_a}=\frac{4}{3}\pi k^3_{max}. \tag{6}$$

Наибольшая кинетическая энергия этих электронов связана с волновым вектором по формуле:

$$(E_{max}-E_0)=\frac{\hbar^2 k^2_{max}}{2m}.$$

Определив отсюда k_{max} и подставив в (6), найдём:

$$n=\frac{8\pi(2m)^{3/2}v_a}{3h^3}(E_{max}-E_0)^{3/2}. \tag{7}$$

При переходе электронов из внешней полосы шириной $(E_{max}-E_0)$ на внутренний уровень шириной W_i, будет излучена рентгеновская эмиссионная линия шириной W. Положим:

$$E_{max}-E_0=W-W_i.$$

Если энергию выразить в э. в., атомный объём — в кубических ангстрёмах $(Å)^3$, то по (7) получим:

$$n=0{,}00453\cdot v_a\cdot(W-W_i)^{3/2}. \tag{8}$$

Приведём несколько результатов, полученных при помощи формулы (8). Бирден и Фридман[20] исследовали линии $K\beta_5$ меди и цинка в латуни с 30% (атомными) цинка. Линии $K\beta_5$ появляются в результате перехода электронов из обобщённой полосы проводимости латуни на K-уровни Zn и Cu. Среднее число свободных электронов на атом сплава равно:

$$n=\frac{30\cdot 2+70\cdot 1}{100}=1{,}3,$$

если считать, что каждый атом Zn даёт 2 валентных электрона, а атом меди — 1 валентный электрон. Элементарная ячейка исследованной латуни — кубическая, гранецентрированная, с постоянной $a=3{,}67$ Å, содержит 4 атома. Отсюда, средний атомный объём

$$v_a=\frac{a^3}{4}=12{,}4Å^3.$$

По формуле (8) получается ширина полосы проводимости $W=8{,}0$ э. в. Чтобы найти ширину эмиссионной полосы $K\beta_5$, к этой величине следует прибавить ширину K-уровня соответствующего атома. Нужные данные определены в работе Бимана и Фридмана[21]: ши-

рина K-уровня Zn оказалась равной $1,5 \pm 0,5$ э. в., а для Cu $1,3 \pm 0,5$ э. в. Введя эти поправки, найдём ширину $K\beta_5$ цинка, равной 9,5 э. в., а меди — 9,3 э. в., тогда как эксперимент дал ширину $K\beta_5$ цинка — 9,0 э. в., а меди — 8,8 э. в., т. е. согласие в пределах возможной ошибки эксперимента. Экспериментальные данные меньше теоретических, т. к. Биман и Фридман измеряли ширину линий на середине максимальной интенсивности, вместо того, чтобы измерить всю ширину её.

При постепенном разбавлении меди цинком увеличивается среднее число n электронов на атом сплава от 1 у чистой меди до 2 у чистого цинка. Соответственно этому растёт и ширина линии $K\beta_2$ обоих элементов в их бинарных сплавах (таблица. 2). Интересно отметить, что, ввиду общности полосы проводимости сплава для обоих его компонент, ширина обеих линий в одном сплаве почти одинакова.

Таблица 2

Содержание в %%	Ширина $K\beta_2$ в э. в.	
	Cu	Zn
0	$8,2 \pm 0,2$	—
5	8,3	$8,4 \pm 0,3$
10	8,5	8,5
20	8,6	9,0
30	8,8	9,0
48	9,8	9,0
67	9,0	9,2
80	9,1	9,2
100	—	9,4

В следующей таблице 3 приведены данные по измерению ширины эмиссионной полосы, связанной с внешними электронами, для лёгких атомов, у которых шириной W_i внутреннего уровня, ввиду малости этой величины, можно пренебречь. Приведённые данные относятся к линиям K- и L-серий этих элементов. Ширина $K\beta_x$ Al и Mg в бинарных сплавах Al_2Mg_3 и Al_3Mg_2 — одинакова.

Таблица 3

Вещество	Серия	Ширина полосы		Источник
		эксперимент.	теорет.	
Li	K	4,2	4,6	22
Be	K	13,5	13,8	22
Na	L	3,5	3,2	22
Mg	L	9,0	7,2	22
Mg	K	$7,7 \pm 1$	7,2	23
Al	L	16,0	11,6	22
Al	K	13 ± 1	11,6	23
Si	L	19,2	13,5	22
Si	K	18 ± 2	13,5	23
Al_2Mg_3	K	$11,5 \pm 1,5$	9	23
Al_3Mg_2	K	$11,5 \pm 1,5$	9,4	23

Мы видим довольно хорошее согласие для металлов и сплавов, но довольно скверное согласие для металлоида Si, валентные электроны которого нельзя считать почти свободными.

Пользуясь формулой (8), Фарино определил[23] распределение внешних электронов Co и Ni, в которых это представляло особый интерес в связи с их ферромагнетизмом. В таблице 4 приведены соответствующие данные. В графе W дана в э. в. ширина линий L_2, в графе W_i — ширина нижнего уровня этой линии (L_{III}) в э. в. по данным Бимана и Фридмана[21], в графе v_a — атомный объём в $(Å)^3$, в графе n_{4s} — полученное по формуле (8) число внешних электронов уровня 4s, в графе n_m — число электронов на уровне 4s по магнитным данным, в графе n_{3d} дана разность общего числа 3d и 4s электронов Co и Ni без числа их на уровне 4s (общее число электронов на уровнях 3d и 4s у кобальта равно 9, у никеля — 10).

Таблица 4

Элемент	W	W_i	v_a	n_{4s}	n_m	n_{3d}
α Co	6 э. в.	1,3 э. в.	11,24 $(Å)^3$	0,52	0,7	8,5
α Ni	6 » »	0,7 » »	10,8	0,56	0,6	9,4

Как видно, согласие магнитных и рентгено-спектральных данных — превосходно. Интересно отметить, что при нагревании никеля выше точки Кюри, ширина полосы не изменяется.

4. Форма полос и определение распределения внешних электронов по состояниям

В твёрдом кристаллическом теле форма рентгеновских эмиссионных полос, связанных с внешними валентными электронами, зависит от распределения последних по состояниям и определяется периодическим полем кристаллической решётки. Это распределение хорошо описывается теорией зон Бриллюэна. Чтобы лучше выяснить влияние зон на форму полос, обратимся к выводу зон Бриллюэна, специально приспособленному к решению поставленного вопроса.

Определим возможные значения кинетической энергии электронов, движущихся в кристаллической решётке. Когда электронная волна с длиной волны λ распространяется через решётку кристалла, при некоторых направлениях имеет место брэгговское отражение, благодаря чему по соответствующим направлениям электроны с определённой энергией распространяться не могут. Однако, если закон Брэгга выполнен, но структурный фактор Σ соответствующей плоскости равен нулю, то рассеяния не происходит, и такие плоскости не за-

держивают распространения электронной волны. Структурный фактор Σ для электронных волн связан с атомным фактором рассеяния этих волн формулой, идентичной формуле для рассеяния рентгеновских лучей. Поэтому, если хорошо известный структурный фактор для рентгеновских лучей равен нулю, то и $\Sigma = 0$.

Таким образом, если $\Sigma \neq 0$ и удовлетворяется закон Брэгга:

$$\lambda = 2d \sin \vartheta, \tag{9}$$

то по направлению, определяемому углом ϑ, электроны с длиной волны λ не могут распространяться. В (9) d связано с размерами элементарной ячейки обычной кристаллографической формулой, но индексы Миллера h, k, l предполагаются умноженными на порядок отражения n. Заменим угол скольжения ϑ углом

$$\varphi = \left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right)$$

между нормалью к плоскости (h, k, l) и направлением распространения волны. Заменим также длину волны λ волновым числом $k = 1/\lambda$. Тогда формула (9) может быть представлена в виде:

$$k \cdot \cos \varphi = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{d}\right).$$

Из этой формулы следует, что проекция вектора $\mathbf{k}$ на направление нормали к плоскости (h, k, l) равна половине величины $1/d$, т. е. брэгговское отражение имеет место в случаях, когда конец вектора $\mathbf{k}$ лежит в плоскости, перпендикулярной к упомянутой нормали, причём плоскость эта отстоит от начала координат на отрезок $^1/_2(1/d)$, т. е. эта плоскость делит пополам отрезок длиной $1/d$.

Если характеризовать каждую плоскость точкой, удалённой от начала координат на расстояние $1/d$ и находящейся на проведённой из начала координат нормали к этой плоскости, — то координаты таких точек будут

$$h\left(\frac{1}{a}\right), \quad k\left(\frac{1}{b}\right), \quad l\left(\frac{1}{c}\right),$$

где h, k, l — индексы Миллера, a, b, c — размеры элементарной ячейки кристалла. Так как индексы h, k, l — целые числа, то совокупность этих точек образует правильную пространственную решётку в системе координат, по осям которой отложены единичные векторы $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{b}$ и $\frac{1}{c}$, измеряемые в обратных сантиметрах. При таком выборе масштабов по осям координат, плоскость (h, k, l) кристалла изобра-

жается точкой с координатами h, k, l. Из всей совокупности таких точек выбросим все точки, соответствующие плоскостям, для которых структурный фактор $\Sigma = 0$. Остающиеся точки образуют так называемую обратную решётку.

В кристалле не может быть электронов, конец волнового вектора которых лежит в плоскости, перпендикулярной к радиусу-вектору точки обратной решётки и делящей этот радиус-вектор пополам. Построив для всех точек обратной решётки такие плоскости, получим бесчисленное множество многогранников. Ближайший к началу координат многогранник называется первой зоной Бриллюэна; пространство между этим многогранником и ближайшим следующим называется второй зоной и т. д. Так как по осям обратной решётки отложены обратные длины $см^{-1}$, то в этой же координатной системе можно откладывать и волновые векторы электронов, движущихся в решётке. Мы видели выше, что в $\mathbf{k}$-пространстве на каждый валентный электрон приходится объём, определяемый формулой (5). Если объём v_B первой зоны Бриллюэна превосходит объём, занимаемый всеми валентными электронами атома:

$$v_B > \frac{n}{2v_a},$$

то в пределах значений волнового вектора от $0 \leqslant k \leqslant k_{\max}$ энергия электронов может принимать все возможные значения, определяемые параболической зависимостью:

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{10}$$

Если

$$v_B = \frac{n}{2v_a},$$

то зона полностью заполнена электронами, что имеет место, таким образом, при

$$n = 2v_a \cdot v_B. \tag{11}$$

Если

$$v_B < \frac{n}{2v_a},$$

то электроны заполняют первую зону и переходят во вторую. При постепенном возрастании вектора $\mathbf{k}$ в пределах $0 \leqslant k \leqslant k_{\max}$ для каждого выбранного направления будет существовать вектор, конец которого окажется на поверхности зоны. Электронов с соответствующей энергией в кристалле нет. Вблизи поверхности зоны волновые векторы $\mathbf{k}$ попадают в область значений, где сказывается сильное возмущение электронной волны периодическим полем решётки. Такие электроны нельзя считать свободными, энергия их уже не опреде-

ляется по (10). На рис. 7 представлен ход энергии электронов в зависимости от их волнового вектора. Искажения при $k=\pm k_B$ приводят к разрыву ΔE плавного возрастания энергии электронов с возрастанием волнового вектора. Здесь k_B — расстояние от начала до поверхности зоны.

В гранецентрированной кубической решётке структурный фактор $\Sigma \neq 0$, если индексы h, k, l — либо все чётные, либо все нечётные. Построим обратную решётку. Точки с чётными координатами h, k, l образуют простую кубическую решётку с постоянной $2\cdot\left(\frac{1}{a}\right)$, так как масштабы по всем осям равны $\frac{1}{a}$. Точки с нечётными координатами h, k, l расположены в центрах кубов предыдущей решётки. Совокупность тех и других точек даёт обратную решётку. Таким образом, гранецентрированная кубическая решётка с постоянной a имеет обратную решётку кубическую объёмно-центрированную с постоянной $2\cdot\left(\frac{1}{a}\right)$.

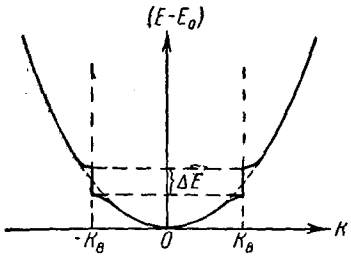

Рис. 7. Зависимость энергии электронов от волнового вектора k.

В объёмно-центрированной кубической решётке $\Sigma \neq 0$, если $(h+k+l)$ равно чётному числу. Это может иметь место в двух случаях: если h, k, l — все чётные числа и если два из них — нечётные, третье — чётное. Легко видеть, что в первом случае точки обратной решётки образуют простую кубическую решётку с постоянной $2\cdot\left(\frac{1}{a}\right)$. Во втором случае точки ложатся в центры граней кубов первой решётки. Таким образом, объёмно-центрированная кубическая решётка с постоянной a имеет обратную решётку кубическую гранецентрированную с постоянной $2\cdot\left(\frac{1}{a}\right)$.

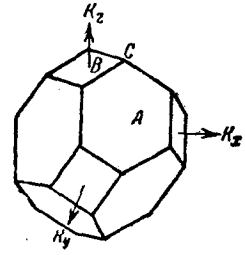

Рис. 8. Первая зона гранецентрированной кубической решётки.

Рассмотрим теперь несколько простейших часто встречающихся зон Бриллюэна.

а) Гранецентрированная кубическая решётка с постоянной a. Решётка имеет 4 атома в ячейке. Первая зона — четырнадцатигранник, имеющий 8 шестиугольников и 6 квадратов. На рис. 8 изображена эта зона, и указано её расположение относительно осей координат. Основные размеры этой зоны следующие: длины сторон квадратов и шестигранников равны $1/a\sqrt{2}$, поверх-

ность зоны $S=13{,}4\cdot a^{-2}$. Все вершины удалены от начала координат на $\sqrt{5}/2a$, центр квадрата удалён от начала на $1/a$, центр шестигранника — на $\sqrt{3}/2a$. Объём зоны $v_B=4/a^3$. Для полного заполнения зоны необходимо по (11) по 2 электрона от каждого атома, так как $v_a=a^3/4$.

Следующие зоны ограничены многогранниками, подобными первому, но линейные размеры их в m раз больше, если m — номер зоны.

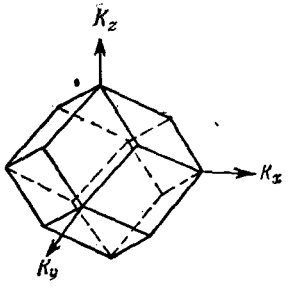

Рис. 9. Первая зона объёмно-центрированной кубической решётки.

б) Объёмно-центрированная кубическая решётка с постоянной a. Решётка имеет 2 атома в ячейке. Первая зона — ромбо-додекаэдр, состоящий из 12 ромбов со стороной $\sqrt{3}/2a$. Форма его и расположение относительно осей координат показаны на рис. 9. Поверхность зоны $S=6\sqrt{2}/a^2$. Вершины его отстоят от начала координат на $1/a$ (наиболее удалённая вершина острого угла ромба) и на $\sqrt{3}/2a$ (вершина тупого угла ромба). Центры ромбов отстоят от начала на $\sqrt{2}/2a$. Объём зоны $v_B=2/a^3$. Для полного заполнения зоны необходимо по (11) по два электрона от каждого атома, так как $v_a=a^3/2$.

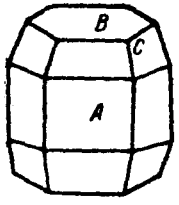

Рис. 10. Первая зона гексагональной решётки плотной упаковки.

Вторая зона ограничена кубом (с ребром $2/a$), параллельным плоскостям координат. Объём этой зоны равен $6/a^3$, она может вместить по 6 электронов на атом.

Следующие зоны чередуются, повторяя по форме первые две.

в) Гексагональная решётка плотной упаковки с рёбрами a и c. Решётка имеет 2 атома в ячейке. Первая зона — гексагональный двадцатигранник, представленный на рис. 10. Эта зона ограничена плоскостями, параллельными плоскостям прямой решётки $(1\bar{1}0,0)$, $(1\bar{1}0,1)$ и $(000,2)$. Расстояние от начала координат до центра A грани среднего пояса (ближайшей к началу точки зоны) равно $1/a\sqrt{3}$; расстояния от начала до центров верхней и нижней граней (точка B) равны $1/c$; расстояния от начала до вершин верхней или нижней граней (точка C — наиболее удалённая от начала точка зоны) равны:

$$\sqrt{\frac{a^2}{4}\left(\frac{4}{3a^2}-\frac{1}{c^2}\right)^2+\frac{1}{c^2}}.$$

Объём зоны равен:

$$v_B = \frac{4}{ca^2\sqrt{3}} - \frac{3}{2c^3\sqrt{3}}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{a}{c}\right)^2\right].$$

Атомный объём $v_a = ca^2\sqrt{3}/4$, откуда по (11) для заполнения зоны нужно по 1,745 электронов на атом.

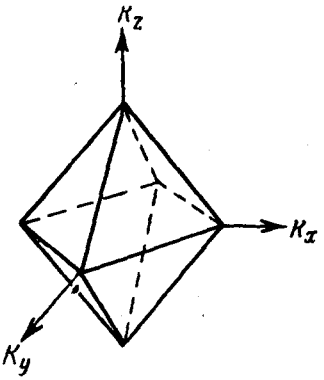

Рис. 11. Первая зона кубической решётки типа алмаза.

г) Кубическая решётка типа алмаза с постоянной a. Решётка имеет 8 атомов в ячейке. Первая зона (рис. 11) ограничена плоскостями, параллельными плоскостям (111). Она представляет собой двойную пирамиду с квадратным основанием. Наименьший радиус-вектор точек поверхности этой зоны соответствует центру грани и равен $\sqrt{3}/2a$, наибольший, относящийся к вершинам, равен $3/2a$. Объём зоны $v_B = 9/2a^3$. Атомный объём $v_a = a^3/8$; для заполнения зоны нужно 9/8 электрона на атом.

Вторая зона образована плоскостями (220). Она представляет собою двенадцатигранник, изображённый на рис. 12. Наиболее удалённая от начала точка зоны (одна из вершин A) имеет радиус-вектор $2/a$; другая вершина B имеет радиус-вектор $\sqrt{3}/a$. Центр C одной из граней имеет радиус-вектор $\sqrt{2}/a$. Объём этой зоны $v_B = 16/a^3$. Для заполнения её нужно 23/8 электрона на атом. Обе зоны вмещают по 4 электрона на атом.

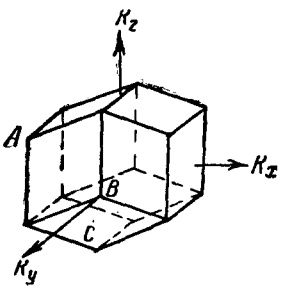

Рис. 12. Вторая зона кубической решётки типа алмаза.

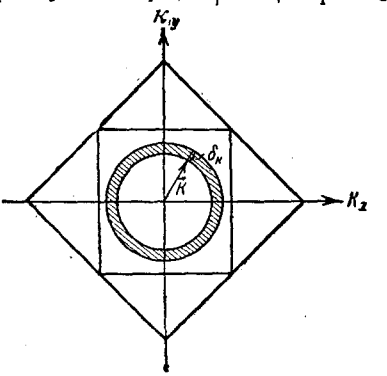

Рис. 13. Влияние зон на форму эмиссионных полос.

Перейдём теперь к вопросу о влиянии зон на форму эмиссионных полос, даваемых валентными электронами. Поясним это влияние на

рис. 13, где изображён для наглядности плоский случай. Первая зона изображена на рисунке квадратом со сторонами, параллельными осям k_x и k_y, а вторая зона — квадратом, повёрнутым на 45° относительно первого, со стороной, равной диагонали первого.

Посмотрим, как меняется число возможных состояний электронов с данной энергией при постепенном увеличении волнового вектора от нуля до границ заполненного электронами **k**-пространства, т. е. до поверхности Ферми. Электроны с данной энергией расположены (в объёмной задаче) в сферическом слое между двумя сферами с радиусами (k) и ($k + \delta k$). Число состояний δn на интервал δk равно:

$$\delta_n = \frac{4\pi k^2}{(\Delta k)^3} \cdot \delta k$$

или, по (5), подставляя k из условия

$$E - E_0 = \frac{h^2 k^2}{2m},$$

имеем

$$\delta_n = \frac{4\pi v_a m \sqrt{2m}}{h^3} (E - E_0)^{\frac{1}{2}} \delta E.$$

Нарастание плотности состояний $n(E) = \delta n / \delta E$ с возрастанием кинетической энергии $(E - E_0)$ определяется по формуле:

$$n(E) = \frac{4\pi v_a m \sqrt{2m}}{h^3} (E - E_0)^{\frac{1}{2}}. \qquad (12)$$

Эта зависимость иллюстрируется рис. 14, *а*.

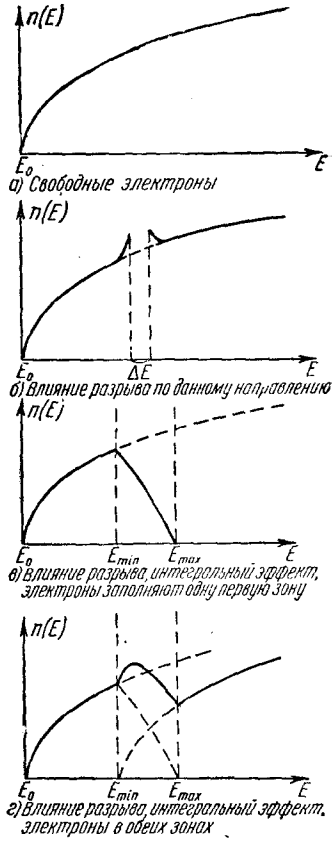

Рис. 14. Влияние зон на распределение электронов по энергиям.

Если внутри заполненных электронами состояний оказываются зоны Бриллюэна, то по каждому направлению вектора **k** происходит разрыв возможных значений энергии. Нанесём на оси **k** (рис. 15) ряд значений k на равных расстояниях друг от друга. Тогда при монотонном возрастании взятых значений k, соответствующие им энергии свободных электронов также возрастают. Плотность состояний растёт по закону (12). При наличии плоскости разрыва энергии, состояния сгущаются вблизи верхней и нижней границ разрыва ΔE, как показано на рис. 15. В результате ход кривой плотности состояний будет иметь вид, показанный на рис. 14, *б*. Интегрируя этот эффект

по всем возможным направлениям **k** от k_{min} (и соответствующего ему E_{min}) до k_{max} (и соответствующего ему E_{max}), определяемых геометрическими размерами зон, получим распределение, показанное на рис. 14, *в* при полном заполнении одной первой зоны, и на рис. 14, *г* — при наличии заполненных электронами состояний в обеих зонах.

Влияние границы зон на интенсивность рентгеновских эмиссионных полос можно резюмировать следующим образом. Плотность $n(E)$ заполненных электронами состояний с энергией E определяет интенсивность точки полосы, расстояние которой от начала полосы (т. е. от длинноволнового края её) равно значению кинетической энергии электронов $(E-E_0)$. При возрастании k от нуля до k_{min}, т. е. до наименьшего радиуса-вектора точек поверхности зоны, $n(E)$ возрастает монотонно по (12). Когда изображённое на рисунке 13 кольцо выходит за границу заполненной зоны, число состояний внутри кольца начинает падать до нуля при $k=k_{max}$, т. е. значению радиуса-вектора наиболее удалённой от начала точки поверхности зоны. Если заполнена также и вторая зона, то эмиссия электронов этой зоны появляется при k_{min} этой зоны и растёт далее по закону (12), где значение $(E=E_0)$ соответствует уже не $k=0$, а $k=k_{min}$ для второй зоны.

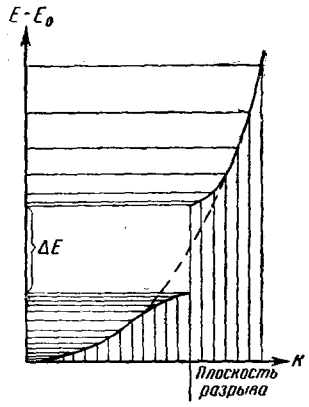

Рис. 15. Сгущение состояний вблизи границ разрыва.

Таким образом, особые точки зоны должны сказываться на распределении интенсивности вдоль эмиссионной полосы. Радиусы-векторы этих точек k_B связаны с расстояниями $(E-E_0)$ соответствующих точек эмиссионной полосы от её длинноволнового края соотношением:

$$E-E_0=\frac{h^2}{2m}k_B^2=154k_B^2, \qquad (13)$$

где k_B измерен в обратных онгстрёмах $(Å)^{-1}$, а $(E-E_0)$ — в э. в.

Значения k_B для особых точек поверхности зон часто встречающихся решёток приведены выше и позволяют исследовать форму эмиссионных полос.

Однако, плотность состояний $n(E)$ электронов не является единственным фактором, определяющим распределение интенсивности $I(E)$ эмиссионной полосы. Другим таким фактором является вероятность перехода $p(E)$:

$$I(E)\backsim n(E)\cdot p(E). \qquad (14)$$

Влияние вероятности перехода исследовали Джонс, Мотт и Скиннер [24]. Электроны полосы проводимости металла по Блоху могут быть

описаны волновой функцией:

$$\psi_k(x, y, z) = u_k(x, y, z) \cdot e^{2\pi i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} = \sum_n a_n \Phi_n(x, y, z),$$

где Φ_n — волновая функция электрона в свободном атоме. Коэффициенты a_n принимают значения a_s, a_p, ... и относятся к низшим s-, p-, ... состояниям полосы проводимости (для 4Be — $2s$, $2p$, для 12Mg — $3s$, $3p$, и т. д.).

Рассмотрим переходы этих электронов на один из нижних атомных уровней, электроны которого описываются волновой функцией $\Phi(x, y, z)$. Вероятность $p(E)$ таких переходов зависит от симметрии нижнего состояния, т. е. от того, является ли этот уровень s или p состоянием.

$$p(E) = \nu^3 \left| \int \Phi^*(x, y, z) \cdot [\partial \psi_k(x, y, z)/\partial x]\, dx\, dy\, dz \right|^2.$$

На ширине рентгеновских эмиссионных полос (порядка 10 э. в.) фактор ν^3 (где ν — частота излучения) меняется не более, чем в 2 раза. Так как это изменение совершается монотонно, можно рассчитывать получить хорошее описание формы полосы, не учитывая совсем фактора ν^3.

В начале полосы (длинноволновая часть её) волновой вектор $\mathbf{k}$ электронов проводимости мал; при этом:

$$|a_s|^2 \backsim \text{const.}, \tag{15}$$

$$|a_p|^2 \backsim k^2 \backsim (E - E_0). \tag{15а}$$

Если электроны полосы проводимости совершают переходы на K, L_I и т. д. уровни симметрии s, то, согласно правилам отбора, вероятность перехода s-электронов полосы проводимости равна нулю и переходы совершают только p-электроны полосы. В этом случае:

$$p(E) \backsim |a_p|^2. \tag{16}$$

По (12), (14) и (15а) получим форму длинноволновой части эмиссионной полосы K, L_I и т. д.:

$$I_s(E) \backsim (E - E_0)^{3/2}. \tag{17}$$

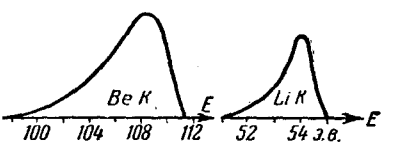

Рис. 16. Форма эмиссионных полос K-серии Be и Li.

График этой функции обращён выпуклостью вниз. Такую форму должны иметь, например, эмиссионные полосы K-серии лития и бериллия.

На рис. 16 представлены экспериментальные результаты по определению формы этих линий в работе О'Брайена и Скиннера [25]. Направление выпуклости хорошо заметно и соответствует теоретическим предсказаниям.

Если электроны полосы проводимости совершают переходы на $L_{II, III}$, $M_{II, III}$ и т. д. уровни симметрии p, то по правилам отбора вероятность перехода p-электронов полосы проводимости равна нулю и переходы совершают только s-электроны. В этом случае

$$p(E) \backsim |a_s|^2. \tag{18}$$

По (12), (14) и (15) получим форму длинноволнового участка эмиссионной полосы $L_{II, III}$, $M_{II, III}$ и т. д.:

$$I_p(E) \backsim (E - E_0)^{\frac{1}{2}}, \tag{19}$$

выпуклость которой обращена вверх. Такую форму должны иметь, например, эмиссионные полосы $L_{II, III}$ магния и алюминия. На рис. 17 представлены соответствующие экспериментальные результаты О'Брайена и Скиннера[25]. Выпуклость, особенно у Al, хорошо заметна и направлена вверх. Наблюдаемое затягивание линии в длинноволновую сторону (так называемый «длинноволновый хвост») объясняется по Скиннеру[56] расширением нижних уровней полосы валентных электронов Оже-эффектом особого типа, при котором случайно образовавшийся свободный уровень в нижней части полосы заполняется безрадиационным переходом одного из вышележащих электронов той же полосы с испусканием другого электрона этой полосы.

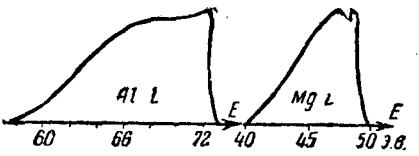

Рис. 17. Форма эмиссионных полос L-серии Al и Mg.

Перейдём теперь к коротковолновому концу полосы. Здесь сказываются поверхности зон. Джонс, Мотт и Скиннер[24] рассматривают этот вопрос на примере K-полосы бериллия и $L_{II, III}$-полосы магния. Оба металла имеют по 2 валентных электрона, которые как раз заполнили бы первую зону, т. е. все валентные электроны поместились бы между двумя разрывами возможных значений энергии, заполняя одну полосу энергии. Это лишило бы Be и Mg их металлической электропроводности, откуда следует, что часть электронов переходит во вторую зону. В этом случае поверхность Ферми должна проходить вблизи конца первой зоны, внутри её, и вблизи начала второй зоны, также внутри её, т. е. обе зоны должны частично перекрываться, как это показано на рис. 18, *а*, где представлено распределение плотности состояний в первых двух зонах (результат интегрирования по всем возможным направлениям). $E_{\min}$ — начало второй зоны, $E_{\max}$ — конец первой зоны, E_Φ — энергия, соответствующая поверхности Ферми.

В каждой зоне имеются s- и p-состояния; соответствующие им плотности распределения состояний равны $n(E) \cdot |a_s|^2$ и $n(E) \cdot |a_p|^2$.

По (14), (16) и (18) эти величины как раз определяют интенсивности эмиссионных полос $L_{II, III}$ и K. Как показывает расчёт, в каждой зоне $|a_s|^2$ меняется от 1 до 0 при возрастании волнового вектора от нуля до границ зоны, а $|a_p|^2$ одновременно меняется от 0 до 1.

Рассмотрим влияние этого эффекта на форму эмиссионных полос. Как указано выше, форма полосы K бериллия определяется распределением p-электронов полосы проводимости. Фактор $|a_p|^2$ в начале первой зоны сильно снижает значения $I(E)$ по сравнению со значениями $n(E)$, а в конце зоны мало изменяет эти значения. В результате максимум распределения смещается в сторону больших энергий. Вторая зона заполнена только в начале, где фактор $|a_p|^2$ близок к нулю, и потому вообще не даёт заметной эмиссии. Поэтому интенсивность полосы резко обрывается на E_Φ, соответствующей поверхности Ферми (рис. 18, *б*).

Форма полосы $L_{II, III}Mg$ определяется распределением s-электронов полосы проводимости. Фактор $|a_s|^2$ в начале 1-й зоны близок к единице и мало меняет форму кривой $n(E)$; в конце этой зоны произведение $n(E)\cdot|a_s|^2$ падает до нуля, но как раз в этой области начинает сказываться эмиссия второй зоны, в начале которой произведение $n(E)|a_s|^2$ близко к величине $n(E)$ этой зоны, так как $|a_s|^2$ близко к единице. В результате суперпозиции эмиссии обеих зон на этом участке начинается подъём кривой $I(E)$, резко обрывающейся на поверхности Ферми при $E = E_\Phi$ (рис. 18, *б*).

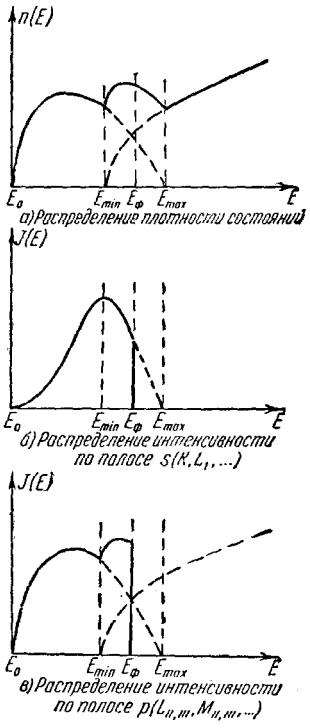

Рис. 18. Влияние двух перекрывающихся зон на форму эмиссионных полос.

Указанный подъём кривой интенсивности в конце полосы, характерный для $L_{II, III}$-полос и отсутствующий у K-полос, легко заметить на экспериментальных кривых О'Брайена и Скиннера [25] (рис. 16 и 17).

С коротковолновой стороны крутого спада интенсивности эмиссионной полосы металлов также наблюдается затягивание полосы (так называемый «коротковолновый хвост»), которое объясняется по Скиннеру [56] появлением сателлитов. Эти сателлиты возникают при переходе электрона полосы проводимости на нижний рентгеновский уровень атома, если в полосе проводимости одновременно отсутствует ещё один электрон.

Перейдём к описанию некоторых экспериментальных результатов изучения формы эмиссионных полос. На рис. 19 представлено распределение интенсивности по полосе $K\beta_x$ магния по работе Фарино [23]. Магний имеет компактную гексагональную решётку с двумя атомами в ячейке, с параметрами $a = 3{,}2$ Å, $c = 5{,}2$ Å. Ширина полосы Mg $K\beta_x$ равна $7{,}7 \pm 1$ э. в. Первая зона решётки Mg, представленная на рис. 10 и описанная выше, имеет наиболее удалённые точки C на расстоянии 9 э. в. от начала, т. е. зона не заполнена, что обеспечивает металлическую электропроводность магния. В этой зоне помещаются всего 1,75 электронов. Так как Mg имеет 2 валентных электрона, то в среднем 0,25 электрона на атом выходит за пределы первой зоны во вторую зону, располагаясь около ближайших к началу точек A и B первой зоны (рис. 10), которым по формуле (13) могут быть сопоставлены энергии, 4,9 и 5,7 э. в., соответственно. Резкий обрыв кривой интенсивности с коротковолновой стороны (рис. 19) является характерным для металлов и указывает на незаполненность зоны.

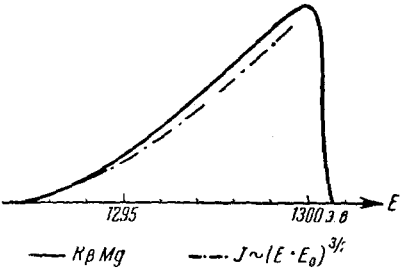

Рис. 19. Форма полосы $K\beta_x$ магния.

На рис. 19 пунктиром проведён теоретический ход интенсивности по формуле (17). Как видно, приближение почти свободных электронов довольно хорошо оправдывается почти до границ зоны. Как мы видели выше, полоса $L_{II,III}$ магния (рис. 17) следует формуле (19) и имеет горб с коротковолновой стороны, отсутствующий у полосы $K\beta_x$, как и должно быть по теории зон.

На рис. 20 представлена полоса $K\beta_x$ алюминия по той же работе Фарино [23]. Мы видим в начале полосы подъём интенсивности, характерный для K-полосы; пунктиром проведена теоретическая кривая по формуле (17). Как видно, этот участок кривой изогнут в сторону, обратную кривой $L_{II,III}$-полосы Al (рис. 17), следующей формуле (19). Далее на кривой наблюдаются два горба, которые, согласно интерпретации Фарино, являются следствием распределения валентных электронов Al по двум зонам; соответствующая доля эмиссии отдельных зон указана на рис. 20 пунктиром.

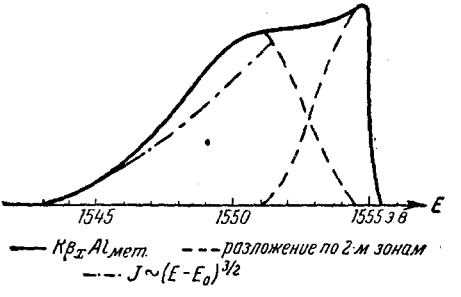

Рис. 20. Форма полосы $K\beta_x$ алюминия твёрдого.

Алюминий кристаллизуется в гранецентрированной кубической решётке с ребром $a = 4{,}06$ Å. Первая зона этой решётки изображена на рис. 8 и описана выше. Так как эта зона заполнена, то она даёт постепенное спадание кривой интенсивности с коротковолновой стороны. Спадание начинается, как только при возрастании волнового вектора $\mathbf{k}$ он начнёт выходить за пределы зоны. Ближайшая к началу точка зоны (центр квадрата) соответствует по формуле (13) энергии 7,2 э. в. Как видно по рис. 20, первый горб как раз находится на таком расстоянии от длинноволнового начала полосы. Наиболее удалённая точка первой зоны (угол) соответствует концу спадания интенсивности эмиссии первой зоны, после чего наблюдается подъём интенсивности за счёт возрастания интегральной плотности состояний второй зоны. Углу первой зоны по формуле (13) может быть сопоставлена энергия 11,8 э. в. Мы видим, что второй горб кривой $K\beta_x$ алюминия (рис. 20) удалён от начала полосы на 12 э. в., т. е. также хорошо объясняется теорией зон. Так как вторая зона — не заполнена, то с коротковолновой стороны $K\beta_x$Al имеет резкий обрыв.

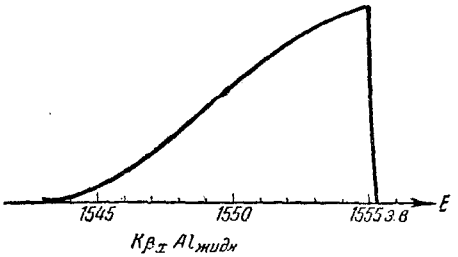

Рис. 21. Форма полосы $K\beta_x$ алюминия жидкого.

Чтобы особенно ярко продемонстрировать влияние зон на форму эмиссионных полос, Фарино помещал на аноде графитовый брусок, в углублении которого находился кусочек алюминия. При нагревании катодным пучком алюминий плавился, и капля его служила анодом. Для того чтобы пары алюминия не портили вакуум, нагрев производился всего на несколько градусов выше точки плавления. На рис. 21 представлена $K\beta_x$ жидкого Al. Как видно, горбы значительно выравнялись, однако, не исчезли совсем. Это, повидимому, указывает на то, что при незначительном перегреве, во всяком случае в жидком Al, имеется какой-то порядок, что находится в согласии с современными представлениями о природе жидкого состояния.

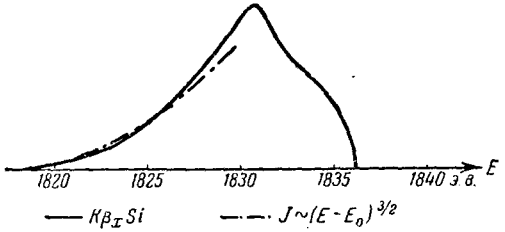

Рис. 22. Форма полосы $K\beta_x$ кремния.

На рис. 22 представлена $K\beta_x$ кремния по работе Фарино[23]. Отсутствие резкой коротковолновой границы сразу указывает на заполнение зоны и отсутствие металлической электропроводности. Кремний

кристаллизуется в кубической решётке типа алмаза с постоянной $a = 5{,}42$ Å. Влияние первой зоны Si (рис. 11) на форму полосы не сказывается; точкам поверхности этой зоны соответствуют по (13) энергии в очень широких пределах: от 4 до 11,8 э. в. Влияние этой зоны как бы смазывается. Вторая зона (рис. 12) даёт заметный эффект. Максимум интенсивности кривой рис. 22 отстоит от начала полосы на 13 э. в. Эта точка соответствует кратчайшему расстоянию до границы второй зоны, т. е. точке C рис. 12. Этой точке по формуле (13) может быть сопоставлена энергия 10,5 э. в. Строгого соответствия здесь нет, так как теория зон может быть с успехом применена только к проводникам с почти свободными электронами. Ускорение дальнейшего спада кривой интенсивности следует ожидать у точки B рис. 12, которой соответствует энергия 15,7 э. в. В действительности (см. рис. 22), увеличение скорости спадания интенсивности происходит на расстоянии 16,5 э. в. от начала полосы.

Далее Фарино исследовал полосы $K\beta_x$ алюминия и магния в сплавах Al_3Mg_2 (рис. 23) и Al_2Mg_3 (рис. 24). Пунктиром показаны кривые полос соответствующих чистых металлов. Интересно отметить,

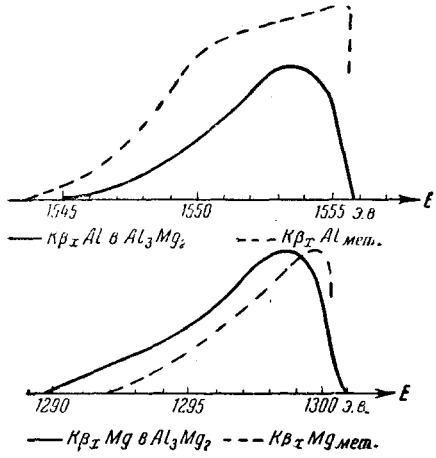

Рис. 23. Форма полос $K\beta_x$ алюминия и магния в сплаве Al_3Mg_2.

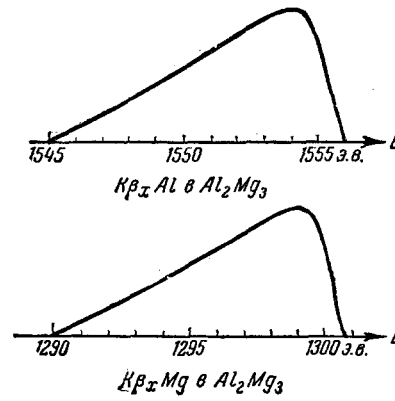

Рис. 24. Форма полос $K\beta_x$ алюминия и магния в сплаве Al_2Mg_3.

что все четыре кривые резко отличаются от кривых чистых металлов, и кривые одного сплава отличаются от кривых другого сплава; однако, в каждом сплаве кривые обоих металлов почти тождественны. Это указывает на хорошее обобщение валентных электронов в полосе проводимости сплавов, с которой эти электроны и совершают переходы на свободные K-уровни того или другого металла. Правда, такой результат наблюдается у бинарных сплавов далеко не всегда.

В работе Бирдена и Фридмана[20] исследованы латуни различных составов. На рис. 25 представлены кривые распределения интенсивности линий $CuK\beta_{2,5}$ и $ZnK\beta_{2,5}$ при различных атомных содержаниях компонент. Как видно, компоненты одного сплава дают одинаковые по форме и ширине линии. По мере увеличения содержания меди, интенсивность коротковолновой части полосы цинка уменьшается, что указывает на уход от цинка электронов с наибольшей кинетической энергией. С другой стороны, по мере увеличения содержания цинка, интенсивность коротковолновой части полосы меди растёт, что указывает на то, что ушедшие от цинка электроны перешли к меди.

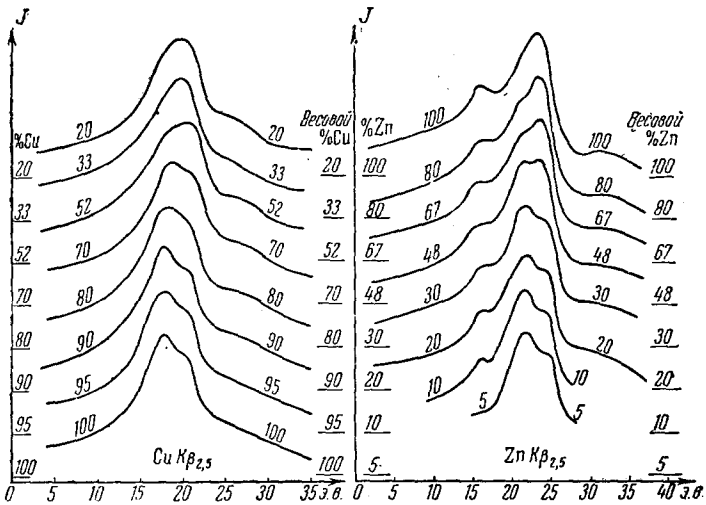

Рис. 25. Форма линий $K\beta_{2,5}$ меди и цинка в бинарных сплавах.

Попытка оценить величину перераспределяющегося заряда по смещению линий приводит авторов к величине 0,1 электрона (в среднем на атом).

Эти данные находятся в согласии с теоретической работой Мотта, исследовавшего электропроводность β-латуни. Мотт нашёл, что из двух валентных электронов цинка последний удерживает около себя 1,925, а 0,075 электронов (в среднем на атом) отдаёт атому меди. В результате, атом меди окружён, в среднем, 1,075 электронами. Таким образом, результирующий заряд полиэдрической ячейки цинка оказывается равным $+0{,}075$ электронов, а у меди $-0{,}075$. Полного обобщения валентных электронов нет.

В сплавах различного состава Al—Ni, по данным Фарино[26], полоса $K\beta_x$ Al значительно шире полосы LαNi. Если бы все валентные электроны были обобщены и свободны, ширина полосы проводимо-

сти была бы 12 э. в. Между тем, ширина полосы LαNi вдвое меньше; откуда следует, что не все электроны проводимости окружают Ni, часть их находится только возле Al.

При 50% (атомных) Al, сплав Al — Ni имеет кубическую объёмно-центрированную решётку с постоянной $a = 2{,}82$ Å. Кратчайшему расстоянию до границы первой зоны (рис. 9) соответствует энергия 9,7 э. в. Следовательно, можно ожидать, что максимум интенсивности полосы отстоит от длинноволнового начала её на 9,7 э. в. Эксперимент даёт 8,5 э. в.

В той же работе Фарино[26] исследовал сплавы разного состава Al — Cu. На этих сплавах легко проследить перераспределение валентных электронов: по мере увеличения содержания Cu, коротковолновая часть полосы $K\beta_x$Al уменьшается по интенсивности, а соответствующая часть полосы LαCu с увеличением содержания Al увеличивается по интенсивности. Таким образом, электроны Al с наибольшей кинетической энергией переходят к атомам Cu. Однако, электроны с небольшой кинетической энергией не обобществляются и удерживаются вблизи атомов Al.

При 19% (атомных) Al сплав Al — Cu имеет кубическую гранецентрированную решётку с постоянной $a = 3{,}6$ Å. Первая зона (рис. 8) ограничена плоскостями (111) и (200), кратчайшим расстояниям до которых соответствуют энергии 8,6 э. в. и 11,5 э. в. Первому из этих расстояний соответствует максимум интенсивности полосы $K\beta_x$Al, второму — минимум, вслед за которым начинается подъём кривой интенсивности на второй максимум, обусловленный второй зоной. Сплав имеет 1,38 электронов проводимости в среднем на атом. Первая зона может быть заполнена двумя электронами. Форма $K\beta_x$Al с двумя максимумами показывает, что электроны проводимости распределяются по двум зонам, каждая из которых только частично заполнена. При 66% (атомных) Al обе полосы $K\beta_x$Al и LαCu имеют по три максимума, которые довольно хорошо объясняются особенностью формы первых трёх зон этого сплава.

Интересно привести совершенно другую интерпретацию формы полосы $K\beta_x$Al в сплавах Al — Cu, приведённую в работе Скиннера и Джонстона[27]. Эти авторы указывают, что при 20% и 50% (атомных) Al в сплавах существуют одновременно две фазы, что и даёт два максимума на кривой интенсивности $K\beta_x$Al.

Те же авторы исследовали[27] K-полосу Be в металлическом Be и в разбавленных твёрдых растворах его в Cu и Al при содержании Be 1—2—3% (рис. 26). Авторы обращают внимание на то, что в таких разбавленных твёрдых растворах происходит резкое перераспределение интенсивности вдоль полосы KBe: интенсивность длинноволновой части возрастает по сравнению с интенсивностью коротковолновой части. Это указывает на то, что в вакантную K-оболочку атома малой примеси проникают, главным образом, электроны полосы проводимости с наименьшей кинетической энергией, т. е. и здесь

полного обобщения электронов нет. Обобщаются лишь электроны с наибольшей кинетической энергией, которые уходят от атомов малой примеси. Последние окружены в решётке только электронами с малыми кинетическими энергиями.

Это приводит авторов к следующей интерпретации длинноволнового горба полосы KBe в чистом металле: благодаря тепловым колебаниям, некоторые атомы Be временно выпадают из решётки и играют роль малой примеси. Эти атомы и дают горб на длинноволновой стороне полосы K бериллия.

Приведённая здесь интерпретация формы полос по Скиннеру и Джонстону обходится без теории зон. Эта интерпретация не может объяснить всех деталей формы полос, а потому является бесперспективной. Однако, соображения авторов следует иметь в виду, так как в отдельных случаях они могут оказаться существенными. В частности, они объясняют исчезновение характерной для металла резкой коротковолновой границы эмиссионной полосы атомов малой примеси.

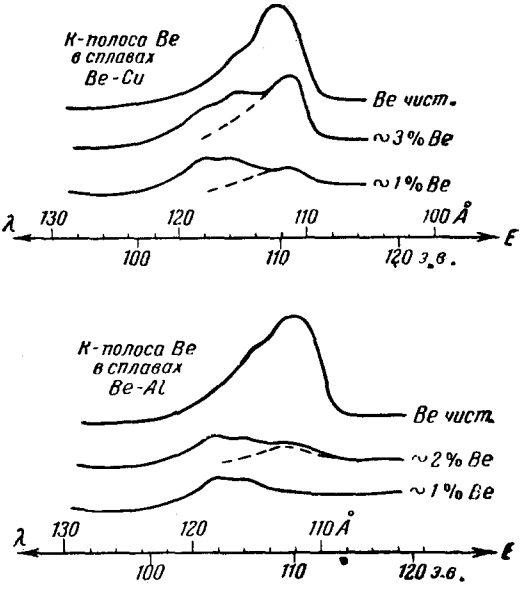

Рис. 26. Форма K-полосы бериллия в разбавленных твёрдых растворах Cu и Al.

Спектры атомов разбавленных твёрдых растворов имеют ещё одну интересную особенность, наблюдавшуюся как в приведённых выше случаях, так и в ряде других, например, в сплавах Ni — Cu по работе Фарино[28]: по мере разбавления ширина полосы уменьшается.

Как известно, по мере удаления атомов твёрдого тела и уменьшения взаимодействия между ними, уменьшается и ширина наружной полосы, являющейся у газов наиболее узкой. В сплавах Ni — Cu, 3d — оболочки Ni и Cu мало взаимодействуют друг с другом, волновые функции этих электронов не сращиваются. При уменьшении концентрации Ni в сплавах Ni — Cu увеличивается среднее расстояние между атомами никеля, т. е. взаимодействие между ними уменьшается, а действие атомов меди на атомы никеля не велико. Поэтому и уменьшается ширина полосы $L\alpha$Ni при разбавлении его в твёрдом растворе с медью. При 20% никеля в сплаве ширина $L\alpha$Ni уменьшается в 2 раза. Аналогичный эффект наблюдается и на

полосе $L\alpha Cu$, которая заметно сужается при разбавлении меди в твёрдом растворе с никелем.

В сплавах Ni — Cu форма полос $L\alpha$ Ni и Cu совершенно различная, что также указывает на несращиваемость волновых функций 3d — оболочек Ni и Cu и отсутствие полного обобщения валентных электронов этих атомов в бинарных сплавах.

О'Брайен и Скиннер[57] нашли значительное сходство K-полосы кислорода и $L_{II,III}$-полосы металла в следующих окислах: B_2O_3, BeO, MgO и Al_2O_3. Это указывает на то, что в этих соединениях имеется сильное обменное взаимодействие между валентными электронами обоих компонентов, в результате которого волновая функция полосы валентных электронов этих окислов имеет симметрию типа s вблизи узла решётки занятого ионом металла (2s в случае B или Be и 3s в случае Mg или Al), и симметрию типа p вблизи иона кислорода (2p).

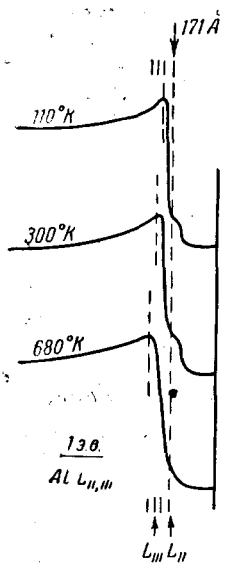

Рис. 27. Термическое расширение коротковолнового края эмиссионной полосы $L_{II,III}$ алюминия.

Остановимся теперь на ещё одном интересном применении эмиссионных полос рентгеновского спектра к изучению теплового размытия поверхности Ферми. Как известно, при абсолютном нуле функция распределения f Ферми имеет резкую границу со стороны больших значений энергии E и падает до нуля на поверхности Ферми при $E = E_Ф$. При температуре T распределение Ферми теряет резкую границу и размазывается по всем значениям энергии, согласно формуле

$$f = \frac{1}{e^{(E-E_Ф)/kT} + 1}. \qquad (20)$$

Резкий коротковолновый край эмиссионных полос металлов объясняется обрывом заполненных состояний на поверхности Ферми. С увеличением температуры этот край полосы должен становиться более пологим, ширина его возрастает. На рис. 27 представлены результаты соответствующего исследования Скиннера[29,56] края полосы $L_{II,III}$ Al при температурах 110°K, 300°K и 680°K. Длина волны этого края 171 Å обеспечивает достаточную разрешающую силу в э. в. Считая, что экспериментально можно обнаружить эффект только от 95% общего количества электронов, получим, исходя из формулы (20), ширину размытия, равную $6kT$. Пренебрегая поправкой на ширину нижнего уровня (L_{III}) и введя поправку на ширину щели, пользуясь шириной линейчатого искрового спектра в той же области длин волн, Скиннер получил следующую таблицу 5, где сопоставлена исправленная ширина W края в э. в. с величиной $6kT$ в э. в.

Как видно, теория очень хорошо оправдывается при 110°К и 300°К, но при температуре 680°К, близкой к точке плавления, благодаря начинающемуся разрушению решётки, наблюдается дополнительное размытие.

Таблица 5

T°K	W	$6kT$
110	0,06 ± 0,03	0,057
300	0,17 ± 0,03	0,156
680	0,44 ± 0,05	0,354

Из приведённых здесь соображений, а также из теории главного края спектров поглощения металлов (см. ниже), следует, что поверхности Ферми соответствует точка перегиба коротковолновой резко спадающей ветви эмиссионной полосы металлов. Поэтому (ширину полосы следует определять от длинноволнового начала её отсекая «длинноволновой хвост») до указанной точки перегиба.

5. Теории сателлитов

Существует несколько теорий сателлитов. Можно считать, что каждая из этих теорий справедлива для некоторой группы сателлитов. Наибольшим распространением в настоящее время пользуется теория кратной ионизации Вентцеля[30] и Дрюйвестейна[31]. Согласно этой теории, сателлиты возникают при тех же переходах, при которых образуются соседние основные, «производящие» линии, но при дополнительном отсутствии ещё одного или двух электронов атома, т. е. при многократной ионизации атома. Это несколько уменьшает длину волны производящей линии, что и даёт коротковолновый сателлит. Так, например, по Дрюйвестейну сателлит $K\beta'''$ появляется при одновременной двойной ионизации KL_{III}.

Этим символом обозначается энергия атома при отсутствии одного K-электрона и одного L_{III}-электрона. Энергия предполагается выраженной в ридбергах. Сателлит $K\beta'''$ характеризуется переходом $KL_{III} \longrightarrow L_{III}M_{II,III}$, так как производящая линия $K\beta_I$ возникает при переходе $K \longrightarrow M_{II,III}$. Энергия состояния двойной ионизации может быть приближённо подсчитана по следующей схеме (считая константу экранирования равной 1):

$$(KL_{III})_z = K_z + (L_{III})_{z+1}; \quad (L_{III}M_{II,\,III})_z = (L_{III})_z + (M_{II,III})_{z+1},$$

где Z — атомный номер. Разность этих термов даёт энергию кванта сателлита $K\beta'''$, тогда как энергия $K\beta_I$ равна $K_z - (M_{II,III})_z$. Таким образом, разность энергий между сателлитом и производящей линией равна:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = (L_{III} - M_{II,\,III})_{z+1} - (L_{III} - M_{II,\,III})_z . \qquad (21)$$

Эта величина зависит от атомного номера Z линейно. Действительно, разности $(L_{III} - M_{II,III})$ дают энергию (в ридбергах) некото-

рой, хотя и запрещённой правилами отбора, линии. По закону Мозли:

$$(L_{III} - M_{II,III})_z = A\,(Z-a)^2,$$

откуда, по (21):

$$\frac{\Delta\nu}{R} = A\,[(Z+1)-a]^2 - A\,(Z-a)^2 = 2AZ - A\,(2a-1). \qquad (22)$$

Полученная зависимость отличается от закона Мозли, по которому $\sqrt{\nu/R}$ линейно зависит от атомного номера. Для проверки выражения (22), к сожалению, имеющийся экспериментальный материал недостаточен.

Двойная ионизация атома может наступить в результате следующих явлений:

1) последовательной ионизации двумя электронами;
2) одновременной ионизации атома одним электроном катодного пучка;
3) внутренней конверсии атома после однократной ионизации.

Первое из этих явлений мало вероятно, ввиду малой продолжительности жизни метастабильного состояния атома. Кроме того, так как вероятность ионизации атома электронным ударом зависит линейно от силы тока в рентгеновской трубке, то интенсивность сателлитов при последовательной ионизации зависела бы от квадрата силы тока. Однако, по экспериментальным данным, интенсивность сателлитов зависит линейно от силы тока. Таким образом, первую из указанных возможностей следует отбросить.

При одновременной ионизации ударом одного электрона энергия этого электрона должна быть достаточна для ионизации двух внутренних уровней атома. Поэтому напряжение возбуждения сателлитов должно быть выше напряжения возбуждения производящих линий. Проверка этого весьма затруднена, так как интенсивность сателлитов вблизи потенциала возбуждения весьма мала. Всё же целый ряд экспериментов, несомненно, показывает, что некоторые сателлиты K-серии появляются при более высоком потенциале возбуждения, чем производящие линии.

В применении к сателлитам, внутренняя конверсия атома, приводящая к двойной ионизации, рассмотрена впервые в работе Костера и Кронига [32]. Эти авторы заметили, что хотя вероятности возбуждения всех трёх уровней L-серии одинаковы, общая интенсивность всех линий, возникающих с L_I-уровня, значительно меньше общей интенсивности линий, возникающих с уровней L_{II} и L_{III}. Это может быть объяснено Оже-эффектом, согласно которому при ионизации уровня L_I происходит переход электрона с L_{III} на L_I, заполняющий L_I-уровень. Энергия, освобождённая при таком переходе у элементов с атомным номером $Z < 50$, оказывается достаточной для ионизации уровня $M_{IV,V}$. В результате, переход электрона с уровня L_{III} на L_I оказывается безрадиационным, атом испускает вместо

кванта электрон, переходя в состояние двойной ионизации $L_{III}M_{IV,V}$. Таким образом, описанный Оже-эффект подготавливает атом к испусканию сателлитов. Действительно, по экспериментальным данным, интенсивность коротковолновых сателлитов линии $L\alpha_1$ резко убывает от 45 Rh до 49 In.

При увеличении атомного номера выше $Z = 73$, описанный Оже-эффект снова становится возможным; энергия, освобождающаяся при переходе электрона с L_{III} на L_I, достаточна для ионизации уровня M_V, а при $Z > 77$ — также и уровня M_{IV}. Интенсивность сателлитов $L\alpha$ в зависимости от атомного номера исследована Шрэдером. Полученные данные опубликованы в работе Купера [16]. На рис. 28 сплошная кривая даёт ход интегральной интенсивности $L\alpha$-сателлитов, пунктиром показано разложение по группам $L_{III}M_V$ и $L_{III}M_{IV}$-сателлитов. Хорошо заметно резкое возрастание интенсивности при $Z > 73$ и $Z > 77$.

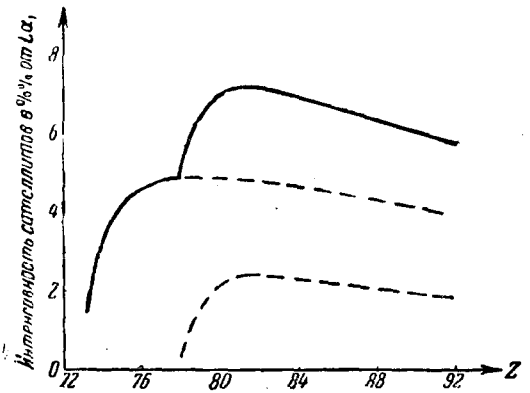

Рис. 28. Зависимость относительной интенсивности $L\alpha$-сателлитов от атомного номера Z.

Аналогичное явление происходит с сателлитами линии $L\beta_1$. Согласно Хиршу [33], интегральная интенсивность коротковолновых сателлитов этой линии резко уменьшается около атомного номера 40. Линия $L\beta_1$ появляется в результате перехода $L_{II} \rightarrow M_{IV}$. Так как $(L_I - L_{II})_z > (M_{IV,V})_{z+1}$ только для элементов с атомным номером $Z \leqslant 40$, то указанное уменьшение яркости сателлитов линии $L\beta_1$ связано с Оже-эффектом, в результате которого атом оказывается в состоянии двойной ионизации $L_{II}M_{IV,V}$. Если после этого произойдёт переход электрона с уровня M_{IV} на уровень L_{II}, то вместо линии $L\beta_1$ атом испустит коротковолновый сателлит этой линии.

В M-серии Оже-эффект установлен для коротковолнового сателлита линии $M\alpha_1$; интенсивность его растёт у элементов с атомными номерами от 78 (Pt) до 82 (Pb) и резко падает у 90 (Th) и 92 (U). Это хорошо объясняется, если предположить, что ионизация уровня M_{III} даёт безрадиационный переход $M_{III} \rightarrow M_V$ с одновременным испусканием электрона с уровня $N_{IV,V}$. Затем может возникнуть сателлит при переходе $M_V N_{IV,V} \rightarrow N_{VII} N_{IV,V}$.

Интересный тип Оже-эффекта найден в L-серии серебра. Исследуя эту серию при напряжениях выше потенциала ионизации K-уровня серебра, Барбанк [35] обнаружил три новые слабые линии

с длинами волн 4,030 Å, 4,016 Å и 3,805 Å. Эти линии появлялись в спектре только при напряжениях выше потенциала ионизации K-уровня. Для того чтобы столь слабые линии были заметны на фоне непрерывного спектра, который при напряжении 80 kV достигает у серебра значительной интенсивности, был применён алюминиевый анод, покрытый лишь тонким слоем серебра. Толщина слоя выбиралась так, чтобы возбуждённые на нижней границе его лучи с длиной волны 4 Å могли бы выйти сквозь этот слой наружу; более толстый слой дал бы только более жёсткую часть непрерывного спектра, которая у алюминия значительно слабее, чем у серебра. Происхождение найденных линий было объяснено Р. Д. Ричтмайером [36], предположившим существование безрадиационных переходов в K-серии с одного из уровней L-серии на K-уровень. В результате такого перехода атом испускает второй L-электрон и оказывается в состоянии двойной ионизации. Найденные Барбанком три линии Ричтмайер объяснил следующими переходами: $L_{II}\,L_{III} \longrightarrow L_{III}\,M_{IV,V}$; $L_{II}\,L_{III} \longrightarrow L_{II}\,M_{IV,V}$ и $L^2_{III} \longrightarrow L_{III}\,M_{IV,V}$. Вычисленная Ричтмайером вероятность рассматриваемых процессов согласуется с найденной Барбанком интенсивностью этих сателлитов. Следует отметить, что экспериментальное обнаружение столь слабых линий, затушёвываемых непрерывным спектром, встречает большие трудности. Так, например, Фейт и Киркпатрик [37], работая на аппаратуре Барбанка, не смогли обнаружить аналогичных новых линий в L-серии молибдена при превышении потенциала ионизации K-уровня его. Для того чтобы избавиться, по возможности, от непрерывного спектра, в этой работе было использовано полное отражение от слоя магния на стекле под таким углом, что отражения высших порядков полностью срезались.

Сателлиты K-серии, очевидно, не могут быть объяснены Оже-эффектом. Двойная K-ионизация, при которой отсутствует один K-электрон, может, как указано выше, возникнуть лишь непосредственно в результате удара электрона, энергия которого достаточна для вырывания двух электронов атома, например, одного K-электрона и одного L-электрона.

Другая теория сателлитов была предложена Ф. К. Ричтмайером [38]. Согласно этой теории, сателлиты возникают при ионизации внутреннего уровня с одновременным возбуждением наружного электрона на один из оптических уровней атома. Как показал Блох [39], вероятность одновременного возникновения обоих процессов при ударе электроном с достаточной энергией близка к единице. В подготовленном таким образом атоме могут произойти одновременно два перехода: 1) переход, дающий производящую (основную) линию, и 2) переход возбуждённого на оптический уровень электрона на один из внешних уровней атома.

Так как оба перехода совершаются в едином акте, атом излучает один квант, энергия и частота которого отличаются от энергии и частоты производящей линии на величину, соответствующую пере-

ходу оптического электрона, характерную, таким образом, для некоторой оптической линии. Поэтому разность термов между сателлитом и производящей линией следует закону Мозли:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = A(Z-a)^2,$$

отличаясь от аналогичной зависимости в теории кратной ионизации (см. формулу 22). Однако, исследование этой зависимости не позволяет сделать выбор между обеими теориями, так как обычно один и тот же сателлит не встречается у элементов со значительным интервалом атомных номеров. Кроме того, как мы увидим дальше, длины волн сателлитов довольно сильно зависят от химической связи и кристаллической решётки.

Трудность определения потенциалов возбуждения сателлитов не позволяет воспользоваться и этим критерием для установления того или иного механизма происхождения данного сателлита; хотя, очевидно, что для ионизации внутреннего уровня и возбуждения наружного (по теории двойных переходов) необходима значительно меньшая энергия, чем для ионизации двух внутренних уровней (по теории двойной ионизации для K-серии).

Сравнивая вероятности двойной ионизации и двойного перехода, Пинчерле[40] приходит к выводу, что интенсивность сателлитов, образованных по второй из этих теорий, слишком мала, чтобы быть доступной для экспериментального обнаружения. Блох считает, что первая теория объясняет сателлиты L-серии, тогда как вторая — сателлиты K-серии. Повидимому, всё же, $K\alpha$-сателлиты и некоторые $K\beta$-сателлиты объясняются теорией кратной ионизации[41,42,43].

Сравнивая обе рассмотренные выше теории, необходимо также отметить, что влияние химической связи и окружения в решётке твёрдого тела должно сказываться очень сильно на сателлитах, возникающих при двойных переходах, так как в этом случае на обычные рентгеновские спектры как бы накладываются оптические спектры (своего рода Раман-эффект). Сателлиты же, образованные по теории кратной ионизации, должны быть значительно менее подвержены влиянию химической связи, примерно, в той же мере, что и производящие линии.

Влияние химической связи на сателлиты было исследовано в целом ряде работ. При изучении группы $K\beta$ сателлитов Al и Mg Карлсон и Зигбан[52] заметили, что форма сателлитов $K\beta^{III}$ и $K\beta^{IV}$ воспроизводит форму производящей линии $K\beta_x$ у металла, $K\beta_1$ у окиси. Как уже указывалось, $K\beta_x$ металлов имеет резкий коротковолновый край, в соответствии с незаполненной полосой проводимости. Такую же форму имеют и сателлиты β^{III} и β^{IV}. У окислов Al и Mg зона заполнена, и $K\beta_1$ — симметричная линия. Симметричными являются и сателлиты β^{III} и β^{IV}. Это подтверждает общность проис-

хождения сателлитов и производящих линий при переходах между одними и теми же уровнями; в данном случае имеет место переход $K \rightarrow M_{II,III}$, при дополнительном отсутствии электрона на уровне $L_{II,III}$ в случае β^{III}, или на уровне L_I — в случае β^{IV}.

Аналогичный эффект найден М. Блохиным[13] у тех же сателлитов хрома. В этой же работе обнаружены также следующие изменения сателлитов, в зависимости от характера химических связей: сателлит $K\beta^{III}$ хрома у металла — одиночная линия, в соединениях раздваивается. С увеличением валентности хрома в соединениях β^{III} и β^{IV} смещаются в длинноволновую сторону; например, β^{III} у 3-валентных соединений смещена на 0,8 э. в., у 6-валентных соединений — на 1,9 э. в. по сравнению с металлическим хромом. Происходят также резкие изменения интенсивности сателлитов. Так, например, интенсивность β^{III} по сравнению с интенсивностью диаграммной линии β_5 при переходе от металла к окиси Cr_2O_3 увеличивается в 1,5 раза, а у 6-валентных соединений — почти в два раза. Одновременно относительная интенсивность β^{IV} у 3-валентных соединений увеличивается также в 1,5 раза, а у 6-валентных — становится почти в 2 раза меньше, чем у металла. Относительная интенсивность β^{II} (по сравнению с β_5) у 6-валентных соединений в 2 раза больше, чем у 3-валентных, а у металлического хрома этот сателлит совсем отсутствует. Указанные изменения столь резки, что могут служить критерием для установления валентности хрома в соединениях.

Существуют сателлиты, появляющиеся с длинноволновой стороны производящих линий. Таковы, например, $K\beta'$, $K\eta$, длинноволновый сателлит $K\beta_5$ молибдена. Последний рассмотрен Блохом и Россом[44,39], которые предполагают следующий механизм образования этого сателлита: переход, дающий производящую линию (в данном случае — квадрупольную $K\beta_5$), сопровождается выбрасыванием одного из наружных электронов из атома. Выделяющаяся при первом из этих переходов энергия распределяется между излучёнными квантом и электроном. В результате появляется длинноволновый сателлит, коротковолновая граница которого должна быть резкой и соответствовать ионизации наружного электрона без сообщения ему кинетической энергии. Значительная ширина длинноволновых сателлитов объясняется тем, что вылетающий из атома электрон может получить бо́льшую или меньшую кинетическую энергию. Очевидно, что такие сателлиты должны быть в значительной мере подвержены влиянию химических связей.

Аналогичный механизм был предложен М. Блохиным[13] для объяснения сателлитов $K\eta$ и $K\beta'$. Для элементов 23V — 29Cr положение $K\eta$ в спектре очень хорошо объясняется запрещённым переходом $K \rightarrow M_I$ с одновременным испусканием электрона с уровня $M_{II,III}$. Сателлит $K\beta'$ хрома хорошо объясняется переходом $K \rightarrow M_{II,III}$ (дающим линию $K\beta'$) с одновременным выбрасыванием в полосу проводимости электрона с уровня $M_{IV,V}$ атома. В зависимости от ко-

нечной энергии выброшенного электрона, длина волны испущенного кванта будет больше или меньше. Поэтому распределение интенсивности этой широкой полосы по энергии даёт распределение плотности состояний полосы проводимости у металлов. Описанный механизм образования $K\beta'$ у хрома оказался вполне применимым у железа [45] и у марганца (по неопубликованной работе И. Сорокина).

Длинноволновые сателлиты особенно резко зависят от химических связей. Так, $K\beta'$ Al и Mg [52] почти не заметна у металлов и очень ярка у окислов. Сателлит η хрома [13] при переходе от металла к окислу смещается в длинноволновую сторону на 2 э. в. Сателлит $K\beta'$ хрома при переходе от металла к 3- и 6-валентным соединениям резко меняет свою форму и относительную интенсивность.

За последние годы обнаружен целый ряд очень слабых сателлитов, не получивших до сих пор объяснения. Таких сателлитов особенно много в $K\beta$-группе [9, 46, 47, 48, 49]. Имеющийся экспериментальный материал по этим линиям ещё очень недостаточен. В дальнейшем необходимо исследовать эти сателлиты для возможно большего числа элементов. Многочисленные сателлиты были также найдены и вблизи линий α L-серии для элементов от 42Mo до 56Ba [50]. Сателлиты M-серии вольфрама исследованы Мюнье, Бирденом и Шоу [51].

Кроме рассмотренных выше основных теорий сателлитов, в литературе встречаются попытки объяснить некоторые сателлиты другими механизмами. Так, Валасек [8] объясняет некоторые коротковолновые сателлиты хлора в $K\beta$-группе у каменной соли переходами электронов с оптических уровней, а один длинноволновый сателлит — переходом с уровня $L_{II,III}$ иона натрия. Гулюбей [46] объясняет сателлит $K\beta_6$ у 42Mo — 45Rh двойным переходом $(K \rightarrow M_{III}) + (M_I \rightarrow M_{II,III})$, возникающим при одновременной двойной ионизации двух внутренних уровней K и M_I.

Обратимся теперь к попыткам объяснения формы сложной «сателлитной структуры», наблюдающейся вблизи ярких линий вакуумной области спектра. Несмотря на сравнительно большую дисперсию в этой области, отдельные сателлиты столь широки и близки друг к другу, что их нельзя разделить, и они сливаются в одну полосу неравномерной интенсивности. В работах Ричтмайера и Рамберга [53] для сателлитов $L\alpha$ и $L\beta_2$ золота и Пинчерле [54] для сателлитов $L\alpha$ 37Rb, 42Mo, 47Ag, 51Sb и 56Ba, сателлитов $L\beta_1$ 46Pd и сателлитов $L\beta_2$ 55Cs были вычислены положения и интенсивности всех возможных случаев переходов между двумя состояниями двойной ионизации, с учётом различных возможных состояний внешних электронов. Полученные результаты лишь в общих чертах воспроизводят действительно наблюдающуюся форму сателлитной структуры, почему мы и не будем более детально останавливаться на этих работах.

Особый класс сателлитов исследован О'Брайеном и Скиннером[57] в ультрадлинноволновой области спектра. Были получены эмиссионные полосы галоидов в щёлочегалоидах: K-полосы фторидов, $L_{II,III}$-полосы хлоридов, $M_{IV,V}$-полосы бромидов и $N_{IV,V}$-полоса CsJ. Для RbBr был также получен спектр полосы $M_{IV,V}$ рубидия. Во всех случаях с коротковолновой стороны от главной эмиссионной полосы на расстоянии от 1 до 4 э. в. наблюдается сателлит исключительной яркости. Аналогичный сателлит найден также у K-полос металлов в соединениях: B_2O_3, BeO, MgO, Al_2O_3, BN, K-полоса кислорода в тех же соединениях не имеет такого сателлита.

Авторы считают, что в соединениях со смешанной ионной и ковалентной связью на самом деле имеются ионы и нейтральные атомы, чем и объясняется такое раздваивание спектров. Каждый узел решётки таких соединений может быть попеременно ионом или нейтральным атомом, со сменой состояний в среднем через 10^{-15} сек. В галоидах примесь нейтральных атомов составляет лишь небольшой процент, так как рассматриваемые сателлиты относительно слабы. Указанные выше окислы состоят из положительных ионов металла и отрицательных ионов кислорода, со значительной примесью нейтральных атомов металла. Типичное гомополярное соединение SiC не даёт таких сателлитов ни в K-спектре углерода, ни в $L_{II,III}$-спектре Si. Такие же результаты дают и спектры SiO_2, что указывает на ковалентный характер связи в кварце.

Можно, однако, усомниться в правильности интерпретации авторами спектров щёлочегалоидов, так как известно, что в некоторых из них появляются нейтральные атомы лишь под влиянием воздействия рентгеновских лучей.

Аналогичный эффект расщепления полос исследован Фогелем[58] у $K\beta$-полосы серы элементарной и в некоторых соединениях. Это расщепление порядка 3,5 э. в.; возможно, оно также объясняется наличием различных валентных состояний атомов серы в узлах решётки.

(*Продолжение см. в следующем номере*).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Боровский и М. Блохин. Рентгено-спектральный анализ, ГОНТИ (1939).
2. М. Блохин. *Зав. Лаб.*, **5**, № 4, 439 (1936).
3. Г. Хевеши. Рентгено-химический анализ и его применения. Госхимиздат (1940).
4. L. Parratt. *Rev. Sci. Instr.*, **6**, 387 (1935).
5. C. Kurylenko. Dissert. (1939).
6. Skinner a. Johnston. *Proc. Roy. Soc.*, A, **161**, 420 (1937).
7. С. Векшинский. Новый метод металлографического исследования сплавов. Гостехиздат (1944).
8. J. Valasek. *Phys. Rev.*, **52**, 250 (1937).
9. E. Carlsson. *Zs. f. Phys.*, **84**, 119 (1933).

10. A. E. Sandström. *Zs. f. Phys.*, **66**, 784 (1930).
11. A. E. Sandström. Dissert, Upsala (1935).
12. A. T. Maittra. *Indian Journ. of Phys.*, **11**, ч. II, 77 (1937).
13. М. Блохин. *ЖЭТФ*, **9**, 1515 (1939).
14. В. Вейскопф. *Усп. физ. наук*, **13**, № 4, 552 (1933).
15. E. Ramberg a. F. K. Richtmeyer. *Phys. Rev.*, **51**, № 11, 913 (1937).
16. J. Cooper. *Phys. Rev.*, **61**, 234 (1942).
17. H. H. Roseberry a. J. A. Bearden. *Phys. Rev.*, **50**, 204 (1936).
18. Э. Вайнштейн. *Д. А. Н.*, XI, № 3 (1943).
19. T. Snyder. *Phys. Rev.*, **59**, 168 (1941).
20. Bearden a. Friedman. *Phys, Rev.*, **58**, 387 (1940).
21. Beeman a. Friedman. *Phys, Rev.*, **56**, 392 (1939).
22. O'Bryan a. Skinner. *Phys. Rev.*, **45**, 370 (1934).
23. Farineau. *Ann. de Phys.* (11), **10**, июль, август, стр. 20 (1938).
24. Jones, Mott a. Skinner. *Phys. Rev.*, **45**, 379 (1934).
25. O. Bryan a. Skinner. *Phys. Rev.*, **45**, 370 (1934).
26. J. Farineau. *Journ. Phys. Rad.* (7), **10**, 327 (1939).
27. Skinner a. Johnston. *Proc. Phys. Soc.*, **34**, 109 (1938).
28. J. Farineau et M. Morand. *Journ. Phys. Rad.* (7), **9**, № 10, 447 (1938).
29. Skinner. *Nature*, **142**, 432 (1938).
30. G. Wentzel. *Ann. d. Phys.*, **66**, 437 (1921); *Zs. f. Phys.*, **31**, 445 (1925).
31. M. Druyvesteyn. *Zs. f. Phys.* **43**, 707 (1928).
32. D. Coster u. R. Kronig. *Physica*, **2**, 13 (1935).
33. F. R. Hirsh. *Phys. Rev.*, **50**, 191 (1936).
34. F. R. Hirsh. *Phys. Rev.*, **57**, 662 (1940).
35. C. J. Burbank. *Phys. Rev.*, **56** 142 (1939).
36. R. D. Richtmeyer. *Phys. Rev.*, **56**, 146 (1939).
37. W. Veith a. P. Kirkpatrick. *Phys. Rev.*, **56**, 705 (1939).
38. F. K. Richtmeyer. *Phil. Mag.*, **6**, 64 (1928); *Journ. Frankl. Inst.* **208**, 325 (1929).
39. F. Bloch. *Phys. Rev.*, **48**, 187 (1935).
40. L. Pincherle. *Nuovo Cimento*, **14**, 185 (1937).
41. F. Wisshak. *Ann. d. Phys.* (5), **28**, 71 (1937).
42. E. Kennard a. E. Ramberg. *Phys. Rev.*, **46**, 1040 (1934).
43. R. D. Richtmeyer. *Phys. Rev.*, **49**, 1 (1936).
44. Bloch a. Ross. *Phys. Rev.*, **47**, 884 (1935).
45. Я. Фогель. *ЖЭТФ*, **10**, 1455 (1940).
46. H. Hulubei. C. R., **201**, 1356 (1935); *C. R.*, **205**, 440 (1937).
47. Cauchois. *C. R.*, **201**, 1359 (1935).
48. T. Hayasi. *Sci. Rep. Tohôku Imp. Univ.* (1), **25**, 735 (1936).
49. H. Tasaki *Journ. Sci. Hiroshima Univ., A*, **6**, 299 (1940).
50. C. A. Randall a. L. G. Parratt. *Phys. Rev.*, **57**, 786 (1940).
51. J. H. Munier, J. A. Bearden a. C. H. Shaw, *Phys. Rev.*, **58**, 537 (1940).
52. H. Karlsson u. M. Siegbahn. *Zs. Phys.*, **88**, 76 (1934).
53. Richtmeyer a. Ramberg. *Phys. Rev.*, **51**, 925 (1937).
54. L. Pincherle. *Phys. Rev.*, **61**, 225 (1942).
55. L. Valašek. *Phys. Rev.*, **53**, 274 (1938); *Phys. Rev.*, **58**, 213 (1940).
56. H. Skinner, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, **239**, № 0.801, 95 (1940).
57. O'Bryan a. H. Skinner, *Proc. Roy. Soc.*, A, **176**, № 965, 229 (1940).
58. Я. Фогель, *ЖЭТФ*, **15**, вып. 10, 545 (1945).