

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ, КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СОСТОЯНИЯМ*)

М. А. Блохин

III. АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ

1. Общие сведения

При прохождении рентгеновских лучей сквозь вещество происходит ослабление лучей, благодаря рассеиванию квантов при столкновениях с электронами (кажущееся поглощение) и благодаря фотоэффекту — вырыванию электронов из атомов с их внутренних уровней (фотоэлектрическое или истинное поглощение). При длинах волн более одного ангстрема, рассеяние играет ничтожную роль, и коэффициент ослабления μ практически совпадает с коэффициентом истинного поглощения τ , определяемого по измерениям интенсивности рентгеновских лучей до (I_0) и после (I) прохождения через вещество толщиной d :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \cong I_0 e^{-\tau d}.$$

Для того чтобы истинное поглощение могло иметь место, энергия кванта должна быть равна изменению энергии атома в результате фотоэффекта. Вырываемые квантом с внутренних уровней электроны могут переходить на свободные от электронов верхние уровни атома или решётки твёрдого тела. В зависимости от вероятности этих переходов будет находиться и величина коэффициента истинного поглощения.

Как установил Зигбан, вероятность таких абсорбционных переходов электронов снизу вверх выражается теми же правилами отбора, которые были установлены ранее для эмиссионных линейчатых спектров и рассмотрены в начале раздела II настоящей статьи.

Таким образом, спектры поглощения зависят от того, куда именно будет выброшен из атома электрон. Коэффициент τ зависит как от вероятности перехода $p(E)$, т. е. от квантовых чисел начальных и конечных уровней переходов, так и от плотности $n(E)$ свободных разрешённых состояний вне атома, например, в полосе проводимости металлов:

$$\tau(E) = p(E) \cdot n(E), \quad (1)$$

*) Окончание. См. Успехи физических наук, т. XXVIII, вып. 4.

где E — изменение энергии атома в результате перехода, совпадающее с величиной энергии поглощённого кванта $h\nu$. Измеряя зависимость τ от ν в соответствующей области спектра, можно судить о распределении свободных разрешённых состояний электронов вне атома.

Для того чтобы разобраться во всех явлениях тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, рассмотрим сперва поглощение свободными атомами.

2. Одноатомные газы

Наиболее ясная интерпретация абсорбционного спектра свободных атомов дана Парратом¹, исследовавшим К-край поглощения аргона (рис. 1). Экспериментальные результаты Парратта подтвер-

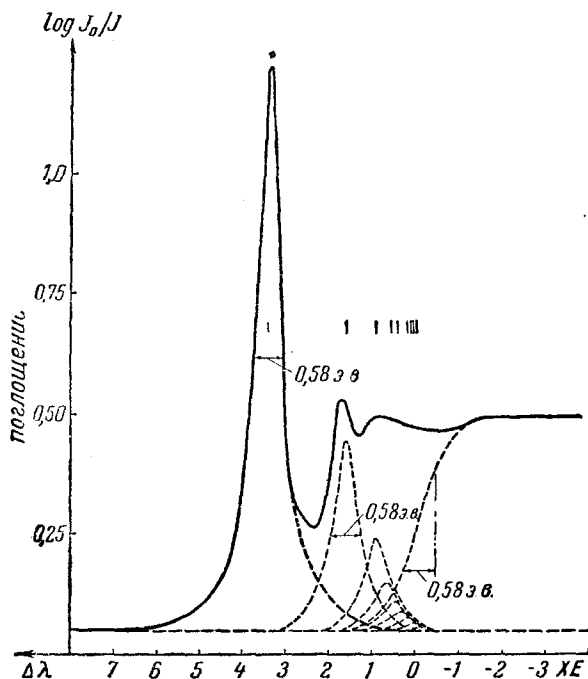


Рис 1. К-спектр поглощения аргона.

ждены впоследствии Линдом и Нилссоном². Спектр этот имеет ярко выраженные «белые» резонансные линии, представляющие собою поглощение в результате переброса электрона с уровня $1s$ на один из свободных уровней $n\pi$, где n — главное квантовое число. У аргона

последний из занятых уровней — $3p$. Таким образом, согласно правилам отбора, поглощение даёт резонансные линии при переходах $1s \rightarrow 4p$, $1s \rightarrow 5p$, $1s \rightarrow 6p, \dots$, $1s \rightarrow \infty$, т. е. серию всё более сближающихся линий, переходящих за пределами этой серии в непрерывное поглощение. Ширина этих линий определяется шириной K -уровня аргона, так как шириной оптических уровней можно пренебречь. Наиболее длинноволновая линия представляет собою переход $1s \rightarrow 4p$. Экспериментальная ширина её $0,58$ э. в. Парратт принял эту ширину и для всех остальных линий, которые благодаря своей ширине и близости друг к другу с увеличением n перестают разделяться. Парратт сделал разложение абсорбционной кривой на составляющие линии, воспользовавшись положением линии $1s \rightarrow 4p$ в спектре и расстояниями между уровнями $4p \rightarrow 5p$, $5p \rightarrow 6p$, $6p \rightarrow 7p, \dots$, а также расстоянием $4p \rightarrow \infty$ по данным оптических спектров следующего за аргоном элемента $19K$, так как эффективный заряд атомного остатка у ионизированного аргона увеличивается на единицу. Относительная интенсивность отдельных линий поглощения была выбрана так, чтобы суперпозиция всех линий дала экспериментальную кривую. Относительные интенсивности первых четырёх линий (переходы на $4p$, $5p$, $6p$, $7p$) оказались равными: $100:34:18:8,5$. Эти величины дают относительную вероятность соответствующих переходов. На рис. 1 по абсциссе нанесены энергии в э. в., отсчитанные от нуля, соответствующего началу непрерывного поглощения.

Интенсивность селективных линий поглощения вычислена Вайнштейном и Нарбутом⁵¹ для атомов благородных газов и некоторых ионов в молекулах газов, если эти ионы имеют строение атома благородного газа. Полученная авторами формула

$$I \approx 340 \cdot \frac{\eta^5}{Z^7 \cdot n^3}$$

даёт зависимость интенсивности I селективных линий поглощения от атомного номера Z , главного квантового числа n наружного уровня абсорбционного перехода и эффективного заряда ядра η того же уровня в атоме с удалённым внутренним электроном, т. е. после процесса поглощения. Относительные интенсивности первых четырёх линий поглощения для аргона, вычисленные по этой формуле, равны: $100:51:30:19$, что более или менее соответствует эксперименту.

Существенным следствием этой формулы является резкая зависимость I от η . Как указывают авторы, в гетерополярных молекулах для аниона η близка к нулю, а для катиона $\eta > 1$. Поэтому, например, в K -спектре поглощения Cl^- в молекуле HCl , $I = 0$ и селективные линии не должны появляться, что соответствует экспериментальным данным. Этот эффект особенно интересен в связи с тем, что ион Cl^- имеет то же строение, что и атом Ag .

Описанное здесь резонансное поглощение, связанное с переходами электронов на оптические резонансные уровни атомов, было

впервые рассмотрено Косселем и получило название «косселевской структуры поглощения». Эта структура распространяется всего на несколько э. в. по спектру.

Принс⁵⁰ исследовал $L_{II,III}$ край поглощения аргона (рис. 2). Этот спектр возникает, согласно правилам отбора, при переходах электронов с уровня $2p$ на уровни ns ($n \geq 4$) и nd ($n \geq 3$). Сравнение с оптическими уровнями $19K$ позволяет и здесь дать интерпретацию отдельных белых линий спектра поглощения аргона, однако, разрешающая сила в этой работе была значительно меньше, чем в работе Парратта.

Шоу³ исследовал абсорбционный спектр K -края криптона, однако, благодаря значительной ширине K -уровня $36 K\gamma$, тонкая структура не разрешается, размывается по спектру и, в результате, белые линии резонансного поглощения не появляются.

То же относится и к K -краю поглощения брома, исследованному Чиоффари⁴ по спектру паров HBr . В этой молекуле ион водорода лишён электронов, и потому всё поглощение молекулы ограничивается поглощением иона брома. Ширина K -уровня брома равна $7,2$ э. в., благодаря чему косселевская структура и не наблюдается.



Рис. 2. Край $L_{II,III}$ аргона.

3. Двухатомные газы

Проблема поглощения атома, входящего в состав двухатомной молекулы, рассмотрена Кронигом⁵. Обычно коэффициент поглощения рассматривают как функцию длины волны λ или частоты ν , например $\mu(\nu)$. Если в процессе поглощения кванта $h\nu$ из свободного атома вырывается электрон, энергия связи которого в атоме равна $E_0 < h\nu$, то электрон приобретает кинетическую энергию w :

$$h\nu = E_0 + w.$$

Коэффициент поглощения для изолированного атома может быть представлен как функция от w :

$$\mu(\nu) = k(w).$$

Если атом A входит в состав молекулы AB , то вырываемый электрон движется в поле обоих атомов. Коэффициент поглощения в этом

случае обозначим $K(w)$. Задача сводится к определению отношения:

$$\frac{K(w)}{k(w)} = \chi.$$

При равновесии в одну секунду рекомбинирует столько же атомов, сколько их ионизируется в результате истинного поглощения рентгеновских лучей. Вероятность поглощения атомом кванта $h\nu$ с вырыванием фотоэлектрона с кинетической энергией w равна вероятности возвращения на тот же уровень электрона с кинетической энергией w с эмиссией кванта $h\nu$. Принимая во внимание равенство этих вероятностей, Крониг решает обратную задачу, определяя вероятность второго из упомянутых процессов.

Величина $k(w)$ пропорциональна вероятности перехода атома из состояния j (электрон в K -оболочке) в состояние j' (электрон вырван из атома). Эта вероятность равна:

$$|x(j, j')|^2 + |y(j, j')|^2 + |z(j, j')|^2,$$

где

$$x(j, j') = \int \Psi_j^* x \Psi_{j'} dx dy dz.$$

и т. д. Если в изолированном атоме вероятность перехода электронной системы из состояния j в более высокое энергетическое состояние j' равна $(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2)$, а при вхождении этого атома в состав двухатомной молекулы вероятность того же перехода равна $(x_2^2 + y_2^2 + z_2^2)$, то:

$$\chi = \frac{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}. \quad (2)$$

Функция $\Psi_j = \Psi_0(x, y, z)$ представляет волновую функцию K -электрона, независимо от вхождения атома A в состав молекулы. В случае изолированного атома, если электрон движется по оси x , при $x = \pm \infty$, функция $\Psi_{j'}$ представляет плоскую электронную волну

$$\Psi_{j'} = N e^{2\pi i \alpha x}, \quad (3)$$

где $\alpha = \sqrt{2\mu w}/h$ — волновое число, μ — масса электрона, N — нормирующий фактор. Вблизи атома A эта плоская волна как-то деформируется, преобразуясь в некоторую функцию $\Psi_1(x, y, z)$. Тогда:

$$x_1 = \int \Psi_0^*(x, y, z) x \Psi_1(x, y, z) dx dy dz, \\ y_1 = z_1 = 0.$$

При наличии атома B , когда плоская волна (3) дойдёт до этого атома, он даст упруго рассеянную шаровую волну с убывающей амплитудой $c(\chi)/r$ (где χ — угол рассеяния), с сохранением величины α и w .

Когда плоская волна дойдёт до A (рис. 3), шаровая пройдёт с той же скоростью путь $\rho \cos \vartheta$, где ρ — расстояние между атомами, ϑ — угол между направлением BA (которое примем за новую ось x') и осью x . Когда плоская волна за атомом A пройдёт ещё путь x , шаровая волна дойдёт до атома A и за ним пройдёт ещё некоторый отрезок x' , т. е.:

$$\rho - \rho \cos \vartheta + x' = \rho(1 - \cos \vartheta) + x'.$$

Если размеры молекулы ρ значительно больше длины электронной волны λ , то на расстоянии ρ от атома B шаровую волну можно заменить плоской волной:

$$N \frac{c(\vartheta)}{\rho} e^{2\pi i a [\rho(1 - \cos \vartheta) + x']} = N q e^{2\pi i a x'},$$

где

$$q = \frac{c(\vartheta)}{\rho} e^{2\pi i a \rho(1 - \cos \vartheta)}.$$

Эта плоская волна подвергается такому же искажению вблизи атома A , как и рассмотренная выше плоская волна (3), и может быть представлена той же функцией $\Psi_1(x')$, только умноженной на q . Таким образом, на атом A одновременно действуют две одинаково искажённые волны:

$$\Psi_1(x) + q \cdot \Psi_1(x') = \Psi_2(x).$$

Теперь можно определить матричные элементы координат электрона, рассеиваемого молекулой:

$$x_2 = \int \Psi_0^*(x, y, z) \cdot x \cdot \Psi_2(x, y, z) dx dy dz.$$

Преобразовав x' к x , получим:

$$x_2 = x_1(1 + q \cdot \cos \vartheta); \quad x_2 = q \cdot x_1 \cdot \sin \vartheta; \quad z_2 = 0.$$

Отсюда по (2) найдём:

$$x = 1 + (q + q^*) \cos \vartheta + |q|^2.$$

Усреднив по ϑ , получим:

$$x = 1 + \frac{1}{2} \int_0^\pi [(q + q^*) \cdot \cos \vartheta + |q|^2] \sin \vartheta d\vartheta.$$

Петерсен⁶ разложил рассеянную атомом B волну по угловым моментам l электронов относительно этого атома и учёл изменение фазы при рассеянии на δ_l . В результате им получено выражение $x(\vartheta)$ через величины δ_l , ρ и ω . Изменение фазы δ_l вычисляется с по-

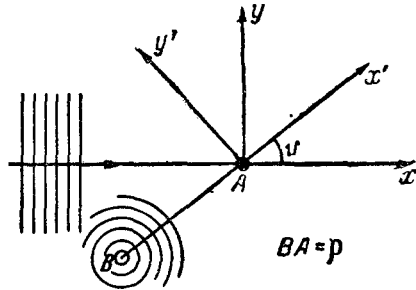


Рис. 3. Схема поглощения двухатомной молекулой.

мощью потенциального поля Хартри. Полученную формулу Петерсен применил к вычислению поглощения молекулой хлора и нашёл расстояние первого абсорбционного минимума от начала поглощения равным 6,5 э. в. Экспериментальные результаты Линда дают 7,5 э. в.

В дальнейшем были исследованы некоторые другие двухатомные молекулы. Снайдер и Шоу⁷ исследовали поглощение молекулы Br_2 , приняв за атомное поглощение брома абсорбционный спектр молекулы HBr . Ход экспериментально найденной зависимости очень похож на построенную авторами теоретическую кривую, но отличается от последней отсутствием второго максимума и значительно большей амплитудой первых максимума и минимума. Характер абсорбционного спектра вблизи К-края брома представлен на рис. 4 по работе Чиофари⁴.

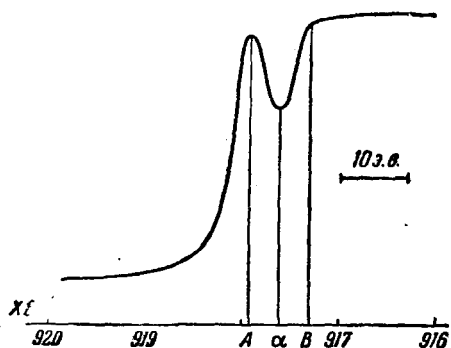


Рис. 4. К-край паров брома.

В последней работе исследованы также пары иода, который не дал заметной структуры вблизи К-края поглощения, благодаря значительной ширине К-уровня иода.

Пары иодистого брома дали хорошо выраженную структуру спектра брома, однако, было обнаружено разложение этого соединения на J_2 и Br_2 .

Принс⁸ исследовал К-край поглощения азота; им была обнаружена яркая резонансная белая линия, удалённая от конца

края, примерно, на 10 э. в. Принс даёт следующую интерпретацию этого спектра. Конец края соответствует ионизации молекулы N_2 , т. е. переходу её в молекулу с одним нормальным атомом азота и вторым ионизованным с К-уровня. Последний атом эквивалентен следующему за азотом атому кислорода, т. е. вся молекула после ионизации подобна молекуле NO , в которой, однако, один из 4 электронов 2р кислорода отсутствует, так как у азота их только 3. Следовательно, конец края соответствует переходу от основного состояния молекулы $\text{N}_2(1S)$ к ионизованной молекуле NO .

Белая линия интерпретируется, как переход электрона с К-уровня атома азота на уровень 2р, в результате чего молекула N_2 из своего основного состояния ($1S$) переходит к нормальной молекуле NO в её основном состоянии ($2P$). Разность энергий 2 указанных переходов даёт энергию ионизации молекулы NO с уровня 2р, т. е. 9,4 э. в., что довольно близко к наблюдаемому расстоянию.

Мы видим, что поглощение двухатомных молекул даёт несколько хороших выраженных флюктуаций протяжением 10—15 э. в. Расхождение между теоретическими вычислениями и экспериментальными

результатами могут быть объяснены, во-первых, многократными взаимными рассеяниями электронных волн между атомами молекулы и, во-вторых, размытием расстояния ρ между атомами, благодаря тепловым колебаниям молекулы.

4. Многоатомные газы

Теорию симметричных многоатомных молекул дали Хартри, Крониг и Петерсен⁹. В этой работе рассмотрен К-край поглощения

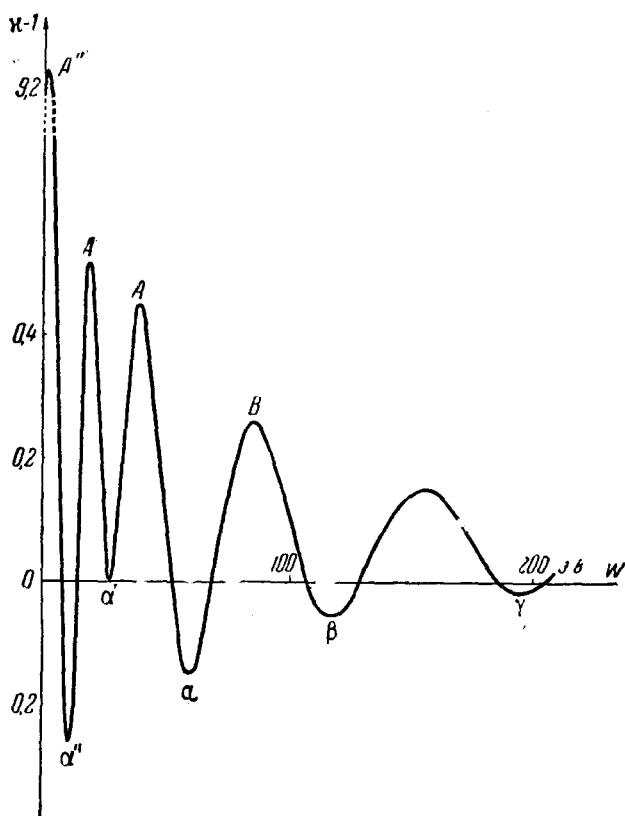


Рис. 5. К-край поглощения германия в парах GeCl_4 . Теоретическая кривая.

Ge в молекуле GeCl_4 , представляющей собою тетраэдр, в центре которого находится атом Ge, а в вершинах — атомы Cl. Расстояние Ge — Cl равно 2,10 Å, по данным электроннографического анализа.

При наличии нескольких рассеивающих атомов в молекуле, тонкая структура поглощения, обязанная каждому из них, накладывается линейно:

$$\chi - 1 = \sum_s (\chi_s - 1).$$

В результате проведенного расчёта получена зависимость $(\chi - 1)$ от величин f_p , где

$$f_l = \sqrt{\frac{\pi}{2\tau}} \cdot I_{l+1/2}(\tau).$$

Здесь I — Бесселева функция, $\tau = \sqrt{2\omega} \cdot \rho$. Каждому максимуму и минимуму кривой $\chi(\omega)$ соответствует определённое значение τ , т. е. при изменении расстояния ρ между атомами будут меняться и расстояния по спектру отдельных флюктуаций кривой поглощения от главного края, согласно формуле.

$$\omega \sim \rho^{-2}. \quad (4)$$

Полученная авторами кривая зависимости величины $(\chi - 1)$ от ω представлена на рис. 5. Как видно, тонкая структура спектра поглощения многоатомных молекул распространяется от края поглощения в коротковолновую сторону на сотни э. в. При сравнении с экспериментальной кривой поглощения GeCl_4 , полученной Костером и Клеймером¹⁰ (рис. 6), мы видим, что первые два максимума A' и A' и два минимума α'' и α' теоретической кривой не вышли на экспериментальной кривой, что может быть объяснено значительной узостью этих флюктуаций, недостаточной разрешающей силой экспериментальных условий (порядка 15 э. в.) и естественной шириной рентгеновских термов.

В табл. 1 приведено сопоставление теоретических и экспериментальных расстояний ω отдельных флюктуаций от главного края поглощения.

Систематические отклонения приведённых в этой таблице данных могут быть объяснены на основании (4) неточным значением размеров молекулы, определённых Вирлем электроннографически. Уточнение, введённое по (4), даёт значение $\rho = 2,07 \text{ \AA}$.

Костер и Клеймер¹⁰ исследовали также К-спектр поглощения молекулы AsCl_3 , который оказался вполне подобным спектру GeCl_4 . Это позволило применить формулу (4) к вычислению размеров молекулы AsCl_3 , в которой расстояние As—Cl оказалось равным $2,20 \text{ \AA}$.

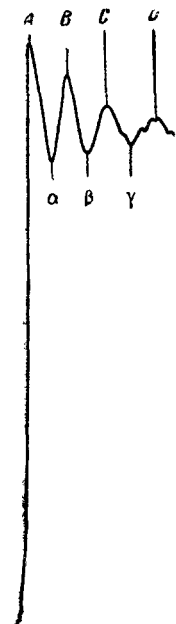


Рис. 6. К-край поглощения германия в парах GeCl_4 . Экспериментальная кривая.

Таблица 1

Флюктуации	α	B	β	C	γ
ω эксп. э. в.	50	86	120	160	203
ω теор. э. в.	59	85	117	155	196

Принс⁸ исследовал $L_{II, III}$ -спектр поглощения хлора в молекуле CCl_4 . Однако, в этом случае не обнаружена тонкая структура такого типа, как в $GeCl_4$, распространяющаяся на сотни э. в. Спектр CCl_4 даёт две резкие белые линии на расстоянии нескольких э. в. от главного края и представляет характерную косселевскую структуру, объясняемую переходами на оптические уровни ионизованной молекулы.

5. Жидкости

Специальной теории спектра поглощения жидкостей нет. Чиофари⁴ исследовал К-спектр жидкого брома, который не дал ника-

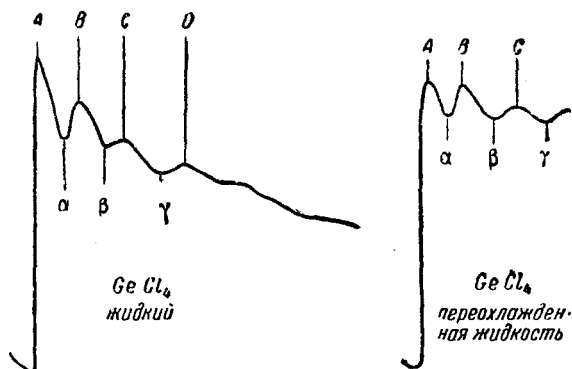


Рис. 7. К-край германия.

кой тонкой структуры, а также К-спектры брома в бромной воде и в растворе KBr , где тонкая структура косселевского типа лишь очень слабо выражена. Это объясняется значительной шириной К-уровня брома.

Дринский и Смолуховский¹¹ исследовали К-спектр в жидком и сильно переохлаждённом $GeCl_4$ (рис. 7). В обоих случаях получилась ярко выраженная тонкая структура, вполне подобная описанной выше структуре газообразного $GeCl_4$, но лишь немного ближе расположенная к главному краю. Это указывает на то, что в жидком состоянии молекула $GeCl_4$ сохраняет свою жёсткую тетраэдрическую

структуру. Благодаря флуктуациям в жидкости, расстояния между отдельными молекулами статистически меняются; в результате можно ожидать лишь слабого влияния соседей на распределение электронных уровней по энергиям, что и объясняет указанное сходство спектров жидкостей и газа.

Биман и Бирден¹² исследовали К-спектры поглощения ионов в водных растворах. Ион Cu^{++} был исследован в растворах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Во всех трёх случаях получились тождественные спектры, что указывает на полную диссоциацию указанных молекул. Кривая поглощения иона Cu^{++} представлена на рис. 8, где по ординате нанесён $\log I_0/I$ — величина, пропорциональная коэффициенту поглощения μ . Кру-

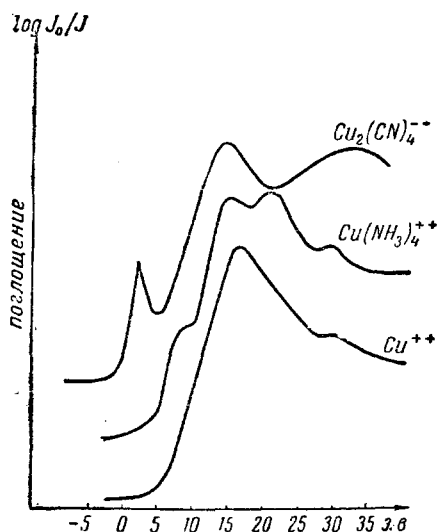


Рис. 8. К-край меди.

той подъём кривой представляет собою так называемый главный край поглощения. Максимум *A* соответствует переходу К-электрона на первый из разрешённых правилами отбора незаполненных уровней иона Cu^{++} , т. е. на уровень 4р. Второй максимум *B* соответствует переходу К-электрона на следующий разрешённый правилами отбора уровень, т. е. на уровень 5р. Расстояние по спектру между точками *A* и *B* равно 14–16 э. в. Если указанная интерпретация верна, то это расстояние должно быть равно расстоянию между оптическими уровнями 4р и 5р иона Zn III , который является

подобием иона Cu^{++} с вырванным К-электроном. По данным оптических спектров это расстояние равно 10,9 — 12,6 э. в. Следует, однако, учесть, что благодаря наложению отдельных максимумов, обусловленных переходами К-электрона на уровни 5р, 6р, 7р, ..., — эти максимумы сливаются в один, что удаляет его от *A* ещё примерно на 2,5 э. в. Это даёт уже хорошее соответствие эксперименту. Аналогичное расстояние между первыми двумя максимумами кривой К-спектра поглощения иона Zn^{++} равно 13,5 — 14,5 э. в. Расстояние между уровнями 4р и 5р иона следующего элемента Ge III по данным оптических спектров равно 11,8 — 12,1 э. в., т. е. хорошее соответствие также получается, если учесть слияние эффектов от уровней 5р, 6р, 7р, ..., сдвигающих этот максимум ещё на 2,5 э. в.

Ион $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, имеющий в значительной мере ионные связи групп NH_3 с Cu^{++} , даёт совершенно другой тип абсорбционного спектра (рис. 8). Наконец, третий тип спектра дал ион $\text{Cu}_2(\text{CN})_4^{--}$, имеющий в значительной мере гомеополярные связи того же типа, что и связи в двухатомных молекулах Cl_2 , Br_2 ; это объясняет одинаковый характер этих спектров: ион $\text{Cu}_2(\text{CN})_4^{--}$ даёт несколько резких флюктуаций коэффициента поглощения в области 30 э. в. с коротковолновой стороны от главного края поглощения.

Мы видим, что ион Cu^{++} в растворе даёт характерную косселевскую структуру свободных атомов, а комплексные ионы дают структуру, характерную для молекулярных газов. Таким образом, состояние ионов в растворе приближается к состоянию газа, однако, благодаря гидратации и влиянию возмущающего поля присоединённых молекул воды, основные состояния ионов расщепляются, что увеличивает ширину абсорбционных линий и максимумов; в результате, в растворах сливаются расположенные близко друг к другу элементы тонкой структуры, как это имеет место у ионов Cu^{++} и Zn^{++} .

6. Твёрдое тело

Спектр поглощения твёрдого тела можно разбить на три участка: главный край, представляющий крутой подъём коэффициента поглощения с уменьшением длины волны; далее в коротковолновую сторону следуют отдельные флюктуации коэффициента поглощения, достигающие иногда значительной амплитуды, сравнимой по величине с подъёмом главного края, и распространяющиеся на несколько электрон-вольт (до 30 э. в.) от главного края. Эти флюктуации иногда начинаются ещё в самом главном крае. Они представляют собой косселевскую структуру и связаны с атомными уровнями, хотя и более или менее возмущёнными периодическим полем решётки. Наконец, ещё далее в коротковолновую сторону, на несколько сот электрон-вольт от главного края, наблюдаются небольшие флюктуации коэффициента поглощения, называемые крониговской тонкой структурой и целиком зависящие от окружения атома в кристаллической решётке и её периодического потенциального поля.

а) Главный край. Общая теория

Теория формы и ширины главного края поглощения металлов дана Ричтмайером, Барнсом и Рамбергом¹³. В процессе поглощения атом металла выбрасывает электрон с внутреннего уровня A в полосу проводимости за поверхность Ферми. Свободная от электронов часть полосы проводимости может быть представлена в виде совокупности узких резонансных уровней B , расположенных близко друг к другу. Абсорбционная кривая, выражающая зависимость

коэффициента поглощения τ от энергии квантов $E = h\nu$, представляет собою суперпозицию отдельных абсорбционных линий и зависит, таким образом, от формы этих линий, плотности $n(E_B)$ распределения их по спектру и вероятности перехода γ_{AB} . Форма отдельных абсорбционных линий определяется функцией $f(E_A)$ распределения электронов нижнего уровня A по энергии E_A , так как шириной верхнего резонансного уровня B можно пренебречь. Это — обычная дисперсионная кривая:

$$f(E_A) = \frac{N_A \Gamma_A / 2\pi}{(\Gamma_A/2)^2 + (E_{A0} - E_A)^2}, \quad (5)$$

где N_A — число электронов нижнего уровня, $\Gamma_A = \Delta E_A$ — ширина уровня A на середине максимальной ординаты $f(E_A)_{\max}$, а E_{A0} — абсцисса этой точки. Если E_B — энергия верхнего резонансного

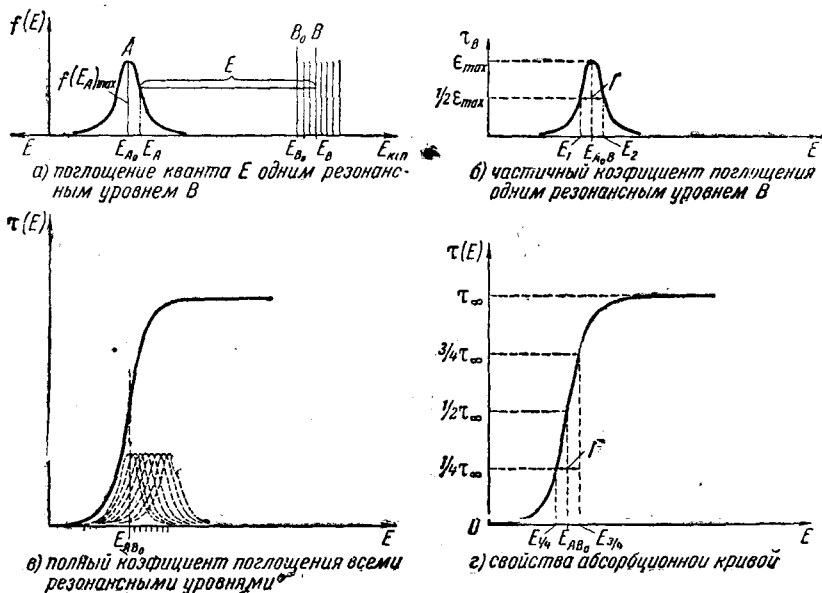


Рис. 9. Главный край металлов.

уровня B , то при переходах одного электрона уровня A с энергией E_A на отдельный уровень B (рис. 9, а) поглощается квант с энергией:

$$h\nu = E = E_A - E_B. \quad (6)$$

Так как на уровне A имеется $f(E_A)$ электронов с энергией E_A , то все они при переходах на B поглощают энергию:

$$\epsilon_B = E \cdot f(E_A). \quad (7)$$

Обозначим число атомов металла в 1 см^3 через \mathfrak{N} . Тогда число атомов, встречаемых рентгеновским лучом сечением в 1 см^2 на пути dx , будет равно $\mathfrak{N}dx$. Число квант рентгеновского луча, приходящееся в 1 сек на 1 атом металла на глубине x , обозначим $Q_x(E)$. В случае поглощения квантов с энергией E при переходах с уровня A на один резонансный уровень B , энергия, поглощённая в 1 сек на пути dx из рентгеновского луча сечением 1 см^2 , равна с обратным знаком изменению интенсивности на пути dx , т. е.:

$$\epsilon_B \cdot \mathfrak{N}dx \cdot Q_x(E) = -dI_x(E), \quad (8)$$

где $I_x(E)$ — интенсивность на глубине x квантов с энергией $E = h\nu$. Очевидно:

$$I_x(E) = Q_x(E) \cdot \mathfrak{N}^{1/2} \cdot f(E), \quad (9)$$

где $\mathfrak{N}^{1/2}$ — число атомов, находящихся на площадке в 1 см^2 , расположенной перпендикулярно к направлению рентгеновского луча. С другой стороны:

$$I_x(E) = I_0(E) \cdot e^{-\tau_B x},$$

где τ_B — частичный коэффициент поглощения одним резонансным уровнем. Отсюда:

$$dI_x(E) = -\tau_B I_x(E) dx. \quad (10)$$

По (7), (8), (9) и (10) получим:

$$\tau_B = \mathfrak{N}^{1/2} f(E_A). \quad (11)$$

Обозначим энергию кванта, поглощаемого при переходе на уровень B с максимума распределения нижнего уровня A , через:

$$E_{AB} = E_{AO} - E_B. \quad (12)$$

По (5), (6), (11) и (12) получим:

$$\tau_B = \frac{\mathfrak{N}^{1/2} N_A \Gamma_A / 2\pi}{(\Gamma_A/2)^2 + (E_{AB} - E)^2}. \quad (13)$$

Ход частичного коэффициента поглощения в зависимости от энергии кванта E показан на рис. 9, б.

Квант с энергией E может поглотиться всеми резонансными уровнями B полосы проводимости. Результирующий эффект может быть учтён интегрированием (13) по E_{AB} . Примем, что вероятность $\gamma_{AB}(E)$ перехода с уровня A на различные уровни B не зависит от энергии перехода E , т. е. от положения уровня B :

$$\gamma_{AB}(E) = \text{const.}$$

Это справедливо для р-уровней¹⁴, т. е., например, для поглощения электронами уровня L_{II} , III , тогда как для s-уровней, например, K , L_I , ..., — вероятность перехода пропорциональна энергии кванта E :

$$\gamma_{AB}(E) \propto E.$$

Кроме того, примем сперва для простоты, что состояния B распределены по энергиям с равномерной плотностью:

$$n(E_B) = \text{const.}$$

Тогда коэффициент поглощения $\tau(E)$ при переходах с уровня A на любые резонансные уровни равен:

$$\tau(E) = \int_{E_{AB_0}}^{\infty} \tau_B(E_{AB}) \gamma_{AB}(E) n(E_B) dE_{AB},$$

где B_0 — поверхность Ферми и E_{AB_0} соответствует переходу с максимума распределения уровня A на поверхность Ферми. Следовательно:

$$\tau(E) = \frac{\mathfrak{N}^{1/2} N_A \Gamma_A}{2\pi} \int_{E_{AB_0}}^{\infty} \gamma_{AB}(E) \cdot n(E_B) \cdot \frac{dE_{AB}}{(\Gamma_A/2)^2 + (E_{AB} - E)^2}. \quad (14)$$

Это даёт:

$$\tau(E) = C \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_{AB_0} - E}{\Gamma_A/2} \right], \quad (15)$$

где

$$C = \mathfrak{N}^{1/2} N \gamma_{AB}(E) \cdot n(E_B) = \text{const.}$$

Таким образом, форма главного края поглощения при сделанных предположениях представляет собою арктангенсоиду.

Разложение абсорбционной кривой на отдельные резонансные линии поглощения показано на рис. 9, в.

Обозначим асимптотическое значение $\tau(E)$ при $E = \infty$ через τ_{∞} (рис. 9, г). Легко показать, что абсцисса, соответствующая $\frac{1}{2}\tau_{\infty}$, равна E_{AB_0} ; эта точка кривой является точкой перегиба арктангенсоиды. Кроме того, можно показать, что ординатам $\frac{3}{4}\tau_{\infty}$ и $\frac{1}{4}\tau_{\infty}$ соответствуют абсциссы $E_{3/4}$ и $E_{1/4}$, разность между которыми:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = \Gamma_A. \quad (16)$$

Это позволяет по краю поглощения найти ширину Γ_A нижнего уровня A на середине максимальной ординаты распределения электронов этого уровня.

Далее, Ричтмайер, Барнс и Рамберг вместо произвольно принятого в предыдущем выводе равномерного распределения электронов полосы проводимости по состояниям ввели распределение их по Ферми-Зоммерфельду, т. е. пропорционально квадратному корню из кинетической энергии электронов. В результате интегрирования авторы по-

лучили довольно сложное выражение для $\tau(E)$, которое, однако, даёт кривую, довольно близкую к арктангенсоиде, с несколько меньшей кривизной коротковолновой ветви кривой и несколько большей кривизной длинноволновой ветви.

Воспользовавшись формулой (16), авторы определили по главному краю L_{III} золота ширину этого уровня, которая оказалась равной 4,4 э. в. Измерив ширину различных линий, связанных с уровнем L_{III} , авторы нашли ширины всех остальных уровней золота. Сравнивая полученные по разным линиям ширины какого-либо уровня друг с другом и с шириной его по соответствующему краю поглощения по (16), можно заметить расхождения, превышающие погрешности эксперимента.

При такого рода определениях ширины уровней следует всегда учитывать приближённость самой методики и различные возможные искажающие влияния. Часто главный край не на всём своём протяжении имеет форму арктангенсоиды. Различные флюктуации встречаются в самом главном крае (об этом см. дальше). В этих случаях необходимо из различных теоретических соображений установить, какая часть кривой главного края может быть совмещена с теоретической арктангенсоидой. Совмещение производится по двум-трём точкам кривой.

Прежде всего абсорбционная кривая вычерчивается в координатах, абсцисса которых выражена в э. в., а по ординате отложены $\log I_0/I$, где I_0 — интенсивность до поглотителя, I — после поглотителя. Этот логарифм пропорционален τ , которое обычно не вычисляется, так как это потребовало бы точного знания толщины образца. Так как $\log I_0/I = \tau d$, то по (15) получим:

$$\log I_0/I = C' \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_{AB_0} - E}{\Gamma_A/2} \right], \quad (17)$$

где $C' = Cd$.

Выбрав правильный участок кривой поглощения, находят абсциссу точки перегиба, т. е. E_{AB_0} . Затем для двух подходящих точек кривой (не слишком близких друг к другу и расположенных на среднем участке кривой) определяют ординаты и абсциссы E , которые попарно подставляют в (17) и находят, таким образом, параметры C' и Γ_A этого уравнения.

Вопрос о правильном выборе подходящего участка кривой поглощения будет ещё рассмотрен ниже.

Формула (14) может быть рассмотрена, как интегральное уравнение. Воспользовавшись экспериментальной кривой зависимости $\tau(E)$, можно численно решить уравнение (14) и построить график функции $[\gamma(E) n(E)]$. Пренебрегая зависимостью вероятности перехода γ от энергии E или приняв какой-либо специальный вид этой функции¹⁴, можно найти $n(E)$, т. е. распределение незанятых возможных состояний электронов в кристаллической решётке.

Более простой, но менее точный способ определения $n(E)$ был применён Скиннером⁸⁰, воспользовавшимся уравнением (1) для $\tau(E)$.

Вероятность перехода может в первом приближении считаться постоянной в пределах одного края поглощения или одной эмиссионной полосы. Полосы К дают распределение занятых состояний р-электронов; соответствующие края поглощения дают распределение незанятых состояний р-электронов. Эмиссионные полосы L_{III} и край поглощения L_{III} дают суммарное распределение занятых и незанятых состояний $(s+d)$ -электронов. Таким образом, рентгеновские спектры позволяют найти отдельно кривые распределения р- и $(s+d)$ -состояний и указать,

какие из них заняты, какие свободны.

Пользуясь тем, что в металлах конец эмиссии совпадает с началом абсорбции, можно распределения занятых и свободных состояний (определённых отдельно по эмиссионным и абсорбционным спектрам) соединить в одну общую кривую, приравняв смежные ординаты обеих частей кривой. Так как интенсивность эмиссии пропорциональна кубу частоты ν^3 , то, сращивая обе кривые в одну, следует ещё разделить все ординаты эмиссионной части кривой на ν^3 . Результаты, полученные таким путём Скиннером³⁰ для магния, приведены на рис. 10.

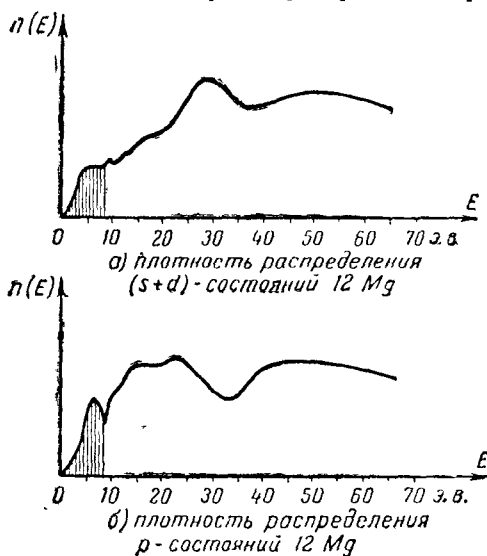


Рис. 10. Плотность распределения р- и $(s+d)$ -состояний 12 Mg.

Дальнейшее развитие подобного метода нахождения распределения состояний электронов по энергиям обещает оказать большую помощь при исследовании вещества.

Форма главного края в кристаллических ионных соединениях имеет более сложный характер. Биман, Форсс и Гемфрей³⁷ указывают, что в ионных соединениях главный край не представляет собой арктангенсоиды, так как начальное поглощение объясняется переходами на сравнительно редко расположенные оптические уровни (рис. 15), которые, постепенно сгущаясь, переходят в континуум. Поэтому абсорбционную кривую ионных соединений (как и одноатомных газов, рис. 1) можно представить суперпозицией арктангенсоиды (переходы в континуум) и нескольких абсорбционных линий (переходы на оптические уровни).

Таким образом, истинная арктангенсоида в этом случае отстоит сравнительно далеко от главного края, форма которого не может быть объяснена по формуле (15). Следовательно, определить ширину

нижнего уровня по формуле (16) для ионных соединений нельзя. В том случае, когда первые абсорбционные линии расположены далеко друг от друга, можно считать, что начальный подъём кривой поглощения имеет форму дисперсионной кривой отдельной абсорбционной линии, т. е. определяется уравнением:

$$y = \frac{A}{x^2 + B^2},$$

где y пропорционально коэффициенту поглощения, B — полуширина на середине максимальной ординаты. Для этого уравнения справедливо соотношение:

$$|y'/y| = |2x/(x^2 + B^2)|,$$

где y' — первая производная. Максимум функции $|y'/y|$ имеет место при $x = B$. В этой точке:

$$|y'/y|_{\max} = 1/B.$$

На подъёме экспериментальной кривой легко найти точку, в которой $|y'/y|$ имеет максимум, а следовательно, определить ширину $2B$ нижнего уровня:

$$2B = 2|y/y'|_{\min}. \quad (18)$$

б) Положение главного края

В дальнейшем под положением главного края поглощения мы будем понимать абсциссу точки перегиба его, т. е. энергию кванта, поглощение которого выбрасывает электрон внутреннего уровня атома на первый свободный уровень за поверхностью Ферми, при условии, что правила отбора разрешают такой переход. Как указано было в § 1 главы II настоящей статьи, Сандстрём построил графики, выражающие зависимость от атомного номера Z разности энергий края поглощения и наиболее коротковолновой линии соответствующей эмиссионной серии, например, $[(\nu/R)_K - (\nu/R)_{K\beta_1}]$, для элементов от 31 Ga до 47 Ag. Эти графики показывают, что при частичном заполнении верхнего уровня, электроны этого уровня, переходя на внутренний уровень атома, дают эмиссионную линию, а в процессе поглощения электрон внутреннего уровня совершает обратный переход на тот же верхний уровень. В указанном примере переходы совершаются между уровнями $1s$ и $4p$. С возрастанием Z , при заполнении уровня $4p$, абсорбционный переход совершается на следующий разрешённый правилами отбора уровень, т. е. на $5p$. Появляется энергетический разрыв между коротковолновым концом эмиссии и длинноволновым началом абсорбции.

Абсорбционные переходы с разных внутренних уровней совершаются на различные верхние свободные уровни, в зависимости от правил отбора. Так, например, как показали Принс и Тэйкенс¹⁵, положение главных краёв поглощения M_{IV} и M_V ($3d$) элементов

47 Ag, 48 Cd и 50 Sn может быть вычислено по краю поглощения L_{III} (2p) (переход электрона с уровня 2p на частично свободный у металлов в твёрдом состоянии уровень 5s) и эмиссионной линии $L\alpha$ (переход электрона с 3d на 2p). Действительно, разность энергий, соответствующих краю L_{III} и линии $L\alpha$, равна:

$$(E_{2p} - E_{5s}) - (E_{2p} - E_{3d}) = E_{3d} - E_{5s},$$

т. е. равна энергии, необходимой для выбрасывания электрона с уровня 3d ($M_{IV, V}$) на первый свободный уровень за поверхностью Ферми. Однако, эта энергия оказалась меньше энергии, соответствующей главному краю поглощения $M_{IV, V}$. По правилам отбора в процессе поглощения электрон с уровня 3d может переходить только на уровень 5p. В этом случае точка перегиба главного края $M_{IV, V}$ уже не будет соответствовать поверхности Ферми, ибо последняя находится в полосе проводимости, состоящей из уровней 5s. Точка перегиба этого края будет соответствовать началу следующей полосы, состоящей из уровней 5p. И в этом случае наблюдается разрыв между концом эмиссии и началом абсорбции.

Такой разрыв у металлов наблюдается далеко не всегда, так как благодаря перекрыванию двух-трёх широких наружных полос происходит смешивание состояний электронов этих полос, и переходы становятся возможными непосредственно за поверхность Ферми, хотя соответствующие переходы у газов могут быть запрещены. Так, например, у переходных элементов группы железа поверхность Ферми находится в полосе 4s. По правилам отбора К-электроны в процессе поглощения могут переходить только на 4p, что должно дать разрыв между К-краем и последней разрешённой правилами отбора линией К-серии, т. е. $K\beta_1$ (1s — 3p). Однако, при уменьшении атомного номера Z в области элементов 32Ge — 26Fe уровни 3d, 4s и 4p всё больше расширяются, и происходит указанное смешивание состояний. В результате, с одной стороны, всё более увеличивается яркость квадрупольной линии $K\beta_5$ (1s — 3d)¹⁶, и становятся возможными эмиссионные переходы на К-уровень электронов, расположенных непосредственно под поверхностью Ферми; с другой стороны, становятся возможными абсорбционные переходы непосредственно за поверхностью Ферми. Разрыв между концом эмиссии и началом абсорбции исчезает: длины волн точек перегиба главного края К и коротковолновой ветви последней эмиссионной линии $K\beta_5$ совпадают¹⁷.

Аналогичное сопоставление последних эмиссионных линий L-серии с краями L_I , L_{II} и L_{III} вольфрама сделано в работе Бирдена и Снайдера¹⁸. На рис. 11 представлены для примера кривые интенсивности I эмиссионной линии $L\gamma_6$ и $\log I_0/I$ (т. е. величины, пропорциональной коэффициенту поглощения) для края L_{II} .

Такое совпадение конца эмиссии и начала поглощения можно ожидать только у металлов, так как у них поверхность Ферми раз-

деляет полосу проводимости на заполненную и свободную части. У непроводников полоса валентных электронов заполнена, и поглощение возможно только в следующую разрешённую полосу, что приводит к разрыву между концом эмиссии и началом поглощения. Этот разрыв у полупроводников незначителен, у диэлектриков значительно больше. Так, например, в цитированной работе Бирдена и Снайдера¹⁸ исследованы также спектры вольфрама в окисле WO_3 . Оказалось, что эмиссионные линии не изменили своего положения в спектре, тогда как края поглощения сдвинулись на 2,5 э. в. в коротковолновую сторону, что привело к появлению упомянутого разрыва.

Измерение расстояния между концом эмиссии и началом абсорбции является хорошим способом определения ширины энергетического разрыва между соответствующими двумя энергетическими полосами полупроводников и диэлектриков.

Этот способ применён Фогелем⁵², исследовавшим спектры флуоресценции $K\beta$ -группы линий и К-края поглощения элементарной серы и серы в некоторых соединениях. Разрыв ΔE между коротковолновым краем $K\beta_x$ и началом К-поглощения у элементарной серы равен 1,15 э. в., что соответствует тому факту, что сера является изолятором. В соединении CuS этот разрыв $\Delta E = 0,25$ э. в., т. е. в пределах ошибок эксперимента конец эмиссии совпадает с началом поглощения; это соответствует известной металлической электропроводности CuS . У MoS_2 разрыв $\Delta E = 1,33$ э. в., что соответствует изолятору, хотя для этого соединения экспериментально установлена проводимость типа полупроводника; повидимому, электропроводность MoS объясняется примесями, так что молибденит является примесным полупроводником. Разрыв ΔE у стибнита в Sb_2S_3 равен 1,18 э. в., что также соответствует изолятору. Электронная проводимость, найденная некоторыми исследователями у стибнита, может быть объяснена, как и у молибденита, примесями. У ZnS разрыв $\Delta E = 4,48$ э. в., что соответствует изолятору, чем ZnS в действительности и является.

Фогель провёл сопоставление приведённых выше данных с определениями разрыва ΔE другими методами, путём изучения фотоэлектрических, оптических и электрических свойств тех же веществ. Свойства эти в высшей степени чувствительны к различного рода

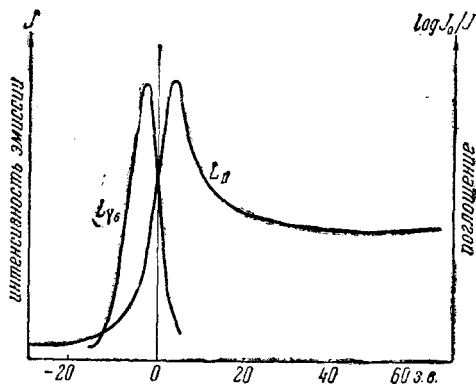


Рис. 11. Линия L_{γ_6} и край L_{II} вольфрама.

примесям; расхождения данных в некоторых случаях укладываются в погрешности эксперимента, в других случаях превышают возможные погрешности. В случае ZnS вместо указанного выше значения $\Delta E = 4,48$ э. в., по порогу внутреннего фотоэффекта получается значение $\Delta E = 2,43$ э. в. Это расхождение Фогель объясняет тем, что внутри разрыва между заполненной и свободной полосами серы имеется полоса состояний иона цинка, на которую и перебрасываются фотоэлектроны с уровня Zr серы.

Многочисленными работами было установлено влияние химической связи на положение главного края поглощения. Рассмотрим основные причины, вызывающие эти смещения.

1. В металлах и сплавах положение точки перегиба главного края определяется энергией поверхности Ферми W_F , которая может быть определена следующей формулой:

$$W_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (19)$$

где n_0 — число свободных электронов в единице объёма сплава. По Вайнштейну¹⁹, с изменением числа n_0 свободных электронов меняется энергия поверхности Ферми, а следовательно, смещается и главный край на величину (в шкале частот):

$$\Delta\nu = \left[\frac{h}{12m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \cdot n_0^{-1/3} \right] \cdot \Delta n_0. \quad (20)$$

Таким образом, при увеличении n_0 , край смещается в коротковолновую сторону, ибо с возрастанием кинетической энергии электронов полная их энергия уменьшается (потенциальная энергия электронов отрицательна), и разность энергий, соответствующая абсорбционному переходу, растёт. Для проверки этой теории необходимо знать число n_0 свободных электронов сплава. Соответствующие данные могут быть получены при исследовании ширины эмиссионных полос сплава, как это было показано в первой части настоящей статьи. Однако, до настоящего времени такая работа не была выполнена.

Целым рядом работ установлено, что в бинарных сплавах (например, Ni—Cu , Mn—Al , Cu—Zn и др.) происходит обмен электронами между атомами сплава. Так, например, в сплавах Ni—Cu с возрастанием содержания меди полоса $3d$ никеля постепенно заполняется. В связи с этим, при 60% меди (константан), когда заполнение полосы завершается, ферромагнетизм сплавов пропадает. Как показал эксперимент²⁰, в этих сплавах с увеличением содержания меди ширина эмиссионной полосы $K\beta_5$ никеля растёт. Следовательно, число свободных электронов также растёт, и по (20) можно ожидать смещения края поглощения в коротковолновую сторону. Заполнение полосы $3d$ никеля приводит к увеличению экранировки заряда ядра и уменьшению эффективного заряда его. Это изменяет

энергию атома в конечном состоянии после поглощения и, следовательно, также смещает край; однако, учесть это влияние трудно.

Наконец, нужно учесть, что при увеличении содержания меди происходит изменение окружения никеля; но и это влияние теоретически трудно учесть. Предсказать окончательный результат действия всех рассмотренных выше причин пока не представляется возможным, и для выяснения этого вопроса в сложных случаях приходится обращаться к эксперименту.

Рассмотренные выше сплавы Ni—Cu исследованы Фридманом и Биманом²⁰, которые не нашли никакого смещения К-краёв Ni и Cu. Точно так же не найдено смещений К-краёв Zn и Cu в сплавах Zn—Cu в работе Бирдена и Фридмана²¹. В сплавах Zn—Ni, по работе Бирдена и Бимана²², смещений К-края Ni также не обнаружено, но К-край Zn при переходе от чистого Zn к сплавам смещается в длинноволновую сторону на 1,3 э. в. В этом последнем случае, повидимому, цинк отдаёт сплаву больше электронов, чем никель, поэтому с разбавлением цинка никелем число свободных электронов на атом сплава снижается, энергия поверхности Ферми уменьшается и по (20) край смещается в длинноволновую сторону.

В работе Дехтяра²³ исследованы К-края поглощения кобальта в сплавах Co—Cr. В этих сплавах, повидимому, хром даёт больше электронов, чем кобальт, поэтому с возрастанием содержания хрома К-край Co по (20) должен смещаться в коротковолновую сторону, как это и наблюдается на сплавах α -фазы с содержанием 100, 95, 90, 75% Co. При содержании кобальта 40% сплав имеет другую структуру. Была также исследована β -фаза при содержании Co 90%, полученная закалкой с 1200°С. В обоих последних сплавах, с изменением обратной решётки их (по сравнению с α -фазой), происходит перегруппировка внешних электронов, и предсказать результат теоретически в настоящее время затруднительно. Как показал эксперимент, при уменьшении содержания Co от 75 до 40%, край смещается в обратную сторону (длинноволновую). При переходе от α -фазы, содержащей 90% кобальта, к β -фазе с тем же содержанием его, край смещается в коротковолновую сторону на 2,5—3 э. в.

В сплавах Mn—Al (по неопубликованной работе И. В. Сорокина) были исследованы К-края марганца. В этих сплавах, повидимому, алюминий отдаёт больше электронов, чем марганец, так что при увеличении содержания алюминия, К-край марганца по (20) должен смещаться в коротковолновую сторону. Правда, можно предполагать, что часть электронов алюминия переходит в сплавах в полосу 3d марганца. Как показал эксперимент, при переходе от чистого марганца к сплавам с содержанием его 78 и 64%, происходит постепенное смещение края в коротковолновую сторону, доходящее до 3,75 э. в. При дальнейшем увеличении содержания алюминия в сплавах с 34 и 20,3% марганца, длина волны края начинает возрастать.

что, возможно, связано с изменением решётки сплавов, а следовательно, и зон обратной решётки.

2. При переходе от металлов к ионным соединениям, энергетическая полоса валентных электронов заполняется, и абсорбционные переходы оказываются возможными только в следующую разрешённую полосу, в которой электроны обладают меньшей энергией. Следовательно, смещение края должно быть в коротковолновую сторону. Это действительно подтверждает эксперимент. Так, например, смещаются L-края вольфрама при переходе к окислу, как уже указывалось выше. Длина волны L_{III}-края алюминия²⁴ в чистом металле равна 170, 56 Å, в окисле Al₂O₃ равна 161, 96 Å. В ту же сторону на 2 э. в. смещается K-край Na при переходе от металла к окислу Na₂O²⁵. Линд и Штеллинг исследовали многочисленные соединения калия, кальция, титана, ванадия, хрома, марганца, железа (см. сводку у Корсунского²⁶). Во всех этих соединениях длина волны K-края меньше, чем у соответствующего чистого металла.

3. Как показали те же исследования Линда и Штеллинга, с возрастанием валентности атомов в соединениях длина волны края поглощения анионов и катионов смещается в коротковолновую сторону. По экспериментальному правилу Кунцля²⁶, величина этого смещения растёт линейно с возрастанием валентности. Закон этот, однако, является лишь весьма приближённым и теоретического обоснования до настоящего времени не получил.

4. При переходе от чистых металлоидов к их соединениям с геополярной связью, в зависимости от изменения характера связи край может смещаться в ту или иную сторону, что также наблюдается в эксперименте. Так, например, по Штеллингу²⁷, длина волны K-края ромбической серы равна 5008,6 XE, моноклинной серы: 5009,0 XE, в среднем 5008,8 XE. В табл. 2 даны длины волн K-краёв серы в различных соединениях и смещения их по сравнению с приведённым средним значением для чистой серы.

Таблица 2

Соединение	λ XE	$\Delta\lambda$ XE	Соединение	λ XE	$\Delta\lambda$ XE
Сера	5008,8	0,0	MoS	5009,9	+1,1
Cr ₂ S ₃	5011,7	+2,9	Sb ₂ S ₃	5009,9	+1,1
CS ₂	5011,4	+2,6	Na ₂ S	5009,6	+0,8
FeS	5011,4	+2,6	CdS	5007,5	-1,3
CuS	5011,3	+2,5	BaS	5007,5	-1,3
SnS ₂	5011,3	+2,5	H ₂ S	5007,1	-1,7
CoS	5010,9	+2,1	CaS	5006,6	-2,2
Sb ₂ S ₅	5010,8	+2,0	MgS	5005,6	-3,2
Bi ₂ S ₃	5010,3	+1,5	ZnS	5005,3	-3,5
Ag ₂ S	5010,1	+1,3	SO ₂	5004,5	-4,3

Как видно из этой таблицы, смещения достигают значительной величины и в разных соединениях имеют разный знак. Разобраться детально в этих вопросах теории пока бессильна.

5. В ионных соединениях одной валентности и одинаковой кристаллической структуры наблюдается систематическое смещение края поглощения аниона в коротковолновую сторону с уменьшением ионного радиуса катиона, т. е. с увеличением поляризации аниона (катионы поляризуются сравнительно мало). Вайнштейн²⁸ положил это смещение (в шкале энергий или частот) пропорциональным энергии поляризации, которая обратно пропорциональна четвертой степени междоатомного расстояния r и уменьшает энергию связи электрона с атомом, благодаря чему энергия наружного уровня уменьшается и край смещается в сторону коротких длин волн.

Если обозначить через ν_∞ частоту края поглощения при $r = \infty$, т. е. «свободного аниона», то в соединениях частота края может быть выражена формулой:

$$\nu = \nu_\infty + k \cdot r^{-4},$$

где k — некоторый коэффициент пропорциональности. Отсюда смещение длины волны:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_\infty = - \frac{k\lambda_\infty^2}{r^4},$$

т. е. для данного ряда соединений при постоянном λ_∞ , $\Delta\lambda$ обратно пропорциональна r^4 . Построенные Вайнштейном графики зависимости λ от r^{-4} (для соединений серы и хлора одинаковой валентности и структуры) дали линейную зависимость.

6. В работе Куриленко²⁹ исследовано влияние магнитного поля напряженностью в 10 000 гаусс на К-край α -железа. Оказалось, что край смещается в длинноволновую сторону на 3 э. в.

в) Косселевская структура поглощения

Как уже указывалось, тонкая структура самого главного края поглощения и ближайшей к нему области спектра поглощения (на 5—30 э. в. в коротковолновую сторону) зависит в основном от атомных уровней и их деформации в решетке. Эта область спектра поглощения называется косселевской. Остановимся на отдельных работах, посвященных этой части спектра.

Биман и Фридман¹⁷ исследовали К-края переходной группы элементов от 26 Fe до 32 Ge. Для пояснения предлагаемой ими интерпретации этих краёв на рис. 12 представлено распределение возможных состояний электронов по энергиям по расчётам Слейтера для меди. Занятые электронами состояния заштрихованы. Точка L соответствует поверхности Ферми. Вблизи поверхности Ферми имеет место перекрытие полос 3d, 4s и 4p, благодаря чему переходы К-электрона в процессе абсорбции возможны непосредственно за поверх-

ность Ферми. Ход величины коэффициента поглощения с изменением энергии определяется ходом суммарной плотности состояний этих трёх полос, однако, с учётом малой вероятности перехода в 3d- и 4s- состояния и большой вероятности перехода в 4p- состояния. Авторы считают, что полоса 3d идёт от -13 э.в. до $-5,5$

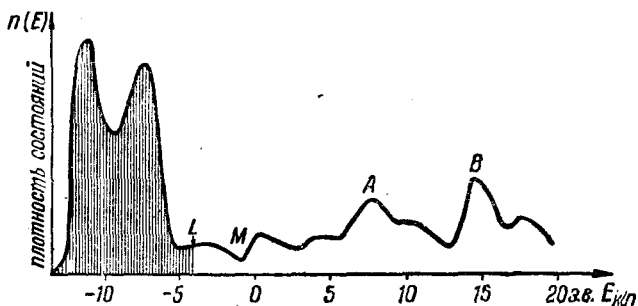


Рис. 12. Распределение состояний электронов у меди.

э.в., полоса 4s идёт от -13 э.в. до $-0,5$ э.в. и 4p начинается в точке М (см. рис. 12). Этой точке на кривой поглощения должно соответствовать начало резкого подъёма коэффициента поглощения.

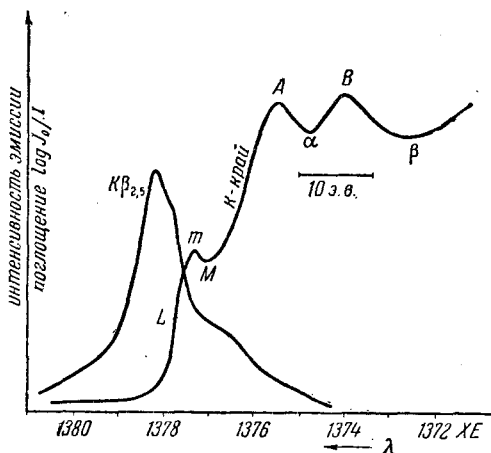


Рис. 13. Линия $K\beta_{2,5}$ и край К меди.

хода в 4p-состояния даёт значительный подъём кривой поглощения, после чего наблюдаются колебания этой кривой, максимумы А и В которой соответствуют максимумам А и В кривой распределения состояний по Слейтеру (рис. 12).

Кривая поглощения К-края меди, а также эмиссионная полоса $K\beta_{2,5}$ меди представлены на рис. 13. Как видно, точка перегиба L абсорбционной кривой и точка перегиба коротковолновой ветви эмиссионной полосы лежат на одной ординате, т. е. эмиссия кончается там, где начинается поглощение. Эта точка соответствует поверхности Ферми. Вблизи точки М плотность состояний имеет минимум (см. рис. 12), который воспроизводится кривою поглощения (рис. 13). Дальше большая вероятность пере-

И. Боровский²¹ исследовал спектры поглощения элементов той же группы от 22Ti до 29Cu как в чистых металлах, так и в ионных соединениях различной валентности. При этом замечено, что максимум поглощения m (белая линия, см. рис. 13) наблюдается не только у металлов, но и в некоторых соединениях. Ширина его от точки m до минимума M у металлов: 0,7—1,2 э. в., а у катионов 4—7 э. в. Это указывает на то, что участок кривой от начала края до точки M соответствует поглощению 3d-состояниями, т. е. сравнительно узкой полосой, при малом возмущении. Ввиду того что в металлах полоса 3d перекрывается с полосами 4s и p, расстояние mM мало. В ионных соединениях имеется разрыв между полосами 3d и вышележащими, благодаря чему расстояние mM резко увеличивается. В металлах точка перегиба L соответствует поверхности Ферми. У катионов, дающих белую линию, последняя появляется в результате переходов электронов с K-уровня в незаполненную часть узкой 3d-полосы; это — резонансное линейчатое поглощение атомным уровнем. Далее, после разрыва начинается поглощение в широкой полосе 4p, что и даёт арктангенсоиду на участке MA ; точка перегиба этого участка и должна применяться при пользовании правилом Кунцля. Наконец, в краях катионов, не дающих белой линии, при пользовании правилом Кунцля должна быть взята абсцисса точки перегиба всего края.

Изложенная интерпретация белой линии некоторых катионов, по Боровскому, оставляет открытым вопрос о столь значительной величине поглощения K-электрона в 3d-состояниях. Действительно, в ионных соединениях полосы 3d и 4p не перекрываются, и переход электрона с 1s на 3d запрещён правилами отбора. Однако, в эмиссионных спектрах этих же катионов наблюдается сравнительно яркая квадрупольная линия $K\beta_5$ ($1s \rightarrow 3d$), наличие которой указывает на достаточную вероятность таких переходов.

Бирден, Биман и Фридман^{20, 21, 22} исследовали края поглощения Zn, Cu и Ni в интервале до 25—30 э. в. от начала края в различных бинарных сплавах этих металлов. В сплавах цинка с медью или никелем начальное поглощение меди или никеля возрастает с увеличением содержания другого компонента. Это указывает на то, что в этих сплавах происходит перераспределение валентных электронов: внешние электроны цинка частично переходят в 3d-полосы никеля или меди. В сплавах меди с никелем, абсорбционные спектры обеих компонент в области до 25 э. в. не меняются заметно по сравнению с чистыми металлами и дают различные абсорбционные кривые, что указывает на плохое обобщение электронов проводимости. В сплавах Cu—Zn K-край меди, при содержании цинка до 30%, не меняется заметно в области до 30 э. в.; K-край цинка, при содержании меди до 80%, меняется, но не похож на кривую поглощения меди. Это также указывает на плохое обобщение электронов в этом сплаве. Аналогичные результаты получены теми же авторами и при интер-

претации эмиссионных спектров (см. первую часть настоящей статьи).

Фельдкамп ³² исследовал L-края поглощения тантала, вольфрама, платины и золота. Наружные электроны этих металлов расположены на уровнях 5d и 6s; 5d — сравнительно узкий атомный уровень, тогда как 6s — широкая обобщённая полоса проводимости. У 73Ta и 74W уровень 5d не заполнен электронами, и поглощение с переходом внутренних электронов на этот уровень возможно. Правила отбора позволяют перейти на этот уровень электронам L_{II} или L_{III} , тогда как с L_I переход запрещён. Поэтому начальное поглощение

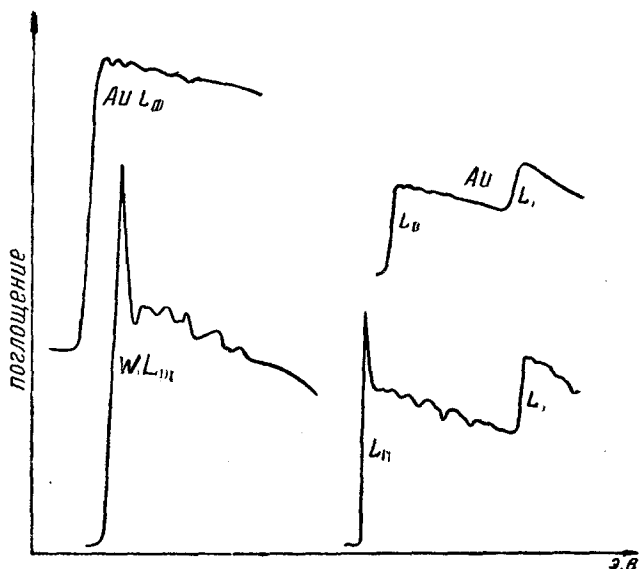


Рис. 14. L-края поглощения Au и W.

в L_{II} и L_{III} -краях тантала и вольфрама (см. края вольфрама на рис. 14) характеризуется яркой белой узкой линией, отсутствующей у края L_I . У 78Pt и 79Au уровень 5d заполнен, поглощение возможно только в полосу 6s и выше; здесь белая линия отсутствует во всех L-краях (см. края золота, рис. 14).

Руд ⁵³ исследовал спектры поглощения M_{IV} и M_V 62Sm. Как известно, у редких земель не заполнен внутренний уровень N_{VI}, VII . Переходы с M_{IV} и M_V на N_{VI} и N_{VII} разрешены правилами отбора. Поэтому в данном случае абсорбционный спектр имеет форму не края поглощения, а чётких интенсивных белых линий.

О'Брайен ⁵³ исследовал длинноволновые L-спектры поглощения натрия металлического и в галогидных соединениях на протяжении 10—12 э. в. от начала избирательного поглощения. Внешний вид спек-

тров галогидных соединений резко отличен от спектра металлического натрия. В соединениях NaCl, NaBr и NaJ наблюдается несколько узких абсорбционных линий — результат поглощения с переходами на оптические уровни натрия. Ширина этих линий порядка 0,2—0,5 э. в. на половине максимальной интенсивности. У NaF эта структура отсутствует благодаря сильному возмущающему действию иона фтора, размывающему внешние уровни натрия в широкие, перекрывающиеся полосы.

При переходе от NaCl к NaBr и далее к NaJ, с увеличением ионного радиуса аниона и уменьшением энергии поляризации, энергия абсорбционного перехода убывает в соответствии с изложенной выше теорией Вайнштейна²⁸, что приводит к систематическому смещению спектра в длинноволновую сторону.

Биман, Форсс и Гёмфрей³⁷ исследовали К-спектры поглощения галогидных соединений меди. В табл. 3 представлены положения первых трёх абсорбционных максимумов А, В и С, отсчитанных от точки перегиба главного края металлической меди.

Таблица 3

Си ⁺ в:	А э.в.	В э.в.	С э.в.
CuCl	7,1	11,2	14,6
CuBr	6,4	10,5	14,2
CuJ	5,6	10,3	13,0

Здесь также с уменьшением поляризующего действия анионов спектр смещается в длинноволновую сторону. Абсорбционный максимум представляет собою квадрупольный переход $1s \rightarrow 3d$. Остальные максимумы появляются в результате переходов $1s \rightarrow np$ при $n \geq 4$. Однако, под влиянием сильного воздействия анионов, окружающих ион Си⁺ в решётке, оптические уровни Си⁺ расщепляются, абсорбционная кривая представляет собою суперпозицию многих абсорбционных линий. Предсказать теоретически положения и интенсивности отдельных линий нельзя, поэтому авторы сделали попытку подобрать такую группу линий, суперпозиция которых возможно ближе даст экспериментальную кривую. Ширина линий на середине максимальной ординаты была принята постоянной и равной ширине К-уровня меди 1,22 э. в., определённой по формуле (18). Результат такого разложения для CuCl представлен на рис. 15.

Иногда с длинноволновой стороны от главного края наблюдается белая линия. Такая линия наблюдается, например, у К-края кобальта в соединении $K_3[Co(NO_2)_6]$. Исследовавший этот спектр Дехтяр²³

даёт интерпретацию этой линии по Паулингу, согласно представлениям которого, в случае ионных связей трёхвалентного кобальта

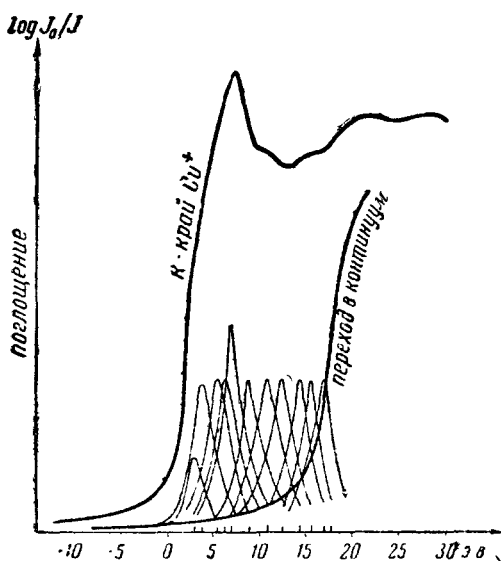


Рис. 15. К-край меди в CuCl .

шесть 3d-электронов распределяются по пяти 3d-уровням, избегая спаривания, так что на четырёх из этих уровней остаются незанятые места, куда и возможны абсорбционные переходы, дающие белую линию с длинноволновой стороны от главного края.

В случае ковалентных связей те же 6 электронов распределяются по трём уровням парами и свободных мест для абсорбции не оставляют. Таким образом, указанная белая линия может служить показателем ионных связей.

Следует, однако, указать, что изложенная

интерпретация встречает серьёзные трудности и может применяться лишь с большой осторожностью.

г) Крониговская тонкая структура поглощения

В спектрах поглощения твёрдых тел с коротковолновой стороны от главного края наблюдается тонкая структура — флуктуации коэффициента поглощения. Объяснение этой структуры было предложено Кивитом и Линдзаем⁸⁴ в 1930 г. Согласно гипотезе этих авторов, при абсорбционных переходах внутреннего электрона на периферию атома возможны одновременные переходы ещё одного-двух электронов на периферические уровни атома или даже полная ионизация этих электронов. Эта гипотеза в настоящее время оставлена, так как она не объясняет целого ряда наблюдающихся явлений и закономерностей, о которых речь впереди.

В 1937 г. Сато⁸⁵ предложил другую гипотезу, согласно которой, одновременно с основным абсорбционным переходом возможны переходы вверх или вниз между оптическими уровнями атома. Для объяснения тонкой структуры цинка в ZnO Сато допускал одновременно с абсорбционным переходом в атоме цинка переходы между оптическими уровнями кислорода. Эта гипотеза в настоящее время также оставлена по тем же причинам, что и предыдущая.

В 1932 г. удачная теория тонкой структуры спектров поглощения твёрдых металлов и сплавов была предложена Кронигом⁸⁶, исходящим из теории зон, изложенной в первой части настоящей статьи.

Если следить за изменениями энергии почти свободных электронов кристаллической решётки при постепенном увеличении волнового вектора \mathbf{k} электронов в обратной решётке, то при направлении движения электронов перпендикулярно плоскости с индексами (α, β, γ) и междуплоскостным расстоянием

$$d_{\alpha\beta\gamma} = a/\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$$

при

$$k_{0\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{d} \right)$$

наступит разрыв возможных значений кинетической энергии электронов; волновому вектору $k_{0\min}$ соответствует кинетическая энергия:

$$W_{0\min} = \frac{\hbar^2 k_{0\min}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 S^2}{8ma^2}, \quad (21)$$

где a — постоянная решётки (для простоты взята кубическая решётка) и $S^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$. Поглощение рентгеновского кванта переводит внутренний электрон атома на одно из возможных состояний электронов в решётке. Если электрон переходит непосредственно за поверхность Ферми (энергию которой обозначим W_F), то энергия конечного состояния W_F равна по (19):

$$W_F = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (22)$$

где $n_0 = a^3 n_0$ — число свободных электронов в элементарной ячейке.

Сравнивая (21) и (22), мы видим, что разрывы возможны при:

$$S^2 \geq \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}.$$

Плоскость (α, β, γ) будет вызывать разрывы и при других направлениях \mathbf{k} (рис. 16), когда

$$k_0 = \frac{k_{0\min}}{\cos \vartheta_0}.$$

Усреднив рассматриваемый эффект по всем возможным направлениям, найдём, что плоскость (α, β, γ) вызывает некоторую флуктуацию коэффициента поглощения вблизи значения энергии, определяемого по (21). Если учесть всю совокупность плоскостей, вызывающих разрывы (со структурным фактором, отличным от нуля), то получим целый ряд последовательных флуктуаций, объясняющий тонкую структуру спектра поглощения.

Из формулы (21) следует, что металлы одинаковой кристаллической структуры должны иметь сходные флуктуации. Расстояние от главного края до отдельных соответствующих друг другу флуктуа-

ций должно быть обратно пропорционально квадрату постоянной решётки. Эти два положения были проверены на многочисленном экспериментальном материале и очень хорошо соблюдаются.

Далее Крониг вычислил более детально положение и форму флюктуаций коэффициента поглощения $\tau(\nu)$ в зависимости от энергии W электронов. Заменим функцию $\tau(\nu)$ равной ей функцией:

$$\chi(W) = \tau(\nu).$$

Поглощённая в интервале от W до $(W + dW)$ энергия пропорциональна:

$$\chi(W) \cdot dW.$$

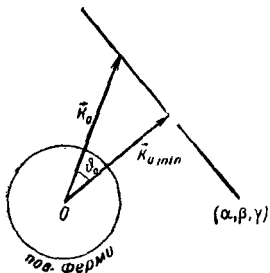


Рис. 16. К выводу Кронига тонкой структуры.

Эта величина зависит только от числа поглощающих уровней, приходящихся на интервал dW . Наличие плоскостей разрыва искажает распределение свободных электронов. Естественно допустить, что энергия, поглощаемая каждым уровнем, не зависит от возмущения, меняется только распределение числа уровней на интервале значений волнового вектора $d\mathbf{k}$.

Пусть в невозмущённой задаче на интервал $d\mathbf{k}$ приходится интервал энергий $d\omega$ (рис. 17), а в возмущённой задаче вблизи плоскостей разрыва на тот же интервал $d\mathbf{k}$ приходится интервал энергий dW . Вблизи разрыва, по обе стороны от него, при наличии возмущающего поля решётки происходит сгущение возможных состояний электронов. В дальнейшем в невозмущённой задаче будем обозначать энергию электронов ω , а коэффициент поглощения $\chi(\omega)$; в возмущённой же задаче те же величины будем обозначать W и $K(W)$.

Из сказанного выше следует, что энергия, поглощённая в интервале $d\omega$, равна энергии, поглощённой в интервале dW , т. е.:

$$K(W)dW = \chi(\omega)d\omega. \quad (23)$$

На рис. 17 показана пунктиром зависимость энергии ω свободных электронов от величины волнового вектора \mathbf{k} . При наличии пло-

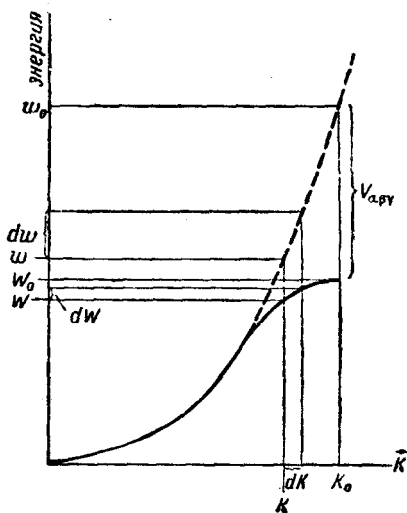


Рис. 17. К выводу Кронига тонкой структуры.

скости разрыва (α, β, γ) , которой соответствует волновой вектор \mathbf{k}_0 , ход энергии W показан на рис. 17 сплошной кривой. Волновому вектору \mathbf{k}_0 , соответствует в невозмущенной задаче энергия w_0 , в возмущенной W_0 .

При некотором значении волнового вектора \mathbf{k} изменение энергии, вызываемое возмущением, будет:

$$|w - W| \leq |w_0 - W_0| = |V_{\alpha\beta\gamma}|,$$

где $V_{\alpha\beta\gamma}$ — коэффициент разложения периодического потенциала решетки в ряд Фурье. Эта величина порядка немногих вольт. Поэтому без большой ошибки можно сделать замену:

$$\chi(w) \cong \chi(W).$$

Тогда по (23) получим:

$$K(W) = \chi(W) \cdot \frac{dw}{dW}. \quad (24)$$

Если известен ход коэффициента поглощения $\chi(W)$ при отсутствии возмущений, то по (24) можно найти ход этого коэффициента в возмущенной задаче. Для этого можно воспользоваться вторым порядком приближения:

$$W = W_0 + (w - W_0) \sin^2 \vartheta_0 \pm \sqrt{(w - W_0)^2 \cdot \cos^4 \vartheta_0 + V_{\alpha\beta\gamma}^2},$$

где ϑ_0 — угол между волновым вектором и перпендикуляром к плоскости разрыва (α, β, γ) (рис. 16).

Обозначим через $W_{0\min}$ энергию, соответствующую волновому вектору $\mathbf{k}_{0\min}$ (перпендикулярному к плоскости и касающемуся этой плоскости своим концом). Волновому вектору \mathbf{k}_0 , касающемуся своим концом другой точки плоскости α, β, γ , соответствует энергия W_0 . Обозначим функцию распределения состояний W_0 через $f(W_0)$. Эта функция должна удовлетворять условию:

$$\int_{W_{0\min}}^{\infty} f(W_0) dW_0 = 1,$$

откуда:

$$f(W_0) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{W_{0\min}}{W_0^3}},$$

если считать равновероятным вылет электронов в любом направлении, т. е. предположив отсутствие поляризации рентгеновских лучей и поглощения в поликристаллическом теле.

Интегральный эффект от плоскости (α, β, γ) получим, проинтегрировав (24) по всем возможным значениям W_0 :

$$\bar{K}(W) = \int K(W) \cdot f(W_0) \cdot dW_0.$$

Сделаем здесь следующую замену:

$$f(W_0) = f(W_{0 \min}) = 1/2 W_{\min},$$

так как $f(W_0)$ заметно отлично от нуля лишь вблизи $W_0 = W_{0 \min}$. Тогда получим:

$$1) \text{ при } W_{0 \min} + V_{\alpha\beta\gamma} < W:$$

$$\bar{K}(W) = \chi(W) \left[1 - \frac{1}{2W_{0 \min}} (W - W_{0 \min} - \sqrt{(W - W_{0 \min})^2 - V_{\alpha\beta\gamma}^2}) \right];$$

$$2) \text{ при } W_{0 \min} - V_{\alpha\beta\gamma} < W < W_{0 \min} + V_{\alpha\beta\gamma}:$$

$$\bar{K}(W) = \chi(W) \left[1 - (W - W_{0 \min}) / 2W_{0 \min} \right];$$

$$3) \text{ при } W < W_{0 \min} - V_{\alpha\beta\gamma}:$$

$$\bar{K}(W) = \chi(W) \cdot \left[1 + \frac{1}{2W_{0 \min}} (W_{0 \min} - W - \sqrt{(W_{0 \min} - W)^2 - V_{\alpha\beta\gamma}^2}) \right].$$

На рис. 18 представлена пунктиром кривая хода коэффициента поглощения $\chi(W)$ при отсутствии возмущений. Сплошной линией пред-

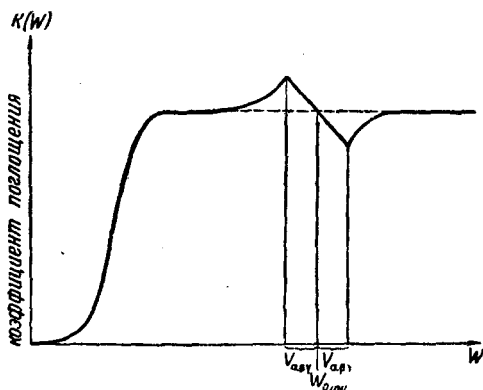


Рис. 18. Флюктуация коэффициента поглощения при наличии одной плоскости разрыва (α, β, γ).

ставлен ход поглощения $\bar{K}(W)$ при наличии плоскости разрыва вблизи $W_{0 \min}$. Расстояние между максимумом и минимумом флюктуации равно $2V_{\alpha\beta\gamma}$, полная ширина порядка в $5V_{\alpha\beta\gamma}$, высота флюктуации равна:

$$\Delta \bar{K} = \chi(W) \cdot \frac{V_{\alpha\beta\gamma}}{W_{0 \min}}.$$

Очевидно, её нужно помножить ещё на фактор повторяемости $H_{\alpha\beta\gamma}$ плоскостей (α, β, γ).

По Бете для кубической решётки:

$$V_{\alpha\beta\gamma} \cong \frac{Z}{a \cdot S^2},$$

где $S^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$. Отсюда следует, что тонкая структура тем ярче, чем больше атомный номер Z поглощающего атома и чем меньше постоянная решётки a .

Величина $V_{\alpha\beta\gamma}$ для чистых металлов и в сплавах, различием компонентов которых можно пренебречь, пропорциональна структурному фактору плоскости (α, β, γ), обычно хорошо известному. Действительно, коэффициенты $V_{\alpha\beta\gamma}$ определяются из условия:

$$V = \sum V_{\alpha\beta\gamma} \cdot e^{2\pi i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})},$$

где $\mathbf{g}(\alpha, \beta, \gamma)$ и $\mathbf{r}(x, y, z)$ — векторы обратной и прямой решёток, соответственно.

По Пуассону,

$$\nabla^2 V = -4\pi^2 g^2 \sum V_{\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})} = -4\pi\rho, \quad (25)$$

где ρ — плотность распределения электрических зарядов в решётке. Если обозначим числовую плотность зарядов ядер атомов через ρ^k , числовую плотность зарядов электронов ρ^E , то:

$$\rho = (\rho^k - \rho^E) \epsilon = \sum (\rho_{\alpha\beta\gamma}^k - \rho_{\alpha\beta\gamma}^E) \epsilon \cdot e^{2\pi i (\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})}, \quad (26)$$

где ϵ — заряд электрона.

Подставляя (26) в (25) и сравнивая коэффициенты соответствующих членов разложений левой и правой частей равенства (25), найдём:

$$V_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\epsilon}{\pi g^2} (\rho_{\alpha\beta\gamma}^k - \rho_{\alpha\beta\gamma}^E). \quad (27)$$

Представим числовые плотности зарядов следующими разложениями:

$$\rho_{\alpha\beta\gamma}^k = \sum_j e^{-2\pi i (\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \cdot Z_j, \quad (28)$$

$$\rho_{\alpha\beta\gamma}^E = \sum_j e^{-2\pi i (\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \cdot \int_0^\infty \rho_j(r) \cdot r \cdot \sin(2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) dr, \quad (29)$$

где x_j , y_j и z_j — координаты атома j в элементарной ячейке, Z_j — атомный номер его, $\rho_j(r)$ — электронная плотность (предполагаемая сферически симметричной). Интеграл в последнем выражении есть атомный фактор и может быть вычислен с помощью атомных полей Хартри или Томаса-Ферми. Последний метод позволяет для тяжёлых атомов заменить атомный фактор произведением $Z_j F_j$, где F_j — сравнительно медленно и монотонно меняющаяся функция от Z_j . Сделав эту замену в (29) и подставив (28) и (29) в (27), получим:

$$V_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\epsilon}{\pi g^2} \sum_j e^{-2\pi i (\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)} \cdot Z_j (1 - F_j).$$

В металлах или сплавах с близкими значениями Z_j отдельных компонентов можно представить $V_{\alpha\beta\gamma}$ следующим образом:

$$V_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\epsilon}{\pi g^2} Z (1 - F) \cdot Q_{\alpha\beta\gamma}, \quad (30)$$

где

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = \sum_j e^{-2\pi i (\alpha x_j + \beta y_j + \gamma z_j)}$$

есть структурный фактор. По (30), с увеличением вектора \mathbf{g} , $V_{\alpha\beta\gamma}$ монотонно убывает с $1/g^2$. Таким образом, основной множитель, определяющий характер изменения $V_{\alpha\beta\gamma}$, есть структурный фактор $Q_{\alpha\beta\gamma}$.

Положение флюктуации определяется по (21). Из этой формулы следует, что решётки одного типа должны дать подобные тонкие

структуры. Положения соответствующих флюктуаций в кубических решётках должны быть обратно пропорциональны квадратам постоянных α -решёток. Последний вывод может служить для проверки правильности теории Кронига.

Расстояние между флюктуациями, вызванными отдельными плоскостями, обычно значительно меньше ширины флюктуаций, благодаря чему последние перекрываются, и наблюдать можно только

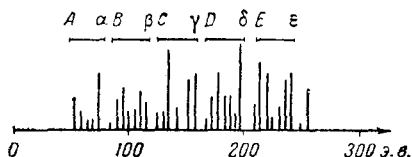


Рис. 19. Столбиковая диаграмма Кронига.

результат такой суперпозиции. Таким образом, экспериментально наблюдаемые максимумы и минимумы тонкой структуры являются результатом группировок отдельных флюктуаций. Это, однако, не исключает указанной выше за-

висимости положений элементов тонкой структуры от квадрата постоянной α -решётки.

Для сравнения теоретических данных, полученных по теории Кронига с экспериментом, следует учесть, что величины W по формуле (21) отсчитаны от среднего потенциала решётки, а экспериментальные расстояния отдельных максимумов и минимумов тонкой структуры отсчитаны от энергии, соответствующей поверхности Ферми. Это вызывает необходимость прибавить к экспериментальным данным соответствующую поправку, величина которой имеет порядок 10 э. в.

На рис. 19 представлена так называемая «столбиковая диаграмма» Кронига для сплава CuBe по работе Смолуховского⁴⁶. По абсциссе откладывается энергия, вычисляемая по формуле (21). Для каждого из значений W , полученных по этой формуле, строится столбик, высота которого пропорциональна коэффициентам $V_{\alpha\beta\gamma}$ или просто структурному фактору $Q_{\alpha\beta\gamma}$. Отдельные группировки построенных таким образом столбиков должны соответствовать отдельным экспериментальным флюктуациям коэффициента поглощения в области тонкой структуры. Учитывая форму элементарной флюктуации по теории Кронига (рис. 18), очевидно, что группировка должна начинаться с максимума и заканчиваться минимумом коэффициента поглощения. Принято обозначать первый от главного края максимум экспериментальной кривой через A , первый следующий за ним минимум — через α . Вторую пару — максимум и минимум — обозначают, соответственно, $B—\beta$, далее $C—\gamma$ и т. д. Таким образом, середине каждой пары $A—\alpha$, $B—\beta$, $C—\gamma$ и т. д. должны соответствовать середины теоретических группировок диаграммы

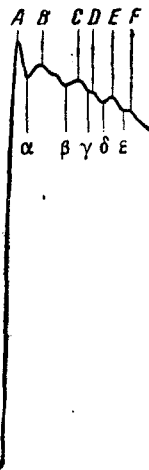


Рис. 20. К-край меди в CuBe .

Кронига. Соответствующие обозначения указаны на рис. 19 вверху. На рис. 20 представлена экспериментальная кривая хода коэффициента поглощения К-края Си в СиВе. В табл. 4 приведены экспериментальные данные (к которым прибавлена указанная выше поправка в 10 э. в.) и теоретические, т. е. середины группировок по рис. 19. Как видно из таблицы, теория Кронига не применима к участку кривой поглощения вблизи главного края, но вдали от него согласие данных хорошее. Область тонкой структуры вблизи от главного края обусловлена электронами, попадающими в процессе поглощения на уровни, на которых нельзя пренебречь силами связи с атомом и применять теорию почти свободных электронов, положенную в основу изложенной теории Кронига. Поэтому эта область спектра плохо интерпретируется теорией Кронига.

Таблица 4
Положения флюктуаций К-края Си в СиВе

	Эксперим.	Теорет.
$A - \alpha$	36 э. в.	65 э. в.
$B - \beta$	92	100
$C - \gamma$	146	143
$D - \delta$	180	184
$E - \epsilon$	220	223

Куриленко²⁹ сделал попытку теоретически построить форму абсорбционной кривой, представив элементарные флюктуации равнобедренными треугольниками (вместо столбиков Кронига), высота которых пропорциональна структурному фактору $Q_{\alpha\beta\gamma}$ соответствующих плоскостей, а ширина основания подбиралась произвольно, с целью получить наилучшее согласие с экспериментом. В результате таких построений удалось получить очень хорошее по форме кривых воспроизведение экспериментального хода коэффициента поглощения в области нескольких сот э. в. с коротковолновой стороны от главного края поглощения.

Перейдём к обзору отдельных работ по тонкой структуре абсорбционных спектров.

В 1937 г. Ганавальт³⁹ заметил, что с повышением температуры тонкая структура К-края железа размывается и пропадает, причём этот процесс начинается вдали от края и постепенно захватывает всю структуру. Как показали в дальнейшем Куриленко²⁹ и Костер и Леви⁴⁰, размытие это происходит вблизи точки перехода α -железа в γ -железо; при температурах выше этой точки (920°C) тонкая структура вновь появляется, но носит совершенно другой характер, так как α -Fe имеет решётку кубическую объёмно-центрированную, а γ -Fe — кубическую гране-центрированную. Таким образом, вблизи точки перехода происходит постепенная перестройка решётки.

Ф. Гальперин⁴¹ показал теоретически, что такое же размытие тонкой структуры может быть вызвано достаточно большим градиентом электрического поля в диэлектриках. Однако, экспериментальных работ в этом направлении произведено не было.

Костер и Клеймер⁴² показали, что тонкая структура К-краёв никеля в чистом металле и в сплаве NiFe и железа в сплаве NiFe имеет одинаковый характер (эти вещества имеют гране-центрированную кубическую решётку). Железо и хром в чистых металлах имеют вполне сходные между собою тонкие структуры, но уже другого типа. Эти два металла кристаллизуются в кубической объёмно-центрированной решётке.

Костер и Смолуховский⁴³ исследовали К-края α , β , γ и ϵ -латуни. Тонкие структуры Cu и Zn в данной латуни оказались совершенно одинаковыми. Авторы сопоставили тонкие структуры латуней и чистых металлов Cu и Zn при одинаковом типе решётки. Для этого сопоставления была использована формула (21), из которой следует, что энергетические расстояния W сходных элементов тонкой структуры (максимумов и минимумов) от главного края у разных веществ с одинаковой решёткой должны быть обратно пропорциональны квадрату постоянной решётки a (для кубической решётки):

$$W_i \cdot a^2 = \text{const.} \quad (31)$$

В случае гексагональных решёток может быть сделано сопоставление по формуле:

$$W_i (2a^2 + c^2) = \text{const.} \quad (31')$$

Как показали в рассматриваемой работе Костер и Смолуховский, формулы эти очень хорошо оправдываются вдали от края, где теория Кронига должна давать хорошее приближение. Такое же сопоставление было сделано для β -латуни и α -железа (оба имеют объёмно-центрированную кубическую решётку). Во всех этих случаях получилось очень хорошее совпадение величин (31) для сходных элементов тонкой структуры.

Костер⁴⁴ исследовал К-края атомов в различных плотно упакованных решётках; сопоставлены были края кальция (гране-центрированный куб) и титана (гексагональная решётка), для чего в первом случае использована формула (31), во втором — (31'). Ближайшие несколько атомных слоёв окружения кальция и титана (в чистых металлах) почти идентичны. Поэтому следует ожидать, что величины (31) для кальция и (31') для титана будут близки у сходных элементов (максимумов и минимумов) тонкой структуры, что хорошо подтвердил эксперимент. Такое же сопоставление сделано для α - и ϵ -латуней, также с хорошими результатами.

Фельдкамп⁸² исследовал L_I , L_{II} и L_{III} -края тантала, вольфрама, платины и золота. Было сделано сопоставление графиков тонкой структуры всех трёх краёв для каждого из этих элементов. На графиках отложены по шкале энергий расстояния максимумов (длинные чёрточки) и минимумов (короткие чёрточки) от главного края. На рис. 21 показано такое сопоставление для Au. Графики расположены так, чтобы получилось наилучшее совпадение элементов тонкой

структуры. При этом оказалось, что у всех четырёх элементов нули шкалы энергий (т. е. положения главного края) у L_{II} и L_{III} совпадают, а у L_I смещены на 15—20 э. в. в сторону больших энергий. Это указывает, что в процессе абсорбции $L_{II,III}$ -электроны, согласно правилам отбора, переходят на $5d$, $6s$, а L_I -электроны — на $6p$. Как указано было выше, к тому же результату приводит и исследование косселевской структуры этих спектров.

В той же работе Фельдкамп³² сопоставил по (31) K -край α -железа и L_{III} -край вольфрама; оба металла кристаллизуются в объёмно-центрированной кубической решётке. Сопоставление дало хорошее совпадение на больших расстояниях от края (более L_I 100 э. в.).

Смолуховский⁴⁵ сопоставил по (31) элементы тонкой структуры K -краёв меди и цинка в сплаве Cu_5Zn_8 и в β -латуни; цинка и серебра в сплаве Ag_5Zn_8 и железа в чистом α -Fe.

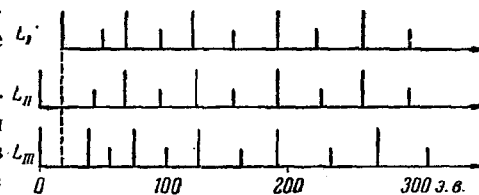


Рис. 21. Схема тонкой структуры L -краёв золота.

Во всех случаях получено очень хорошее совпадение.

В другой работе Смолуховский⁴⁶ исследовал K -край меди в сплаве $CuBe$. Этот сплав интересен в том отношении, что атомные номера компонентов далеко отстоят друг от друга и, как указано выше, в этом случае коэффициенты $V_{\alpha\beta\gamma}$ нельзя считать по (30) пропорциональными структурным факторам $Q_{\alpha\beta\gamma}$ соответствующих плоскостей. $CuBe$ имеет кубическую объёмно-центрированную решётку типа $CsCl$. Если бы компоненты исследованного сплава были соседями, решётка была бы типа β -латуни или α -железа. Однако, сравнение по (31) элементов тонкой структуры меди в $CuBe$ с аналогичными данными для β -латуни и α -железа оказалось невозможным.

Если, ввиду малой рассеивающей способности атомов бериллия, просто пренебречь ими и рассматривать решётку $CuBe$, как состоящую только из атомов меди, т. е. заменить эту решётку простой кубической решёткой, то согласие с теорией Кронига получается очень хорошее.

В процессе поглощения рентгеновских лучей фотоэлектроны вылетают из атома в решётку преимущественно в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения рентгеновских лучей, так как электрический вектор перпендикулярен лучу. Поэтому тонкая структура, получаемая при поглощении монокристаллом, должна зависеть от ориентировки кристалла по отношению к лучу. В теории Кронига (см. выше) сделано усреднение поглощения по всем направлениям, в предположении поликристалличности абсорбента. Это усреднение для монокристалла должно быть сделано иначе. С целью проверить влияние ориентировки монокристалла на тонкую

структуру Левицкий (работа не опубликована) исследовал К-спектр поглощения цинка в монокристаллических, различно ориентированных тонких фольгах. Однако, ввиду недостаточной разрешающей силы заметить какие-либо изменения не удалось.

Куриленко²⁹ сравнил тонкую структуру К-края отожжённой и прокатанной меди. Отдельные максимумы и минимумы заметно не сместились, но форма их изменилась заметно. Это может быть объяснено влиянием преимущественной ориентировки кристаллитов прокатанной меди. Кроме того, могут ещё иметь значение нарушения уровней решётки в результате прокатки.

Интересно исследовать влияние на тонкую структуру степени упорядочения распределения атомов по узлам решётки в сплавах. Как известно, при вполне упорядоченном расположении атомов в сплавах появляются сверхструктурные линии. Следовательно, для ряда плоскостей решётки, для которых при статистически равномерном (случайном) распределении атомов по узлам структурный фактор равен нулю, при вполне упорядоченном расположении структурный фактор не равен нулю. При построении столбиковой диаграммы Кронига во втором случае количество столбиков увеличится, что должно сказаться на тонкой структуре спектра поглощения, в особенности при ярких сверхструктурных линиях. Кроме того, как показал Мута⁴⁷, форма элементарной флуктуации, её высота и ширина должны зависеть от степени упорядочения.

Смолуховский⁴⁸ исследовал К-край меди в сплаве AuCu_3 , который при температуре выше 400°C имеет статистически равномерное расположение атомов, а при более низкой температуре путём длительного отжига может быть получено почти полное упорядочение, без изменения решётки. Как показал эксперимент, максимумы и минимумы не сместились, но форма некоторых из них заметно изменилась.

Из приведённого обзора видно, что теория Кронига хорошо объясняет экспериментальные данные во всех случаях, когда применима теория почти свободных электронов, т. е. для металлов и сплавов вдали от главного края поглощения, на расстоянии более 50—100 э. в.

Перейдём теперь к обзору исследований тонкой структуры спектров поглощения неметаллических соединений. Смолуховский⁴⁸ исследовал К-край никеля в окисле NiO . Величины W_i этого спектра по формуле (31) сравнивались с соответствующими величинами для К-спектра кальция в CaS , так как оба эти вещества кристаллизуются в одинаковых решётках типа NaCl . Кроме того, сделано сравнение с К-спектром чистой меди, кристаллизующейся в простой гране-центрированной кубической решётке. Все три ряда величин имеют очень близкие значения расстояний соответствующих максимумов и минимумов тонкой структуры от главного края. Возможность сопоставления спектров никеля в NiO и чистой меди объясняется тем, что

атомный номер никеля на много больше атомного номера кислорода, следовательно, можно пренебречь рассеивающей способностью последнего по сравнению с первым. Если у решётки NiO выбросить все атомы кислорода, останется простая грани-центрированная кубическая решётка, — такая же, как у чистой меди. Однако, результат Смолуховского является скорее исключением, чем правилом.

Рул³⁸ сопоставил по (31) К-спектры натрия и калия в галоидных соединениях. Хотя автор находит сопоставление удачным, но простой взгляд на приведённые им диаграммы убеждает нас в довольно скверном согласии этих данных.

Костер и Клеймер⁴² исследовали К-спектры калия и хлора в KCl и KClO_3 . Все четыре спектра оказались совершенно различными. Если в KClO_3 окружение калия и хлора различно, то в KCl оно одинаково. Кроме того, строение электронных оболочек K^- и Cl^+ в KCl одинаково — типа аргона. Таким образом, естественно было ожидать, что спектры этих ионов в KCl будут тождественны. Указанный выше экспериментальный результат говорит о том, что энергетическая роль катиона и аниона в решётке KCl различна.

Стефенсон⁴⁸ исследовал К-края двух компонент различных ионных и гомеоплярных соединений. В результате этого исследования Стефенсон приходит к следующим заключениям:

1. В случае различного окружения двух компонент одной ионной решётки спектры их различны.

2. В случае одинакового окружения (исследован был RbBr) спектры одинаковы. Этот результат противоречит результату Костера и Клеймера для KCl .

3. Гомеоплярные соединения не дают повторимой тонкой структуры.

Из приведённого обзора следует, что теория Кронига к неметаллическим соединениям неприменима, так как у этих соединений нет обобщённых свободных электронов, и теория зон не может быть применима.

Мы видим, таким образом, что теория Кронига имеет в общем довольно ограниченное применение для металлов и сплавов с близкими компонентами, вдали от главного края. В остальных случаях эта теория не может претендовать на объяснение наблюдаемых фактов. Кроме того, определение энергетического положения элементов тонкой структуры по столбиковым диаграммам связано с весьма произвольной разбивкой этих столбиков на группы. Можно даже сомневаться в возможности такой разбивки без заранее известных результатов эксперимента. Крониг построил свою теорию с учётом общих свойств металлической решётки. Теория эта — «дальнего порядка». Тонкая структура приписывается изменениям плотности состояний электронов в решётке.

Костарев⁴⁹ развил теорию «ближнего порядка» с учётом ближайшего окружения поглощающего атома. Тонкая структура при-

писывается изменением вероятности перехода вырываемого в процессе поглощения электрона. Теория эта основана на том же принципе, что и теория поглощения многоатомных молекулярных газов Хартри, Кронига и Петерсена⁹. Сходство или различие дальнего порядка определяет сходство или различие ближнего порядка, но не наоборот. Поэтому в случаях, когда применима теория Кронига, должна дать хорошие результаты и теория Костарева. Кроме того, эта последняя теория может рассчитывать на объяснение и целого ряда других фактов, например, указанного выше сходства спектров плотно упакованных гексагональных и кубических решёток (в работе Костера⁴⁴).

Полученная Костаревым довольно сложная формула была применена к расчёту тонкой структуры К-края меди, с учётом только атомов ближайшего слоя окружения. В табл. 5 приведено сопоставление результатов этой теории с экспериментальными данными.

Таблица 5

Тонкая структура К-спектра меди.
Расстояния от главного края в э.в.

	A	α	B	β	C	γ	D	δ	E	ϵ	F	ζ	G
Теория	9	23	40	60	84	112	142	176	213	254	297	344	395
Эксперимент	17	16	40	56	82	108	144	170	220	250	299	340	397

Здесь, как обычно, A, B, C, ... — максимумы, α , β , γ , ... — минимумы поглощения. Как видно, теория Костарева хорошо объясняет тонкую структуру, за исключением ближайшего к главному краю максимума, находящегося в области косселевской структуры.

Далее Костарев сравнивает середины пар $A\alpha$, $B\beta$, $C\gamma$ К-спектра меди по вычислениям Кронига, по своей теории и по экспериментальным данным. Результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Тонкая структура К-спектра меди.
Расстояния от главного края в э.в.

	$A\alpha$	$B\beta$	$C\gamma$	$D\delta$	$E\epsilon$	$F\zeta$
По Кронигу	—	62	94	152	215	—
По Костареву	16	50	98	159	234	321
Эксперимент	21	48	95	157	235	320

Как видно, теория Костарева объясняет спектр меди лучше, чем теория Кронига.

В заключение настоящей статьи следует указать на желательность совместного изучения распределения электронов и строения вещества всеми физическими методами:—по рентгеновским спектрам, оптическим спектрам, магнитными методами, по внутреннему фотоэффекту, по диэлектрическим свойствам и т. д. Только такое комплексное изучение может дать надёжные результаты и решить вопрос о природе химической связи, а также объяснить различные химические и физические свойства вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Parrat, Phys. Rev., **56**, 295, 1939.
2. A. Lindh u. Å. Nilsson, Arkiv för Matem. Astron. och Fysik, **31B**, № 11, 1944.
3. C. H. Shaw, Phys. Rev., **57**, 876, 1940.
4. B. Cioffari, Phys. Rev., **51**, 630, 1937.
5. R. Kronig, Zs. f. Phys., **75**, 468, 1932.
6. H. Petersen, Zs. f. Phys., **80**, 258, 1933.
7. T. Snyder a. C. Shaw, Phys. Rev., **57**, 881, 1940.
8. Prins, Physica, **1**, 1174, 1934.
9. D. Hartree, R. Kronig, H. Petersen, Physica, **1**, 895, 1934.
10. D. Coster a. Klammer, Physica, **1**, 889, 1934.
11. T. Dryński a. R. Smoluchowski, Physica, **6**, 929, 1939.
12. W. Beeman a. J. Bearden, Phys. Rev., **61**, 455, 1942.
13. F. K. Richtmyer, S. W. Barnes a. E. Ramberg, Phys. Rev., **46**, 843, 1934.
14. А. Вильсон, Квантовая теория металлов, ОГИЗ, стр. 121, 1941.
15. Prins a. Takens, Zs. f. Phys., **84**, 65, 1933.
16. J. Bearden a. C. Shaw, Phys. Rev., **48**, 18, 1935.
17. W. Beeman a. H. Friedman, Phys. Rev., **56**, 392, 1939.
18. J. Bearden a. T. Snyder, Phys. Rev., **59**, 162, 1941.
19. Э. Вайнштейн, Известия АН, отд. хим. наук, № 6, стр. 406, 1942.
20. H. Friedman a. W. Beeman, Phys. Rev., **58**, 400, 1940.
21. J. Bearden a. H. Friedman, Phys. Rev., **58**, 387, 1940.
22. J. Bearden a. W. Beeman, Phys. Rev., **58**, 396, 1940.
23. И. Дехтяр, ЖЭТФ, **10**, 499, 1940.
24. H. Sanner, Zs. f. Phys., **95**, 523, 1935.
25. М. Корсунский, Физика рентгеновских лучей, ОНТИ, стр. 129—130, 1936.
26. Kunzl, Collec. Czechosl. Chem Commun., **IV**, 5, 1932.
27. O. Stelling, Zs. Phys. Chem., **117**, 175, 1925.
28. Э. Вайнштейн, Известия АН СССР, отд. хим. наук, стр. 382, № 6, 1944.
29. С. Курilenko, Диссертация, 1939.
30. H. Skinner, Reports on Progress in Physics (Roy. Soc. London), **5**, 257, 1939.
31. И. Боровский, ДАН, XXVI, **8**, 772, 1940.
32. J. Veldcamp, Physica, **2**, 25, 1935.
33. H. O'Bryan, Phys. Rev., **57**, 995, 1940.
34. B. Kievit a. Lindsay, Phys. Rev., **35**, 292, 1930.
35. M. Sato, Sci. Rep. Tôhoku Imper. Univ., **26**, № 3, 341, 1937.
36. R. de L. Kronig, Zs. f. Phys., **75**, 191, 1932.
37. W. Beeman, J. Forss a. J. Humphrey, Phys. Rev., **67**, 217, 1945.
38. K. Rule, Phys. Rev., **66**, 199, 1944.
39. Hanawalt, Zs. f. Phys., **70**, 293, 1931.
- 10 УФН, т. XXIX, вып. 1—2

40. D. Coster a. H. Levi, *Physica*, **6**, 44, 1939.
 41. Ф. Гальперин, *ЖЭТФ*, **8**, 1147, 1938.
 42. D. Coster a. Klammer, *Physica*, **1**, 145, 1934.
 43. D. Coster a. R. Smoluchowski, *Physica*, **2**, 1, 1935.
 44. D. Coster, *Physica*, **2**, 606, 1935.
 45. R. Smoluchowski, *Zs. f. Phys.*, **94**, 775, 1935.
 46. R. Smoluchowski, *Zs. f. Phys.*, **95**, 588, 1935.
 47. T. Muto, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)*, **34**, № 772—780, стр. 377, 1938.
 48. S. Stephenson, *Phys. Rev.*, **58**, 873, 1940.
 49. А. Костарев, *ЖЭТФ*, **11**, вып. 1, 60, 1941.
 50. Prins, *Nature*, **133**, 795, 1934.
 51. Э. Вайнштейн и К. Нарбут, *Известия АН СССР, отд. хим. наук*, № 1, стр. 71, 1945.
 52. Я. Фогель, *ЖЭТФ*, **15**, вып. 10, 545, 1945.
 53. K. C. Rule, *Phys. Rev.*, **68**, № 11/12, 246, 1945.
-