

537.538:546.66

СМЕЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ K -ЛИНИЙ ПРИ ИЗМЕНЕНИЯХ ВАЛЕНТНОСТИ И ИЗОМОРФНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В РЕДКИХ ЗЕМЛЯХ

О. И. Сужбаев

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	281
2. Эффект химического смещения рентгеновских K -линий	283
3. Явление переменной валентности у $4f$ -элементов, отраженное в K -смещениях	285
4. Изоструктурные фазовые переходы	290
5. Краткие сведения о принципах и устройстве необходимых приборов	297
6. Заключение	304
Цитированная литература	305

I. ВВЕДЕНИЕ

Заполняющаяся у редкоземельных элементов $4f$ -оболочка расположена в глубине атома, примерно там же, где остальные, давно заполненные (s , p , d) оболочки с главным квантовым числом четыре. Максимум плотности для $4f$ -электронов отвечает радиусу, в несколько ($5 \div 8$) раз меньшему, чем определяемый наиболее внешними ($6s$, например) электронами радиус атома. Поэтому электрон в $4f$ -состоянии, будучи лишен возможности встречаться с электронами атомов-соседей, практически не принимает участия в образовании химической связи, т. е. не является валентным. Вместе с тем энергетически $4f$ -уровень расположен вблизи уровней валентных $5d$ -, $6s$ -электронов. Эти обстоятельства хорошо известны и обусловлены отталкивательным центробежным потенциалом, пропорциональным $l(l+1)$, где l — орбитальное, равное для $4f$ -электронов трем, квантовое число.

Расстояния от $4f$ -уровня до уровней валентных $5d$ -, $6s$ -электронов оказываются сравнимыми с энергиями, выделяющимися при образовании химической связи. При этом зачастую выгодным оказывается промотирование, т. е. возбуждение одного из $4f$ -электронов на валентный уровень. Образующаяся при этом новая (дополнительная) валентная связь может поставлять энергию, достаточную для компенсации энергии промотирования. Напротив, изменение параметров существующей химической связи (замена партнера или даже изменение длины связи, например, при принудительном растяжении, нагреве) может сделать энергетически выгодным ее разрыв и возвращение валентного электрона на $4f$ -уровень. Поэтому, кроме типичной для всех редких земель валентности три, в ряде случаев наблюдаются валентности четыре или два¹⁻³. $4f$ -оболочка играет, таким образом, роль своеобразного «депо», находящиеся в котором

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1978.

электроны сами не принимают участия в химической связи, но при изложенных выше условиях могут переходить в валентную зону, т. е. становиться химически активными или, наоборот, уходить из валентной зоны.

Существенно, что энергетическое положение самого $4f$ -уровня оказывается зависящим от внешних условий, прежде всего от занимаемого атомом объема, и меняется на сравнимые с обсуждаемыми энергетическими расстояниями величины уже при умеренных (единицы или десятки килобар) давлениях. Последнее, вместе с отмеченной выше зависимостью энергии химической связи от расстояния между партнерами, делает валентность подверженной влиянию таких физических факторов, как давление, температура. Еще Бриджменом было наблюденно⁴ явление, в принципе объясненное в начале 50-х годов Полингом и Захариасеном^{5, 6} и довольно хорошо изученное сейчас для металлического Ce ⁷⁻⁹ и SmS ¹⁰⁻¹³, заключающееся в резком, скачкообразном изменении объема образца, $\Delta V/V \approx 15\%$, при определенном (6—9 кбар) давлении. Замечательно, что наблюдающийся фазовый переход первого рода не сопровождается изменением структуры, т. е. симметрии кристаллической решетки, поэтому его первопричиной могут быть только события на внутриатомном, а не решеточном уровне. Изложенное, по-видимому, уже позволило читателю, вслед за авторами работ^{5, 6}, предположить, что такие изоструктурные (или изоморфные) переходы представляют собой частный случай явления переменной валентности, инициированного физическими причинами и заключающегося в переходе одного из $4f$ -электронов редкоземельного атома в валентную зону. Резкое изменение объема прекрасно количественно объясняется сжатием самих атомов, внешние электроны которых после такого перехода оказываются подверженными воздействию возросшего электрического заряда.

Очевидно, что валентность, т. е. число m валентных электронов, будет в рассматриваемых случаях определяться соотношением

$$m = (Z - Z_{Xe}) - Z_{4f}, \quad (1)$$

где Z — порядковый номер элемента — общее число электронов в его атоме, Z_{Xe} — число электронов в ближайшем инертном остоле (ксенон), Z_{4f} — число электронов на $4f$ -оболочке. Число в скобках для данного элемента постоянно, поэтому изменение валентности Δm однозначно связано с изменением числа $4f$ -электронов ΔZ_{4f} :

$$\Delta m = -\Delta Z_{4f}. \quad (2)$$

Переход $4f$ -электрона на один из валентных уровней или обратный «коллапс» валентного электрона во внутреннее $4f$ -состояние с изменением в несколько раз размеров соответствующей «орбиты» — явление уникальное, катастрофическое в атомарных масштабах. Одним из проявлений его могло быть аномально сильное изменение энергии даже основных, обусловленных переходами между наиболее внутренними ($1s$ — $2p$; $1s$ — $3p$) уровнями атома и поэтому обычно не подверженных каким-либо влияниям рентгеновских K_{α_1} -, K_{β_1} -линий. Это ожидание подтвердилось¹⁴ и позволило в дальнейшем использовать эффект смещения рентгеновских K -линий в качестве нового экспериментального метода исследования явления переменной валентности в редкоземельных элементах вообще¹⁵⁻¹⁷ и явления изоморфных фазовых переходов в частности^{9, 13, 18, 19}.

Предлагаемый вниманию читателей обзор представляет собрание пер-вых итогов на этом пути, т. е. иллюстрацию того, как выглядят рассматриваемые явления, так сказать, через смещения рентгеновских линий.

2. ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОГО СМЕЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ К-ЛИНИЙ

Рассмотрим (рис. 1) потенциал $U(r)$, создаваемый одним из атомных электронов, например $4f$ -электроном, радиальная волновая функция $\rho(r) \equiv r^2 \psi^2(r)$ которого изображена штриховой кривой. Очевидно,

$$U(r) = \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\rho(r')}{r'} dr' \quad (3)$$

и

$$\frac{dU(r)}{dr} = -\frac{1}{r^2} \int_0^r \rho(r') dr'. \quad (4)$$

Радиальная волновая функция электрона с главным квантовым числом n и орбитальным l имеет, как известно, $(n-l)$ максимумов, т. е. в случае $4f$ -электрона — один максимум. Поэтому потенциал $U_{4f}(r)$ в области

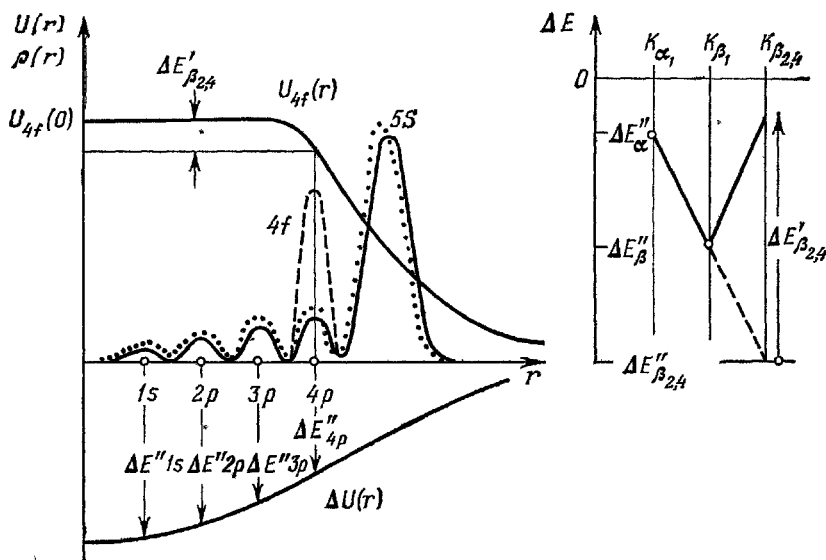


Рис. 1. К объяснению механизма эффекта химического смещения рентгеновских линий. $\rho(r) \equiv r^2 \psi^2(r)$ — радиальная плотность электронов: $5s$ -электрон — тонкая сплошная кривая с пятью $(n-l=5)$ максимумами, $4f$ -электрон — штриховая кривая с одним $(n-l=1)$ максимумом; отмечено также положение главных максимумов плотности для $2p$ -, $3p$ - и $4p$ -электронов; $U_{4f}(r)$ — потенциал, создаваемый $4f$ -электроном; $\Delta U(r)$ — изменение потенциала за счет деформации волновых функций электронов при удалении (возбуждении) $4f$ -электрона (характер деформации для $5s$ -электрона показан точечной кривой); $\Delta E'_{\beta_{2,4}}$ — непосредственное изменение энергии $K_{\beta_{2,4}}$ -линии при удалении $4f$ -электрона; $\Delta E''$ — изменения энергии $1s$ -, $2p$ - и т. д. уровней за счет сжатия волновых функций электронов при удалении $4f$ -электрона. На вставке справа — зависимость смещения — тип линии, ожидаемая при удалении $4f$ -электрона.

внутренних $1s$ -, $2p$ -, $3p$ -оболочек постоянна ($U_{4f}(0)$ на рис. 1), производная $\frac{dU_{4f}(r)}{dr}$ равна нулю во всей области внутри $4f$ -оболочки.

Удаление $4f$ -электрона приведет к увеличению энергии связи $1s$ -, $2p$ - и $3p$ -электронов на одинаковые, равные $U_{4f}(0)$ величины; расстояния между этими уровнями, определяющие энергии $E_{\alpha_{1,2}} = E_{1s} - E_{2p}$, $E_{\beta_{1,3}} = E_{1s} - E_{3p}$, $K_{\alpha_{1,2}}$ - и $K_{\beta_{1,3}}$ -линий, останутся неизменными. Только $K_{\beta_{2,4}}$ -линия, отвечающая переходу с $4p$ -уровня, испытает существенный

положительный сдвиг: энергия связи уровня $4p$ увеличится на величину, меньшую, чем энергия связи уровня $1s$, разность $(\Delta E'_{\beta_{2,4}}$ на рис. 1) и будет, очевидно, определять энергетическое смещение $K_{\beta_{2,4}}$ -линии. Однако результатом удаления $4f$ -электрона или перехода его на внешнюю, например $6s$ -орбиту, является также возрастание (почти на единицу) заряда, обуславливающего действующее на более внешние заполненные $5s$ -, $5p$ -оболочки кулоновское поле. Волновые функции последних, имеющие внутренние максимумы, так как $n - l = 5$ или 4 соответственно, при этом сожмутся к ядру (см. сплошную и точечную кривые для $5s$ -электронов на рис. 1). Итогом явится внесение в область внутренних оболочек некоторого электронного заряда $\Delta p(r)$ и появление соответствующего ему потенциала $\Delta U(r)$. Глядя на соотношения (3), (4), легко увидеть, что это приведет к уменьшению энергии связи внутренних уровней, причем уменьшение будет максимальным для наиболее внутреннего, т. е. $1s$ -уровня. Соответственно энергии K -линий уменьшатся, т. е. линии испытают отрицательные смещения, тем большие, чем дальше от ядра расположен внешний уровень перехода:

$$|\Delta E''_{\beta_{2,4}}| > |\Delta E''_{\beta_{1,3}}| > |\Delta E''_{\alpha_{1,2}}|.$$

Графически это изображено на вставке рис. 1. Монотонный рост отрицательных эффектов будет, однако, искажен на линии $K_{\beta_{2,4}}$ рассмотренным выше большим положительным смещением $\Delta E_{\beta_{2,4}}$. В результате при удалении $4f$ -электрона можно ожидать весьма характерную V -образную картину больших отрицательных, т. е. отвечающих уменьшению энергии, смещений K -линий. Напротив, увеличение числа $4f$ -электронов вызовет аналогичный эффект противоположного знака (положительные Λ -образные смещения).

Предсказать смещения K -линий при изменении числа $4f$ -электронов можно гораздо более точным, но менее наглядным путем, представив смещения как разности соответствующих собственных значений энергии ε в самосогласованных расчетах типа Хартри — Фока:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\alpha_{1,2}} &= (\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2p})_{4f^{n-1}} - (\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{2p})_{4f^n}, \\ \Delta E_{\beta_{1,3}} &= (\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{3p})_{4f^{n-1}} - (\varepsilon_{1s} - \varepsilon_{3p})_{4f^n} \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (5)$$

Разности в скобках будут при этом изображать энергии K -линий, отвечающие конфигурациям с n и $n - 1$ $4f$ -электронами *). На этом пути можно ожидать не только качественно, но и количественно вполне удовлетворительных предсказаний, так как участниками являются по существу только достаточно внутренние уровни атома и задача в весьма хорошей степени должна удовлетворяться одноатомным приближением, лучшим воплощением которого являются, как известно, хартри-фоковские расчеты. Некоторые результаты таких, специально для данной цели предпринятых вычислений ²⁰ приведены на рис. 2**). Кроме уже знакомой нам V -образной зависимости, связанной с удалением одного $4f$ -электрона (соединены точки для $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{2+}$), приведены смещения, обусловленные удалением одного из валентных, т. е. $5d$ -, $6s$ -, $6p$ -электронов ***). Пункти-

*) Требования к используемой модели не очень высоки, так как вычисления должны делаться точно по одной и той же программе для обеих сравниваемых конфигураций. При этом возможные ошибки компенсируются с точностью до малых, обусловленных разностью конфигураций, т. е. пропорциональных самому искомому эффекту. Разумеется, численная точность самосогласований должна быть выше, чем искомый эффект, и составлять единицы миллиэлектрон-вольт.

**) Расчеты сделаны по Дираку — Слейтеру — это релятивистский вариант Хартри — Фока с приближенным (типа Томаса — Ферми) учетом обменного взаимодействия.

***). Пользуясь рассуждениями типа рис. 1, читатель легко сможет понять характерные особенности и этих кривых.

ром и точками с ошибками нанесены экспериментальные значения¹⁴ для EuF_3 — EuF_2 , являющихся типичными трех- и двухвалентными соединениями и отличающихся, таким образом, одним $4f$ -электроном.

Как и ожидалось, наблюдается хорошее количественное согласие расчетных и экспериментальных данных. Эффекты от $4f$ -электронов аномально велики, существенно (в 5—15 раз) превосходят вызываемые валентными электронами и дают характерную V-образную зависимость. Таким образом, совершенно исключается их имитация какими-либо явлениями другой природы.

Скобки на рис. 2 ограничивают области расположения расчетных смещений²⁰ для различных редкоземельных элементов от Ce до Yb. Оказывается, что зависимость смещение — тип линии похожи для всех редкоземельных элементов. Последнее, по-видимому, не должно вызывать удивления, так как обусловлено подобием строения внутренних оболочек атомов, т. е. теми же причинами, что и подобие, и простота самих рентгеновских спектров.

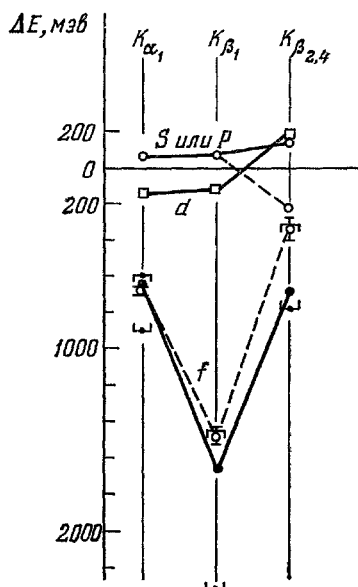


Рис. 2. Типичные зависимости смещения — тип линии для $4f$ -, $5d$ - и $6s$ (p)-электронов.

Для $4f$ -электронов сплошной линией соединены расчетные разности энергий К-линий европия с конфигурациями $\text{Eu}^{3+}(\text{Xe}) 4f^6$ и $\text{Eu}^{2+}(\text{Xe}) 4f^7$, штриховой — экспериментальные смещения для EuF_3 и EuF_2 . Скобками обозначены расчетные границы смещений соответствующих линий при удалении одного $4f$ -электрона у других редкоземельных атомов (от Ce до Yb).

3. ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ У $4f$ -ЭЛЕМЕНТОВ, ОТРАЖЕННОЕ В К-СМЕЩЕНИЯХ

В табл. I и на рис. 3, 4 собраны экспериментальные данные¹⁷ о химических смещениях в соединениях редкоземельных элементов разной валентности. Репером, относительно которого измерялось смещение, во всех

случаях выбирались простейшие

Таблица I

Химические сдвиги рентгеновских линий К-серии в соединениях редкоземельных элементов

Соединения		$\Delta E \equiv E_A - E_B$, мэв		
A	B	K_{α_1}	K_{β_1}	$K_{\beta_{2,4}}$
Ce_γ	CeF_3	$+29 \pm 7$	-84 ± 12	
Ce_α	Ce_γ	-173 ± 14	-566 ± 32	-103 ± 73
CeF_4	CeF_3	-602 ± 12	-1727 ± 20	-196 ± 52
CeO_4	CeF_3	-412 ± 9	-1240 ± 25	-288 ± 36
$\text{CeCl}_3 + \text{Ce}$	CeF_3		$+10 \pm 17$	
$\text{NdCl}_3 + \text{Ce}$	CeF_3		$+26 \pm 21$	
$\text{Ce}(\text{SO}_4) \cdot aq$	$\text{CeCl}_3 \cdot aq$	-439 ± 21	-1322 ± 55	-146 ± 85
Rb_3PrF_7	PrF_3		-1375 ± 36	
PrO_2	PrF_3	-386 ± 5	-1034 ± 9	
PrCl_2	Pr_2O_3 («A»)	$+30 \pm 9$	-12 ± 20	-423 ± 22
PrCl (6,6% NdCl_2)	Pr_2O_3	$+280 \pm 9$	$+734 \pm 18$	
$\text{Pr}_{\text{мет}}$	PrF_3	$+36 \pm 10$	-18 ± 18	
$\text{Pr}_{\text{мет}}$	Pr_2O_3	$+20 \pm 15$		$+260 \pm 56$

Продолжение табл. I

Соединения		$\Delta E \equiv E_A - E_B$, мэв		
A	B	K_{α_1}	K_{β_1}	$K_{\beta_2, 4}$
Nd _{мет} NdS NdCl ₂ Cs ₃ NdF _{6,5} Rb ₃ NdF _{6,5}	Nd ₂ O ₃ («A») Nd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃	-4±9 +62±11 +437±15	-55±25 +51±18 +1130±20 -202±56 -142±59	-22±37 +394±68
Sm _{мет} SmCl ₂ SmS SmS ($p > 9$ кбар) SmS (20% CdS)	Sm ₂ O ₃ («B») SmF ₃ SmF ₃ SmS SmS	-32±11 +606±14 +595±20 -318±43 -352±15	+1455±40 +1430±38 -926±41 -923±55	+413±54 +556±53 -258±180 -305±62
Eu _{мет} EuF ₂	Eu ₂ O ₃ («C») EuF ₃	+644±10 +631±15 +630±100*	+1450±40 +1220±340*	+300±65
Gd _{мет} GdCl ₂ GdS	Gd ₂ O ₃ («C») GdF ₃ GdF ₃	-36±12	+10±27 +130±104	
Tb _{мет} BaTbO ₃ TbO ₂ TbCl ₂ (33% DyCl ₂) TbCl ₂ (33% SmCl ₂)	Tb ₂ O ₃ («C») Tb _{оксидат} Tb ₂ O ₃ Tb ₂ O ₃ TbF ₃	-19±15 -630±28 -452±11	-1750±38 -1207±30 +59±45 +34±95	-252±76
Dy _{мет} DyCl ₂ DyO ₂ (TbO ₂) Rb ₃ DyF _{6,5}	Dy ₂ O ₃ («C») Dy ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃ DyF ₃	-10±14 +435±23 +29±50	+1146±17 -211±61	+550±92
Ho _{мет} HoCl ₂	HO ₂ O ₃ («C») Ho ₂ O ₃	-1±17 +317±27	+651±15	+154±100
Er _{мет} ErCl ₂	Er ₂ O ₃ («C») Er ₂ O ₃	+18±43 +32±34	-36±39 -15±52	+213±112
Tm _{мет} TmS TmSe TmTe TmCl ₂ TmCl (Rb)	Tm ₂ O ₃ («C») Tm ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃ Tm ₂ O ₃	-46±16 +62±19 +114±20 +434±32 +503±15 +363±40	+102±40 +274±57 +990±55 +1091±34	+217±82 +602±136 +613±110
Yb _{мет} YbCl ₂	Yb ₂ O ₃ («C») YbCl ₃	+582±30 +574±34	+1165±85	
Lu _{мет} Lu _{мет}	Lu ₂ O ₃ («C») LuF ₃	-3±20 +48±38		

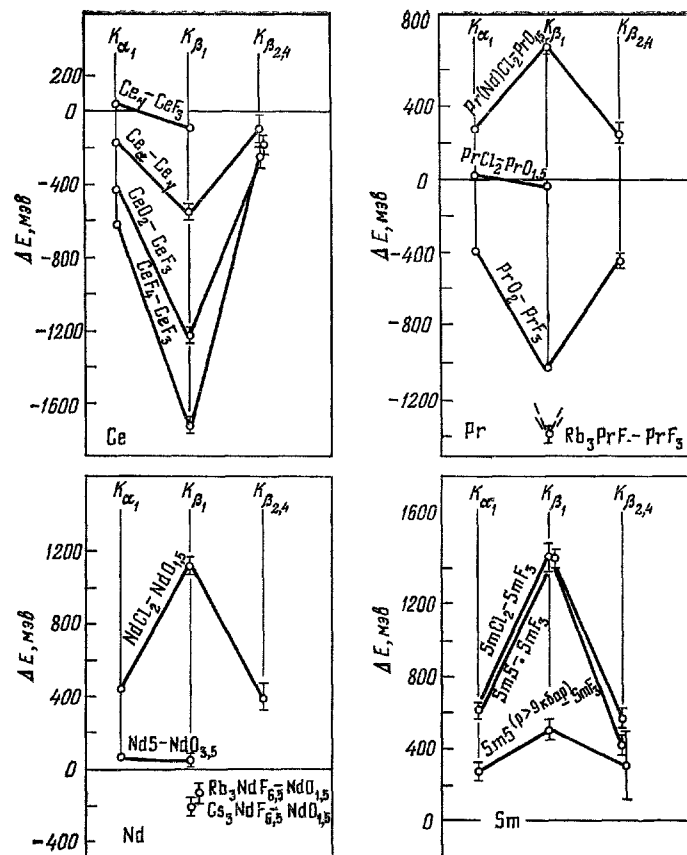


Рис. 3. Явление переменной валентности у элементов от Ce до Sm в смещениях рентгеновских К-линий.

ΔF — смещение К-линии элемента в соединении от ее положения в реперном трехвалентном соединении. (На правом верхнем рисунке нижняя точка относится к $Rb_3PrF_7-PrF_3$.)

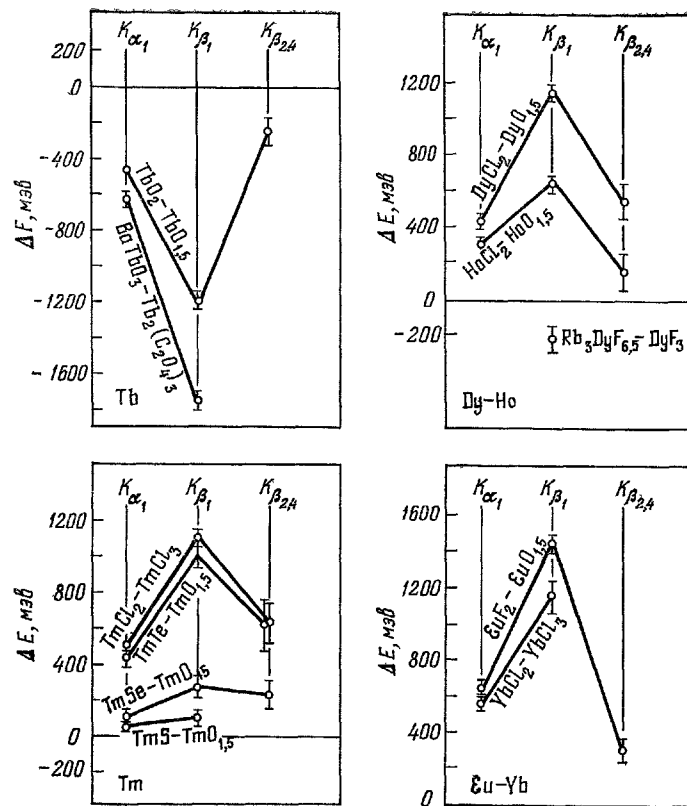


Рис. 4. То же, что на рис. 3, но для элементов от Eu до Yb.

трехвалентные окислы или галогениды, валентность три в которых твердо установлена *)

Отличие от репера в числе $4f$ -электронов, т. е. отличие валентности от трех (см. соотношения (1), (2)), должно приводить к появлению характерных зависимостей, V-образных, если валентность превышает три, т. е. приближается к четырем, и Λ-образных, если валентность меньше трех, т. е. приближается к двум. Сравнение амплитуд кривых с максимальными экспериментальными, которые можно считать отвечающими изменению валентности на единицу, или с аналогичными расчетными (см. рис. 2) позволяет также непосредственно оценить долю соединения с аномальной валентностью в образце или долю $4f$ -электрона, пошедшего на образование резонансной гибридизированной валентной связи, требующей только частичного перехода $4f$ -электрона на валентный уровень **). Прокомментируем эти данные.

Ц е р и й

Наибольшая величина смещений наблюдается у CeF_4 , конфигурация в этом соединении, по-видимому, близка к $4f^0$, т. е. здесь осуществляется полный переход одного (единственного) $4f$ -электрона в валентную зону и валентность четыре. Валентность металлического Ce , близка к трем, может быть, если судить по ненулевому отрицательному смещению на K_{β_1} (см. табл. I), составляющему $\approx 5\%$ от смещения у CeF_4 , чуть превышает три. К металлическим Ce_γ и Ce_α мы еще вернемся в следующей главе, посвященной изоморфным фазовым переходам; пока же лишь констатируем в Ce_α заметную убыль числа $4f$ -электронов по сравнению с Ce_γ , составляющую примерно одну треть от целого электрона и соответственно означающую валентность, близкую к 3,3.

Весьма любопытно и неожиданно заметное отличие от предельного эффекта на CeO_2 .

П р а з е о д и м

Здесь прежде всего примечательно наличие сразу трех валентных состояний и соответственно единственное в нашей коллекции одновременное (т. е. для одного и того же элемента) наблюдение V- и Λ-образных кривых. Металлический празеодим (см. табл. I) трехвалентен, трехвалентным оказывается празеодим и в PrCl_2 , очевидно, образуя мостиковое соединение со связью металл — металл, которое условно можно изобразить в виде $\text{Cl}_2 = \text{Pr} - \text{Pr} = \text{Cl}_2$. Однако добавление в PrCl_2 уже нескольких процентов NdCl_2 вызывает совершенно отчетливое ($\approx 50\%$) появление двухвалентной формы празеодима.

Как и у CeO_2 , у PrO_2 не достигается предельная величина эффекта, к которой приближается только Rb_3PrF_7 .

Н е о д и м

Металлический неодим трехвалентен, трехвалентен неодим и в NdS . Однако валентность NdCl_2 , в отличие от PrCl_2 , близка к двойке.

Попытка получить, по аналогии с Rb_3PrF_7 , четырехвалентный неодим в $\text{Rb}_3\text{NdF}_{6.5}$ и $\text{Cs}_3\text{NdF}_{6.5}$ дала неопределенный результат: может быть небольшая (на уровне $\approx 10\%$) примесь четырехвалентного состояния и наблюдается, но суммарный эффект едва выходит за уровень трех стандартных ошибок.

С а м а р и й

Металлический самарий трехвалентен. Самарий в SmCl_2 — двухвалентен, то же относится и к SmS при нормальных условиях. Однако SmS с 20%-ной примесью GdS приближается к трехвалентному. Тот же эффект производит приложение гидростатического давления ($p > 9$ кбар). Природа этих последних явлений будет подробнее рассмотрена ниже в разделе об изоструктурных фазовых переходах.

Е в р о п и й

Металлический европий, как и EuF_2 , типично двухвалентные соединения.

*) В ряде случаев это утверждение непосредственно проверялось в рамках этого же метода измерениями нулевых смещений, которые должны в этом приближении давать друг относительно друга различные трехвалентные соединения, так как мало вероятно, что возникшая в силу «случайных» обстоятельств неравная трем дробная валентность оказалась бы одинаковой для нескольких проверяемых соединений.

**) К сожалению, различить две эти возможности в рамках данного метода, определяющего только положение «центра тяжести» смещенной, но не разрешаемой на компоненты линии (см. ниже, гл. 5), не представляется возможным.

Гадолиний

В металле и в соединениях $GdCl_2$ и GdS гадолиний трехвалентен.

Тербий

Металлический тербий трехвалентен.

Наиболее интересным обстоятельством является то, что в TbO_2 подобно CeO_2 и PrO_2 не достигается предельная величина смещения. По-видимому, существует общий для этих соединений механизм образования четвертой валентной связи, более сложный, чем переход целого $4f$ -электрона в валентную зону, и требующий только частичного (в среднем) $4f \rightarrow 5d$ (или $6s$) перехода.

Попытки получить двухвалентное состояние тербия в $TbCl_2$ с добавлением $DyCl_2$ или $SmCl_2$ (см. табл. I) не увенчались успехом — Tb остался трехвалентным.

Диспрозий и гольмий

Металлические диспрозий и гольмий — трехвалентны. В $DyCl_2$ и $HoCl_2$ явно выражено присутствие валентности два. Попытка получить четырехвалентное состояние диспрозия в $Rb_3DyF_{6,5}$ дала результат примерно столь же неопределенный, как в случае аналогичных соединений неодима.

Эрбий

Металлический эрбий трехвалентен и остается трехвалентным в $ErCl_2$.

Тулий

Металлический тулий трехвалентен.

В $TmCl_2$ валентность близка к двойке.

Весьма примечательно поведение валентности тулия в халькогенидах TmS , $TmSe$, $TmTe$, где наблюдается постепенный переход от практически трехвалентного состояния в TmS , через смешанное в $TmSe$ к практически двухвалентному состоянию в $TmTe$. По-видимому, это пример влияния длины дополнительной связи металл — металл на ее реализуемость: в TmS это расстояние наименьшее и это, вероятно, типичное мостиковое соединение $S = Tm - Tm = S$; в $TmSe$ и, особенно, в $TmTe$ возможное расстояние $Tm - Tm$ возрастает, дополнительная связь становится невыгодной и электрон полностью или частично возвращается на $4f$ -оболочку, вызывая выраженную Δ -образную зависимость.

Иттербий

Металлический иттербий, как и иттербий в $YbCl_2$, двухвалентен.

Лютеций

Металлический лютеций, собственно не являющийся $4f$ -элементом, трехвалентен.

Таким образом, уже качественное рассмотрение данных о химических смещениях позволило нам сделать целый ряд выводов. Одни из них тривиальны, другие, возможно, более неожиданны. Существовало, что все они получены одним методом в рамках совершенно тождественной идеологии и, проверяя за счет этого друг друга, дают целостную картину валентных свойств редкоземельных элементов. Наиболее прямым итогом является однозначное доказательство реализуемости у редких земель валентностей, перечисленных в табл. II, которые до этих работ вызывали некоторые споры и разногласия¹⁻³.

Таблица II

Валентности редкоземельных элементов, наблюдаемые методом смещений рентгеновских К-линий

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>m</i>	4 3	4 3 2	3 2	3 2	3 2	3	4 3	3 2	3 2	3	3 2	3 2	3

4. ИЗОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Теория изоструктурных фазовых переходов в настоящее время довольно хорошо разработана. Большинство работ исходит из рассмотрения системы взаимодействующих $4f - 5d$ (или $6s$) электронов, по существу, развивая идеи классической работы Андерсона²¹, и имеет целью объяснить, с соответствующим подбором параметров, основные черты фазовых диаграмм давление — температура металлического церия и SmS (см., например^{8,22}).

Мы не будем излагать здесь содержание этой группы работ, так как нашим целям лучше отвечает несколько иной теоретический подход, насколько нам известно, впервые примененный к церию Вайбером, Либберманом и Кромером²³. При этом одновременно могут быть получены энергии рентгеновских линий, и появляется возможность непосредственной экспериментальной проверки теории методом смещений рентгеновских линий²⁴. Последнее важно, так как, кроме тех или иных деталей явления, которые может оказаться удобно изучать из-за специфики нового метода, оставалось не вполне доказанным то главное, для доказательства чего метод особенно удобен: все еще встречается точка зрения, отрицающая сам $f \rightarrow d(s)$ механизм в общепринятом смысле²⁵ и, в частности, опирающаяся на экспериментальные работы, в которых $f \rightarrow d(s)$ механизм в Ce_γ - Ce_α -переходе не был обнаружен²⁶⁻²⁸.

Рассмотрим, следуя работе⁹, результаты самосогласованного расчета по Дираку — Слейтеру. Этот расчет вполне аналогичен проведенному в работе^{20, 24}, данными которого мы пользовались выше (см. рис. 2), но имеет отличия в граничных условиях. Раньше имитировался свободный атом, поэтому накладывались граничные условия на бесконечности. Теперь попытаемся описать атом кристаллической (металлической) решетки, в окружении себе подобных. Объем, приходящийся на долю данного атома, естественно ограничить плоскостями, перпендикулярными к отрезкам, соединяющим его с ближайшими соседями и проходящими через их середины. Заменив для простоты получившийся многоугольник (полиэдр) сферой равного объема V с радиусом R и задавая граничные условия на поверхности этой сферы так, чтобы сфера была непроницаемой границей атома, мы получаем возможность рассчитывать внутриатомные свойства, такие как собственные значения ϵ , полные энергии E_Σ , электронные плотности на ядре и т. п., в зависимости от V или R . При этом мы должны задавать валентную конфигурацию (число валентных электронов, а следовательно, и $4f$ -электронов, и их распределение по валентным уровням) в качестве параметра.

Зависимость рассчитанной таким образом полной энергии связи атома церия от атомного объема V приведена на рис. 5 для трех конфигураций (сплошные линии): двух целочисленных — трехвалентной $4f^1 5d^1 6s^2$, четырехвалентной $4f^0 5d^2 6s^2$ и одной дробной — $4f^{1-\eta} 5d^{1+\eta} 6s^2$, где $\eta = 0,5$ и валентность — 3,5. Трехвалентной конфигурацией будем имитировать Ce_γ , четырехвалентной — несколько гипотетический Ce_α ²⁹, дробной — Ce_α . Посмотрим, какие свойства фазовой диаграммы церия можно извлечь из такого расчета и сравним их с экспериментальной $p - T$ -диаграммой церия (рис. 6).

Прежде всего отметим, что расчеты такого рода, очевидно, относятся к случаю полностью «замороженной» решетки, т. е. ближе всего реализуются при температуре абсолютного нуля. Давление на графике рис. 5 при этом определяется как

$$P_{T=0} = - \frac{dE_\Sigma}{dV} \quad (6)$$

т. е. как взятый со знаком минус тангенс угла наклона касательных к кривым $E_{\Sigma}(V)$. Минимальной энергией при нулевом (или нормальном, атмосферном, что в данном масштабе все равно) давлении, т. е. наиболее глубоким положением минимума полной энергии обладает фаза с дробной валентностью. Таким образом, в соответствии с экспериментом (см. рис. 6) теория предсказывает при низких температурах наиболее стабильным α -церий *). Вполне понятные качественно (см. выше) резкие отличия

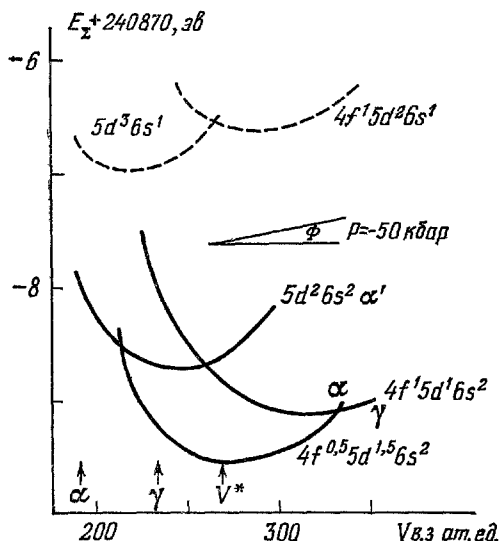


Рис. 5. Полные энергии E_{Σ} атомов церия с различными валентными конфигурациями в зависимости от объема атомов V , рассчитанные по Дираку—Слейтеру в граничных условиях Вигнера—Зейтца.

Показан также масштаб угла наклона касательной к кривым, отвечающий давлению 50 кбар.

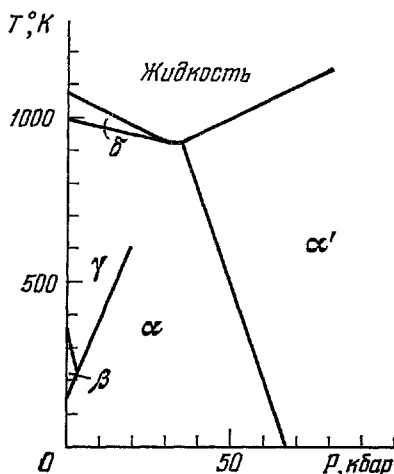


Рис. 6. Фазовая диаграмма металлического церия.

Фазы γ , α , α' — кубические гранецентрированные, β -фаза — гексагональная плотно упакованная, δ -фаза — кубическая объемно-центрированная.

радиусов атомов с разными $4f$ -конфигурациями легко прослеживаются на рис. 5 по смещениям минимумов полной энергии в сторону меньших объемов по мере ухода $4f$ -электрона. Заметим, что изложенная теория исходит, как говорят, из первых принципов и не содержит ни одного параметра, кроме параметра смешивания η , в первом грубом приближении принятого равным 0,5 **).

*) В этой модели, очевидно, не учтена дополнительная энергия, которая выделится за счет дополнительной валентности в Ce_{α} и $\text{Ce}_{\alpha'}$ и понизит положение Ce_{α} и $\text{Ce}_{\alpha'}$ минимумов (см. выше, гл. 1, введение).

Упомянутый во введении наглядный механизм изменения положения $4f$ -уровня при изменении давления (уменьшение его энергии связи при уменьшении объема атома) хорошо прослеживается при рассмотрении зависимости $\epsilon_{4f} = f(V)$, получаемой в таких расчетах (см., например, рис. 5 в работе ²³). Однако качественно вывод об уменьшении расстояния между $4f$ - и $5d$ -уровнями при сжатии атома за счет более существенного уменьшения энергии связи более глубоко расположенного $4f$ -электрона непосредственно следует из соотношений (3), (4) и рассмотрения типа рис. 1, где потенциал $\Delta U(r)$ теперь обусловлен зарядом, «вдавленным» внутрь атома при его сжатии.

**) Здесь может быть уместно заметить, что в одноцентровой, сферически-симметричной задаче, какой является наша задача в рассматриваемом приближении, смешивание f -и d (или s)-уровней, как уровней с разной четностью $((-1)^3$ и $(-1)^2$ или $(-1)^0$), могло бы иметь место только за счет такой причины, как нейтральные слабые токи

Очевидно, что теперь можно опять воспользоваться соотношением (5), и, получив непосредственно в рамках этого же расчета разности энергий рентгеновских K -линий рассматриваемых фаз, сравнить их с экспериментальными и ранее рассчитанными в приближении изолированного атома (граничные условия на бесконечности). Такое сравнение сде-

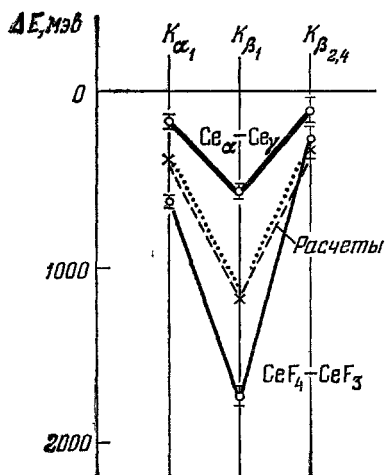


Рис. 7. Расчетные и экспериментальное факсимиле (сплошные линии) для $Ce_\gamma - Ce_\alpha$ -перехода.

Сплошная толстая линия соединяет экспериментальные смещения K -линий при охлаждении металлического церия от комнатной температуры до температуры жидкого азота (77°K), штриховая и пунктирная линии — расчетные смещения при граничных условиях на сфере Вигнера — Зейтца и на бесконечности, соответственно, в предположении, что превращение связано с переходом 0,5 $4f$ -электрона, тонкая сплошная линия — экспериментальные разности энергий соответствующих линий для CeF_4 и CeF_3 .

зом, работы, отрицающие факт перехода электрона из $4f$ -состояния в зону проводимости в церии $^{26-28}$, неверны **). Доля такого перехода величина η (см. выше) может быть уточнена из отношения экспериментальных и расчетных смещений:

$$\frac{\eta}{0,5} = \frac{\Delta E_{\text{эксп}}}{\Delta E_{\text{теор}}}.$$

Среднее взвешенное значение, найденное с учетом экспериментальных ошибок по трем K -линиям, оказывается равным

$$\eta_{Ce_\gamma - Ce_\alpha, T=77^\circ K} = 0,23 \pm 0,02. \quad (7)$$

(см., например ³⁰). Разумеется, в многоатомной системе, каковой является реальный кристалл, привлечения такой экзотики не требуется и $f-d$ -смешивание происходит за счет участия атомов-соседей ²¹.

Это поясняет, почему в изложенной постановке параметр смешивания в принципе должен быть вводимым извне параметром.

*) Такое название ¹⁴ иногда употребляется для кривых типа рис. 2; в американской литературе ³¹ его переводят как «fingerprint». Оба достаточно выразительны и хорошо подчеркивают возможность использования таких кривых для идентификации типа электрона, принявшего участие в образовании химической связи.

**) Возможный источник ошибок объяснен в работе ⁹.

лано на рис. 7, где штрихами соединены точки, относящиеся к разностям энергий K -линий, вычисленным в минимумах Ce_α и Ce_γ кривых рис. 5. Точечной кривой представлены результаты расчета для тех же конфигураций в приближении свободного атома. Сплошной жирной кривой — экспериментальные результаты ⁹, полученные сравнением энергии $K_{\alpha 1}$, $K_{\beta 1}$ и $K_{\beta 2,4}$ линий первоначально идентичных образцов из металлического γ -церия, один из которых оставался при комнатной температуре, а второй был охлажден до температуры жидкого азота.

Прежде всего констатируем, что оба расчетных факсимиле *) $4f$ -электронов близки по форме и абсолютной величине; очевидно, и здесь проявляется то, что эффект обусловлен электронами внутренних оболочек. Таким образом, в первом приближении безразлично, в каких граничных условиях, т. е. при каком радиусе атома, считать эффект от удаления $4f$ -электрона. Далее, как мы уже отмечали кратко в предыдущем разделе (см. рис. 3), $\gamma - \alpha$ -переход в Ce, несомненно, связан с убылью числа $4f$ -электронов. Об этом красноречиво свидетельствует экспериментальная кривая рис. 7. Таким обра-

Тонкой сплошной линией на рис. 7 воспроизведена также экспериментальная зависимость для $\text{CeF}_4 - \text{CeF}_3$ (см. рис. 3). Если воспользоваться ею, то можно получить оценку η , не зависящую от расчетов, по соотношению

$$\eta = \frac{\Delta E_{\text{эксп. Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha}}{\Delta E_{\text{эксп. CeF}_4 - \text{CeF}_3}}.$$

При этом находим

$$\eta_{\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha, T=77^\circ\text{K}} = 0,31 \pm 0,02. \quad (8)$$

Оба значения достаточно хорошо согласуются, так что можно утверждать, что $\text{Ce}_\gamma - \text{Ce}_\alpha$ -переход при 77°K сопровождается переходом от 0,25 до 0,3 $4f$ -электрона в среднем на атом в зону проводимости.

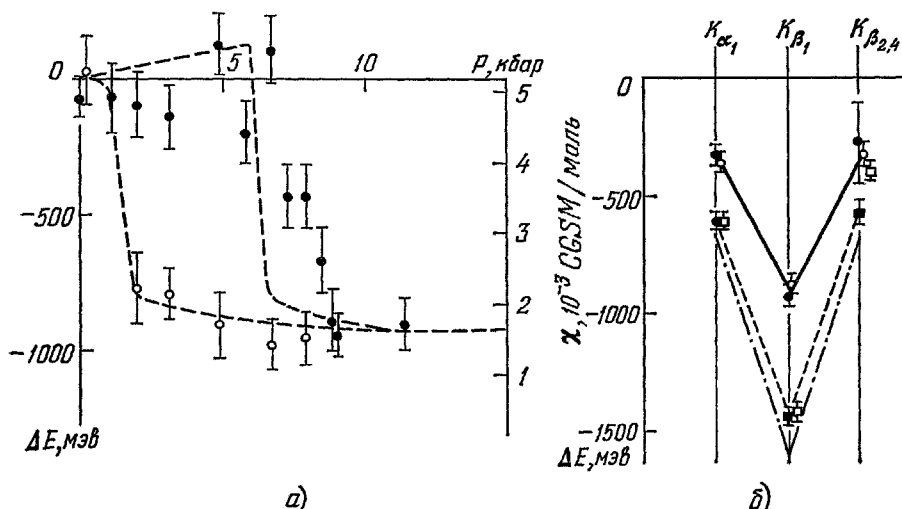


Рис. 8. а) Изоморфный фазовый переход под давлением в SmS в «цвете» рентгеновской K_{β_1} -линии (точки с ошибками — экспериментальные изменения энергии ΔE рентгеновской K_{β_1} -линии самария в SmS при увеличении (черные кружки) и уменьшении (светлые кружки) гидростатического давления P ; штриховой линией нанесены для сравнения данные о магнитной восприимчивости χ^{12}); б) экспериментальные факсимиле для изоструктурного фазового перехода в SmS (темные кружки — переход под действием гидростатического давления, светлые кружки — переход под действием примеси гадолиния (20% Gd), штриховой линией соединены экспериментальные точки для $\text{SmF}_3 - \text{SmCl}_2$ (светлые квадратики) и $\text{SmF}_3 - \text{SmS}$ (темные квадратики), штрих-пунктирной — расчетные точки для конфигураций $4f^{5.5}d^1$ и $4f^6\text{Sm}^{2+}$).

Перейдем к данным, связанным с фазовым переходом в SmS . На рис. 8, а показано, как этот переход при комнатной температуре и под давлением выглядит «в цвете» рентгеновской K_{β_1} -линии (темные и светлые точки с ошибками) ^{13, 18}. Штриховой линией нанесены данные работы ¹², авторы которой измеряли зависимость от давления магнитной восприимчивости. (Масштабы по ординатам подогнаны из расчета наилучшего совпадения кривых.) Подобие рентгеновской и магнитной кривых позволяет заключить об общей их причине. На рис. 8, б (сплошная кривая, темные кружки) приведена зависимость смещение — тип линии; при этом один из первоначально тождественных сравниваемых образцов из SmS находился при атмосферном давлении, второй при давлении около 9 кбар. Штрихами на том же рисунке нанесена экспериментальная зависимость $\text{SmF}_3 - \text{SmCl}_2$ (светлые квадраты) или $\text{SmF}_3 - \text{SmS}$ (темные квадраты), уже знакомая

нам по рис. 3, и зависимость, рассчитанная для конфигураций $4f^5 5d^1$ и $4f^6 \text{Sm}^{2+}$ по Дираку — Слейтеру²⁰, которые могут быть использованы в качестве калибровочных, отличающихся одним (целым) $4f$ -электроном. Простое сравнение однозначно свидетельствует о механизме фазового перехода. Доля $4f$ -перехода η , которая легко находится из отношения смещений, отвечающих фазовому переходу и экспериментальной калибровочной кривой, составляет

$$\eta_{\text{SmS}, p \approx 9 \text{ кбар}} = 0,62 \pm 0,03 \text{ электрон/атом.} \quad (9)$$

Если использовать для калибровки теоретическую кривую, то находим

$$\eta_{\text{SmS}, p \approx 9 \text{ кбар}} = 0,53 \pm 0,02 \text{ электрон/атом.} \quad (10)$$

Известен прием имитации действия гидростатического давления, упрощенно заключающийся в помещении изучаемой кристаллической

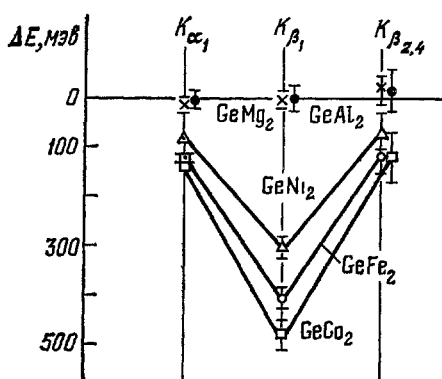


Рис. 9. Факсимиле для фаз Лавеса церия

Смещения измерены относительно Ce_γ .

решетки в другую, несколько тесную для первой, так что сокристаллизация приводит к ее сжатию. Классическим примером являются так называемые фазы Лавеса (см, например, ³²). Другим способом добиться сближения атомов исследуемой решетки, также имитирующим до некоторой степени действие всестороннего сжатия, является введение в решетку замещающих атомов с радиусом меньшим, чем основные, которые вызывают локальные стягивания решетки (см, в частности, работу ³³, непосредственно относящуюся к интересующему нас случаю SmS). Эти способы подчас весьма просты и эффективны, однако, всегда возникает вопрос, насколько справедлива сама модель, приравнивающая их действие простому гидростатическому сжатию. Нам кажется любопытным остановиться на нескольких примерах, анализирующих этот вопрос применительно к фазовым переходам в церии и SmS методом смещения K -линий.

На рис. 9 показаны экспериментальные факсимиле, полученные с фазами Лавеса церия⁹. В CeFe_2 , CeCo_2 и CeNi_2 расстояние Ce—Ce существенно меньше, чем в Ce_γ , т. е. церий как бы сжат, наоборот, в CeAl_2 и CeMg_2 — расстояния такие же, как в Ce_γ или даже несколько больше. Ожидалось, таким образом, что в первых трех произойдет $4f$ -переход, аналогичный наблюдающемуся под давлением, в последних же ничего не должно было произойти. Видно, что эксперимент в общем подтвердил ожидания, впрочем, с неожиданными деталями, заключающимися в некотором отличии эффектов в CeFe_2 , CeCo_2 и CeNi_2 . Если последнее не связано с несовершенствами образцов, то требует специального объяснения, так как простым отличием эффективных давлений эту разницу объяснить нельзя.

Рис. 10 представляет коллекцию данных¹⁹, полученных по второму из отмеченных выше способов имитации давления и относящихся к фазовому переходу в SmS , впервые наблюдаемому в этих условиях в работе ³³.

В первом случае (рис. 10, а) атомы Sm частично замещаются Gd , так что получающееся соединение можно записать в виде $\text{Gd}_x\text{Sm}_{1-x}\text{S}$. Измеряется, в зависимости от x , смещение $K_{\beta 1}$ -линии самария ΔE

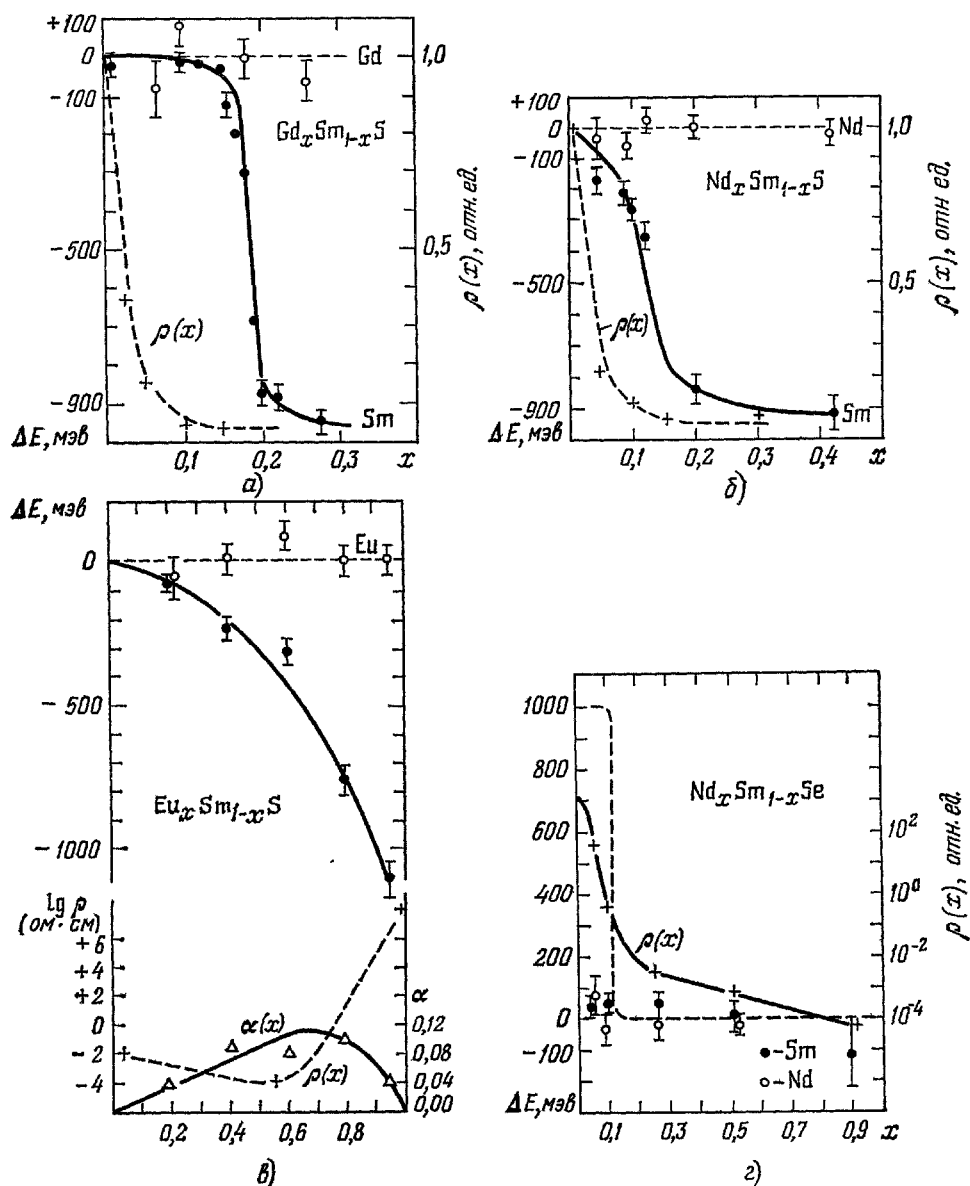


Рис. 10. Зависимости смещения $K_{\beta 1}$ -линии самария (темные кружки с ошибками) от концентрации примеси x в соединениях

$Gd_xSm_{1-x}S$ (а), $Nd_xSm_{1-x}S$ (б), $Eu_xSm_{1-x}S$ (в), $Nd_xSm_{1-x}Se$ (г).

Светлыми кружками нанесены смещения $K_{\beta 1}$ -линии примесных атомов, крестиками — удельные сопротивления образцов; штриховой линией на рис. в) показан примерный ход смещения $K_{\beta 1}$, Nd, который имел бы место, если бы переход полупроводник — металл был обусловлен электронным переходом неодима из двухвалентного в трехвалентное состояние. Треугольниками на рис. в) нанесены доли α (α) трехвалентных атомов самария в общем числе редкоземельных атомов в образцах.

(сплошная кривая, черные точки). Смещение остается постоянным в области $0 \leq x \leq 0,12$ и испытывает весьма резкий скачок вблизи $x = 0,18$. Факсимиле для него изображено светлыми круглыми точками на рис. 8, б, прекрасно укладывающимися на кривую, относящуюся к фазовому переходу под давлением. Таким образом, фазовые переходы под воздействием примеси гадолиния и под давлением действительно представляются подобными.

В том, что гадолиний играет роль имитатора давления, но не участвует сам в электронных превращениях, метод дает возможность убедиться непосредственно. Настроившись на K_{β_1} -линию Gd и измерив ее смещения (относительно контрольного GdS) в области перехода (пунктир, светлые точки), обнаруживаем практически нулевые сдвиги.

Если роль гадолиния действительно такова, то его можно с успехом заменить другим аналогичным элементом, например, неодимом. Поведение системы $Nd_xSm_{1-x}S$ (см. рис. 10, б) действительно оказывается весьма подобным, хотя и не тождественным. Неодим здесь также играет пассивную роль (рис. 10, б, светлые точки).

Пунктирными кривыми на рис. 10, а, б нанесены удельные сопротивления исследуемых образцов. Эти зависимости, в обоих случаях практически тождественные, характеризуют хорошо известный в этих соединениях переход полупроводник — металл. Видно, что здесь он не имеет отношения к изоморфным переходам (происходит в другой области концентраций x) и может быть объяснен³⁴ «замыканием» полупроводниковой решетки SmS проводящими связями $Nd - Nd$, вносимыми мостиковым $S = Nd - Nd = S$ трехвалентным NdS (или GdS).

Результаты исследований систем, где произведены замены несколько более радикальные, чем в случаях (а, б), приведены на рис. 10 (в, г). В случае рис. 10, в «стягивание» решетки SmS пытаются осуществить добавлением EuS, в котором, в отличие от GdS и NdS, европий двухвалентен, но за счет так называемого лантаноидного сжатия имеет радиус несколько меньший, чем Sm³⁺). Здесь также наблюдается изоморфный фазовый переход, заявляющий о себе появлением больших отрицательных смещений $K_{\beta_1}Sm$. Однако в этом случае он происходит плавно и растянут на весь диапазон $0 \leq x \leq 1$. В европии, как ранее в Gd и Nd, электронных перестроек не происходит (см. практически нулевые смещения светлых точек на рис. 10, в). Переход полупроводник — металл здесь также имеет место (см. штриховую кривую для $\lg \rho$), но замыкать решетку может только трехвалентный Sm, образующийся при изоморфном переходе. Сплошной кривой с треугольными точками на рис. 10, в показана доля α трехвалентных атомов Sm в общем количестве редкоземельных атомов в решетке. Кроме величины $1 - x$, для ее вычисления использованы доли трехвалентного состояния η в общем количестве атомов Sm, т. е. величины η (см. выше), определяемые отношениями экспериментальных смещений ΔE_{β_1} к нормировочным для $SmF_3 - SmCl_2$ (см. табл. I). Минимум удельного сопротивления примерно совпадает с максимумом кривой α , причем достигаемые значения $\alpha_{\text{макс}} \approx 0,10$ как раз отвечают критической концентрации «открытых вентилях», необходимой для электрического замыкания решетки (см., например³⁴).

Случай рис. 10, г наиболее близок рис. 10, б, но сера заменена своим аналогом — селеном. Экспериментальные смещения Sm и Nd остаются

*) Предположение, сделанное в работе¹⁹ о влиянии Eu через стягивание решетки за счет лантаноидного сжатия, представляется сомнительным, так как разность радиусов Sm^{2+} и Eu^{2+} очень незначительна (существенно меньше, чем их различие для двух и трехвалентных атомов, объясняющее сжатие в случаях рис. 10, а, б).

близкими к нулевым, т. е. изоморфного фазового перехода теперь не происходит. По-видимому, расстояние Sm—Sm в SmSe по сравнению с таковым в SmS возрастает настолько, что образование соответствующей связи становится невыгодным во всем диапазоне концентраций стягивающего трехвалентного Nd *).

Переход полупроводник — металл (кривая $\rho(x)$) происходит примерно при тех же концентрациях, что и в случае с серой (сравните рис. 10, б) и, безусловно, обязан простому механизму замыкания. Штриховой кривой показан примерный ход смещений K_{β_1} Nd, который имел бы место, если бы, как это предполагалось в одной из работ³⁵, переход полупроводник — металл сопровождался переходом неодима из двухвалентного в трехвалентное состояние.

Содержанием этой главы явилось, по существу, описание нескольких примеров применения метода смещения К-линий к исследованию электронного механизма фазовых переходов в кристаллах. Иногда метод представляет лишь некоторые «удобства». Например, переходы рис. 10, очевидно, можно наблюдать просто по изменению параметров решетки³³.

Достоинством метода является избирательность к явлениям с изменением числа 4f-электронов, так как сам факт появления (или отсутствия) больших К-смещений однозначно свидетельствует о механизме эффектов. Подчас (например, в случае фаз Лавеса; рис. 9) выяснить это другими методами весьма сложно. При необходимости эти данные могут быть подтверждены кривыми смещения — тип линий (факсимиле), позволяющими достаточно точно определять также доли участвующих в переходе 4f-электронов. Последнее обусловлено относительной простотой калибровки эффекта, экспериментальной и теоретической, обязанной в конечном счете участию в явлении только достаточно внутренних уровней, позволяющему в довольно хорошем приближении рассматривать задачу как одноатомную.

Хорошим, на наш взгляд, применением этой принципиальной особенности метода является пример с самосогласованным рассмотрением задачи о щели в граничных условиях типа Вигнера — Зейтца (см. рис. 5), позволившим связать описание явления и измеряемые смещения линий в рамках единого достаточно строгого расчета.

5. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИНЦИПАХ И УСТРОЙСТВЕ НЕОБХОДИМЫХ ПРИБОРОВ

Цель этой главы дать краткое описание экспериментальной методики, достаточное для того, чтобы заинтересованный читатель смог ориентироваться в соответствующих оригинальных работах.

Вместе с тем более подробно излагаются некоторые вопросы, связанные с принципами измерений малых смещений линий.

Схема типичной экспериментальной установки воспроизведена на рис. 11³⁶. Установка представляет собой фокусирующий дифракционный спектрометр по Кошуа с двухметровым фокусным расстоянием. Первичное излучение $h\nu_1$ от рентгеновской трубки или мощного радиоактивного источника³⁷ вызывает флуоресцентное рентгеновское излучение $h\nu_2$ в одном из сравниваемых образцов (S_1 , S_2), по очереди вводимых в поле зрения прибора. Пройдя через неподвижную диафрагму, ограничивающую поле зрения центральной частью работающего образца, пучок $h\nu_2$

*) Известно¹¹, что в SmSe при гидростатических давлениях 40—50 кбар происходит переход полупроводник — металл, по-видимому, свидетельствующий об электронном фазовом переходе в Sm. Таким образом, эффективное давление, развиваемое NdSe, возможно, просто недостаточно.

падает на монокристаллическую пластину C , изогнутую по цилиндру с радиусом $\rho = 2R = 200$ см. Пластина вырезана из монокристалла так, что с нормальными поперечными сечениями совпадают кристаллографические плоскости с межплоскостным расстоянием d . Дифрагировавший при выполнении условия Брэгга $h\lambda = 2d \sin\theta$ на монокристалле C пучок собирается в узкую линию в фокусе на приемной щели люминесцентного детектора D . С помощью специального механизма кристалл может поворачиваться вокруг вертикальной оси вблизи угла Брэгга, причем

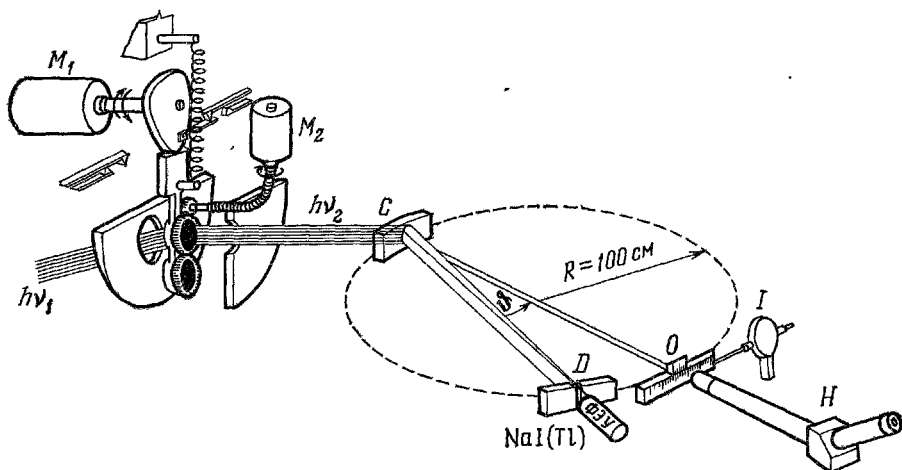


Рис. 11. Принципиальная схема типичной установки для измерения малых смещений рентгеновских K -линий на основе фокусирующего дифракционного спектрометра по Кошуа.

Источники из сравниваемых соединений (темные круги на схеме) поочередно вводятся в поле зрения прибора приводом M_1 ; M_2 — мотор, обеспечивающий вращение источников, C — монокристалл, изогнутый по цилиндру с осью в точке O и радиусом $\rho = 2R = 2$ м, D — приемная щель детектора, O , I , H — рычаг привода поворота кристалла и отсчетные устройства.

относительные смещения автоматически измеряются (например, просто путем счета оборотов движущего микрометрический винт редуктора) с точностью порядка угловой секунды.

Рис. 12, a поясняет процесс измерений. Они начинаются, когда один из сравниваемых образцов находится в поле зрения прибора, настроенного на одну из точек (например, ϑ_1) на склоне исследуемой линии. Импульсы от детектора при этом накапливаются в памяти соответствующего счетного канала. После необходимой экспозиции (как правило, 10—20 сек) в поле зрения прибора вводится второй из сравниваемых образцов и отвечающие ему импульсы накапливаются во втором счетном канале; при этом угол дифракции остается неизменным, равным ϑ_1 . Такая смена образцов повторяется несколько раз, пока не будет накоплена необходимая «статистика», т. е. пока разность счетов Δn_1 от сравниваемых образцов не будет измерена с необходимой точностью. Затем прибор фиксируется в новом положении по углу дифракции (ϑ_2 на рис. 12, a) и все повторяется. Так последовательно снимается весь сдвоенный (или, например, счетверенный, по числу сравниваемых образцов) профиль линии. Зная экспериментальные разности Δn_i и параметры профиля (предполагается, что сравниваемые линии подобны), легко рассчитать искомое смещение линии ΔE .

Здесь, очевидно, возникает важнейший для успеха данного метода вопрос об условиях, при которых может быть обеспечено необходимое

подобие профилей сравниваемых линий. Действительно, хорошо известно (см., в частности, ³⁸), что собственные ширины рентгеновских К-линий составляют 0,2—0,3 мÅ и остаются примерно постоянными (в шкале длин волн) в широкой (например, от Мо до W) области значений Z . В энергетической шкале этому соответствуют собственные «физические» ширины линий на $1/2$ высоты Δ_{Φ} в диапазоне 5 ÷ 50 эв. Таким образом, «аномально большие», отвечающие 4f-электронам смещения ΔE порядка 1 эв составляют в области редких земель всего около $1/30$ от естественной ширины линии. Обычные экспериментальные ошибки составляют от 10 до 1% от эффекта, чему соответствует σ (ΔE) порядка 0,1—0,01 эв (см., например, табл. I), отвечая уже примерно $1/300$ — $1/3000$ от ширины линии. Очевидно, с такой точностью и должно обеспечиваться подобие сравниваемых

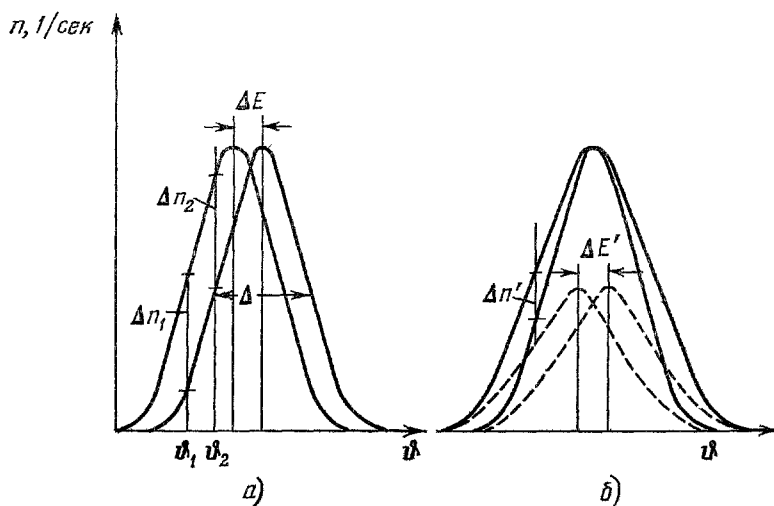


Рис. 12. К пояснению процесса измерений и влияния возможных деформаций профиля линии.

линий, т. е. должны отсутствовать физические или приборные (абerrационные) эффекты, искажающие форму сравниваемых линий.

Физической причиной, искажающей профиль, является появление у одной из сравниваемых линий тонкой структуры. Например, если валентное состояние второго из сравниваемых образцов представляет равновесную смесь двух конфигураций $4f^n$ и $4f^{n-1}$, то вторая из сравниваемых линий будет неразрешенным ($\Delta E' \approx 1$ эв, $\Delta_{\Phi} \approx 30$ эв) дублетом с искаженной формой суммарного профиля (рис. 12, б). Легко показать, однако, что для довольно широкого класса форм спектральных линий (во всяком случае, для формы типа Гаусса, Брейта — Вигнера или их смеси) выполняются соотношения:

$$\frac{\Delta n}{n} \sim \frac{\Delta E}{\Delta},$$

но

$$\frac{\Delta n'}{n} \sim \left(\frac{\Delta E'}{\Delta} \right)^2,$$

(11)

где Δn — эффект (см. рис. 12, а) от смещения на величину ΔE линии с шириной Δ , $\Delta n'$ — эффект (см. рис. 12, б) искажения профиля, обусловленный дублетностью $\Delta E'$ линий.

При $\Delta E \approx \Delta E'$ находим

$$\frac{\Delta n'}{\Delta n} \approx \frac{\Delta E}{\Delta} \ll 1, \quad (12)$$

т. е. искажение от малого эффекта оказывается величиной второго порядка малости и не может препятствовать измерению смещения с точностью до этой же малой. Иными словами, сама малость (по сравнению с шириной линий) изучаемых и мешающих эффектов обеспечивает необходимую жесткость, недеформируемость профилей линии *).

Приборные абберационные эффекты представляют главную опасность. Представим себе, что в силу несовершенства монокристалла C (рис. 11, 13) или недостаточно прецизионного изготовления и изгиба его,

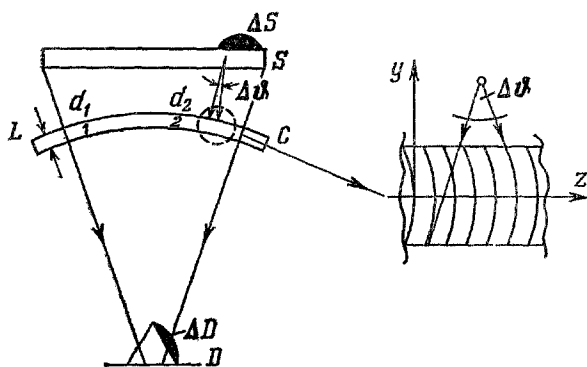


Рис. 13. К пояснению роли апертурной абберации и влияния на угол захвата $\Delta\phi$ изгиба отражающих плоскостей.

разные участки кристалла (1 и 2 на рис. 13), фокусируют излучение в несколько разные участки на фокальном круге (область детектора на рис. 11, 13), т. е. что присутствует так называемая апертурная абберация. Допустим теперь, что один из в остальных идентичных сравниваемых образцов имеет где-то на своей площади яркостную неоднородность (ΔS на рис. 13). В какой-то степени последнее неизбежно при самом тщательном изготовлении и стан-

дартизации образцов. Очевидно, что при наличии апертурной абберации такая неоднородность приведет к искажению формы линий (ΔD на рис. 13) — паразитному смещению одного из сравниваемых профилей. Некоторые приемы борьбы с этим явлением тривиальны. Кривая зависимости интенсивности линии от толщины образца при работе «на просвет» (пучки $h\nu_1$ и $h\nu_2$ проходят через разные поверхности образца; рис. 11), очевидно, будет кривой с максимумом. Следует выбирать толщины образцов соответствующими этим максимумам, так как при этом будут не только получены максимальные интенсивности линий, но будут минимальны вариации яркости, обусловленные неоднородностями плотности или толщины образцов. Далее, следует завращать образцы вокруг оси, перпендикулярной к их поверхности (в конструкции рис. 11 это достигается мотором M_2). При этом возможные яркостные неоднородности размажутся по кольцам и, главное, симметризуются. Естественно также стремление уменьшить саму апертурную абберацию, через посредство которой, как мы видели, возникают рассмотренные искажения. Отсюда — требования к точности изготовления и изгиба кристаллов, которая должна приближаться к «оптической» с типичными допусками на плоскопараллельность,

* Отсюда — существенная трудность обратной задачи — поиска с помощью аналогичного метода эффектов, приводящих только к уширению линий. Хорошим примером является работа ³⁹, в которой был впервые экспериментально обнаружен эффект уширения $K\alpha$ -линии от так называемого сверхтонкого расщепления $1s$ -уровня ($\Delta E' \approx 1$ эв) у изотопов ^{151}Eu и ^{121}Sb . При этом было использовано то очевидное различие, что эффект от сдвига является нечетным относительно максимума, а эффект уширения — четным.

плоскостность исходной монокристаллической пластины и отклонения ее поверхности после изгиба от идеального цилиндра в пределах одного микрона.

Однако сама структура реальных кристаллов, как известно, не является идеальной. Отклонения от идеальности заключаются в хаотическом развороте отдельных малых участков (мозаичных блоков) кристалла, характеризуемом шириной распределения (обычно близкого к гауссовскому) блоков мозаики по углам, и в непостоянстве параметров решетки кристалла, проявляющемся в некоторой варьируемости межплоскостного расстояния d , используемой для дифракции системы плоскостей (см. рис. 13) для разных участков площади пластины. Очевидно, что последнее является одной из причин апертурной аберрации.

Оценки показывают, что степень совершенства реальных кристаллов, максимально приближающихся к идеальным, характеризуемых, в частности, ширинами распределения блоков мозаики по углам $\omega_{\Gamma} \leq 1''$ и $\Delta d/d \approx 10^{-5}$, таких, как «полупроводниковые» германий и кремний, а также естественные кальцит, топаз и кварц, — с этой точки зрения достаточна. Но недостаточной оказывается светосила рентгеновских спектрометров, в которых используются эти, возможно более близкие к идеальным кристаллы. Несколько упрощенно (подробное изложение имеется в работе ⁴⁰) причина заключается в том, что мозаика определяет угол захвата $\Delta\vartheta \approx \omega_{\Gamma}$ (см. рис. 13) прибором монохроматического излучения, испускаемого атомами источника. При прочих равных условиях выгодно, следовательно, чтобы этот угол захвата был как можно больше. С другой стороны, величина $\Delta\vartheta$ может вносить свой вклад в экспериментальную ширину линии, которая, например, при гауссовской форме рассмотренных составляющих определяется соотношением

$$\Delta\vartheta_{\Sigma} \approx \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\vartheta_{\Phi}^2}. \quad (13)$$

Оптимум, соответствующий максимальной светосиле прибора при практически еще неуширенной линии, достигается тогда вблизи

$$\Delta\vartheta \leq \Delta\vartheta_{\Phi}, \quad (14)$$

где $\Delta\vartheta_{\Phi} = \frac{\Delta\lambda}{2d \cos \vartheta}$ — собственная (физическая) ширина линии, определяемая дифференцированием условия Брэгга и оцениваемая при $\Delta\lambda = 0,2 \text{ м\AA}$ (см. выше), типичном $d \approx 1 \text{ \AA}$ и $\cos \vartheta \approx 1$, как $\Delta\vartheta_{\Phi} \approx 20''$.

Таким образом, мозаика кристаллов, наиболее близких к идеальным, оказывается раз в двадцать $\left(\frac{\Delta\vartheta_{\Phi}}{\omega_{\Gamma}} \approx \frac{20''}{1''} = 20\right)$ меньше оптимальной. Соответственно, дифракционный спектрометр, в котором используется близкий к идеальному монокристалл, будет иметь светосилу в раз двадцать меньшую, чем оптимальная *). Можно было бы попытаться искусственно «испортить» монокристалл, увеличив мозаику, подобно тому как это делается, например, в нейтронной дифракционной спектроскопии при использовании монокристаллов из так называемого пиролитического графита, однако выращивание монокристаллов с наперед заданной мозаикой представляет сложнейшую технологическую задачу. Кроме того, всегда существует опасность, увеличивая мозаику, увеличить и общее несовершенство кристалла и, в частности, вариации межплоскостного расстояния Δd , определяющие рассмотренную выше апертурную аберрацию.

Выход был найден в использовании эффекта упругой квазимозаичности ^{40, 41}, присущего идеальным монокристаллам и имитирующего необ-

*) Предполагается, что выполняется известное условие толстого кристалла.

ходимую, наперед рассчитываемую мозаичность при сохранении предельной однородности и совершенства остальных параметров. Известно, что при изгибе пластины из изотропного материала нормальные продольной оси поперечные сечения остаются плоскими (теорема Бернулли). Однако, не менее хорошо известно (см., например ⁴²), что эта теорема в общем случае при изгибе пластины из анизотропного материала — монокристалла, — не верна. Было показано ⁴¹, что в изогнутой по цилиндру плоскопараллельной пластине фокусирующего дифракционного прибора совпадающие с нормальными поперечными сечениями отражающие плоскости изогнуты (см. вставку на рис. 13) по параболическим поверхностям:

$$z = ky^2, \quad (15)$$

где

$$k \approx \left(a_{34} - \frac{a_{45}}{a_{55}} a_{35} \right) \left[2\rho \left(a_{33} - \frac{a_{35}^2}{a_{55}} \right) \right]^{-1}$$

— коэффициент изгиба, зависящий от компонент a_{ij} тензора упругости монокристалла, вообще говоря, отличный от нуля. Легко заметить, что угол захвата $\Delta\theta$ теперь определяется углом между крайними касательными к параболам

$$\Delta\theta = 2kL, \quad (16)$$

где L — толщина пластины.

После выбора отражающей плоскости вырезаемой пластины и совмещения с ней нормального поперечного сечения всегда остается еще

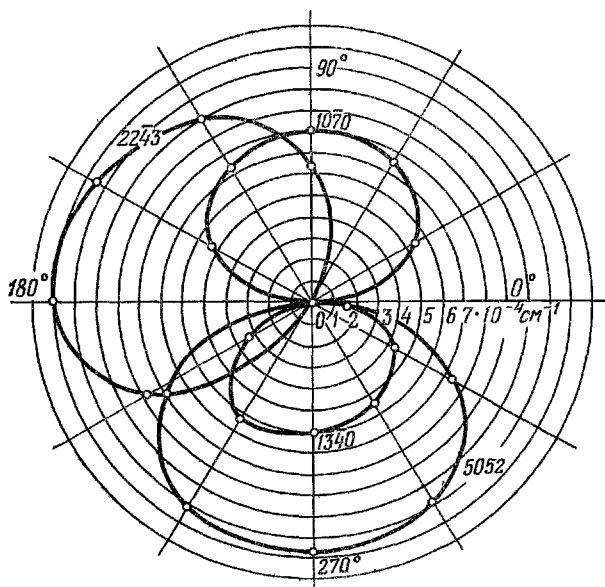


Рис. 14. Зависимость коэффициента изгиба отражающих плоскостей k от угла φ для ряда пластин из кварца, изогнутых по цилиндру с $\rho = 200$ см.

У кривых указаны индексы плоскостей, совпадающих с нормальными поперечными сечениями пластин.

одна степень свободы — возможность поворотов φ пластины вокруг продольной оси z . При таком повороте выбранные кристаллографические плоскости будут оставаться совмещенными с нормальными поперечными

сечениями, неизмененными будут и параметры, характеризующие дифракцию на неизогнутом кристалле. Однако коэффициент изгиба k будет меняться в соответствии с преобразованием при повороте компонент тензора упругости. На рис. 14 в качестве примера воспроизведены зависимости $k(\varphi)$, рассчитанные⁴⁰ для кварцевых пластин ряда ориентаций (на кривых указаны индексы плоскостей, совпадающих с нормальными сечениями), изогнутых по цилиндру с радиусом два метра. Численные значения k лежат в диапазоне

$$0 \leq k \leq 10^{-3} \text{ см}^{-1},$$

обеспечивая для пластин миллиметровой толщины углы захвата

$$\omega_{\Gamma} \leq \Delta\vartheta \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ рад} = 40'', \quad (17)$$

прекрасно удовлетворяющие соотношению оптимума (14), в том числе и для наиболее совершенных кристаллов с минимальной ($\omega_{\Gamma} < 1''$) мозаикой.

На рис. 15 воспроизведены экспериментальные линии $K_{\alpha_1} \text{ Sn}$, снятые⁴⁰ на двухметровом фокусирующем спектрометре по Кошуа с миллиметровыми

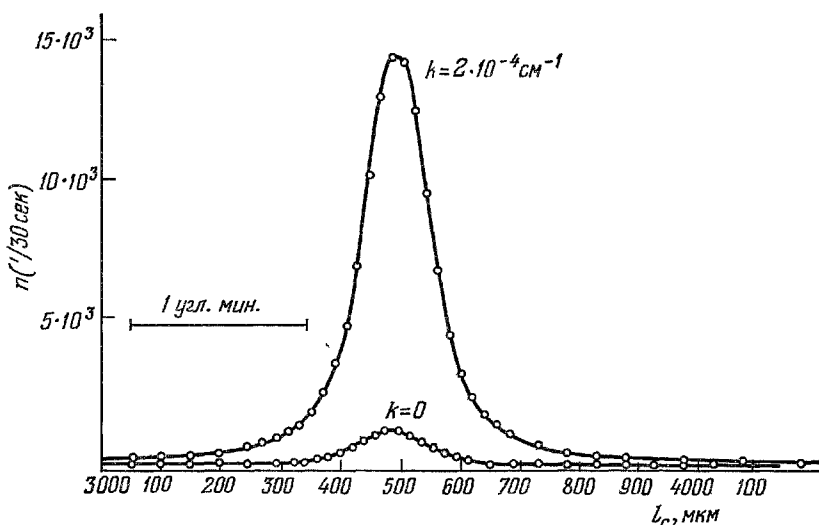


Рис. 15. Рентгеновская линия $K_{\alpha_1} \text{ Sn}$.

Получена на двухметровом спектрометре по Кошуа (см. рис. 11) при использовании кварцевых пластин с совпадающими с нормальными поперечными сечениями плоскостями 1340 при $k = 0$ и $k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. По оси абсцисс — смещения метрового рычага поворота кристалла (в мм).

монокристаллами из естественного кварца ($\omega_{\Gamma} \leq 0,5''$) при использовании отражения от совпадающих с нормальными поперечными сечениями плоскостей 1340. Нижняя кривая получена от пластины с

$$k = 0 \quad (\Delta\vartheta \approx \omega_{\Gamma} \approx 0,5'').$$

Верхняя кривая — с

$$k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \quad (\Delta\vartheta = 2kL = 4 \cdot 10^{-5} \text{ рад} = 8''),$$

все остальные условия оставались тождественными. При практически

одинаковых ширинах линий интенсивность на максимуме линии возросла за счет использования эффекта упругой квазимозаичности в 11 раз.

Оптимизированные описанным образом дифракционные спектрометры, использующие для возбуждения флуоресценции серийные рентгеновские аппараты (например, РУП-200, РУП-150) с токами в 10—20 мА, обеспечивают от образцов размером в копеечную монету, содержащих навески исследуемых соединений в 100–300 мг счетности 10—100 тыс. имп./мин., позволяя получать стандартный результат, типа приведенных в табл. I, в среднем в течение одних суток измерений.

В заключение следует отметить, что хотя практически все имеющиеся сегодня данные получены с помощью дифракционных приборов, подобных рассмотренным нами, в принципе имеется возможность использовать совсем другую технику, основанную на полупроводниковых кремниевых или германиевых детекторах. Первой известной нам работой такого рода является измерение смещений $K_{\alpha_{1,2}}$, $K_{\beta_{1,3}}$ -линий для EuF_3 — EuF_2 (см. табл. I, значения со звездочкой), проведенное с помощью стандартного Ge (Li) детектора с разрешением порядка 1 кэВ⁴³. Как видно, попытка достаточно удачна и доказывает, что при строгом выполнении условия тождественности геометрии и интенсивностей для сравниваемых источников и здесь возможно снижение ошибки до 10^{-4} от ширины линии. Использование лучших современных полупроводниковых детекторов с разрешением порядка 0,2—0,3 кэВ, по-видимому, позволит получать точности, вполне сравнимые с дифракционными.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели эффекты смещений рентгеновских K_{α_1} , K_{β_1} , $K_{\beta_{2,4}}$ — линий масштаба одного электрон-вольта, связанные с изменением числа 4f-электронов в соединениях редкоземельных элементов. Случилось так, что они были обнаружены¹⁴ и начали использоваться позднее, чем меньшие смещения другой природы.

Сегодня доступными для измерений являются в десятки и сотни раз более слабые смещения, за которыми соответственно лежит более разнообразная физика, включающая такие эффекты, как изменения зарядовых радиусов ядер-изотопов, уже упоминавшееся выше сверхтонкое уширение рентгеновских линий и изучение корреляционных явлений в атомных оболочках. Значительно шире на этом уровне величин эффектов становятся и химические (или, если угодно, относящиеся к физике химических связей) приложения, например, допускающие (в количественном сочетании с данными эффекта Мёссбауэра) решение таких тонких вопросов, как определение валентной структуры кислородных соединений йода с участием s- и p-электронов и дативными d-связями⁴⁴. Заинтересованный читатель может получить общее представление об этом, воспользовавшись обзорами^{31, 45–48}.

Что касается будущего в области, наиболее близкой к рассмотренной здесь нами, то на повестке дня стоит вопрос об аналогичных исследованиях валентности актинидов. Попытки в этом направлении уже предприняты^{49, 50}, однако в целом ситуация здесь значительно сложнее и данный метод делает лишь первые шаги.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Спицын, *Радиохимия* **16**, 659 (1974).
2. А. А. Чайхорский, *Радиохимия* **17**, 263 (1975).
3. W. H. Zachariasen, *J. Inorg. and Nucl. Chem.* **35**, 3487 (1973).
4. P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Ac. Arts and Sci.* **58**, 166 (1923).
5. W. H. Zachariasen, *Phys. Rev.* **76**, 301 (1949).
6. L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **18**, 145 (1950).
7. К. А. Гешнейдер, *Сплавы редкоземельных металлов*, М., ИЛ, 1965.
8. R. Ramires, L. M. Falicov, *Phys. Rev.* **B3**, 2425 (1971).
9. В. А. Шабуров, И. М. Банд, А. И. Грушко, Т. Б. Мезенцева, Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, А. Е. Совестнов, О. И. Сумбаев, М. Б. Тржасковская и И. В. Маркова, *ЖЭТФ* **65**, 1157 (1973).
10. С. М. Блохин, Э. Е. Вайнштейн, В. Н. Бертенев, *ФТТ* **7**, 3558 (1965).
11. A. Jayaraman, V. Narayanaswurti, E. Bucher, R. G. Maines, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1430 (1970).
12. M. B. Maple, D. Wohlleben, *ibid.* **27**, 511 (1971).
13. В. А. Шабуров, А. И. Егоров, Г. А. Крутов, А. С. Рыльников, А. Е. Совестнов, О. И. Сумбаев, *ЖЭТФ* **68**, 326 (1975).
14. О. И. Сумбаев, Ю. П. Смирнов, Е. В. Петрович, В. С. Зыков, А. И. Грушко, *Письма ЖЭТФ* **10**, 209 (1969).
15. Ю. П. Смирнов, О. И. Сумбаев, Е. В. Петрович, В. С. Зыков, А. И. Егоров, А. И. Грушко, *ЖЭТФ* **57**, 1139 (1969).
16. P. L. Lee, E. S. Seltzer, F. Boehm, *Phys. Lett.* **A38**, 29 (1972).
17. А. И. Грушко, А. И. Егоров, Г. А. Крутов, Т. Б. Мезенцева, Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, О. И. Сумбаев, *Радиохимия* **20**, 128 (1978).
18. V. A. Shaburov, A. E. Sovestnov, O. I. Sumbayev, *Phys. Lett.* **A49**, 83 (1974).
19. А. И. Егоров, Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, А. Е. Совестнов, О. И. Сумбаев, В. А. Шабуров, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **40**, 395 (1976).
20. И. М. Банд, М. Б. Тржасковская, *Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей вблизи нуля и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов. Препринт ЛИЯФ АН СССР № 91, Ленинград, 1974.*
21. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 31 (1961).
22. D. I. Khomskii and A. N. Kocherjan, *Sol. State. Comm.* **18**, 985 (1976).
23. J. T. Waber, D. Liberman, D. T. Cromer, in: *Proc. of the Conference on Rare-Earth Researches (Phoenix, Arizona)*, Ed. by Eyning, N.Y., 1965.
24. Е. В. Петрович, Ю. П. Смирнов, В. С. Зыков, А. И. Грушко, О. И. Сумбаев, И. Н. Банд, М. Б. Тржасковская, *ЖЭТФ* **61**, 1756 (1971).
25. B. Johansson, *Phil. Mag.* **30**, 469 (1974).
26. D. R. Gustafson, A. R. Mackintosh, *J. Phys. and Chem. Sol.* **25**, 389 (1964).
27. D. R. Gustafson, J. D. McNutt, L. O. Roelling, *Phys. Rev.* **183**, 435 (1969).
28. R. F. Gempel, D. R. Gustafson, J. D. Willenberg, *ibid.* **B5**, 2082 (1972).
29. E. King, J. A. Lee, I. R. Harris, T. F. Smith, *ibid.* **B1**, 1380 (1970).
30. В. А. Алексеев, Б. Я. Зельдович, И. И. Собельман, *УФН* **118**, 385 (1976).
31. F. Boehm, *Isotope Shifts, Chemical Shifts and Hyperfine Interaction of Atomic K X-Rays in Atomic Inner-Shell Processes*, N.Y., Academic Press, 1975, p. 412.
32. М. Е. Теслюк, *Металлические соединения со структурой фаз Лавеса*, М., «Наука», 1969.
33. A. Jayaraman, E. Bucher, P. D. Dernier, L. D. Longinotti, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 700 (1973).
34. J. F. Miller, L. K. Matson, F. J. Reid, R. C. Himes, *J. Phys. and Chem. Sol.* **25**, 969 (1964).
35. M. Avignon, J. Dumas, *Sol. State Comm.* **11**, 1115 (1972).
36. О. И. Сумбаев, А. Ф. Мезенцев, *ЖЭТФ* **49**, 459 (1965).
37. О. И. Сумбаев, А. Ф. Мезенцев, В. И. Марушенко, А. С. Рыльников, Г. А. Иванов, *ЯФ* **9**, 906 (1969).
38. М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей*, М., Гостехиздат, 1957.
39. А. С. Рыльников, А. И. Егоров, Г. А. Иванов, В. И. Марушенко, А. Ф. Мезенцев, А. И. Смирнов, О. И. Сумбаев, В. В. Федоров, *ЖЭТФ* **63**, 53 (1972).
40. О. И. Сумбаев, *ibid.* **54**, 1352 (1968).
41. О. И. Сумбаев, *ibid.* **32**, 1276 (1957).

42. С. Г. Л е х н и ц к и й, Теория упругости анизотропного тела, М., Гостехиздат, 1950.
43. В. И. М а р у ш е н к о, Л. А. П о н е н о, А. И. С м и р н о в, Препринт ФТИ АН СССР № 287, Ленинград, 1972.
44. Л. И. М о л к а н о в, Ю. С. Г р у ш к о, И. М. Б а н д, Г. А. Ш а д р и н а, М. Б. Т р ж а с к о в с к а я, ЖЭТФ 70, 2218 (1976).
45. O. I. S u m b a e v, in: Studies on the Changes of Nuclear Charge Radii Using the Effect of X-Ray Line Isotope Shift. Nuclear Structure, Vienne, IAEA, 1968, p. 527.
46. О. И. С у м б а е в, ЖЭТФ 57, 1716 (1969).
47. O. I. S u m b a e v, Proc. of Intern. Conference on Inner Shell Ionization Phenomena and Future Applications, U.S., Oak Ridge, 1972, p. 346.
F. Boehm, *ibid.*, p. 370.
48. O. I. S u m b a e v, in: Modern Physics in Chemistry, v. 1, N. Y., Academic Press, 1977, p. 33.
49. В. М. Ё д о в е н к о, Л. Л. М а к а р о в, и др., Радиохимия 14, 384 (1972).
50. А. В. Т ю н и с, В. М. С а м с о н о в, О. И. С у м б а е в, Кристалл-дифракционный спектрометр для измерения химических смещений рентгеновских линий *L*-серии актинидов. Препринт ЛИЯФ АН СССР № 151, Ленинград, 1975.