

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

3218/82

12/7-82

P14-82-212

В.Н.Покровский, И.А.Ютландов

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
МЕЗОРЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ
ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЕЩЕСТВ И ИХ ОКИСЛОВ

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

1982

В последние годы выполнено большое количество экспериментов по изучению химических эффектов в мезорентгеновском излучении. Различные авторы наблюдали корреляции относительных интенсивностей линий в мезорентгеновских спектрах с такими физико-химическими характеристиками, как атомные и ионные радиусы, ионность связи, валентность, электроотрицательность, время жизни позитрония и др. Однако систематизация накопленного экспериментального материала встречает большие трудности. Причиной этого, кроме сложности самого явления, служит большой разброс и подчас противоречивость экспериментальных результатов. Поэтому в попытке анализа экспериментального материала будем исходить из наиболее полных работ одной группы исследователей^{1,2/}.

В этих работах приведены подробные результаты изучения мезорентгеновских спектров в окислах и величины отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} для элементарных веществ. На рис.1 представлена зависимость от Z отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} для элементарных веществ в области первого ряда переходных элементов^{2/}. Видно, что кривая имеет широкий отчетливо выраженный максимум. На том же рисунке изображено отношение $R = (K_{\beta}/K_{\alpha})_{\text{окисл.}} / (K_{\beta}/K_{\alpha})_{\text{металл.}}$ как функция $Z^{1/}. Нетрудно видеть, что в области $Z \sim 22-28$ функция имеет заметный минимум; за пределами области $Z \sim 20-30$ она близка к единице.$

Авторы^{1,2/} пытались объяснить полученные результаты комбинированием нерегулярным образом зависящих от Z эффектов начального распределения захваченных мюонов по состояниям с различными значениями углового момента ℓ и скорости пополнения электронных оболочек, разрушенных в оже-процессе. Заметим в этой связи, что, как было найдено в одной из более поздних расчетных работ^{3/}, наблюдаемые большие различия в ходе мезоатомного каскада /в относительных интенсивностях линий/ для одного и того же элемента в различных химических формах, по-видимому, не отражают различий в начальном распределении захваченных мезонов по ℓ . Авторы^{1,2/} отметили также корреляции величины K_{β}/K_{α} с металлическими радиусами, атомными объемами и временами жизни позитрония.

Нам представляется, что основные особенности полученных результатов для переходных элементов могут быть качественно поняты если привлечь к их рассмотрению понятие металлической валентности^{4/}. До сих пор практически во всех работах молчаливо пола-

галось, что вещество в элементарном состоянии имеет валентность ноль. На самом деле это справедливо только для благородных газов /в газовой фазе/ и одноатомных паров. Во всех остальных веществах в конденсированных фазах атомы, в том числе и атомы металлов, связаны между собой за счет валентных связей. Основное отличие металлической связи от обычной ковалентной в неметаллах состоит в большей делокализации электронов связи. Допустив наличие такой связи, мы должны допустить и понятие металлической валентности. Последнее не столь определенно, как понятие классической валентности, и теорию этого вопроса нельзя назвать законченной. Подчеркнем только, что решающую роль в металлической валентности переходных элементов играют d -электроны. Оценить валентность металла, находящегося в элементарном состоянии, можно исходя из его физических свойств /плотности, межатомных расстояний/. На рис.1 показано, как изменяется металлическая валентность в первом ряду переходных элементов согласно оценке Л.Полинга^{4/}.

Нетрудно видеть, что максимум отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} в общем совпадает с областью максимума металлической валентности. Это позволяет предположить, что величина K_{β}/K_{α} пропорциональна числу и степени делокализации электронов связи. Функция R имеет минимум в области максимальной металлической валентности. Это также можно понять в рамках сделанного предположения: вместо делокализованных металлических связей образуется в лучшем случае такое же /а, как правило, меньшее/ число локализованных. В соответствии с этим величина R должна быть меньше единицы для переходных металлов и близкой к единице для металлов основных подгрупп и неметаллов.

Действительно, по имеющимся литературным данным^{1,2,5-12/}, средневзвешенное значение R для окислов и солей /всего 28 соединений/ одиннадцати непереходных элементов от Na до In составляет $0,98 \pm 0,02$. Для окислов металлов первого и второго переходных рядов /17 соединений/ 14 элементов / $R = 0,88 \pm 0,02$. При-

веденная ошибка в обоих случаях оценена по разбросу эксперимен-

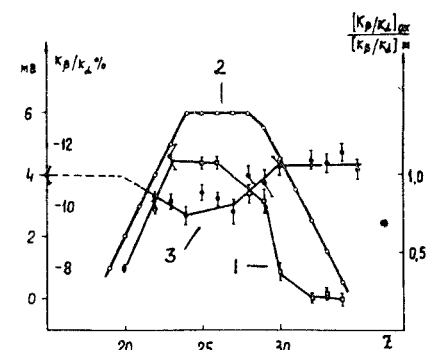


Рис.1. Зависимости от Z отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} элементарных веществ /кривая 1/, металлической валентности по Полингу /кривая 2/ и функции $(K_{\beta}/K_{\alpha})_{\text{окисл.}} / (K_{\beta}/K_{\alpha})_{\text{металл.}}$ /кривая 3/.

тальных данных. Различие между этими величинами R статистически значимо на уровне достоверности 99,9%.

Очевидно, что сделанные предположения не исчерпывают всей сложности химического влияния на мезомолекулярные процессы. Однако для элементов и простейших соединений указанный эффект может оказаться наиболее существенным. В общем случае химических эффектов в мезорентгеновском излучении следует ожидать тогда, когда валентность и характер химической связи в элементарном веществе заметно отличаются от валентности и характера связи в соединении.

Возникает естественный вопрос о физической природе особенностей поведения переходных металлов. Можно думать, что они связаны с характерным для переходных металлов перекрытием энергетических s-,p- и d-зон /смешиванием, или гибридизацией уровней/. Так, смешивание 3d- и 3p-уровней могло бы привести к некоторому увеличению заселения уровня 3p /он расположен ниже/. В спектре мезорентгеновского излучения это должно привести к увеличению интенсивности линии K_{β} /переход 3p-1s / и уменьшению интенсивностей линии K_{α} /переход 2p-1s / и L_{α} /переход 3d-2p/.

К сожалению, для элементарных веществ нет экспериментальных данных, чтобы проверить это предположение. Но есть данные по окислам, в которых наблюдаются те же особенности, что и в элементарных металлах, только менее резко выраженные ^{11/}. Такие данные изображены на рис.2, который демонстрирует убедительное согласие с приведенными рассуждениями. Если все это

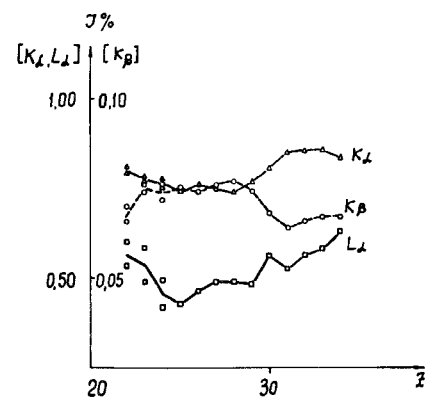


Рис.2. Зависимость абсолютных интенсивностей K_{α} -, K_{β} - и L_{α} -линий от Z для окислов.

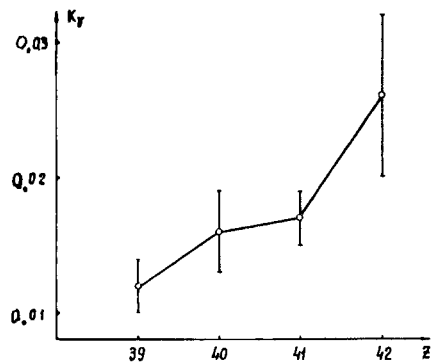


Рис.3. Зависимость абсолютной интенсивности K_{γ} -линии от Z для окислов.

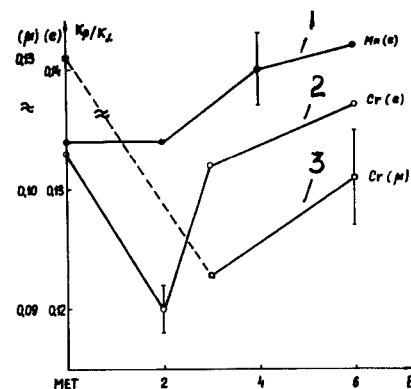


Рис.4. Зависимость отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} для рентгеновского /кривые 1,2/ и мезорентгеновского /кривая 3/ излучений от валентного состояния атомов мишени.

справедливо, то во втором ряду переходных элементов следует ожидать смешивания 4d- и 4p-уровней и, как следствие этого, увеличения интенсивности K_{γ} -линии. Экспериментальные данные существуют также только для окислов, и, к сожалению,

неполные, т.к. середина второго ряда переходных элементов приходится на редкие металлы: Tc, Ru, Rh, Pd. Тем не менее имеющиеся результаты по Y, Zr, Nb, Mo ^{11/} не противоречат сделанным предсказаниям /рис.3/ - интенсивность линии K_{γ} , действительно, возрастает при переходе от Y к Mo.

В этих рассуждениях мы молчаливо перенесли особенности электронных уровней атомов переходных металлов на мезонные уровни, лежащие глубоко под электронной K-оболочкой. Непротиворечивость следствий из сделанных предположений и экспериментальных данных позволяет думать, что нижние мезонные уровни в мезоатомах повторяют основные особенности соответствующих электронных уровней.

Каких-либо теоретических обоснований для такого предположения пока нет, но экспериментальные подтверждения можно найти. Действительно, если свойства мезонных уровней аналогичны свойствам электронных, то должна существовать какая-то аналогия и в рентгеновском, и мезорентгеновском излучениях. Эта аналогия проявляется, в частности, в сходной зависимости отношения интенсивностей линий K_{β}/K_{α} от валентного состояния атомов мишени /рис.4/ ^{12,13,14/}

В связи с вышеизложенным особую актуальность приобретает вопрос о ноль-валентном репере, возникающий при изучении химических эффектов в мезоатомах и мезомолекулах. Единственными природными ноль-валентными элементами являются благородные газы. Поэтому особый интерес представляет структура мезорентгеновских спектров именно этих веществ. При этом для нас в данный момент наиболее интересен аргон - ближайший к первому ряду переходных элементов благородный газ.

В литературе существует четыре группы данных по мезорентгеновскому спектру чистого аргона. При 10 и 80 атм. ^{15/} полу-

чены значения K_{β}/K_{α} , равные $0,09 \pm 0,01$ и $0,07 \pm 0,01$ соответственно; при 150 и 180 атм.^{16/} - $< 0,02$ и $< 0,03$; при 1000 атм.^{17/} - $0,051 \pm 0,019$ и в жидком аргоне^{18/} - $0,073 \pm 0,004$. Различие в результатах работ^{16/} и^{18/} авторы последней объясняют тем, что в газовой фазе наблюдается недостаток электронов, необходимых для пополнения электронной оболочки мезоатома аргона, разрушенной в ходе оже-процесса. Это приводит к росту заселения состояний с высокими значениями углового момента l и, как следствие этого, снижению интенсивностей высших членов K -серии. В жидком аргоне электронов достаточно и спектр K -серии имеет привычный вид.

Из приведенных результатов очевидна необходимость в более достоверных сведениях о мезорентгеновском спектре чистого аргона. Если различие в спектрах газообразного и жидкого аргона имеет место, справедливость предложенного объяснения может быть проверена экспериментально. Для этого нужно измерить спектр чистого аргона и аргона с добавкой донора электронов, например, Xe или I.

ЛИТЕРАТУРА

1. Von Egidy T. et al. Phys.Rev.A, 1981, v.23, p. 427.
2. Bergmann R. et al. Z.Phys.A, 1979, v. 291, p. 129.
3. Daniel H. Z.Phys.A, 1981, v. 302, p. 195.
4. Полинг Л. Общая химия. "Мир", М., 1974, с. 513.
5. Knight J.D. et al. Phys.Rev.A, 1976, v.13, p. 43.
6. Mausner L.F. et al. Phys.Lett., 1975, v.56B, p. 145.
7. Mausner L.F. et al. Phys.Rev.A., 1977, v.15, p.479.
8. Kaeser K. et al. Helv.Phys.Acta, 1979, v. 52, p. 304.
9. Brandao d'Oliveira A. et al. Phys.Rev.A., 1976, v. 13, p. 1772.
10. Daniel H. et al. Phys.Lett., 1968, v. 26B, p. 281.
11. Kessler D. et al. Phys.Rev.Lett., 1967, v. 18, p. 1179.
12. Зинов В.Г. и др. ЯФ, 1967, т. 5, с. 591.
13. Tamaki Y. et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1975, v. 20, p. 255; 1979, v. 37, p. 39.
14. Kiss K; et al. Radiochem.Radioanal.Lett., 1980, v. 45, p. 213.
15. Будяшов Ю.Г. и др. ЯФ, 1967, т. 5, с. 599.
16. Backenstoss G. et al. Phys.Lett., 1971, v. 36B, p. 422.
17. Pfeiffer H.-J. et al. Nucl.Phys., 1975, A254, p. 433.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 марта 1982 года.

Покровский В.Н., Ютландов И.А. Анализ результатов P14-82-212
экспериментальных исследований мезорентгеновских спектров элементарных
веществ и их окислов

Проведен качественный анализ результатов экспериментальных исследований мезорентгеновских спектров металлов и их окислов. Показано, что учет металлической валентности и ненулевого валентного состояния атомов в элементарном веществе позволяет удовлетворительно систематизировать большой экспериментальный материал. На основании проведенного рассмотрения сделано предположение о том, что нижние мезонные уровни в мезоатомах /расположенные ниже электронной K -оболочки/ повторяют основные особенности соответствующих электронных уровней. Обращается внимание на важность ноль-валентного репера при изучении химических эффектов в мезомолекулах.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Pokrovsky V.N., Yutlandov I.A. Analysis of Experimental P14-82-212
Data on Mesic X-Ray Spectra of Metals and Their Oxides

The experimental data (Ref.1,2) on mesic X-ray spectra of metals and their oxides are examined. The Z-dependence of the K_{β}/K_{α} ratio for metals of first transition period (curve 1, Fig.1) is very similar to that of metallic valency of these elements (curve 2). On account of this analogy the K_{β}/K_{α} is presumed to be proportional to the number of bounding electrons and their degree of delocalization. On this assumption the Z-dependence of the value $(K_{\beta}/K_{\alpha})_{ox.}/(K_{\beta}/K_{\alpha})_{met.}$ (curve 3) is readily understood. The underlying reason for this behaviour of transition metals seems to be involved with mixing to 3d and 3p (Z=21-30) or 4d and 4p (Z=39-48) levels favouring p-subshell. The mixing should result in relative increase of K_{β} - and decrease of K_{α} -intensity (Fig.2) or increase K_{γ} -intensity (Fig.3), respectively. All this permits to suggest that properties of low-lying mesic levels in mesic atoms are recurrent with basic features of corresponding electron levels. As a consequence, the certain analogy between X- and μ X-rays should exist and it is indeed observed in some cases, e.g. for dependence of K_{β}/K_{α} on valence state (Fig.4). The problem of zero-valence reference point for mesic chemistry work is also discussed.

The investigation has been performed at the Laboratory of the Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод В.Н.Покровского.