

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P14-84-568

В.Н.Покровский, И.А.Ютландов

**СТРУКТУРА МЕЗОРЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ
И ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ АТОМОВ МИШЕНИ**

Направлено в журнал "Ядерная физика"

1984

Как известно, химическое состояние атомов мишени оказывает влияние на некоторые характеристики процесса захвата мюонов в веществе, в частности, на структуру μ -мезорентгеновских спектров, т.е. на распределение относительных интенсивностей линий, скажем, K-серии. Однако систематизация накопленного экспериментального материала встречается с заметными трудностями, связанными как со сложностью самого явления, так и неполнотой и недостаточной точностью, а иногда - противоречивостью данных.

В предыдущей работе^{1/} на основе недавних /и полученных одной группой исследователей/ данных по мезорентгеновским спектрам окислов металлов и элементарных веществ мы сделали предположение, что для элементов и простейших соединений отношение интенсивностей линий K_{β}/K_{α} /т.е. переходов $3p-1s$ и $2p-1s$ / пропорционально числу и степени делокализации электронов связи. Это предположение, равно как и учет того факта, что в элементарном веществе /за исключением благородных газов/ атомы находятся в ненулевом валентном состоянии, позволило, например, качественно понять ход изменения структуры мезорентгеновских спектров в ряду переходных элементов 4 периода таблицы Менделеева.

Настоящая работа является попыткой проверить сделанные предположения в более широком интервале Z , а также и для некоторых других простейших бинарных соединений, кроме окислов. При этом мы ограничимся в нашем рассмотрении лишь отношением K_{β}/K_{α} , поскольку более высокие переходы имеют существенно меньшие интенсивности и измеряются, как правило, со значительными погрешностями, а также ограничимся сравнительно недавними результатами, опубликованными после 1979 г., как наиболее надежными.

На рис.1 представлена зависимость отношения интенсивностей K_{β}/K_{α} от Z для элементарных веществ по данным^{2-15/}, причем данные для благородных газов приведены для давления 1 бар. Прежде всего отметим, что эта зависимость имеет сложный периодический характер, причем амплитуда максимумов имеет тенденцию к уменьшению с ростом Z , а в минимумах кривой находятся благородные газы /исключением, видимо, является Xe/. Кстати говоря, величина K_{β}/K_{α} для них слабо линейно возрастает с увеличением Z . Поскольку, как можно полагать, в благородных газах химические эффекты отсутствуют, допустимо заключить, что периодичность в зависимости K_{β}/K_{α} от Z определяется только застраивающимися электронными оболочками.

Обращает на себя внимание различное поведение sp - и d -элементов. Наиболее отчетливо оно проявляется для элементов 3

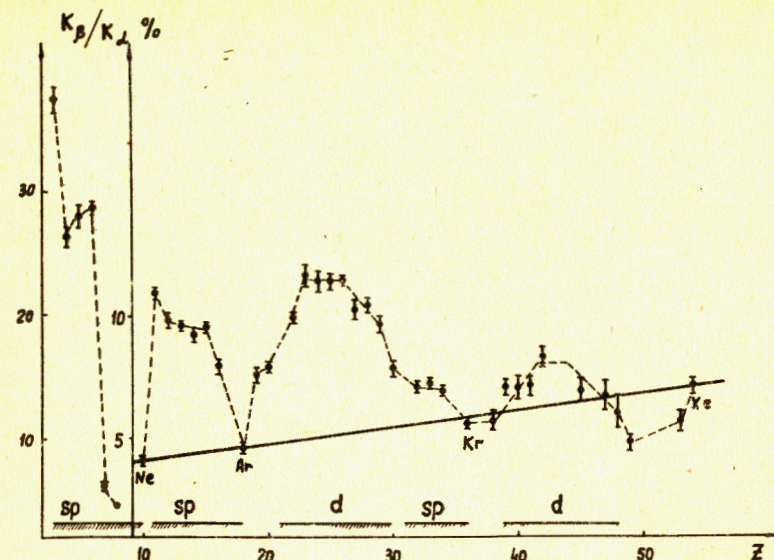


Рис.1. Зависимость отношения интенсивностей линий K_{β}/K_{α} от Z для элементарных веществ.

и 4 периодов, для которых существует и наибольшее количество экспериментальных данных.

В ряду d -элементов величина K_{β}/K_{α} вначале возрастает /до конфигурации $3d^3 4s^2$ /, затем остается постоянной /до конфигурации $3d^6 4s^2$ / и потом убывает. Связывая это поведение, как и ранее^{1/}, с изменением металлической валентности, нужно принять, что уменьшение металлической валентности начинается не с меди, как считал Полинг^{16/}, а с кобальта. Подобное допущение представляется вполне приемлемым, поскольку уже с железа начинается процесс спаривания d -электронов, что должно сказаться на валентности или во всяком случае на прочности связей. Заметим попутно, что "колоколообразная" зависимость величины K_{β}/K_{α} от Z для переходных элементов весьма сходна с зависимостями многих других свойств: модулей Юнга, сжатия, сдвига, точек плавления и кипения, энергии металлической связи^{17/}. Такое сходство естественно, так как все указанные физические свойства должны прямо зависеть от прочности химической связи между атомами.

В ряду sp -элементов, напротив, не наблюдается тенденции к образованию максимумов. По-видимому, здесь решающую роль играет снижение степени делокализации электронов, что связано с быстрым переходом от типичных металлов к типичным неметаллам, имеющим молекулярную структуру /с локализованными ковалентными связями/. Вместе с тем увеличение валентности, видимо, в какой-то мере компенсирует уменьшение делокализации, что приводит к образованию "ступеньки" в зависимости величины K_{β}/K_{α} от Z .

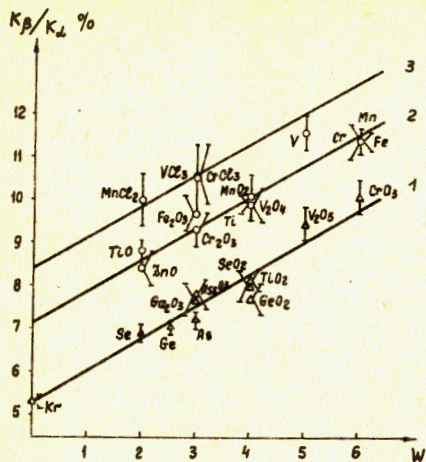


Рис.2. Зависимость отношения интенсивностей линий $K\beta/K\alpha$ от валентного состояния атомов мишени в элементарных веществах и простейших бинарных соединениях элементов 4 периода таблицы Менделеева.

Рассмотрим теперь зависимость величины $K\beta/K\alpha$ от валентного состояния атомов мишени в элементарных веществах и простейших бинарных соединениях элементов 4 периода /рис.2/. При этом под валентностью для атомов металлов

в элементарном веществе будем понимать металлическую валентность по Полингу^{16/}, а для тех же атомов в оксидах и хлоридах - формальную валентность, следующую из брутто-формулы соединения. Для элементарных мышьяка и селена приняты значения валентности 3 и 2 соответственно /по числу неспаренных электронов/.

Все точки на рис.2 можно разбить на три группы, включив в первую из них высшие устойчивые окислы и элементарные вещества неметаллического характера, во вторую - низшие и средние устойчивые окислы и элементарные металлы от Ti до Fe, и в третью - низшие и средние хлориды Mn, V, Cr.

Для проверки этого предположения мы провели статистическую обработку данных, считая их равнозначными /на данном этапе анализа это предположение, видимо, допустимо, хотя бы потому, что трудно быть уверенным в относительной точности результатов разных групп исследователей/. При этом оказалось, что данные совместимы с гипотезой о параллельности трех прямых, уравнения которых имеют вид $(K\beta/K\alpha)\% = A + 0,74 \pm 0,045/W$, где W - валентность, а постоянная A имеет значение $5,31 \pm 0,18$ для первой группы, $7,12 \pm 0,21$ - для второй и $8,40 \pm 0,21$ - для третьей.

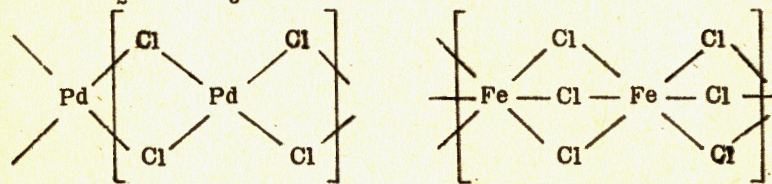
Группа 1 с наименьшим значением $K\beta/K\alpha$ при данной валентности характеризуется наименьшей делокализацией электронов связи - в нее входят неметаллические элементы и высшие окислы, приближающиеся к молекулярным соединениям, решетка которых состоит из групп атомов, подобных молекулам^{18/}. Заметим здесь же, что не использованное в расчетах значение $K\beta/K\alpha$ для криптона, последнего элемента 4 периода, точно попадает на прямую 1 рис.2.

Объединение в группе 2, характеризующейся большей делокализацией электронов связи, субоксидов и элементарных металлов, находит свое объяснение в том, что окислы с малым содержанием кислорода в основном сохраняют металлическую природу, а средние окислы являются типичными координационными соединениями, что также роднит их с металлами. Так, например, V_2O_5 при $T > 175$ K

обладают проводимостью металлического типа, а характер изменения магнитной восприимчивости V_2O_5 с температурой свидетельствует о наличии взаимодействия атомов металла между собой, что вообще характерно для низших степеней окисления переходных металлов^{18/}.

Заметим, что мы исключили из рассмотрения данные для таких металлов, как кобальт /металлическая валентность по Полингу равна 6/, никель /6/, медь /5,56/ и цинк /4,56/, величина $K\beta/K\alpha$ для которых равна соответственно /10,2±0,4/%^{13/}, /10,39±0,28/%^{18/}, /9,66±0,40/%^{13,9/}, /7,81±0,35/%^{13,9/}. Соответствующие точки далеки от прямой 2 рис.2, что, по-видимому, объясняется неверными значениями металлической валентности. Действительно, электронная структура цинка ($3d^{10}4s^2$) содержит заполненную 3d-оболочку и естественно предположить, что металлическая валентность цинка не превышает 2. Аналогично металлическая валентность меди может меняться от 1 до 3, а никеля и кобальта - составлять 4 и 5 соответственно. При таких значениях W величины $K\beta/K\alpha$ для Co, Ni, Cu, Zn близки к прямой 2, что согласуется с общей логикой рассуждений. Конечно, сделанные оценки металлической валентности весьма грубы, но точных методов ее определения нет. Кроме того, предположение о снижении металлической валентности, начиная с Co, согласуется с предположением, сделанным выше при рассмотрении рис.1.

Наконец, прямая 3 /хлориды/, по-видимому, представляет результат своеобразной трансляции прямой 2, т.е. ее появление обусловлено неверным заданием валентности. Действительно, согласно представлениям современной квантовой химии валентные возможности атомов значительно шире, чем допускает понятие формальной валентности, определяемой номером группы в таблице Менделеева. Так, например, для галогенидов переходных металлов типа $PdCl_2$ и $FeCl_3$ характерны "мостиковые" структуры



в которых хлор проявляет валентность 2, а металл - 4 и 6. Атомы переходных металлов могут проявлять даже валентность 9 за счет d^{5sp^3} -орбит^{19,20/}. Если поместить точки хлоридов на прямую 2, то соответствующие значения валентности составят для Cr и V около 4,5 и для Mn - около 4, что представляется вполне разумным. Далее, включение низших и средних галогенидов в одну группу с низшими и средними окислами представляется вполне естественным, поскольку изменение характера связи в галоидах в зависимости от валентности металла аналогично тому, что имеет место в оксидах^{18/}.

Итак, можно отметить, что величина K_{β}/K_{α} для соединений и элементарных веществ с близким характером химической связи линейно возрастает с увеличением валентности /рис.2/. Далее, величина K_{β}/K_{α} растет и с увеличением степени делокализации электронов связи. Наконец, величина K_{β}/K_{α} , по-видимому, слабо линейно растет с увеличением Z . Суммарное действие всех этих факторов и определяет сложный периодический характер зависимости K_{β}/K_{α} от Z /рис.1/.

При переходе к элементам 5 и 6 периодов картина, во всей вероятности, сохранится, хотя и станет менее отчетливой вследствие возрастающей сложности атомов, сближения электронных уровней, появления группы 4f-элементов, увеличения вероятности образования связей металл-металл в соединениях. Однако для детального рассмотрения их в настоящее время недостаточно экспериментальных данных.

В заключение можно отметить, что привлечение современных представлений о валентности является необходимым при систематизации экспериментальных данных по структуре мезорентгеновских спектров, и выразить надежду на то, что увеличение точности эксперимента даст независимый метод оценки истинного валентного состояния атомов в соединении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В.Н., Ютландов И.А. ХВЗ, 1983, т.17, с.160.
2. Ehrhart P. et al. Z.Phys.A, 1983, vol.311, p.259.
3. Orth C.J. et al. Phys.Rev.A, 1982, vol.25, p.876.
4. Hartmann F.J. et al. Z.Phys.A, 1982, vol.305, p.189.
5. von Egidy T. et al. Phys.Rev.A, 1981, vol.23, p.427.
6. Daniel H. et al. Z.Phys.A, 1981, vol.300, p.253.
7. Naumann R.A. et al. Phys.Rev.A, 1980, vol.21, p.639.
8. Kaeser K. et al. Helv.Phys.Acta, 1979, vol.52, p.304.
9. Bergmann R. et al. Z.Phys.A, 1979, vol.291, p.129.
10. Kaeser K. et al. Helv.Phys.Acta, 1979, vol.52, p.238.
11. Bergmann R. et al. Phys.Rev.A, 1979, vol.20, p.633.
12. Mausner L.F. et al. Phys.Rev.A, 1977, vol.15, p.479.
13. Cox C.R. et al. Can.J.Phys., 1979, vol.57, p.1746.
14. Schneuwly H. et al. Phys.Rev.A, 1983, vol.27, p.950.
15. Knight J.D. et al. Phys.Rev.A, 1983, vol.27, p.2936.
16. Полинг Л. Общая химия. "Мир", М., 1974, с.514.
17. Gschneider K.A., Jr. Solid State Phys., 1964, vol.16, p.284.
18. Ария С.М. Краткое пособие по химии переходных элементов. Изд-во ЛГУ, 1972, с.54,56.
19. Сыркин Я.К. Успехи химии, 1959, т.28, с.903.
20. Развитие учения о валентности. Сб.статей под ред. В.И.Кузнецова. "Химия", М., 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 августа 1984 года.

Покровский В.Н., Ютландов И.А.
Структура мезорентгеновских спектров
и валентное состояние атомов мишени

P14-84-568

Рассмотрены экспериментальные данные по структуре мезорентгеновской K-серии /отношению интенсивностей линий K_{β}/K_{α} / в зависимости от порядкового номера Z атомов мишени и их валентного состояния. Показано, что в ряду простых бинарных соединений с одним и тем же типом химической связи отношение K_{β}/K_{α} линейно зависит от валентности атомов мишени. Подчеркивается необходимость использования современных представлений о валентности при систематизации экспериментальных результатов по мезорентгеновским спектрам.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод авторов