

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ НА СТРУКТУРУ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

В. Ф. Демёхин и Т. М. Полтинникова

Проведен расчет при промежуточной связи мультиплетной структуры, возникающей при эмиссионных переходах $2p^5 4f^n \rightarrow 4d^9 4f^n$ для Gd, Tu и Yb при переходах $2s^1 4f^n \rightarrow 4p^5 4f^n$ для Ce и Gd, а также при поглощении $3d^{10} 4f^2 \rightarrow 3d^9 4f^8$ для Gd. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом. Показано, что вероятности переходов $4p \rightarrow 2s$ и $4d \rightarrow 2p$ с выбросом одного из 5s-, 5p-электрона слишком малы, для того чтобы дать заметный вклад в длинноволновую структуру эмиссионных полос.

В настоящей работе продолжается исследование природы мультиплетной структуры спектров L-серии редкоземельных элементов, начатое в работах [1-3]. В [1, 2] предположено, что особенности формы $L_{\gamma_{1,9}}$ -, $L_{\beta_{2,14}}$ -, $L_{\alpha_{1,2}}$ -, $L_{\beta, \beta'}$ -мультиплетов вызваны расщеплением конечных рентгеновских состояний, причиной которых является взаимодействие электронов внутренней незаполненной оболочки с 4f-электронами. Для оценки влияния 4f-электронов сделан приближенный расчет расщепления рентгеновских состояний, который позволил интерпретировать длинноволновые L_{β_2} - и L_{γ_1} -линии, как диаграммные, излучаемые при переходе 4d-электрона на 2p-уровень.

При исследовании $L_{\gamma_{2,3}}$ -спектров [3] обнаружена их мультиплетная структура, для интерпретации которой привлечение взаимодействия 4p- и 4f-электронов не дало положительных результатов. Поэтому в [3] предположено, что длинноволновые $L_{\gamma_{10,11}}$ -линии у элементов от Ba до Yb излучаются при переходе 4p-электрона в 2s-состояние с одновременным выбросом 5s-электрона, в то время как $L_{\gamma_{2,3}}$ -линии излучаются при одноэлектронном переходе. На возможность такой интерпретации указывает наличие $L_{\gamma_{10}}$ -линии у Ba и La, а также близкие значения энергий ионизации 5s-электрона и разности энергии между L_{γ_3} - и $L_{\gamma_{10}}$ -линиями. Дальнейшие исследования требуют оценить вероятности подобных процессов, а для выяснения роли взаимодействия внутренних и 4f-электронов провести более точные расчеты.

$L_{\gamma_{2,3}}$ - спектры

Для оценки вероятностей переходов с выбросом одного из внешних электронов использовалось приближение внезапных возмущений [4]. Предварительно методом самосогласованного поля Хартри рассчитаны волновые функции Sm и Dy в состояниях с вакансиями в 2p-, 2s-, 4p- и 4d-оболочках. Затем в соответствии с методом, описанным в работе [4], рассчитаны отношения вероятностей переходов $4p \rightarrow 2s$ и $4d \rightarrow 2p$ с выбросом 5s- или 5p-электрона к вероятностям соответствующих одноэлектронных переходов.

Полученные в результате относительные вероятности (0.001 ÷ 0.01) слишком малы, для того чтобы объяснить излучением с выбросом 5s-электрона длинноволновые линии $L_{\gamma_{10,11}}$, имеющие относительную ин-

тенсивность $\sim 0.3 \div 0.4$. Одновременно получаем, что вклад переходов $4d - 2p$ с выбросом $5p$ -электрона в длинноволновую структуру $L_{\gamma_{1,2}}$, $L_{\beta_{2,1}}$ -полос должен быть незначителен.

Далее было проведено уточнение влияния взаимодействия $4p$ - и $4f$ -электронов на структуру обсуждаемых спектров. Для этого рассчитано расщепление $4p^5 4f^1$ - и $4p^5 4f^7$ -конфигураций соответственно для Ce и Gd. Расчет энергетического расщепления проводился в промежуточной связи. Для этого в схеме LS -связи найдены матричные элементы $4f-4f$ и $4p-4f$ кулоновского взаимодействия. Для Gd учитывалось взаимодействие

термов 7P , 5P , 7D , 5D , произошедших от термов 8S , 6P , 6D конфигурации $4f^7$. Затем матрица кулоновского взаимодействия дополнялась матричными элементами спин-орбитального взаимодействия. Для Ce найдено положение 11, а для Gd 36 уровней. Параметры спин-орбитального и кулоновского взаимодействий рассчитаны с помощью волновых функций [5].

Для определения вероятностей переходов $4p^5 4f^n(LSJ) \leftarrow 2s^1 4f^n$ найдены амплитуды вероятностей соответствующих переходов в схеме LS -связи. Они были использованы для расчета вероятностей переходов после нахождения волновых функций при промежуточной связи конфигурации $4p^5 4f^n(LSJ)$, выраженных через функции LS -связи. Результаты расчета сопоставлены с экспериментом на рис. 1, где вертикальные линии представляют вероятности переходов наиболее сильных переходов.

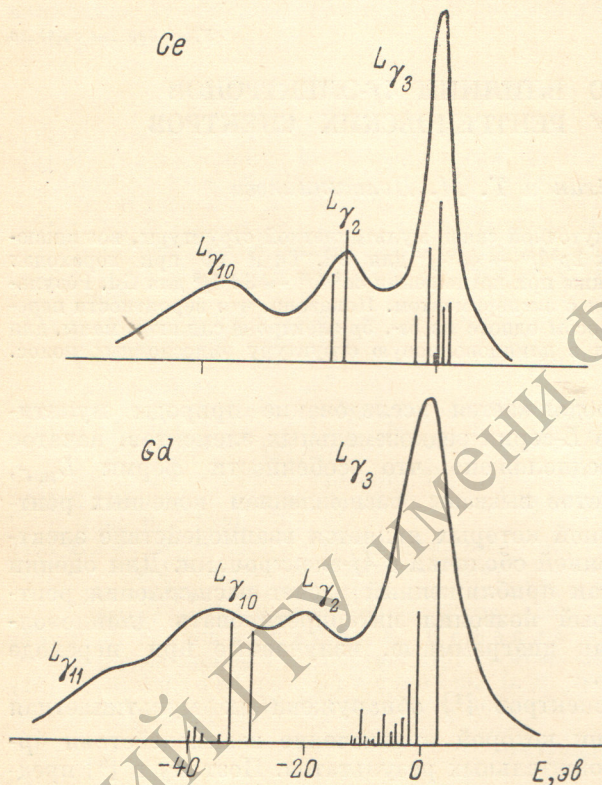


Рис. 1. Сопоставление $L_{\gamma_{2,3}}$ -спектров Ce и Gd [3] с рассчитанной структурой мультиплетов, полученной при переходах $2s^1 4f^n(J) \rightarrow 4p^5 4f^n(J')$.

Высота вертикальных линий пропорциональна вероятности перехода.

Как видно из рис. 1, теоретический спектр состоит из двух групп линий, энергетическое положение которых совпадает с положением $L_{\gamma_{2,3}}$ -линий для Ce и с положением $L_{\gamma_{3,10}}$ для Gd. Сравнение структуры функций при учете кулоновского взаимодействия со структурой функций чистой jj -связи конфигурации $4p^5 4f^n$ позволяет утверждать, что для уровней конечной конфигурации и Ce и Gd, дающих наиболее яркие линии, сохраняется генеалогия jj -связи, и как следствие этого, длинноволновая группа линий может характеризоваться конечным состоянием $4p^5 i_{1/2} 4f^n(J)$, а коротковолновая — $4p^5 j_{3/2} 4f^n(J)$. Таким образом, L_{γ_2} -, L_{γ_3} -линии Ce излучаются при переходе $2s^1 4f^1 < 4p^5 4f^1$, в то время как длинноволновая $L_{\gamma_{10}}$ -линия не может объясняться этим переходом. Для Gd переходам с уровней $4p^5 4f^7$ -конфигурации следует поставить в соответствие линии L_{γ_3} и $L_{\gamma_{10}}$, а ранее считавшуюся диаграммной L_{γ_2} и обнаруженную в [3] $L_{\gamma_{11}}$ считать недиаграммными линиями, природа которых неясна. Поскольку проведенные расчеты расщепления конфигурации $4p^5 4f^n$ практически не содержат приближений, для интерпретации $L_{\gamma_{10}}$ у Ce и $L_{\gamma_{2,11}}$

для элементов, близких к Gd, следует искать новые механизмы или провести более точные расчеты вероятностей выброса одного из внешних электронов.

$L_{\gamma_{1,9}}$ - и $L_{\beta_{2,14}}$ - спектры

Применение методов, изложенных в [6, 7], позволило рассчитать форму $L_{\gamma_{1,9}}$ - и $L_{\beta_{2,14}}$ -спектров Gd, Tu и Yb. Для этого в схеме LS -связи рассчитаны энергии термов конфигурации $4f^n$, энергии термов конфигурации $4d^9 4f^n$, энергии недиагональных элементов кулоновского взаимодействия и энергии спин-орбитального взаимодействия. При этом для Gd не учитывались термы 5D , число которых слишком велико, а влияние ожидается малым. Решение вековых уравнений дало значения энергий соответствующих уровней и функции, выраженные через функции LS -связи. Численные значения энергий мультиплетов конфигураций $4d^9 4f^n$ получены с использованием параметров спин-орбитального взаимодействия ξ_{4d} , ξ_{4f} , взятых из работы [5], и численных величин интегралов F_k , G_k , рассчитанных по волновым функциям [5]. Параллельно проводился расчет со значениями $F_k(4d-4f)$ и $G_k(4d-4f)$, взятыми из работы [8]. В дальнейшем с экспериментом сравниваются результаты последнего расчета, так как в этом случае наблюдается лучшее согласие с экспериментом. Поскольку слабое кулоновское взаимодействие $2p$ - и $4f$ -электронов практически не смешивает уровни начальной конфигурации $2p^5 4f^n$ при расчете вероятностей переходов между конфигурациями $2p^5 4f^n \rightarrow 4d^9 4f^n$, принято, что эти состояния можно считать получающимися при сложении j $2p$ -оболочки и J основного состояния конфигурации f^n . Вычисленные в схеме LS -связи амплитуды вероятностей перехода между уровнями конфигураций $2p^5 4f^n$ и $4d^9 4f^n$ позволили рассчитать вероятности переходов на уровни конфигурации $4d^9 4f^n$ в промежуточной связи. При сопоставлении рассчитанной структуры мультиплетов, излучаемых при переходах между конфигурациями $2p^5 4f^n(J)$ и $4d^9 4f^n(J')$, экспериментально полученные $L_{\gamma_{1,9}}$ - и $L_{\beta_{2,14}}$ -спектры приведены к единой энергетической шкале. Это осуществлялось путем вычитания разности энергий между L_{II} - и L_{III} -уровнями из энергии $L_{\gamma_{1,9}}$ -линии. Разность энергий L_{II} -, L_{III} -уровней находилась по энергиям L_{α_2} -, L_{β_1} -линий, взятым из таблиц [9].

Как видно из рис. 2, на котором проводится сопоставление результатов расчета и эксперимента, такая процедура приводит к существенному различию в положениях пиков L_{β_2} - и $L_{\gamma_{1,9}}$ -линий. Из этого же рис. 2 видно, что расчет довольно хорошо передает взаимное расположение L_{γ} - и L_{β} -спектров и основные особенности их формы. Кроме этого, для Gd экспериментальные относительные интенсивности $I_{L_{\beta_2}}/I_{L_{\beta_{14}}} = 5.5$ и $I_{L_{\gamma_{1,9}}}/I_{L_{\gamma_9}} = 3.0$ близки к отношениям интенсивностей длинноволновой и коротковолновой частей мультиплетов, излучаемых при переходе на L_{III} - и L_{II} -уровни, которые соответственно равны 4.90 и 3.13.

Проведенный расчет показывает, что структура $L_{\beta_{2,14}}$ - и $L_{\gamma_{1,9}}$ -линий Gd, Tu и Yb безусловно определяется расщеплением конфигураций $4d^9 4f^n$, и на примере Gd и Tu видно, что расчет этого расщепления должен проводиться с учетом взаимодействия с высшими термами конфигурации $4f^n$. Если для Gd в структуре уровней еще просматривается слабая генеалогия LS -связи, то для Tu и Yb этого не наблюдается, а следовательно, все расчеты конфигураций $4d^9 4f^n$ надо проводить в промежуточной связи.

Влияние $4f$ -электронов, по-видимому, не сводится к мультиплетности только эмиссионных спектров. Так, мы предположили, что мультиплетность $M_{IV,\gamma}$ -спектров поглощения редкоземельных элементов, исследованных в [10], связана с расщеплением конечной конфигурации при переходах $3d^{10} 4f^n \rightarrow 3d^9 4f^{n+1}$. Для проверки этого предположения рассчитана структура и вероятности переходов для мультиплетов, возникающих

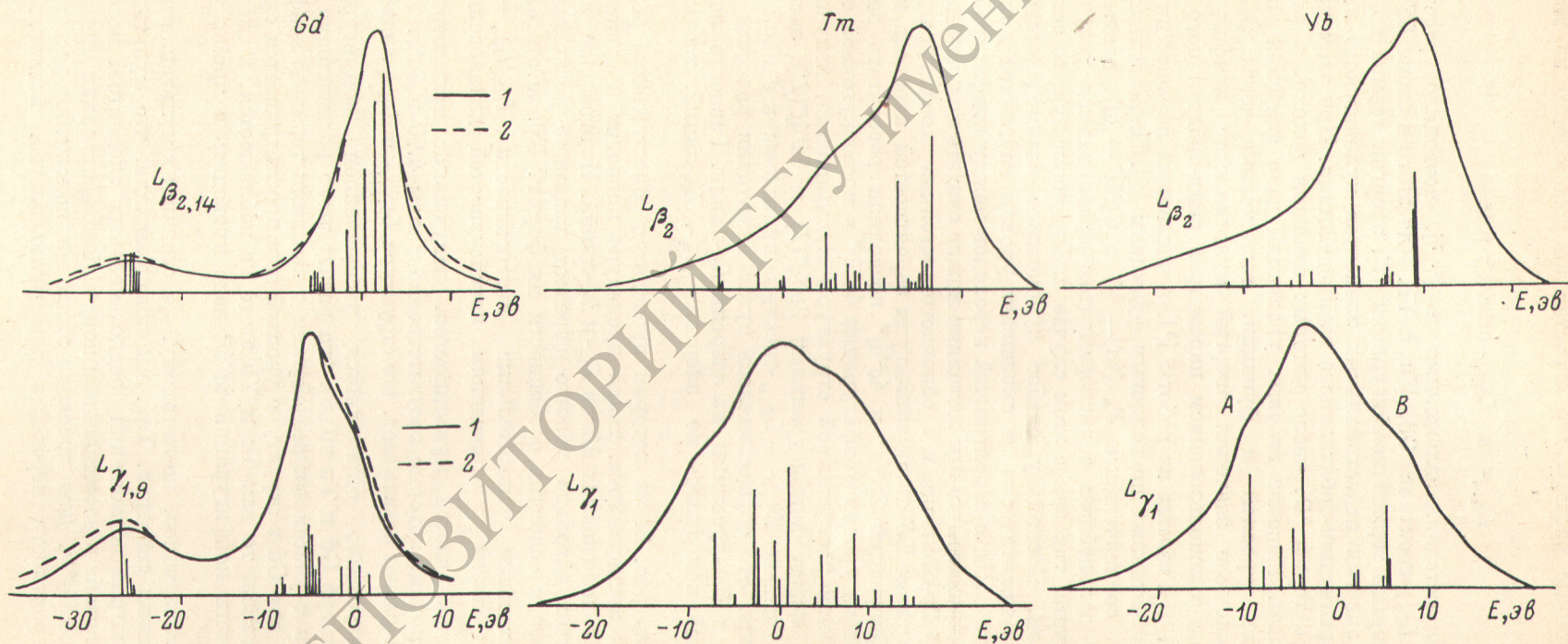


Рис. 2. Сопоставление $L\beta_{2,14}$ - и $L\gamma_{1,9}$ -спектров Cd, 1 — расчет, 2 — эксперимент, Tm и Yb[2] с рассчитанной структурой мультиплетов, полученных при переходах $2p^{54}f^n (J) \rightarrow 4d^{94}f^n (J')$.

Высота вертикальных линий пропорциональна вероятности перехода.

при переходе $3d^{10}4f^7 \rightarrow 3d^9 4f^8$ для Gd. Результаты расчета сопоставлены на рис. 3 с экспериментальной кривой [10]. Это сопоставление позволяет утверждать, что первые три максимума поглощения на M_V - и два на

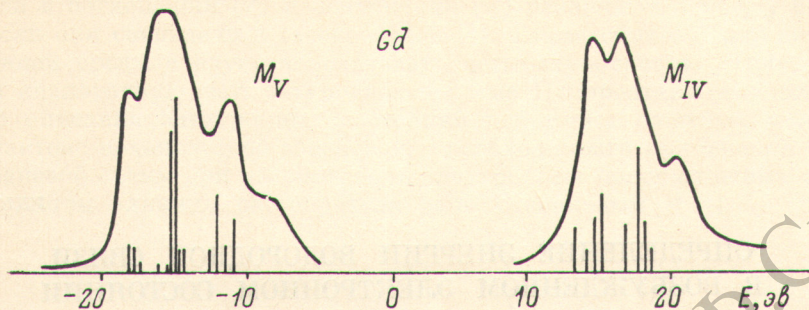


Рис. 3. Сопоставление $M_{IV,V}$ -спектра поглощения Gd [10] с рассчитанной структурой мультиплета, возникающего при переходе $3d^{10}4f^7 \rightarrow 3d^9 4f^8$.

M_{IV} -спектрах вызваны расщеплением конфигурации $3d^9 4f^8$, в то время как коротковолновые максимумы, по-видимому, ответственны за поглощение в непрерывный спектр.

Литература

- [1] В. Ф. Демёхин. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 264, 1972.
- [2] В. Ф. Демёхин, А. И. Платков, М. В. Любвиная. ЖЭТФ, 62, 49, 1972.
- [3] В. Ф. Демёхин, А. И. Платков, В. Л. Сухоруков, Ю. И. Байрачный. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 352, 1972.
- [4] В. П. Саченко, В. Ф. Демёхин. ЖЭТФ, 49, 63, 765, 1965.
- [5] F. Herman, S. Skillman. Atomic Structure Calculations. New Jersey, 1963.
- [6] Е. Кондон, Г. Шортли. Теория атомных спектров. ИЛ, 1949.
- [7] И. И. Собельман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [8] J. Sugar. Phys. Rev. B, № 5, 1785, 1972.
- [9] Э. Е. Вайнштейн, М. М. Кахана. Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, 1953.
- [10] D. W. Fisher, W. L. Vau n. J. Appl. Phys., 38, 4830, 1967.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1972 г.