

И. Б. БОРОВСКИЙ и Т. М. ГОЛОВНЕР

МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ В СПЕКТРАХ ИСПУСКАНИЯ  
РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 14 XI 1952)

Рентгеновские спектры обычно рассматривают как одноэлектронные. Тогда основными мультиплетами спектров испускания будут дублеты. Более строгое и последовательное рассмотрение вопроса показывает, что дублетная структура мультиплетов серий рентгеновского спектра должна наблюдаться только для атомов таких элементов, которые в нормальном состоянии имеют все уровни заполненными электронами. Большинство атомов элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева имеет уровни, не заполненные электронами. Электроны этих последних уровней вносят свою долю в образование общего механического момента атома и, следовательно, обуславливают появление высшей мультиплетности рентгеновских спектров. Мультиплетность эта, очевидно, должна изменяться от элемента к элементу. То, что на опыте в подавляющем большинстве случаев наблюдаются дублеты, указывает, что влияние внешних незаполненных уровней мало и не может быть обнаружено существующими приборами.

Для атомов элементов переходных групп, с «незастроенными»  $nd$ - и  $nf$ -уровнями — таких, как элементы группы железа, редких земель, число «новых» линий, их относительная интенсивность в  $L$ - и  $M$ -сериях настолько велики, что в литературе делались попытки толковать эти линии как компоненты высшего мультиплета. Однако эти попытки не содержали, насколько нам известно, хотя бы качественного расчета мультиплетности спектров, а сводились к описанию опытных результатов и общим соображениям о возможном повышении мультиплетности (1).

Целью настоящей работы ставилось: на основании оригинальных опытных данных и расчета определить возможное число компонент сложного рентгеновского мультиплета  $M_{\alpha_1} M_{\alpha_2} M_{\beta_1}$ .

Значительное усложнение мультиплетности рентгеновского спектра испускания  $M$ -серии для элементов с достраивающимися  $4f$ -уровнями (редкие земли), по нашим предположениям, могло наблюдаться как за счет усложнения мультиплетности начального  $N_{VI, VII}$ -уровня перехода, так и за счет усложнения мультиплетности конечного уровня перехода  $3d$ . Усложнение последнего мы предположили обязанным взаимодействию между  $3d$  —  $4f$ -состояниями.

На рис. 1 представлена схема возникновения сложного дублета для элементов с заполненными  $4f$ -уровнями.  $M_{IV}$ - и  $M_V$ -уровни возникают при удалении электронов из  $3d$ -уровней ( $l = 2$ ;  $s = 1/2$ );  $N_{VI, VII}$  — при удалении электронов из  $4f$ -уровней ( $l = 3$ ,  $s = 1/2$ ). Переходы между дублетными  $M_{IV, V}$ - и  $N_{VI, VII}$ -уровнями дают линии сложного дублета  $M_{\alpha_1, \alpha_2, \beta_1}$  (по числу линий триплет).

Для проведения расчетов мультиплетности рентгеновских спектров необходимо было знать возможные термы для различных configura-

ций из  $k$  эквивалентных электронов и общее число уровней для каждого суммарного момента ( $k$  меняется от 2 до 14). Возможные термы и число уровней для конфигураций, состоящих из  $f$ -эквивалентных электронов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Конфигурация	Термы	Максим. мультиплетность	Число уровней $J$								Число термов высшей мультиплетности		
			$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$		$17/2$	
$f^1$ и $f^{13}$	$^2F$	Дублеты	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	1
$f^3$ и $f^{11}$	$^2DFHGIKL$ $^4SDFGI$	Квартеты	1	3	3	3	3	2	1	1	—	—	5
$f^5$ и $f^9$	$^2PDFGHIKLMNO$ $^4SPDFGHIKLM$ $^6PFH$	Секстеты	1	2	3	3	2	2	1	1	—	—	3
$f^7$	$^2SPDFGHIKLMNOQ$ $^4SPDFGHIKLMN$ $^6PDFGHI$ $^8S$	Октеты	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1
$f^2$ и $f^{12}$	$^1SDGI$ $^3PFH$	Триплеты	$J=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	—	3
$f^4$ и $f^{10}$	$^1SDFGHIKLN$ $^3PDFGHIKLM$ $^5SDFGI$	Квинтеты	1	1	2	1	2	1	1	—	—	—	5
$f^6$ и $f^8$	$^1SPDFGHIKLMNQ$ $^3PDFGHIKLMNO$ $^5SPDFGHIKL$ $^7F$	—	1	1	1	1	1	1	1	—	—	—	1

Таблица 2

Электронные конфигурации и основные термы ионов редких земель

Элемент	Экспериментальные данные		Трехкратная ионизация		Рентгеновский основной терм, соответств. уровню $N_{VI}, VII$
	Нейтральный атом		электронные конфигурации	основн. термы	
	электронные конфигурации	терм			
58 Ce	$(4f^26s^2)$	$(^3H)$	$4f^1$	$^2F_{5/2}, 7/2$	$S$
59 Pr	$(4f^36s^2)$	$(^4I)$	$4f^2$	$^3H_{4, 5, 6}$	$^2F_{5/2}, 7/2$
60 Nd	$4f^46s^2$	$^5I$	$4f^3$	$^4I_{9/2}, 11/2, 13/2, 15/2$	$^3H_{4, 5, 6}$
61	$(4f^56s^2)$	$(^6H)$	—	—	—
62 Sm	$4f^66s^2$	$^7F$	$4f^5$	$^6H_{5/2}, \dots, 15/2$	$^5I_{4, 5, 6, 7, 8}$
63 Eu	$4f^76s^2$	$^8S$	$4f^6$	$^7F_{0, 1, \dots, 6}$	$^6H_{5/2}, \dots, 15/2$
64 Gd	$4f^75d6s^2$	$^9D$	$4f^7$	$^8S$	$^7F_{0, 1, \dots, 6}$
65 Tb	$(4f^86s^2)$	$(^6H)$	$4f^8$	$^7F_{6, 5, \dots, 0}$	$^8S$
66 Dy	$(4f^{10}6s^2)$	$(^5I)$	$4f^9$	$^6H_{15/2}, \dots, 5/2$	$^7F_{6, 5, \dots, 0}$
67 Ho	$(4f^{11}6s^2)$	$(^7I)$	$4f^{10}$	$^5I_{8, 7, \dots, 4}$	$^6H_{15/2}, \dots, 5/2$
68 Er	$(4f^{12}6s^2)$	$(^3H)$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}, \dots, 9/2$	$^5J_{8, 7, \dots, 4}$
69 Tu	$(4f^{13}6s^2)$	$(^2F)$	$4f^{12}$	$^3H_{6, 5, 4}$	$^4I_{15/2}, \dots, 9/2$
70 Yb	$(4f^{14}6s^2)$	$^1S$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}, 5/2$	$^3H_{6, 5, 4}$
71 Lu	$(4f^{14}5d6s^2)$	$^2D$	$4f^{14}$	$^1S$	$^2F_{7/2}, 5/2$

Для нахождения основных термов (принимаясь связь между электронами внутри данной группы уровней типа  $L-S$ ) воспользуемся правилом Гунда, дающим для наиболее глубокого терма (терма высшей мультиплетности):

$$S = \frac{k}{2}, \quad L = \frac{k}{2} (2l - k + 1).$$

В табл. 2 представлены предполагаемые рентгеновские основные термы ионов редкоземельных элементов, полученные на основании использования оптических данных для нормальных электронных конфигураций атомов этих элементов (2) с учетом правила Гунда (следует иметь в виду, что терм, соответствующий уровню  $N_{VI, VII}$ , возникает при удалении одного электрона из нормальной  $4f$ -оболочки).

На основе приведенных выше данных была рассчитана мультиплетность линий, соответствующих переходам между  $M_{IV, V}$  и  $N_{VI, VII}$ . Простой терм  ${}^2D_{3/2, 5/2}$  ( $M_{IV, V}$ ) не комбинирует с большим числом основных термов  $4f$ , приведенных в табл. 2, поскольку разности между суммарными моментами оказываются полуцелыми числами. При наличии незаполненных  $4f$ -уровней, очевидно, нельзя пренебрегать взаимодействием между  $3d$ - и  $4f$ -состояниями. Учет последнего взаимодействия скажется в расщеплении термов  ${}^2D_{3/2, 5/2}$ , в появлении определенного числа подуровней. При больших  $Z$  связь типа  $LS$  переходит в связь типа  $jj$ , которую мы примем в качестве первого приближения для расчета взаимодействия  $3d-4f$  (мультиплетность не зависит от типа связи).

Таблица 3

Возможные переходы и число компонент мультиплета (для сложного дублета)

Конфигурация конечного состояния	Возможные термы высшей мультиплетности	Число компонент мультиплета	
		${}^2D_{3/2}$	${}^2D_{5/2}$
Eu $f^5$	${}^6P$	9 — $\alpha_3$	9 — $\beta_3$
	${}^6F$	17 — $\alpha_2$	17 — $\beta_2$
	${}^6H$	18 — $\alpha_1$	17 — $\beta_1$
Gd $f^5d$	${}^7K$	21	19
	${}^7I$	21	21
	${}^7H$	21	21
	${}^7G$	21	21
	${}^7F$	13	13
	${}^7D$	15	15
Dy $f^5$	${}^7P$	9	9
Dy $f^5$	${}^7F$	19 — $\alpha_1$	19 — $\beta_1$
	${}^5I$	15 — $\alpha_1$	15 — $\beta_1$
	${}^5G$	15 — $\alpha_2$	15 — $\beta_2$
Er $f^{10}$	${}^5F$	15 — $\alpha_3$	15 — $\beta_3$
	${}^5D$	13 — $\alpha_4$	13 — $\beta_4$
	${}^5S$	3 — $\alpha_5$	3 — $\beta_5$

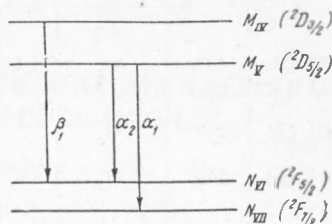


Рис. 1

Подсчет возможных подуровней терма  ${}^2D_{3/2, 5/2}$  проведен (в предположении, что в конечном состоянии атома осуществляется не только основной терм, но и все термы высшей мультиплетности) для четырех элементов из группы редких земель: европия, гадолиния, диспрозия и эрбия. Значения  $J$  для уровней, на которые расщепляются  ${}^2D_{3/2}$  и  ${}^2D_{5/2}$ , даны в табл. 3. Число переходов между мультиплетными уровнями  $M_{IV, V}$  и  $N_{VI, VII}$  ограничивается правилом отбора  $\Delta J = 0; \pm 1$ .

Число возможных компонент мультиплетов, возникающих для четырех названных выше элементов, с учетом мультиплетности начального и конечного состояний приведено в табл. 4.

На рис. 2 представлена возможная схема переходов для так называемой  $M_\alpha$ -линии, где для простоты рассмотрены только два нижних терма;  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  и т. д. — мультиплеты, входящие в состав  $M_\alpha$ -линий «дублета». Расстояние между мультиплетами определяется, в основном, относительным расположением термов  $J, G, F$ .

Элемент	Конфигурация	J ( $\alpha$ -линия)		J ( $\beta$ -линия)	
		для нерасщепл. ${}^2D_{5/2}$	для расщепл. ${}^2D_{5/2}$	для нерасщепл. ${}^2D_{5/2}$	для расщепл. ${}^2D_{5/2}$
68 Er	$4f^{11}$	$5/2$	3, 2; 4, 3, 2, 1; 5, 4, 3, 2, 1, 0; 6, 1; 7, 2; 8, 3; 9, 4; 10, 5	$3/2$	2, 1; 3, 2, 1, 0; 4, 3, 2, 1; 5, 4, 3, 2; 6, 3; 7, 4; 8, 5; 9, 6
66 Dy	$4f^9$	$5/2$	3, 2; 4, 1; 5, 0; 6, 1; 7, 2; 8, 3; 9, 4; 10, 5	$3/2$	2, 1; 3, 0; 4, 1; 5, 2; 6, 3; 7, 4; 8, 5; 9, 6
64 Gd	$4f^7$	$5/2$	6, 5, 4, 3, 2, 1	$3/2$	5, 2
64 Gd	$4f^8 d$	$5/2$	3, 2; 4, 1; 5, 0; 6, 1; 7, 2; 8, 3; 9, 4; 10, 5; 11, 6	$3/2$	2, 1; 3, 0; 4, 1; 5, 2; 6, 3, 7, 4; 8, 5; 9, 6; 10, 7
63 Eu	$4f^6$	$5/2$	$5/2; 7, 2; 3/2; 9/2; 1/2;$ $11/2; 1/2; 13/2; 3/2; 15/2;$ $5/2; 17/2; 7/2$	$3/2$	$3/2; 5/2; 7/2; 1/2; 7/2; 1/2;$ $9/2; 3/2; 11/2; 5/2; 13/2;$ $13/2; 7/2; 15/2; 9/2$

Величина расщепления каждого из  ${}^2D_{5/2}$ - и  ${}^2D_{3/2}$ -уровней за счет  $3d-4f$ -взаимодействия меньше величины расщепления термов нижнего, конечного состояния. Однако, как показывает опыт, заранее предсказать общий вид мультиплетов трудно.

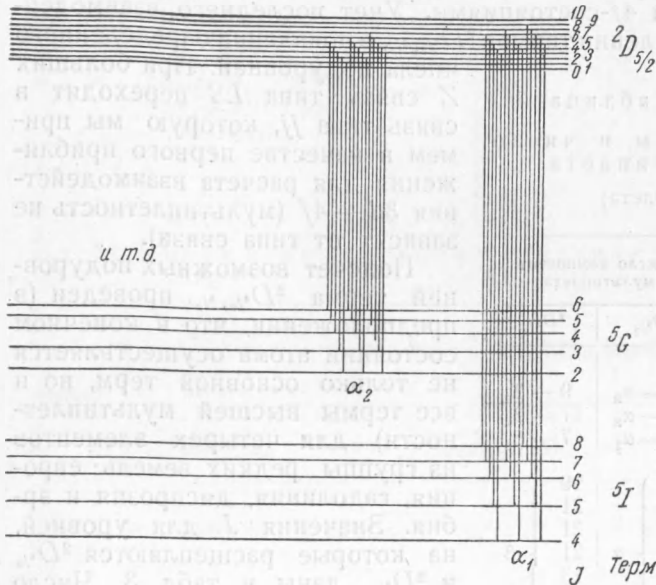


Рис. 2

Таким образом, нам удалось показать, что наблюдающаяся для элементов группы редких земель мультиплетная структура рентгеновских  $M$ -спектров испускания может быть понята при учете взаимодействия между  $3d$ - и  $4f$ -состояниями. В противном случае переходы противоречат правилам отбора (разности между суммарными моментами «верхнего» и «нижнего» состояний оказываются полуцелыми).

Надо считать весьма вероятным, что ряд аномалий в рентгеновских спектрах испускания удастся объяснить взаимодействием между незаполненными  $nd$ -уровнями и более глубокими  $(n-1)p$  рентгеновскими термами конечного уровня перехода. В частности, причины возникновения спутников основных линий, «сателлитов», следует рассматривать как отражение изменения мультиплетности спектров.

Физический факультет  
Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
27 VI 1952

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> E. Lindberg, Z. Phys., 50, 82 (1928); 57, 797 (1929); Dissert., Uppsala, 1931; I. H. van d. Tuuk, *ibid.*, 41, 326 (1927). <sup>2</sup> Химия изотопов, 1948.