

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.33:537.531

Н. М. КАБАЧНИК, И. П. САЖИНА

ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБЛАСТИ МЯГКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

В работах [1—4] были экспериментально изучены ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры редкоземельных элементов от La^{57} до Lu^{71} , возбуждаемые электронным ударом. Исследованная область длин волн (60—160 Å) соответствует заполнению вакансии в $4d$ -оболочке редкоземельных элементов. Было обнаружено, что существуют две характерные области этих спектров, относительная интенсивность которых сильно меняется в зависимости от атомного номера элемента. В длинноволновой части спектра наблюдается интенсивная линия, которую авторы работ [1—4] относят к рентгеновскому переходу $N_{4,5} - O_{2,3}$, соответствующему заполнению $4d$ -вакансии электронами $5p$ -оболочки. Коротковолновая часть представляет собой широкую эмиссионную полосу с более или менее ярко выраженной структурой. Эта область соответствует переходам из незаполненной $4f$ -оболочки. Существенной особенностью изученных спектров является сильное уменьшение интенсивности $4d - 5p$ -линии с увеличением числа $4f$ -электронов в атомах редкоземельных элементов. Напротив, вклад переходов $4d - 4f$ возрастает с ростом атомного номера.

Отвлекаясь от деталей структуры эмиссионных спектров, можно объяснить эту основную особенность на основе простейших атомных моделей.

При бомбардировке редкоземельных металлов электронами возможны два типа переходов. Во-первых, при образовании вакансии в $4d$ -оболочке электрон может покинуть атом, и тогда возникает ион с конфигурацией $4d^{94}f^n5p^6$ (мы указываем только оболочки, участвующие в обсуждаемых процессах). Во-вторых, $4d$ -электрон может перейти на свободное состояние $4f$ -оболочки, и тогда образуется ион $4d^{94}f^{n+1}5p^6$. Как показало экспериментальное изучение рентгеновских спектров поглощения [5], эти конфигурации образуют сложную систему уровней с большой энергетической протяженностью (~ 20 эВ). Последнее было объяснено в теоретических работах [6—8] сильным взаимодействием $4d$ -вакансии с незаполненной $4f$ -оболочкой. Состояния обоих указанных типов близки по энергии и участвуют в формировании эмиссионных спектров редкоземельных элементов, что было установлено экспериментально [1—4]. Для окончательных выводов данной работы не очень существенно, рассматриваются ли оба типа переходов или только одна из конфигураций. Поэтому для определенности будем рассматривать состояния типа $4d^{94}f^{n+1}5p^6$.

Радиационный распад этих состояний составляют переходы $5p$ -электронов с образованием иона $4d^{104}f^{n+1}5p^5$ в конечном состоянии и переходы $4f$ -электрона с образованием состояний $4d^{104}f^n5p^6$. Рассмотрим абсолютные скорости дипольных электромагнитных переходов из всех возможных состояний начальной конфигурации $4d^{94}f^{n+1}5p^6$ по двум указанным каналам:

$$\omega_f = \frac{4}{3} \alpha^3 (\Delta E)^3 \frac{1}{g(i)} S(i, j). \quad (1)$$

Здесь α — константа тонкой структуры, ΔE — энергия γ -кванта, $g(i)$ — статвес начального состояния (мы предполагаем статистическую заселенность уровней),

$S(i, j)$ — сила совокупности переходов по данному каналу. Все величины выражены в атомных единицах. Силу совокупности переходов, т. е. сумму сил линий по всем термам начальной и конечной конфигурации, можно выразить по известным правилам [9] через силу одночастичного перехода:

$$S(4d^9 5p^6, 4d^{10} 5p^5) = g(4f^n) s(4d, 5p),$$

$$S(4d^9 4f^{n+1}, 4d^{10} 4f^n) = g(4f^n) \left(1 - \frac{n}{4l_2 + 2}\right) s(4d, 4f). \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), учитывая статус начальной конфигурации и выражая $s(4d, 5p)$ и $s(4d, 4f)$ через соответствующие радиальные интегралы, мы получим окончательные выражения:

$$w_I = \frac{8}{15} \alpha^3 (\Delta E)^3 R_{4d5p}^2,$$

$$w_{II} = \frac{2}{35} \alpha^3 (\Delta E)^3 (n+1) R_{4d4f}^2. \quad (3)$$

Расчет радиальных интегралов был выполнен с помощью водородоподобных функций с эффективными зарядами. Параметры экранирования были взяты из работы [10]. Заметим, что хотя радиальные интегралы чувствительны к выбору эффективных зарядов (особенно R_{4d5p}), общая тенденция их изменения с изменением атомного номера сохраняется практически при любом разумном выборе параметров. Разность энергий ΔE выбиралась из следующих соображений. Средняя энергия конфигурации $4d^{10} 4f^n 5p^6$ считалась равной энергии основного состояния соответствующего редкоземельного элемента. Энергия конфигурации $4d^9 4f^{n+1} 5p^6$ была взята по экспериментальным данным о рентгеновских спектрах поглощения [5]. Для

Скорости радиационных переходов для лантаноидов

| z | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $-R_{4d5p}$ | 0,160 | 0,158 | 0,155 | 0,152 | 0,149 | 0,146 | 0,142 |
| $-R_{4d4f}$ | 0,766 | 0,751 | 0,732 | 0,713 | 0,695 | 0,678 | 0,661 |
| $W_I \times 10^5$ | 0,029 | 0,030 | 0,032 | 0,034 | 0,038 | 0,047 | 0,037 |
| $W_{II} \times 10^5$ | 0,106 | 0,246 | 0,404 | 0,546 | 0,727 | 1,042 | 0,981 |

Продолжение табл.

| z | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $-R_{4d5p}$ | 0,139 | 0,136 | 0,132 | 0,129 | 0,125 | 0,122 | 0,119 |
| $-R_{4d4f}$ | 0,645 | 0,631 | 0,616 | 0,603 | 0,590 | 0,579 | 0,567 |
| $W_I \times 10^5$ | 0,043 | 0,039 | 0,040 | 0,047 | 0,043 | 0,045 | 0,056 |
| $W_{II} \times 10^5$ | 1,240 | 1,418 | 1,621 | 1,820 | 2,192 | 2,596 | 2,923 |

Все величины даны в атомных единицах. Для скорости перехода 1 а. е. $= 0.417 \cdot 10^{17} \text{с}^{-1}$

$4d^{10}4f^n+5p^5$ -конфигурации бралась энергия связи $5p$ -электрона [11]. Оказывается, что при таком выборе энергетический фактор в формулах (3) очень слабо влияет на относительную вероятность распада по двум каналам. Результаты расчетов приведены в табл.

Видно, что скорости переходов по второму каналу возрастают вдоль по ряду редкоземельных элементов значительно быстрее, чем по первому каналу. Очевидно, аналогичный вывод можно сделать и для другой начальной конфигурации $4d^94f^n5p^6$. Это, по-видимому, и приводит к наблюдаемому экспериментально подавлению $4d-5p$ -переходов в эмиссионных рентгеновских спектрах.

В заключение отметим, что описанный подход лишь в самых грубых чертах характеризует особенности эмиссионных спектров редкоземельных элементов. Для более детального описания и сравнения с экспериментом необходимо наряду с лучшим описанием атома учитывать неравномерность заселения возбужденных уровней при электронном ударе и вероятность Оже-переходов, которые несомненно играют большую роль в этой области энергии, о чем свидетельствуют большие ширины линий в эмиссионных и абсорбционных спектрах.

Авторы благодарны Т. М. Зимкиной и В. В. Балашову за многократные полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомичев В. А., Грибовский С. А., Зимкина Т. М. Тезисы докладов на V Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Ужгород, 1972, стр. 27.
2. Фомичев В. А., Грибовский С. А., Зимкина Т. М. «Физика твердого тела», **15**, 201, 1973.
3. Фомичев В. А., Грибовский С. А., Зимкина Т. М. «Физика твердого тела», **15**, 1312, 1973.
4. Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Грибовский С. А. «Физика твердого тела», **15**, 1620, 1973.
5. Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Грибовский С. А., Жукова И. И. «Изв. АН СССР», сер. физ., **31**, 874, 1967.
6. Dehmer J. L., Starace A. F. et al. «Phys. Rev. Lett.», **26**, 1521, 1971.
7. Балашов В. В., Кабачник Н. М., Сажина И. П. «Оптика и спектроскопия», **33**, 10, 1972.
8. Глембоцкий И. И., Каросене А. В. и др. «Литовский физический сборник», **12**, 35, 1972; **12**, 235, 1972.
9. Левинсон И. Б., Никитин А. А. Руководство по теоретическому вычислению интенсивностей линий в атомных спектрах. Л., 1962.
10. Froese C., Fisher «Atomic Data», **4**, 301, 1972.
11. Bearden J. A., Burr A. F. «Rev. Mod. Phys.», **39**, 125, 1967.

Поступила в редакцию
28.5 1973 г.

НИИЯФ

УДК 535.376

Т. С. БЕССОНОВА, А. И. СОБКО

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РУБИНА И ЛЕЙКОСАПФИРА

Большинство авторов работ по радиолюминесценции лейкосапфира и рубина [1—10] указывают на отсутствие разницы в спектрах фотолюминесценции и радиолюминесценции. Присутствующая в кристаллах примесь хрома дает излучение в R -линиях, возникающих в результате перехода ионов Cr^{3+} из возбужденного состояния в основное. Кроме того, вклад в люминесценцию могут давать и некоторые другие центры свечения.

Нами более подробно исследованы радиолюминесцентные свойства лейкосапфира и рубина: было проведено одновременное изучение спектрального состава и кинетики изменения выхода свечения указанных материалов при возбуждении быстрыми электронами. Для исключения нагрева образцов эксперименты велись с очень малыми интенсивностями электронов (мощность дозы $\sim 0,3$ рад·с $^{-1}$ при энергии $\sim 0,24$ МэВ). Температура образцов при этом не отличалась от комнатной.