Изучение относительной прочности связи *f*-, *s*- и *d*-электронов редкоземельных лантаноидов

Н.Б. Эшкабилов, А.С. Курбаниязов*

Самаркандский государственный университет, Университетский бульвар 15, 140104, Самарканд, Узбекистан

Received 25.03.2020, revised 10.06.2022

* Corresponding author: e-mail kurbaniyazov85@gmail.com, Phone: +998 97 927 60 85

Исследованы относительные прочности связи различных электронных конфигураций редкоземельных элементов. Обнаружена общая тенденция упрочнения связи электронов 4*f* по сравнению со связью электронов 5*d*. Показано, что, чем больше заряд ядра, тем прочнее связь электронов 4*f* по сравнению с валентными электронами 5*d*, обладающими большим главным квантовым числом.

Ключевые слова: спектры, редкоземельные элементы, электронные связи, относительная прочность, электронная конфигурация, электронные оболочки, потерянные электроны, энергетическая выгодность.

The relative bond strengths of various electronic configurations of rare earth elements are investigated. A general tendency of strengthening of the 4*f*-electron bond in comparison with the 5*d*-electron bond has been found. It is shown that the larger the charge of the nucleus, the stronger the bond of the 4*f*-electrons compared to the 5*d*-valence electrons, which have a large principal quantum number.

Keywords: spectra, rare earth elements, electronic bonds, relative strength, electronic configuration, electron shells, lost electrons, energy profitability.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i2 330

I. Введение

В настоящее время исследовано значительное число атомных спектров редкоземельных элементов (РЗЭ), что позволяет дать общую характеристику спектров и сделать ряд общих выводов относительно электронных конфигураций атомов и ионов этих элементов. Как известно, само существование выделенных групп редких земель в периодической системе элементов – лантаноидов и актиноидов – связано с заполнением *f*-оболочек (4*f* для лантаноидов и 5*f* для актиноидов), а характерной особенностью валентности редкоземельных элементов является наличие, помимо *f*-электронов, еще и внешних *s*- и *d*-электронов, т.е. 6*s* и 5*d* для лантаноидов и 7*s* и 6*d* для актиноидов. Спектры элементов с *f* оптическими электронами сложнее и богаче линиями. Это связано с тем, что электронные конфигурации, содержащие *f*-электроны, дают чрезвычайно большое число термов и уровней. Так, например, конфигурация f^7 даёт 119 термов мультиплетности 2, 4, 6, 8 и 327 уровней. Это, в свою очередь, затрудняет интерпретацию электронных спектров [1].

Относительная прочность связи *f*-, *s*- и *d*-электронов постепенно меняется от элемента к элементу, и это определяет относительные энергии различных электронных конфигураций, что, в свою очередь, обусловливает характер получающихся спектров [2-5]. Детальное исследование спектров позволяет сделать однозначные выводы об электронных конфигурациях и о прочности связи различных электронов. Особенно важно определить, для какой конфигурации уровни лежат глубже всего, тем самым, какая конфигурация является нормальной. Кроме того, остается вопрос, как происходит заполнение электронных оболо-

чек редкоземельных элементов, почему существует отклонение от "идеальности" заполнения электронных оболочек ($N=2n^2$) и какова при этом относительная прочность связи различных электронов [4].

В настоящей работе сделана попытка объяснить некоторые вопросы, связанные с относительной прочностью связи различных электронных конфигураций редкоземельных элементов, в частности, лантаноидов.

II. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента описаны в [6]. В связи с применением трехступенчатой схемы возбуждения атомов простой однокамерный азотный лазер накачки для лазеров на красителях заменили двухобъёмным азотным лазером [7, 8]. При этом суммарная энергия генерации увеличивается в два раза, т.е. составила 20 мДж. Строго одинаково изготовленные лазерные камеры и электрические отводы обеспечивали синхронную работу двух генерирующих камер в пределах не хуже 1–2 нс.

В целом, созданный в данной работе высокочувствительный селектив-ный лазерный фотоионизационный спектрометр имеет следующие характеристики [9-10]: область перестройки – 390–700 нм; ширина линии излучения – 0.01 см^2; разрешающая способность – 10^{12}; селективность на трех ступенях – 10^{15}; чувствительность – один атом.

III. Результаты и их обсуждение

В наших в предыдущих работах [10-12] проведено систематическое исследование ридберговских и автоионизационных состояний атомов редкоземельных элементов. Определены точные значения ионизационных потенциалов лантаноидов и исследована зависимость значений потенциалов ионизации атомов E_i от атомного номера (Z) и число потерянных валентных электронов (N). Зависимости имеют явно линейной характер, но состоят из двух частей: при малых значениях Z и N зависимость E_i отличается на угол α от зависимостей при больших значениях, т.е. при $Z>65$ и $N>8$ (рис. 1).

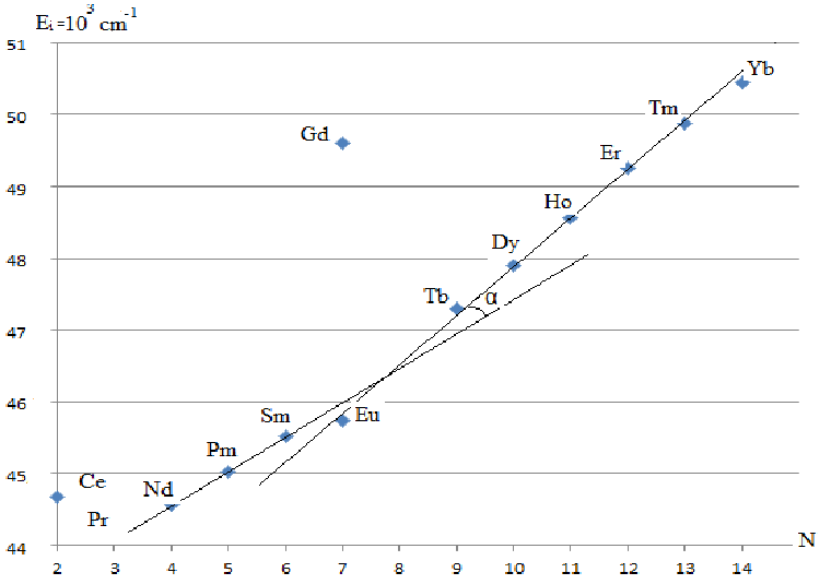


Рисунок 1. Зависимость величины потенциала ионизации (E_i) лантаноидов от количества потерянных s-электронов (N).

Такое поведение зависимости качественно может быть объяснено на основе принципа Паули и правила Хунда [13, 14]. Численная согласованность результатов эксперимента объясняется методом Хартри-Фока [15, 16]. Показано, во-первых, что метод измерения предела сходимости ридберговской серии очень удобен и может быть использован для изучения очень тонких спектроскопических эффектов, связанных с потенциалами ионизации атомов. Во-вторых, анализируя за-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

висимости, приведенные на рис. 1, можно придти к выводу, что величина ионизационных потенциалов атомов формируется за счет положения валентных электронов в последней оболочке нейтрального атома [17]. Но появление 5*d* электронов в конфигурации элементов, находящихся в середине группы лантаноидов (Gd), по-видимому, ослабляет электронные связи 4*f* с ядром и влияет на ход поведения зависимости между величиной потенциала ионизации (E_i) лантаноидов от количества потерянных *s*-электронов (N).

Для подтверждения этого вывода, т.е. для определения относительной прочности электронных связей, нами были исследованы интенсивности фотоионных спектров редкоземельных элементов. Интенсивности интегральных и интенсивности на одну линию спектров некоторых лантаноидов приведены на рис. 2. Как видно из графика, в случае атома Eu интегральная интенсивность примерно на один порядок и интенсивность на одну линию квантовых переходов почти на два порядка больше, чем у остальных лантаноидов. Это свидетельствует о том, что у Eu имеется очень глубокий основной терм ($^8S^0_{7/2}$), благодаря которому сравнительная интенсивность Eu выше, чем у остальных лантаноидов. Здесь, прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что нормальные конфигурации большинства лантаноидов не содержат 5*d* электронов.

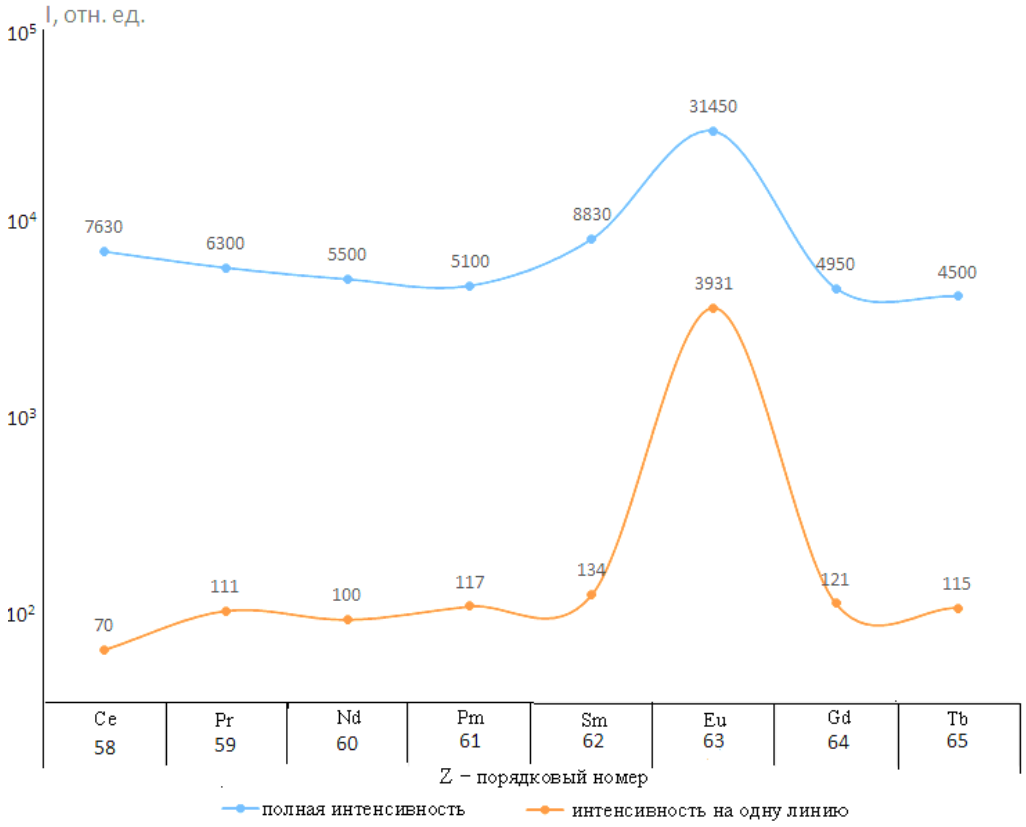


Рисунок 2. Сравнение интегральной интенсивности и интенсивности на одну линию спектров некоторых лантаноидов.

Заполнение оболочки 4*f* начинается у Ce. В атоме La [18] электрон 5*d* связан более прочно, чем электрон 4*f*, а в атоме Ce, наоборот, электрон 4*f* связан прочнее, и Ce является первым настоящим редкоземельным элементом. Однако, в первой половине ряда лантаноидов прочность связи последнего электрона 4*f* лишь немногим больше прочности связи электрона 5*d*, и поэтому конфигурация $4f^{k-1}5d$, хотя и не является нормальной, но ее уровни лежат весьма глубоко.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Весьма характерное явление наблюдается в середине ряда лантаноидов для атомов Eu и Gd. Ровно наполовину заполненная *f*-оболочка (конфигурация 4*f*) дает очень глубоко лежащий изолированный уровень $^8S^0_{7/2}$ и обладает поэтому особой устойчивостью. Для нейтрального атома Eu нормальной является конфигурация $4f(^8S^0_{7/2})6s^2$, дающая также единственный глубокий уровень $^8S^0_{7/2}$, и структура спектра получается сравнительно простой. Переходы между уровнями, обусловливающие наиболее интенсивные линии спектра Eu, получаются за счет возбуждения одного из электронов оболочки 6*s* при неизменном состоянии оболочки $4f^7$.

С другой стороны, спектр Eu напоминает типичный двухэлектронный спектр Ba [16]. Разница сводится к тому, что в нормальном состоянии $^1S_0$ атом Ba имеет спин, равный 0, а атом Eu в нормальном состоянии $^8S^0_{7/2}$ имеет спин 7/2.

Для нейтрального атома Gd нормальной является конфигурация $4f^7(^8S^0_{7/2})5d6s^2$ и структура спектра сложнее, но, по-прежнему, наиболее интенсивные линии связаны с возбуждением электронов 6*s* или 5*d* при неизменной оболочке. Нормальная конфигурация $4f^75d^16s^2$ получается для гадолиния в силу того, что из-за устойчивости оболочки $4f^7$ присоединение еще одного электрона 4*f* энергетически менее выгодно, чем присоединение электрона 5*d*. Это указывает на наличие основных конфигураций типа $4f^k6s^2$ и не очень глубокое расположение уровней конфигураций $4f^{k-1}5d6s^2$, иначе спектры были бы очень сложны. Здесь, несомненно, проявляется общая тенденция электронов 4*f* быть связанными значительно прочнее, чем электроны 5*d*.

Таблица. Закономерности группировки спектров лантаноидов по прочности их электронных связей.

Z	Элемент	Конфигурация	Число электронов			Степень сложности спектров [1]	Степень прочности электронных связей (наст. раб.)		
			4*f*	5*d*	6*s*		4*f*	5*d*	6*s*
57	La	$5d^16s^2$	-	1	2	1	**	***	*
58	Ce	$4f^26s^2$	2	-	2	2б	***	**	*
59	Pr	$4f^36s^2$	3	-	2	2б	***	**	*
60	Nd	$4f^46s^2$	4	-	2	2б	***	**	*
61	Pm	$4f^56s^2$	5	-	2	2б	***	**	*
62	Sm	$4f^66s^2$	6	-	2	2а	***	**	*
63	Eu	$4f^76s^2$	7	-	2	1	**	***	*
64	Gd	$4f^75d^16s^2$	7	1	2	2а	**	***	*
65	Tb	$4f^96s^2$	9	-	2	2б	***	**	*
66	Dy	$4f^{10}6s^2$	10	-	2	2а	***	**	*
67	Ho	$4f^{11}6s^2$	11	-	2	2а	***	**	*
68	Er	$4f^{12}6s^2$	12	-	2	2а	***	**	*
69	Tu	$4f^{13}6s^2$	13	-	2	1	***	**	*
70	Yb	$4f^{14}6s^2$	14	-	2	1	***	**	*
71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2$	14	1	2	1	**	***	*

Примечание. Здесь введены обозначения: сильная (***), слабая (*) и средняя (**) прочность электронной связи с атомным остовом.

Для Tu с нормальной конфигурацией $4f^{13}6s^2$, дающей единственный дублетный терм ^2f, спектр, естественно, сильно упрощается. Еще проще спектр атома Yb, имеющего уже заполненную оболочку $4f^{14}6s^2$ (основной терм $^1S_0$); при возбуждении одного из электронов оболочки $6s^2$ получается нормальный двухэлектронный спектр с типичной сериальной структурой.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

В результате наблюдаются некоторые закономерности группировки спектров лантаноидов по прочности их электронных связей (см. таблицу). Тут же для сравнения приведены степени сложности спектров лантаноидов [1].

Нетрудно заметить важную роль, которую играет общая тенденция упрочнения связи электронов 4*f* по сравнению со связью электронов 5*d*. Эта тенденция вполне естественна: чем больше заряд ядра, тем прочнее связаны электроны 4*f* по сравнению с «более внешними» электронами 5*d*, обладающими большим главным квантовым числом.

IV. Заключение

Таким образом, при достаточно большом заряде ядра устанавливаются нормальные соотношения, при которых электроны с меньшим квантовым числом (электроны 4*f*) связаны значительно прочнее, чем электроны с большим квантовым числом, независимо от орбитального квантового числа.

Электроны 4*f* связаны не только прочнее электронов 5*d*, но и электронов 5*s* и 5*p*. Для элементов, стоящих в конце ряда лантаноидов, большая прочность связи электронов 4*f* по сравнению с электронами 5*d* выявляется полностью. Но появление 5*d* электронов в конфигурации элементов, находящихся в середине группы лантаноидов (Gd), как нам кажется, ослабляет электронные связи 4*f* с ядром и, кроме того, влияет на ход поведения зависимости величины потенциала ионизации (E_i) лантаноидов от количества потерянных s-электронов (N).

Литература (References)

[1] I.I. Sobel'man. Vvedenie v teoriyu atomnykh spektrov. (Moskow, Izdatel'stvo Fiz-mat. 1977), str: 56-58.
[2] N.P. Penkin, V.A. Komarovskiy. J. Quant. Spectr. Rad. Trans. **16**, 217 (1976).
[3] V.S. Letoksov. UFN **1**, 118-199 (1976).
[4] M.A. Yel'yashevich. Atomnaya i molekulyarnaya spektroskopiya. (Moskow, Izdatel'stvo Fiz-mat., 2001).
[5] G. Herzberg. Atomic Spectra and Atomic Structure. 2 edition (USA, Dover Publications, 2010).
[6] N.B. Eshkabilov, Sh.R. Xaydarov, A. Kurbaniyazov. Scientific Journal of Samarkand University **2020**, Article 2, 136-145 (2020).
[7] A.T. Tursunov, N. Mukhibov, N.B. Eshkabilov, G. Khasanov. Kvantovaya elektronika **14**, No.6, 1215-1216 (1987).
[8] N.B. Eshkabilov. Jurnal prikladnaya spektroskopiya **69**, 411-412 (2002).
[9] A.T. Khalmanov, N.B. Eshkabilov. Uzbek J. of Physics **19**, No.5, 272-277 (2017).
[10] N.B. Eshkabilov, A.T. Tursunov, R. Akilov, V.V. Korniyenko. Optika i Spektroskopiya **62**, No.6, 1284-1287 (1986)
[11] N.B. Eshkabilov, A.S. Kurbaniyazov, SH.R. Khaidarov. Journal of Critical Reviews **7**, No.16, 3159-3162 (2020).
[12] N.B. Eshqobilov, A.S. Kurbaniyazov, Sh.R. Xaydarov. Izvestiya VUZov Rossii. (Russian Physics Journal), 64, No.10, 79-85 (2021).DOI: 10.17223/00213411/64/10/79.
[13] B.S. Djelepov. Sovremennie metodi yadernoy spektroskopii: sbornik nauchnykh trudov. Nauchniy sovet po yadernoy spektroskopii (Leningrad,. Nauka, 1986).
[14] A. Corney. Atomic and Laser Spectroscopy. (OUP, Oxford, 2006).
[15] J.D. Winefordner, I.B. Gornushkin, D. Papas, O.I. Matveev, and B.W. Smith. J. Anal. Atomic Spectrum. **15**, 1161 (2000).
[16] G. Smith, F.S. Tomkins. Proc. Roy. Soc. **342**, 149 (1975).
[17] J.A. Paisner, R.W. Solarz, E.F. Worden, J.G. Conway. In: Laser Spectroscopy III (Berlin, Springer Verlag, 1977); V.I. Balykin. Phys. Scr. **85**, 1-51 (2012).
[18] D.N. Tracy. Proc. Roy. Soc. A **357**, 485 (1977).

Метаданные

Studying the relative strength of bonds of *f*-, *s*- and *d*-electrons of rare-earth lanthanides

N.B. Eshkabilov, A.S. Kurbaniyazov

Samarkand State University, University Boulevard 15, 140104, Samarkand, Uzbekistan

The relative bond strengths of various electronic configurations of rare earth elements are investigated. A general tendency of strengthening of the 4*f*-electron bond in comparison with the 5*d*-electron bond has been found. It is shown that the larger the charge of the nucleus, the stronger the bond of the 4*f*-electrons compared to the 5*d*-valence electrons, which have a large principal quantum number.

Keywords: spectra, rare earth elements, electronic bonds, relative strength, electron configuration, electron shells, lost electrons, energy profitability.

Ноёб ер лантаноидларнинг *f*-, s- ва *d*-электронларининг нисбий боғланиш кучини ўрганиш

Н. Б. Ешкабилов, А. С. Курбаниязов

Самарқанд Давлат Университети, Университет Хиёбони 15, 140104, Самарқанд, Uzbekistan

Ноёб ер элементларининг турли хил электрон конфигурацияларининг нисбий боғланиш кучлари ўрганилди. 4d электрон боғланишига нисбатан 5*f* электрон боғланишини мустаҳкамлашнинг умумий тенденцияси топилди. Ядронинг заряди қанча катта бўлса, асосий квант сони катта бўлган 4*f* электронларнинг 5*d* валент электронларига нисбатан боғланиш кучи кўрсатилган.

Калит сўзлар: спектрлар, ноёб ер элементлари, электрон боғлар, нисбий куч, электрон конфигурация ва қобиқлар, йўқолган электронлар, энергия рентабеллиги.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.