

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 RAQAMLI ILMIY KENGASHI**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

KURBANIYAZOV ANVAR SAPARBAEVICH

**NODIR-YER ELEMENT ATOMLARINING IONLANISH POTENTIALI
VA ELEKTRON BOG‘LANISHLARINING NISBIY
MUSTAHKAMLIGIGA S-ELEKTRONLARNING TA‘SIRINI TADQIQ
QILISH**

01.04.05 – Optika

**Fizika-matematika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertasiyasi
AVTOREFERATI**

Samarqand – 2022

**Fizika-matematika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD)
dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации
доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
physical-mathematical sciences**

Kurbaniyazov Anvar Saparbaevich

Nodir-yer element atomlarining ionlanish potentsiali va elektron bog'lanishlarining nisbiy mustahkamligiga s-elektronlarning ta'sirini tadqiq qilish..... 3

Курбаниязов Анвар Сапарбаевич

Исследование влияния s-электронов на потенциалы ионизации атомов и относительную прочность связи электронов редкоземельных элементов..... 21

Kurbaniyazov Anvar Saparbaevich

Study of the effect of s-electrons on the ionization potentials of atoms and relative strength of the electron bond of rare-earth elements..... 37

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 40

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 RAQAMLI ILMIY KENGASHI**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

KURBANIYAZOV ANVAR SAPARBAEVICH

**NODIR-YER ELEMENT ATOMLARINING IONLANISH POTENTIALI
VA ELEKTRON BOG‘LANISHLARINING NISBIY
MUSTAHKAMLIGIGA S-ELEKTRONLARNING TA‘SIRINI TADQIQ
QILISH**

01.04.05 – Optika

**Fizika-matematika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertasiyasi
AVTOREFERATI**

Samarqand – 2022

**Fizika-matematik fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasining mavzusi
O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida
_____ raqam bilan ro'yxatga olingan**

Doktorlik dissertatsiyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.samdu.uz.) va «Ziyonet» ta'lim axborot tarmog'ida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Eshkabilov Napas Beknazarovich
fizika-matematika fanlari doktori, professor

Rasmiy apponent:

Davletov Ikrom Yusubovich
fizika-matematika fanlari doktori, professor.

Murodov Gulom
fizika-matematika fanlari nomzodi, dotsent.

Etakchi tashkilot:

Qarshi davlat universiteti

Dissertatsiya himoyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti huzuridagi PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 raqamli Ilmiy kengashning ____ yil __ ____ soat ____ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 140144, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15-uy. Tel: 998662391387, 2391140).

Dissertatsiya bilan Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti axborot-resurs markazida tanishish mumkin (____ raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 140144, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15-uy. Tel: 998662391387, 2391140).

Dissertatsiya avtoreferati 2022 yil " ____ " _____ kuni tarqatildi.
(2022 yil « ____ » _____ dagi ____ raqamli reestri bayonnomasi).

M. X. Ashurov
Ilmiy darajar beruvchi Ilmiy kengash raisi
fizika-matematika fanlari doktori, akademik

R. M. Rajabov
Ilmiy darajar beruvchi Ilmiy kengash kotibi
Fizika-matematika fanlari nomzodi, dotsent

D. I. Semenov
Ilmiy darajar beruvchi Ilmiy kengash huzuridagi ilmiy seminar raisi
fizika-matematika fanlari doktori, dotsent

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Hozirgi vaqtda butun dunyoda nodir-yer elementlarining atom spektrlari keng ko‘lamda o‘rganilmoqda. Bu spektrlarning umumiy tavsifini berish va ushbu elementlarning atomlari va ionlarining elektron konfiguratsiyalari bo‘yicha bir qator umumiy xulosalar chiqarish imkonini beradi. Ma‘lumki, elementlarning davriy tizimida nodir-yer elementlarining ajratilgan guruhlar mavjudligi - lantanoidlar va aktinoidlar f -qobiqlarning to‘ldirilishi bilan bog‘liq (lantanoidlar uchun $4f$ va aktinoidlar uchun $5f$), bo‘lib nodir-yer elementlarining valentligining o‘ziga xos xususiyati ularda f -elektronlarga qo‘shimcha ravishda, tashqi s - va d - elektronlarning, ya‘ni, lantanoidlar uchun $6s$ va $5d$, aktinoidlar uchun $7s$ va $6d$ ning mavjudligidir. Optikaviy f elektronlari bo‘lgan elementlarning spektr chiziqlari boyroq va ancha murakkab tuzulishga ega. Buning sababi shundaki, f -elektronlarni o‘z ichiga olgan elektron konfiguratsiyalar juda ko‘p sonli termalarni va energetik sathlarni beradi. Shunday qilib, masalan, f^7 konfiguratsiya 2, 4, 6, 8 bo‘lgan 119 ta multiplektli termlarni va 237 ta energetik sathlarni beradi. Bu esa o‘z navbatida, elektron spektrlarni talqin qilishni qiyinlashtiradi.

Jahonda o‘tkazilayotgan ko‘p sonli tadqiqotlar natijalari shundan dalolat beradiki, lantanoidlar guruhiga kiruvchi nodir-yer elementlari (NYE) atomlarining yutilish spektrlari qisman o‘rganilgan. Buning sabablari juda ko‘p, eng muhim jixati shuki, NYE yutilish spektrlari juda murakkab tuzilishga ega. Ushbu elementlarning yutilish spektrlari ikkita spektrning ustma-ust tushishi natijasida hosil bo‘ladi, ya‘ni $6s^2$ valentli elektronlarning va atomlarining ichki pastki qobig‘idan uyg‘otilgan $4f$ elektron spektrlaridir. Spektrning murakkabligining yana bir sababi shundaki, o‘rganilayotgan elementlar qizdirilganda molekulalar shaklida bug‘lanadi, ya‘ni atomlar ko‘rinishiga qaytishi juda qiyin. Shuning uchun molekulyar spektrlar ham atom spektrlari fonida namoyon bo‘ladi. Bu esa kuzatilgan spektrlarni aniqlashni sezilarli darajada qiyinlashtiradi. Bundan tashqari, o‘rganilayotgan elementni har safar chuqur vakuum kamerasiga (10^{-6} mm.sm.us) joylashtirish va butun tajriba davomida spektrni qayd etish, uning uyg‘otuchi yorug‘lik manbai bilan sinxron ishlashini ta‘minlash bilan bog‘liq texnik qiyinchiliklar mavjud.

Spektrlarni batafsil o‘rganish elektron konfiguratsiyalar va turli elektronlarning bog‘lanish kuchi to‘g‘risida aniq xulosalar chiqarishga imkon beradi. Shuni qayd qilish kerakki, f -, s - va d -elektronlarning nisbiy bog‘lanish mahkamlik darajasi elementdan elementga asta-sekin o‘zgaradi va bu turli elektron konfiguratsiyalarning nisbiy energiyalarini aniqlaydi, bu esa o‘z navbatida hosil bo‘lgan spektrlarning tabiatini belgilaydi. Qaysi konfiguratsiya uchun energetik sath eng chuqur joylashganligini va shu bilan qaysi konfiguratsiya me‘yorda ekanligini aniqlash ayniqsa muhimdir. Bundan tashqari, nodir-yer elementlari uchun elektron qobiqlarni to‘ldirish qanday sodir bo‘lishi, nima uchun ($N=2n^2$) elektron qobiqlarni to‘ldirishining "idealligi" dan og‘ishning mavjudligi va turli elektronlarning nisbiy bog‘lanish mahkamligi qanday ekanligi savol bo‘lib qolmoqda. Ushbu turdagi barcha savollar dissertatsiya tadqiqotining dolzarbligini anglatadi.

Mustaqillik yillarida respublikamizda fundamental va amaliy tadqiqotlarning dolzarb yoʻnalishlarini rivojlantirishga tobora koʻproq eʼtibor qaratilmoqda. Xususan, bu fizikaviy, kimyoviy va biofizikaviy tadqiqotlarni rivojlantirishning istiqbolli yoʻnalishlariga taalluqlidir. Shu munosabat bilan davlatimiz rahbari: “Fizika dunyodagi deyarli barcha ixtiro va texnologiyalarni yaratishning fundamental asosi ekanligini koʻramiz”¹ deb taʼkidlagani kabi haqiqatdan ham shunga mos ravishda hozirgi paytda lazer spektroskopiyasi sohasidagi tadqiqotlarni oʻtkazish dolzarb boʻlib qolmoqda.

Oʻzbekiston Respublikasi Prezidentning 2019 yil 8 oktyabrdagi "Oʻzbekiston Respublikasi oliy taʼlim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash toʻgʻrisida" gi PF-5847-sonli Farmonida, 2021 yil 19 martdagi "fizika sohasida taʼlim sifatini oshirish va ilmiy tadqiqotlarni takomillashtirish chora-tadbirlari toʻgʻrisida" gi PQ-5032-sonli qarorlarida nazarda tutilgan vazifalarni bajarish, 2021 yil 17 fevraldagi "Fanlar Akademiyasi faoliyatini yanada takomillashtirish, ilmiy-tadqiqot faoliyatini tashkil etish, boshqarish va moliyalashtirish chora-tadbirlari toʻgʻrisida" PQ-2789 sonli qarorida, shuningdek boshqa normativ-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yoʻnalishlariga mosligi. Dissertatsiya Oʻzbekiston Respublikasi fan va texnologiyasini rivojlantirishning ustuvor yoʻnalishi jumladan, “Fizika, astronomiya, energetika va mashinasozlik” boʻyicha bajarilgan.

Muammoning oʻrganilganlik darajasi. Lazer texnologiyasi va spektroskopiyasining rivojlanishi bilan jahon ilmiy markazlari va universitetlaridagi koʻplab olimlar, xususan, Rossiyadan S. Axmanov, V. Letoxov, AQShdan Charlz X. Tauns, Shvetsiyadan Kay Manne, Berye Sigban kabi olimlar rezonansli lazer spektroskopiyasi yordamida atomlarning uygʻonishi va ionlanish jarayonlarining mohiyatini oʻrganish boʻyicha tadqiqotlar oʻtkazdilar. Masalan, A. R. Vernoning ilmiy ishlarida indiyning ridberg atomi lazer spektroskopiyasi toʻgʻrisida maʼlumot berilgan. Spektroskopik tajriba ISOLDE-CERN-da indiy atomining $5s^25d^2d_{5/2}$ va $5s^25d^2d_{3/2}$ holatidan $5s^2np^2p$ va $5s^2nf^2f$ ridberg holatlarigacha boʻlgan yuqori aniqlikdagi oʻtishlarini oʻlchash uchun asosiy kvant sonining $n=72$ qiymatiga qadar oʻtkazildi. Ridberg satxlaridagi aniq energiya oʻlchovlari indiy atomining $46670.1055 (21) \text{ sm}^{-1}$ ionlanish potentsialini qayta baholash uchun ishlatilgan. A. T. Xalmanov va N. B. Eshkobilovlarning ilmiy ishlarida uygʻongan atomlar va molekular bilan fizik jarayonlarning dinamikasi va turlarini oʻrganish natijalari keltirilgan. Barcha ilmiy ishlarida atomlarning yuqori darajada uygʻongan ridberg va avtoionizatsiya holatlarining spektrlarini aniqlash muammolari muhokama qilingan.

Keyingi yillarda nashr etilgan ishlarning tahlili shuni koʻrsatadiki, hozirgi vaqtda ogʻir atomlarning chegaraga yaqin energiya satxlarida sodir boʻladigan fizik jarayonlar, xususan, ionlanish chegaralari yaqinida joylashgan ridberg va

¹ Oʻzbekiston Respublikasi Prezidenti Shavkat Mirziyoyevning Oliy Majlisga murojaatnomasi// Xalq soʻzi 2020 yil, 30 dekabr, №275-276 (7746-7747) b. 1

avtoionizatsiya holatlari to‘g‘risida yagona fikr mavjud emas. Ushbu holat taqdim etilgan ilmiy muammo doirasida yangi eksperimental va nazariy tadqiqotlar o‘tkazishni talab qiladi.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta‘lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya ishi Samarqand davlat universitetining ochiq ilmiy-tadqiqot rejasiga muvofiq, shuningdek, F2 – 15 - "Og‘ir elementlar atomlarining (Pt, Au, Hg, Tl, Pb) chegaraga yaqin lazer-ionlash spektroskopiyasi" ilmiy fundamental loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Ushbu ishning maqsadi NYEning ridberg va avtoionizatsiya spektrlarini muntazam ravishda o‘rganish, ular asosida barcha lantanoidlarning ionlanish potentsiallarining aniq qiymatlarini topish va atomlarning ionlanish potentsiali va yo‘qolgan elektronlar soni o‘rtasidagi munosabatni o‘rnatishdan iborat. Ko‘p bosqichli lazerli fotoionizatsiya jarayonida elektronlar, shuningdek, bir necha kichik maksimumlar tuzilishi (пичковая) va silliq, assimetrik avtoionizatsiya lantanoid rezonanslarining hosil bo‘lish mexanizmlarini o‘rganish.

Bundan tashqari, nodir-yer elementlari, xususan, lantanoidlarning turli elektron konfiguratsiyasining nisbiy mustahkamligi bilan bog‘liq ba‘zi masalalarni tushuntirish.

Tadqiqotning vazifalari: Ionlanish chegaralari yaqinida NYE atomlarining ridberg va avtoionizatsiya spektrlarini muntazam ravishda o‘rganish, hamda ridberg seriyasining yaqinlashuvi usuli bilan barcha lantanoidlarning ionlanish potentsiallarining aniq qiymatlarini topish.

Lazer uyg‘onishida yo‘qolgan elektronlar soni bilan atomlarning ionlanish potentsiali o‘rtasida bog‘liqlikni o‘rnatish, shuningdek lantanoidlarning avtoionizatsiya rezonanslarini hosil qilish mexanizmlarini o‘rganish.

Elektron konfiguratsiyalar va turli elektronlarning bog‘lanish kuchi haqida aniq xulosalar chiqarish uchun NYE spektrlarini batafsil o‘rganish.

Bunda:

- qaysi holatdagi konfiguratsiyalar eng chuqur joylashgani va qaysi konfiguratsiya me‘yoriy ekanligini aniqlash;

- NYE uchun elektron qobiqlarni to‘ldirish qanday sodir bo‘lishini, nima uchun elektron qobiqlarni to‘ldirishda “ideal” dan og‘ish mavjudligini aniqlash;

- bu holda turli xil elektronlarning valentlik elektronlari bo‘lmagan atomlar bilan bog‘lanishining nisbiy mustahkamligi qanday bo‘lishini aniqlash.

Tadqiqot ob‘ekti sifatida lantanoidlar guruhiga kiruvchi lantan, seriy, prazeodimiy, neodimiy, prometiy, samarium, evropium, gadolinii, terbiy, disprosiy, xolmiy, erbiy, tulliy, itterbiy, lutetsiy nodir-yer elementlari (NYE) atomlari va ionlarining elektron konfiguratsiyalaridan foydalanilgan.

Tadqiqot predmeti yo‘qolgan s-elektronlarning atomlarning ionlanish potentsialiga ta‘sirini va ularning NYE atomlarining ridberg va avtoionizatsiya holatlari spektrlarida namoyon bo‘lishi o‘rganiladi.

Tadqiqot usullari. Dissertatsiya ishida lazer nurlanishi bilan atomlarni selektiv bosqichma-bosqich fotoionlash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

1. Birinchi marta NYEning ionlanish potentsiallarining (E_i) yangi va aniqroq qiymatlari topildi va ularning atom raqami (Z) va yo'qolgan s -elektronlar soni (N) ga bog'liqligi aniqlangan.

2. Ikkala bog'liqlik ham ikkita to'g'ri chiziqdan iborat ekanligi aniqlandi: Z va N ning kichik qiymatlarida E_i ning bog'liqligi Z va N ning katta qiymatlardagi bog'liqlikdan keskin farq qiladi. Bu hodisa atomning elektron qobiqlarini to'ldirish tartibi bilan izohlangan.

3. NYE avtoionizatsiya holatlarining spektrlari ikki guruhdan iborat ekanligi aniqlandi; spektrlarning birinchi guruhi bir necha kichik maksimumlar tuzilishga (пичковая) ega hamda kichik energiya qiymatlariga mos keladi va uyg'onganlik holatidagi atomlarning ionlanishi bilan bog'liq. Spektrlarning ikkinchi guruhi gaussimon shaklga yaqin silliq ko'rinishga ega bo'ladi ammo assimetrik, atomlarning asosiy holatdan ionlanishiga bog'liq bo'lgan ma'lum bir maksimal energiyaga ega bo'lgan intensiv spektrlardan iborat ekanligi tasdiqlangan.

4. $4f$ - elektronlar $5d$, $5s$ va $5p$ -elektronlarga qaraganda kuchliroq bog'langanligi aniqlandi. Yetarlicha katta yadro zaryadi uchun orbital kvant sonidan qat'iy nazar, kvant soni past bo'lgan $4f$ -elektronlar yuqori kvant soniga ega bo'lgan elektronlarga qaraganda ancha kuchli bog'langanligi aniqlangan.

5. Lantanoidlarda qatorida joylashgan elementlar $4f$ -elektronlarining yadro bilan mahkam bog'lanishga kuchiga ega ekanligi ko'rsatilgan. Ammo lantanoidlar guruhining (Gd) o'rtasida joylashgan elementlarining konfiguratsiyasida $5d$ -elektronlarning paydo bo'lishi yadro bilan $4f$ -elektron bog'lanishni zaiflashtiradi va ionlanish potentsiali (E_i) qiymatining yo'qolgan s -elektronlar soniga (N) bog'liqligining o'zgarishiga sabab bo'lishi ko'rsatilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

- Birinchi marta nodir-yer elementlarining neytral atomlarning ionlanish potentsiallari ridberg qatorlarini yaqinlashtirish orqali katta aniqlik bilan topiladi. Uyg'onish va ionlanishning optimal sxemasini tanlab, nodir-yer atomlarini uyg'otishning uch bosqichli sxemasi uchun samarali usul ishlab chiqilgan.

- Avtoionlanish holatlari spektrlarining maksimal energiya qiymatlari elementning (Z) atom raqamiga bog'liqligi o'rganildi va bog'liqlik ikkita parallel chiziqdan iborat ekanligi aniqlandi, ya'ni, chiziqli bog'liqlik $Z=64$ va 65 qiymatlarda uziladi. Bu hodisa elektron qobiqlarni energetik jihatdan qulay to'ldirish tamoyili tufayli $5d$ darajalarining muddatidan oldin to'lishi bilan izohlangan.

- $5d$ -elektronlar bog'lanishiga nisbatan $4f$ -elektronlarning bog'lanishini mustahkamlashning umumiy tendentsiyasi topildi, Pauli printsipi va elektron qobiqlarni energetik jihatdan qulay to'ldirish tamoyilining bajarilishi tushuntirilgan.

- Yadro zaryadi qanchalik katta bo'lsa, bosh kvant soniga ega bo'lgan $5d$ -valentli elektronlarga nisbatan $4f$ -elektronlarning bog'lanishi kuchli ekanligi ko'rsatilgan.

- Olingan natijalar va xulosalarga asoslanib elektron bog'lanishning mustahkamligini belgilash maqsadida atom yadrosi bilan elektron bog'lanishning

mustahkamligini ifodalavchi, kuchli (***) , kuchsiz (*) va o'rtacha (**) belgilar kiritilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi:

Dissertatsiya ishining asosiy xulosalari va qoidalari muallifning o'zi tomonidan ham, boshqa ilmiy guruhlar mualliflari tomonidan ham amalga oshirilgan nazariy qoidalar va hisob-kitoblarga muvofiqligi bilan tasdiqlanadi. Ish natijalarining ishonchliligi va asosiligi ularning ko'plab eksperimental ma'lumotlar, atom va ionlarning yuqori aktivlik holatlarini lazer va atom spektroskopiyasi bo'yicha bajarilgan nazariy hisob-kitoblar bilan mosligi bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Olingan ilmiy natijalar atom tuzilmalari va NYE atomlarining energiya sathlarining ketma-ket qonunlari haqidagi bilimlarimizni sezilarli darajada kengaytiradi va to'ldiradi. So'nggi yillarda fizikaning taqdim etilgan sohasi, birinchi navbatda, ko'plab amaliy qo'llanmalar tufayli tez rivojlana boshladi: masalan, izotoplar va izomerlarni lazer bilan ajratish, lazer termoyadroviy sintezi, infraqizil va mikroto'lqinli nurlanish detektorlarini yaratish uchun va alohida atomlarini sovutish, shuningdek, astrofizikada, metrologiyada va analitikada sohalarida qo'llash uchun imkoniyat yaratadi.

Monokristalli NYE birikmalari optoelektronikaning lazer va boshqa optik faol va chiziqli bo'lmagan elementlarini yaratish uchun ishlatiladi. Fe-B bilan Nd, Sm, Er, Eu asosida yuqori magnit xususiyatlarga ega bo'lgan qotishmalar olinadi, ya'ni oddiy ferroqotishmalariga nisbatan katta quvvatga ega bo'lgan doimiy magnitlarni yaratish uchun yuqori magnitlangan va majburiy kuchlarga ega qotishmalar yaratish imkonini beradi.

Tadqiqot natijalarini joriy qilish. Nodir-yer element atomlarining ionlanish potentsiali va elektron bog'lanishlarining nisbiy mustahkamligiga s-elektronlarning ta'sirini tadqiq qilish bo'yicha olingan natijalar quyidagi fan va ishlab chiqarish tarmoqlarida joriy etildi:

- dissertatsiya doirasida olingan natijalar F2-15 fundamental loyihasi - "Og'ir elementlar (PT, Au, Hg, Tl, Pb) atomlarining chegara atrofidagi lazer-ionlash spektroskopiyasi"ning ilmiy-texnik muammolarini hal qilish uchun ishlatilgan.

- yo'qolgan s-elektronlarning NYE atomlarining ionlanish potentsialiga ta'sirini o'rganish natijalari Navoiy kon-metallurgiya kombinati aksiyadorlik jamiyatining ("NKMK" AJ) markaziy ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida (ma'lumotnoma ("NKMK" AJ №24.01-01-11/2016 14.10.2022 y.) mahsulot tarkibidagi NYEni analitik nazorati jarayonida kon-metallurgiya sanoatida qo'llanilgan;

- olingan natijalardan Toshkent davlat transport universitetida lazer spektroskopiyasi bo'yicha ilmiy va laboratoriya ishlarini bajarishda foydalanilgan (Ma'lumotnoma №-Ve62558216ot 25.10.2022-y.):

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Dissertatsiya ishining asosiy natijalari 2 ta xalqaro va 4 ta respublika konferensiyalarida, shuningdek Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti professor-o'qituvchilarning yillik ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruzalar qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 14 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining dissertatsiyalarning asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy jurnallarda 5 ta maqola, shundan 3 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya ishi kirish, to'rta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiya hajmi 107 sahifa, jumladan 22 ta rasm, 6 ta jadval va 114 ta nomdagi adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning "**Kirish**" qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotlarning respublika fan va texnika taraqqiyotining asosiy ustuvor yo'nalishlari bilan bog'liqligi ko'rsatilgan, muammoning o'rganilganlik darajasi, vazifa va maqsadning shakllantirilganligi, tanlangan ob'ektlar, tadqiqot usuli va predmeti, tadqiqotning ilmiy yangiligi keltirilgan, natijalar ishonchliligining asoslanganligi, ularning nazariy va amaliy ahamiyati ochilganligi, ishning aprobeasiyasi, natijalarning joriy qilinishi haqida ma'lumotlar bilan birgalikda dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi keltirilgan.

Dissertatsiyaning "**Ridberg spektrlarini va nodir-yer elementlarining avtoionlashuv holatlarini (NYE) o'rganish bo'yicha tadqiqotlarning zamonaviy holati**" deb nomlangan birinchi bobida NYE spektrlarini o'rganish bo'yicha nazariy adabiyotlar sharhi keltirilgan, (§1.1) xorijiy mamlakatlarning etakchi mutaxassislari tomonidan olingan NYE atomlarining yuqori uyg'ongan ridberg va avtoionizatsiya holatini o'rganish natijalari berilgan. Lantanoid atomlari spektrlarining xususiyatlari ko'rib chiqilgan (§1.2), shuningdek, atomlarning avtoionizatsiya holatini shakllantirish mexanizmlari (§1.3) va NYE atomlarining avtoionizatsiya holatlarini aniqlash qisqacha tavsiflangan.

Dissertatsiya sharhida qayd qilinishicha, lazer texnologiyasi va spektroskopiyasining rivojlanishi bilan dunyoning ko'plab ilmiy markazlari va universitetlarida, xususan Rossiya, AQSh va Shvetsiyada ko'plab olimlar rezonansli lazer spektroskopiyasi yordamida atomlarning uyg'onishi va ionlanish jarayonlarining mohiyatini o'rganish bo'yicha tadqiqotlar olib borishmoqda. Barcha asarlarda atomlarning yuqori uyg'onuvchan ridberg va avtoionizatsiya holatlarining spektrlarini aniqlash muammolari muhokama qilinadi. Lantanoidlar guruhiga mansub nodir-yer elementlari (NYE) atomlarining yutilish spektrlari qisman o'rganilgan. Buning sabablari juda ko'p, eng muhimi shundan iboratki, NYE yutilish spektrlari juda murakkab tuzilishga ega. Ushbu elementlarning yutilish spektrlari ikkita spektrni ustam-ust tushushi orqali hosil bo'ladi; ya'ni, valentlik $6s^2$ -elektron spektrlari va atomning ichki pastki qobig'idan uyg'ongan $4f$ -elektron spektrlari. Spektrning murakkabligining yana bir sababi shundaki, o'rganilayotgan elementlar qizdirilganda molekular holatida bug'lanadi, ya'ni, atomlar holatiga o'tishi juda qiyin. Shuning uchun molekulyar spektrlar atom spektrlari fonida ham namoyon bo'ladi, bu kuzatilgan spektrlarni aniqlashni sezilarli darajada qiyinlashtiradi. Bundan tashqari, har safar o'rganilayotgan elementni chuqur vakuum kamerasiga

joylashtirish (10^{-6} mm. simob ustuni) va tajriba davomida spektrni yozib olish, uning uygʻonuvchi yorugʻlik manbai bilan sinxron ishlashini taʼminlash bilan bogʻliq texnik qiyinchiliklar mavjud.

Tor avtoionizatsiya holatlarining paydo boʻlish mexanizmining yuqoridagi sifatli tahlili (§1.4) shuni koʻrsatadiki, itterbium atomi holatida bu holatlar $6s^2$ valentlik qobigʻining ikki marta uygʻonishi natijasida yuzaga keladi. Ushbu qobiqdagi ikkala elektronning minimal uygʻotilishi $6p5d$, $6p^2$, $5d^2$, $7s6p$ va hokazo konfiguratsiyalarga bogʻliq boʻlgan koʻp sonli avtoionlash holatlarining shakllanishiga olib keladi. Ammo bu katta toʻplamdagi avtoionizatsiya holatlarining faqat kichik bir qismi asosiy holatdagi Yb atomining yutilish spektrlarida paydo boʻlishi mumkin. Bu atomning asosiy holati bilan bogʻliq boʻlgan yagona holatlardir. Deyarli barcha ikki marta uygʻongan avtomatik ionlashtiruvchi holatlarni lazer nurlanishi bilan, ushbu holatlarning koʻp bosqichli uygʻonish usuli yordamida aniqlash mumkin. Avtomatik ionlashtiruvchi atomlarni uygʻotish uchun qayta tiklanadigan nurlanish chastotalariga ega boʻlgan bir nechta lazerlardan foydalaniladi. Uygʻonish bosqichlari sonini tanlash har qanday avtoionizatsiya holatini oʻrganishda ushbu usuldan foydalanishga imkon beradi. Uygʻonish sxemasidagi turli xil oraliq darajalardan foydalanib, deyarli har qanday kvant sonlar toʻplami bilan holatlarni uygʻotish mumkin.

Dissertatsiyaning “**Nodir-yer (NYE) elementlarining RH va AH spektrlarini oʻrganishning eksperimental texnikasi va usuli**” deb nomlangan ikkinchi bobida eksperimental qurilmaning toʻliq tavsifi, har bir qurulma moslamasining ishlash printsiplari va ularning vazifalari, shuningdek taqdiqotning qisqacha metodologiyasi keltirilgan.

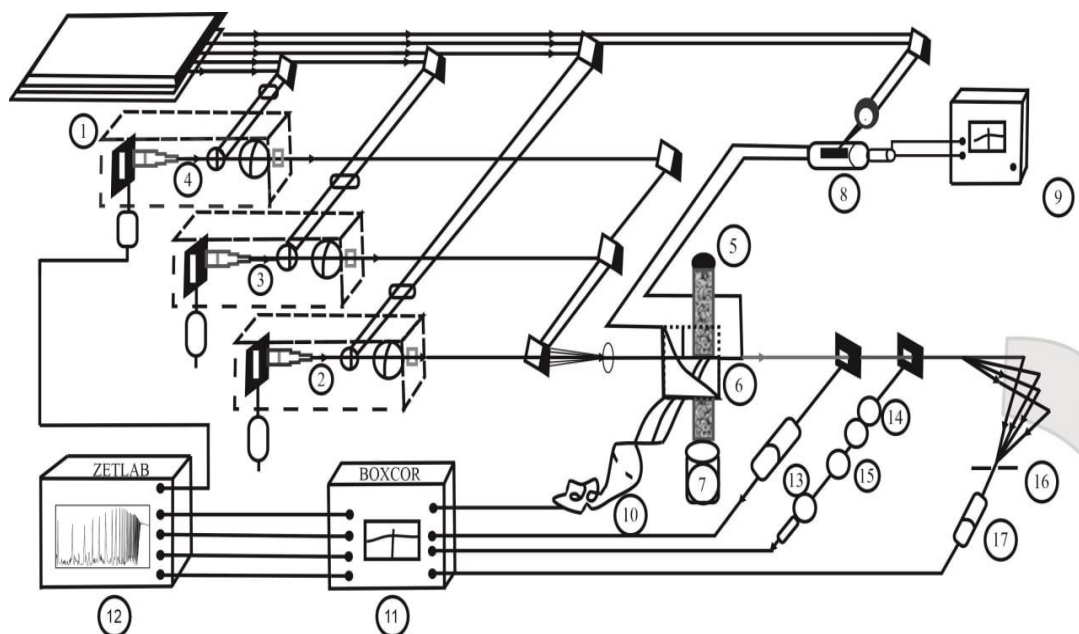
Tadqiqot usulining mohiyati (§2.1) quyidagicha: atomlar bir yoki bir necha bosqichda tor diapazonli lazer nurlanishi bilan oraliq yuqori darajadagi holatlarga tanlab uygʻotiladi. Keyin uygʻotilgan atomlarning ionlanishi qoʻshimcha lazer nurlanishi, elektr maydoni yoki boshqa zarralar bilan toʻqnashuv orqali amalga oshiriladi. Ushbu usul boʻyicha birinchi tajribalar 1971 yilda rubidiy atomlari bilan oʻtkazilgan va keyinchalik bu usul amerikalik olimlar tomonidan uranning radioaktiv izotoplarini ajratish uchun ishlatilgan.

Usulning asosiy afzalligi uning yuqori sezgirligi, yuqori spektral va vaqtinchalik ruxsat etilganligi, selektivligi va koʻp qirraliligidir. Usulning chegaraviy sezgirligi bitta atom yoki bitta molekuladir. Bunday sezgirlikni amalga oshirish uchun har bir rezonans bosqichida yutilishning toʻyinganligi rejimini taʼminlash kerak.

Bu usulning juda muhim xususiyati uning selektivligidir. Uch bosqichli uygʻonish sxemasi bilan uning qiymati taxminan 10^{17} - 10^{20} gach yetkazish mumkin. Fotoionlash usuli har qanday atom yoki molekula uchun qoʻllaniladi. Bu, ayniqsa, boʻyoq lazerining nurlanish hududida koʻplab spektral chiziqlarga ega boʻlgan murakkab atomlarni oʻrganishda samaralidir. Biroq, vodorod, geliy, galogenlar va baʼzi atomlarning uygʻonuvchan holatlarini oʻrganish uchun ushbu usuldan foydalanganda, bu atomlarning uygʻonish chiziqlari vakuum ultrabinafshaning

yaxshi o'rganilmagan hududida joylashganligi bilan bog'liq bo'lgan qiyinchiliklar mavjud.

NYE atomlarining spektrlarini o'rganish uchun eksperimental tajriba va metodologiya §2.2 va §2.3 da boyon etilgan.



1-rasm. Eksperimental qurilmaning sxemasi.

1-azotli lazer; 2,3,4-bo'yoq lazerlari; 5-atom nurlari; 6-elektrodlar; 7-atomizator; 8-razryad; 9-quvvat manbai; 10-VEU-1; 11-BOXCOR integratorining o'rtacha pulslari signallari; 12-ko'p signalli ZETLAB qayd qiluvchisi; 13-lyuminescent chiroq LSP, 14-Fabry-Pero interferometri; FEK-15, 16-monoxromator. 17-fotodiod.

Ta'riflangan spektrometr uyg'otilgan atomlarning rezonanssiz fotoionlashuvi rejimida, shuningdek, avtoionizatsiya holati orqali uyg'otilgan atomlarning rezonansli fotoionlashuvi rejimida ishlashi mumkin. Bo'yoqli lazerlarni damlash (накачка) ko'ndalang razryadga ega bo'lgan impulslari azot lazerlari yordamida amalga oshirildi. Azotli lazer gaz molekulyar lazerlardan biridir. Generatsiya azot molekulasining $\pi_u \pi_q$ elektron holatlarining eng past tebranish darajalari orasidagi o'tishlar tufayli yuzaga keladi. Generatsiya to'lqin uzunligi spektrning ultrabinafsha oralig'ida joylashgan ($\lambda=337,1 \text{ nm}$). Yuqori darajadagi o'tish vaqtning pastki qismga qaraganda ancha qisqa, shuning uchun o'tish o'z-o'zidan cheklangan va azot molekularidagi lazer faqat impuls rejimida harakat qilishi mumkin. Optimal bosim $60 \text{ mm simob ustunida}$, generatsiya energiyasi 20 kV kuchlanishdagi impulsda 1 MVt ni tashkil etdi, generatsiya pulslarining takrorlanish tezligi $1-15 \text{ Gts}$ ni tashkil etdi.

Sozlanishli bo'yoqli lazerlarini uyg'otish uchun ultrabinafsha azotli lazer ishlatilgan. Uyg'onishning uchinchi bosqichidagi bo'yoqli lazerlari Litman sxemasi bo'yicha tor diapazonli chastotali qayta tiklanadigan nurlanishni olish uchun yig'ilgan. Rezonator M ning zich oynasi va avtokollimatsiya rejimida ishlaydigan G_2 600 shtr/mm tekis diffraksiya panjarasi tomonidan hosil bo'ladi. G_1 1200

shtr/mm diffraksiya panjarasi diffraksiya elementining bir o'lovli teleskopi rolini bajaradi, shuningdek rezonatoridan radiatsiya chiqishini ta'minlaydi.

Lazer nurlari ikkita elektrod orasidagi vakuumda atom nurini kesib o'tadi, unga lazer uyg'onishidan so'ng impuls kuchlanish generatoridan (IKG) elektr maydoni beriladi. Ridberg atomlarining fotionizatsiyasi natijasida hosil bo'lgan ionlar bo'shliq orqali ikkilamchi elektron multiplikator katodiga (IEM) tortiladi. IEM dan ion signali stroblangan impulsli integratorga va undan - o'zi yozidigan qurilmaga uzatiladi.

Bo'yoqli lazerining to'lqin uzunligini rostdash va uyg'otilgan davr uchun sozlash monoxromator va botiq katodli lampa yordamida amalga oshiriladi. Ion signalining spektri bilan bir vaqtda Fabri-Pero etalonidan mos yozuvlar spektri qayd etildi. O'zi yozish moslamasini yoyish uyg'onishning oxirgi bosqichida ishlatiladigan bo'yoqli lazer panjarasining aylanishi bilan sinxron ravishda amalga oshiriladi. Ridberg yoki avtoionizatsiya holatlarining energiya qiymatlari fotoion spektrlarini mos yozuvlar spektri bilan solishtirish orqali o'lchandi.

Uch bosqichli atom uyg'onish sxemasida tanlangan o'tishlarni to'ydirish uchun yuqori quvvatli nurlanish talab qilinadi. Bunday holda, oddiy azot lazeri ikki hajmli azot lazeri bilan almashtirildi, natijada generatsiyaning umumiy energiyasi ikki baravar ko'payib, 20 mJni tashkil qildi.

Umuman olganda, ushbu ishda yaratilgan yuqori darajali sezgir selektiv lazerli fotionizatsiya spektrometri quyidagi xususiyatlarga ega: chegaraviy shartlari-390-700 nm; nurlanish chizig'ining kengligi - 0,01cm²; ishlash qobiliyati -10¹²; uch bosqichda selektivlik – 10¹⁵; sezgirlik - bitta atom.

Dissertatsiyaning **“Yo'qolgan s-elektronlarning NYE atomlarining ionlanish potentsialiga ta'sirini o'rganish”** deb nomlangan uchinchi bobida yo'qolgan s-elektronlarning NYE atomlarining ionlanish potentsialiga ta'sirini aniqlash va NYE atomlarining yaqin va uzoq avtoionizatsiya spektrlarini o'rganish bo'yicha tadqiqot natijalari keltirilgan.

Atomning ionlanish potentsiali elektronni erkin atomdan chiqarib olish uchun zarur bo'lgan eng kichik energiyani ifodalaydi. Bu moddaning fizikaviy-kimyoviy tabiati ko'p jihatdan bog'liq bo'lgan atomning asosiy xususiyatlaridan biridir. Bu atomning asosiy xususiyatlaridan biri bo'lib, moddaning fizikaviy-kimyoviy tabiati ko'p jihatdan unga bog'liq bo'ladi. Elementlarning davriy tizimidagi ionlanish potentsialining eng kichik qiymati sezir atomiga tegishli bo'lib u 3,894 eV, eng katta qiymati geliy atomiga (27,587 eV) tegishlidir. Atomlarda ionlanish darajasi oshgani sayin ionlanish potentsiali ham ortadi. Inert gazlar va rangli metallarning ionlanish potentsiali boshqalarga qaraganda yuqori, ishqoriy tuproq metallari esa pastroq ionlanish potentsialiga ega. Birinchi ionlanish potentsialidan tashqari ikkinchi, uchinchi va undan keyin *n*-ionlanish potentsiallari ham mavjud. Bu potentsiallar atomdan birinchi, ikkinchi, uchinchi va *n*-chi elektronlarni olib tashlash orqali hosil bo'ladi.

Atomlarning ionlanish potentsiali eksperimental tarzda aniqlanadi. Atomning ionlanish potentsialini aniqlash asosan spektroskopik usullar yordamida amalga oshiriladi. Bu erda lazer-spektroskopik usullar katta afzalliklarga ega. Lazer neytral

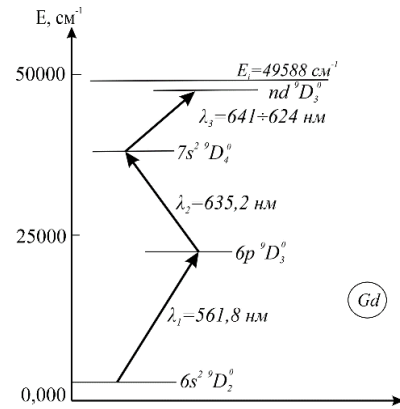
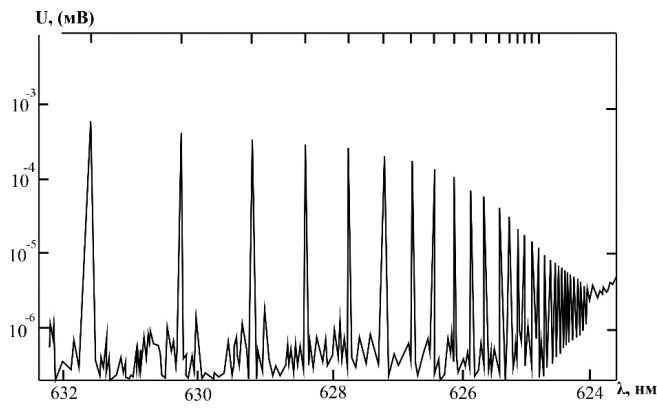
atomlarni turli yo‘llar bilan ionlashtirishi mumkin: selektiv bosqichli fotonizatsiya usuli, ko‘p fotonli assimilyatsiya usuli, ridberg seriyasining konvergentsiya usuli va boshqa usullar.

Ridberg seriyasining yaqinlashish chegarasini o‘lchash atomlardagi ionlanish potentsialining kattaligini aniqlashning oddiy va aniq usuli hisoblanadi. Ushbu usulning afzalligi shundaki, birinchidan, u kvant holatlarining energiya qiymatlarini asosiy kvant sonining maksimal mumkin bo‘lgan qiymatlarigacha ($n=70\div 100$) aniq o‘lchaydi. Ma‘lumki, barcha juda nozik spektroskopik effektlar asosiy kvant sonining yuqori qiymatlarida o‘zini namoyon qiladi va atomlarning yuqori uyg‘onuvchan ridberg holatini o‘zgartiradi. Bu o‘zgarishlar ridberg seriyasining spektrlarida o‘z aksini topadi. Ba‘zi hollarda diskret va chuqur spektrlar (masalan, ionlanish chegarasi yaqinida joylashgan avtoionizatsiya holatlari) yuksak ridberg holatlarining strukturasi o‘zgartiradi va shu bilan ionlanish chegarasi chegaralarining qiymatlarini o‘zgartiradi. Shuning uchun atom spektroskopiyasida har bir element atomlari uchun bu qiymatni har safar yuqori aniqlik bilan o‘lchash muhimdir. Murakkab atomlar uchun ridberg darajalarining bir nechta yaqinlashuv chegaralari kuzatiladi. Tegishli oraliq holatlar va lazerli uyg‘otish bosqichlari sonini tanlab, ma‘lum ridberg seriyasini o‘lchash mumkin. Ridberg seriyasining yaqinlashuv chegarasini o‘lchash usuli atomlarning ionlanish potentsiallarini aniqlashning oddiy va aniq usulidir.

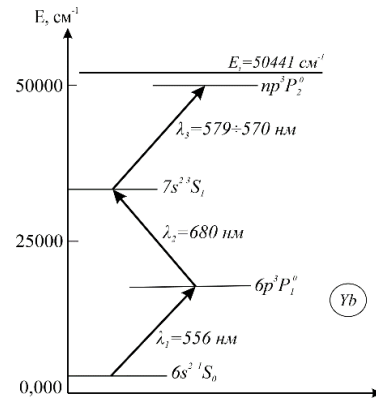
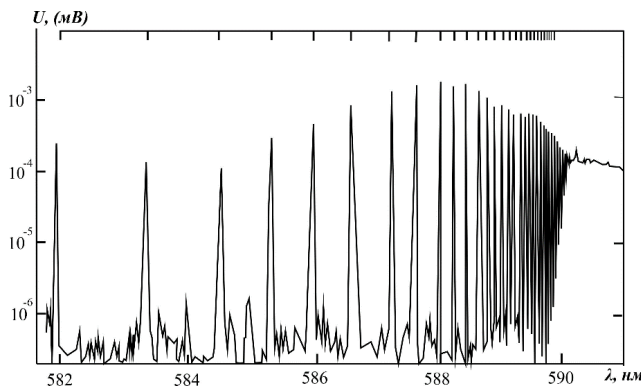
$$\Delta E = E_i - E_n = \frac{R_y}{(n^*)^2} = \frac{R_y}{(n - \Delta)}$$

Uyg‘onish bo‘lmaganda va E_i seriyasining chegarasini to‘g‘ri tanlash bilan E_n seriyasining uchlarining termlari Ritz formulasi orqali ifodalanadi. Kvant defektining (Δ) bosh kvant soniga (n) bog‘liqligi chiziqli bo‘lishi kerak.

Albatta, Ritz formulasi talab qilganidek, murakkab atomlar uchun ridberg seriyasi to‘g‘ri chiziqda yotishi shart emas. Biroq, kvant defektining bosh kvant soni $\Delta = n - n^*$ ga bog‘liqligi ularni to‘g‘ri gorizontallarga faqat ionlanish potentsialining ma‘lum bir qiymatida o‘rnatishga imkon beradi. Seriy (Ce) atomiga ionlanish potentsialining turli qiymatlarida bunday bog‘liqliklar lazer spektroskopiyasi orqali nodir-yer elementlari atomlarining ridberg holatini o‘rganish bo‘yicha tajribalarimiz asosida o‘zimiz tomonimizdan yaratilgan. Seriy atomining ridberg seriyasining spektrlari 2a va 2b -rasmida keltirilgan.

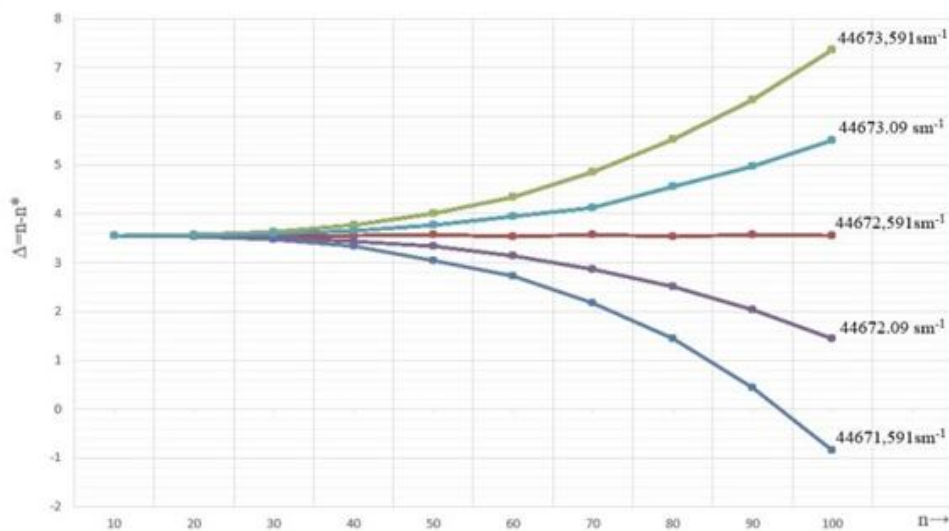


2a-rasm. Gadolinij atomining ridberg holatining uyg'onish sxemasi va spektrlari.



2b-rasm. Ytterbiy atomining ridberg holatining uyg'onish sxemasi va spektrlari.

Ushbu bog'liqliklarni to'g'ri chiziqqa moslash orqali seriy atomining ionlanish potensialining aniq qiymati aniqlandi va bu qiymat $44672,591 \pm 0,01 \text{ sm}^{-1}$ ga tengdir. O'lchashlarning xatosi asosan ridberg seriyasining o'tish chastotasini o'lchash orqali aniqlandi va u $\Delta\nu = 0,01 \text{ sm}^{-1}$ ga teng.



3-rasm. Ionlanish potensialining turli qiymatlarida kvant nuqsonlarining seriy atomining n bosh kvant soni $\Delta = n - n^*$ ga bog'liqligi.

Seriy atomining ionlanish potentsialining yangi qiymati elektron ta'sir ionlash usuli bilan o'lchangan oldingi qiymatdan kattaroqdir. $\Delta E_i=0,8 \text{ sm}^{-1}$ tuzatmaning qiymati mumkin bo'lgan tizimli xatolardan ancha katta ($\Delta v=0,01 \text{ sm}^{-1}$) bo'lib, temirning emissiya spektri bo'ylab o'rganilayotgan o'tishlarning to'lqin uzunliklarini aniqlash bilan bog'liqdir.

f -optik elektronli lantanoid elementlarning spektrlari juda murakkab. Buning sababi, f -elektronlarni o'z ichiga olgan elektron konfiguratsiyalar juda ko'p sonli term va sathlarni beradi. Masalan, f^7 konfiguratsiya 2, 4, 6, 8 multipletli 119 ta term energetik holatini beradi. f_k guruh konfiguratsiyasi uchun termlar soni bir necha minggacha ko'payishi mumkin.

O'z tabiatiga ko'ra lantanoidlarning spektrlarini ikki guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruh elementlarining spektrlarining (La, Eu, Tu, Yb) chiziqlari kamdir. Ikkinchi guruh elementlarning spektrlari esa (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) chiziq'larga juda boy va bu spektrlardagi intensiv chiziqlar guruhlari juda kam. Spektrlar shaklidagi bunday farq $4f$, $5d$, $6s$ elektronlarning bog'lanish kuchining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lib, ular bir elementdan ikkinchisiga o'tishda past termlarning o'rnini belgilaydi. Ce, Pr, Nd, Pm, Tb spektrlarining sezilarli darajada murakkabligi $4f^{k-1}5d$ va $4f_k$ konfiguratsiyasining ko'p sonli sathlarining asosiy holatga nisbatan yaqin joylashganligi bilan bog'liq. Gadoliniiy va Samariyada asosiy termlari asosiy konfiguratsiyaning qolgan termlaridan juda uzoq masofada joylashgan. Dy, Ho, Er elementlari uchun $4f^{k-1}5d$ konfiguratsiyasi sathlari $4f_k$ konfiguratsiyasi sathlaridan sezilarli darajada yuqori, bu holat Gd, Sm, Dy, Ho va Er spektrlarini soddalashtirishga olib keladi.

Spektrlarning murakkabligi tufayli turli usullar bilan o'lchangan ionlanish chegaralari turli natijalar berdi. Shuning uchun lantanoidlarning ridberg holatlarining barcha spektrlari selektiv bosqichli lazer fotoionlash usuli bilan eksperimental qayd etildi. Olingan spektrlar asosida atomlar uchun bosh kvant sonining kvant defektlariga bog'liqligi grafiklari tuzildi. Grafiklardan NYE ionlanish potentsiallarining yangi, aniqroq qiymatlari topildi. Ushbu ma'lumotlar 1-Jadvalda keltirilgan va taqqoslash uchun u erda boshqa usullar bilan olingan ma'lumotlar ham berilgan.

1-Jadval.

NYE ionlanish potentsiallarining yangi va aniqroq qiymatlari

Z	Element	Konfiguratsiya	$E_{i1}, \text{ sm}^{-1}$	$E_{i2}, \text{ sm}^{-1}$	$E_{i3}, \text{ sm}^{-1}$
58	Ce	$4f^2 6s^2$	43876,2	44158,49	44672,591
59	Pr	$4f^3 6s^2$	43311,6	43739,09	-----
60	Nd	$4f^4 6s^2$	44279,5	44271,41	44562,255
61	Pm	$4f^5 6s^2$	-----	44795,67	45022,310
62	Sm	$4f^6 6s^2$	45005,4	45416,71	45519,224
63	Eu	$4f^7 6s^2$	45811,9	45731,27	45734,734
64	Gd	$4f^7 5d 6s^2$	50328,6	49530,11	49604,793
65	Tb	$4f^9 6s^2$	47102,4	47199,18	47295,646
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	47586,3	47804,10	47901,364

67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	48312,2	48538,05	48567,572
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	47828,3	49207,49	49262,010
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	49280,0	49876,92	49879,826
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	50086,6	51248,05	50441,022

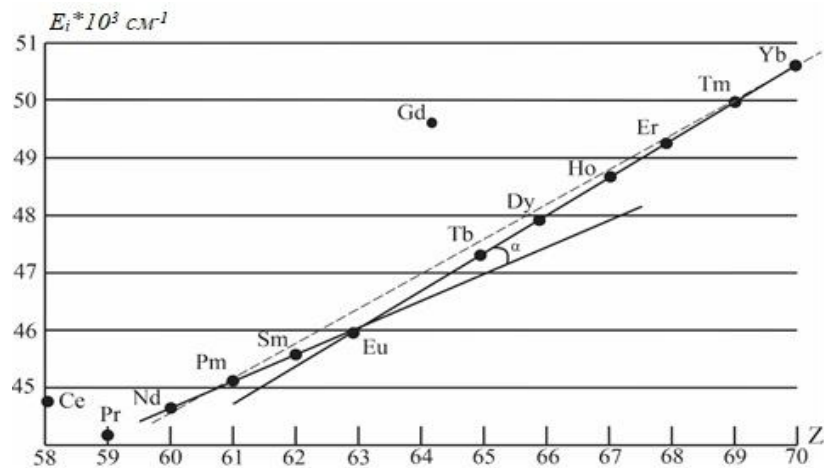
Eslatmalar:

E_{i1} - elektron bombardimon qilish,

E_{i2} - Spektroskopik ekstrapolyatsiya usuli,

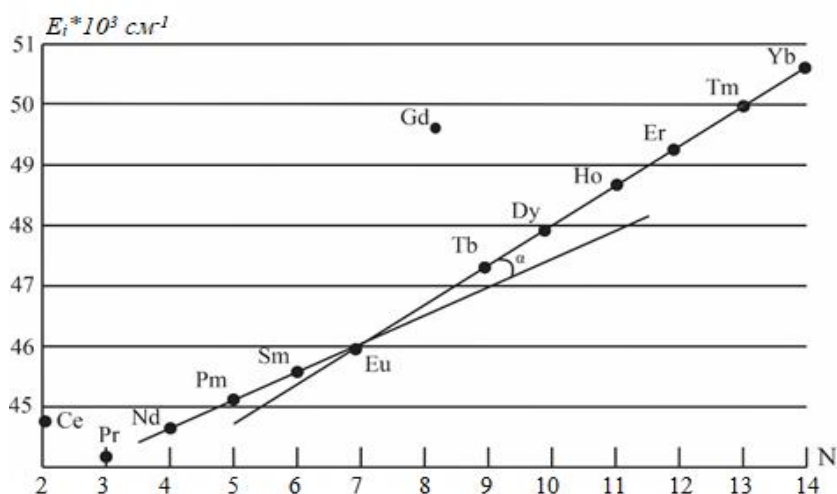
E_{i3} - Ridberg seriyasining konvergentsiyasini moslashtirish.

Lantanoidlar guruhi atomlarining ionlanishi $6s$ elektronlardan birining ajralishiga mos keladi. Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, lantanoidlarning ionlanish potentsiallari bir-biriga yaqin va taxminan 6 eV ni tashkil qiladi. Ammo atom raqami (Z) ortishi bilan uning qiymati biroz oshadi. Biz bu bog‘liqlikni batafsil o‘rganib chiqdik. Olingan natijalar 4-rasmda ko‘rsatilgan.



4-rasm. Ridberg seriyasining yaqinlashuvini moslashtirish usuli bilan o‘lchangan lantanoidlarning ionlanish potentsiali qiymatining atom raqamiga (Z) bog‘liqligi.

Rasmdan ko‘rinib turibdiki, bog‘liqlik ikkita to‘g‘ri chiziqdan iborat: Z ning kichik qiymatlarida E_i bog‘lanish ($Z > 65$) katta qiymatlardagi bog‘liqlikdan keskin farq qiladi. Bu holat, atomning elektron qobiqlarini to‘ldirish tartibi bilan bog‘liq, ya‘ni, birinchidan, elektron qobiqlar Pauli printsipi bo‘yicha to‘ldiriladi (bog‘liqning kichik qiymatlarida), keyin muddatidan oldin $5p$ sathdagilar va oxirida $5d$ sathlari elektronlar bilan to‘ldirila boshlaydi. Ushbu jarayon tufayli ionlanish potentsialining qiymati keskin oshadi va bog‘liqlik kvadratikdan kubikga o‘tadi. Shunday qilib, valentlik elektroni va atom yadrosi o‘rtasidagi kuchlar muvozanati paydo bo‘ladi hamda barqaror atom tizimini hosil qiladi. Shunday qilib, valentlik elektroni va valentlik elektronlari bo‘lmagan atomlar o‘rtasida kuchlar muvozanati paydo bo‘ladi va barqaror atom tizimini hosil qiladi.



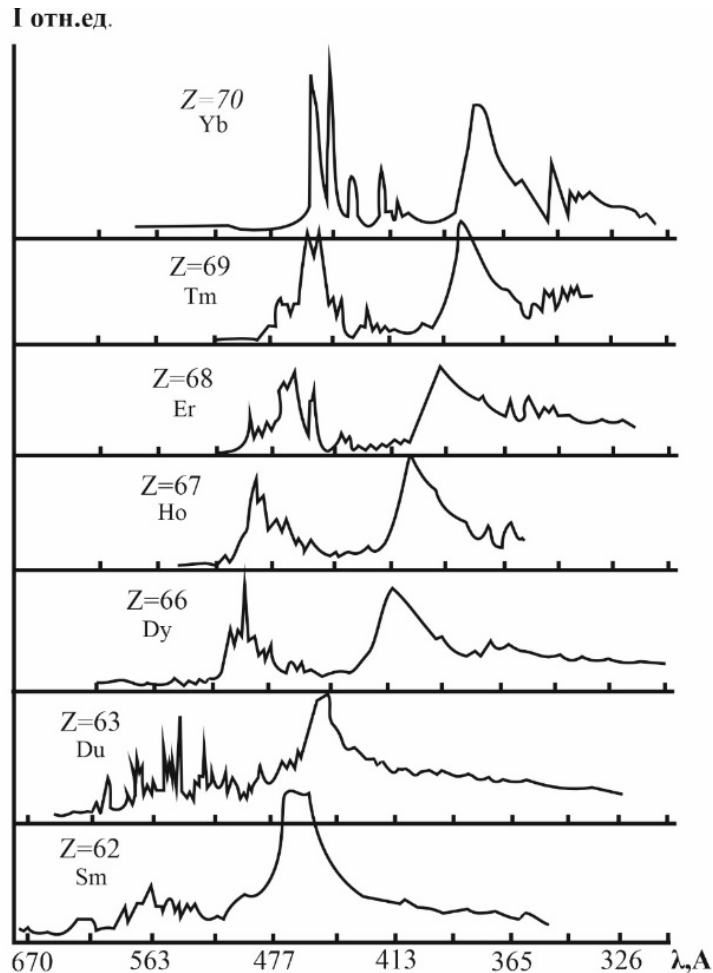
5-rasm. Lantanoidlarning ionlanish potentsiali (E_i) qiymatining yo'qolgan s-elektronlar soniga (N) bog'liqligi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, nodir-yer elementlari uchun ionlanish $4f^N 6s^2 (N=2-14)$ konfiguratsiyasidan bitta s-elektronni yo'qotishdan iborat edi. Yo'qolgan s-elektronlarning (N) soniga bog'liq bo'lgan ionlanish potentsiallarining (E_i) o'zgarishi o'rganildi. Ushbu bog'liqlik 5-rasmda ko'rsatilgan.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, bog'liqlikning $N < 8$ qiymatlarida $N > 8$ bog'liqlikdan keskin farq qiladi. Ushbu bog'liqlik sifat jihatidan Pauli printsipi va Xund qoidasi asosida tushuntirilishi mumkin. Eksperiment natijalarning raqamli izchilligi Xartri-Fok usuli bilan izohlanadi.

Shunday qilib, birinchidan, ridberg qatorining yaqinlashuv chegarasini o'lchash usuli juda qulay va atomlarning ionlanish potentsiallari bilan bog'liq bo'lgan juda nozik spektroskopik effektlarni o'rganish uchun ishlatilishi mumkin. Ikkinchidan, ikkita bog'liqlikni (4-rasm va 5-rasm) tahlil qilib, atomlarning ionlanish potentsiallarining qiymati neytral atomning oxirgi qobig'idagi valentlik elektronlarining joylashuvi tufayli hosil bo'ladi, degan xulosaga kelish mumkin. Nodir-yer atomlarida valentlik elektronlari $6s$ elektronlari hisoblanadi.

Nodir-yer elementlarining avtoionizatsiya spektrlari juda murakkab tuzilishga ega. Shunga qaramay, hozirgi kunga qadar turli usullar yordamida avtoionizatsiya rezonanslarining qisman spektrlarini qayd qilish mumkin edi. Ularning spektrlari asosan spektrning ko'rinadigan, ultrabinafsha va vakuum-ultrabinafsha chegarasida yotadi. Spektrning murakkabligi tufayli ularni to'g'ri va to'liq aniqlash juda qiyin. Bu sohadagi birinchi tajribalar $1100 \div 300 \text{ A}$ diapazonida ishlaydigan, qobiliyati $0,15 \text{ A}$ va energiya $0,5 \text{ GeV}$ bo'lgan sinxrotronda o'tkazildi. Tajribada oltin plyonka bilan qoplangan, sirti $100 \times 100 \text{ mm}^2$ va egrilik radiusi 1 metr bo'lgan difraksion panjara ishlatilgan. Teskari chiziqli dispersiya $4,2 \text{ A/mm}$ tashkil qildi. Tajribalar natijasida samariy, evropiy, disprosiy, golmiy, erbiy, tuliy va iterbiyning yutilish spektrlari qayd etildi. Ushbu spektrlar 6-rasmda ko'rsatilgan.



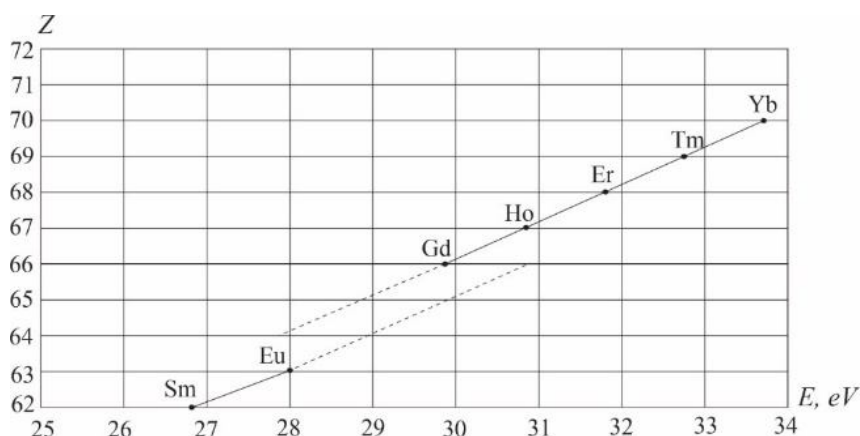
6-rasm. Nodir-yer elementlari atomlarining uzoq avtoionlanish holatlarining umumlashtirilgan va qiyosiy spektrlari.

Spektrlardagi keng asimmetrik rezonanslar, ehtimol, yuqori intensivlikdagi p^5 $^2P_{3/2}$ spektrlarning chegarasidan kelib chiqqan holda fotoionlanish kontinuumiga tegishlidir. Ushbu spektrlar va bizning tajribalarimizda olingan spektrlarning tahlili shuni ko'rsatadiki, lantanoidlarning avtoionizatsiya spektrlarining spektral tasnifi atomlarning asosiy holatidan yoki atomlarning uyg'ongan holatidan uyg'onishi bilan bog'liq.

Kuzatilgan avtoionizatsiya rezonanslari keng va asimmetrikdir, bu ikkita bir xil ionlarning hosil bo'lishi bilan izohlanadi. Agar bu mexanizmni itterbiy misolida ko'rib chiqsak, hamda o'tish energiyasini $5p^{52}P_{1/2}$ va $5p^{52}P_{3/2}$ chegaralari orasida deb hisoblasak, unda quyidagi kvant o'tishlari sodir bo'lishi mumkin deb taxmin qilinamiz: $5p^5(^2P_{1/2})6s^2nd \rightarrow 5p^5(^2P_{3/2})6s^2np$, f , ya'ni, birinchi bosqichda avtoionlanish dastlab asosiy holatdan emas, balki $5p^5(^2P_{3/2})6s^2$ uyg'ongan holatdan sodir bo'ladi, chunki ion energiyasi ionning boshlang'ich potentsial energiyasidan yuqori. Keyin ikkinchi itterbiy ionining hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lgan yana bir avtoionizatsiya jarayoni mavjud. Shunday qilib, bir vaqtning o'zida ikkita fotoelektron hosil bo'ladi. Birinchi fotoelektron energiya YbII $5p^{52}P_{3/2}$ energiyasi bilan foton energiyasi va kvant darajalari o'rtasidagi farqqa teng bo'lganda, ikkinchi fotoelektron energiya $5p^{52}p_{3/2}$ (31,35 eV) energiyasi bilan YbIII ionining asosiy holat energiyasi o'rtasidagi farq bilan aniqlanadi va u neytral atomning asosiy holatidan

18,44 eV yuqori. Shunday qilib, ikkinchi fotoelektron quyidagi qiymatlarga ega, ya'ni $31,35 \text{ eV} - 18,44 \text{ eV} = 12,91 \text{ eV}$. Kuzatilgan spektral maksimumlarning yarim kengligi $G=240 \text{ sm}^{-1}$ yoki $0,03 \text{ eV}$ ga tengdir.

Grafiklardan (7-rasm.) ko'rinib turibdiki, har bir elementning spektrlari ikkita spektrli guruhdan iborat. Spektrlarning birinchi guruhi bir necha kichik maksimumlar (пичковая) tuzilishga ega bo'lib, kichik energiya qiymatlariga mos keladi, ya'ni ular avtoionizatsiya spektrlarining uzun to'liqlik qismida joylashgan. Yuqorida aytib o'tilganidek, bu spektrlar atomlarning uyg'ongan holatlarda ionlanishi bilan bog'liq. Spektrlarning ikkinchi guruhi silliq ko'rinishga ega, gauss shakliga yaqin, ammo ma'lum bir maksimal energiya qiymatiga ega bo'lgan intensiv spektrlardan iborat asimmetrik spektrdir. Bu spektrlar atomlarning asosiy holatda ionlanishi bilan bog'liq.



7-rasm. Uzoq avtoionizatsiya spektrlari energiyasining maksimal qiymatlarini (E), elementning atom raqamiga (Z) bog'liqligi.

Bu erda qiziqarli hodisa kuzatiladi. Avtoionlanish holatlarining asimmetrik spektrlarining maksimal energiyalarining elementning (Z) atom raqamiga bog'liqligini o'rgandik (7-rasm). Ma'lum bo'lishicha, grafik ikkita parallel chiziqdan iborat, ya'ni, chiziqli bog'liqlik $Z=64$ va 65 da uziladi. Bu qiymatlar atom raqamlari $Z=64$ (Gd) va $Z=65$ (Tb) bo'lgan gadoliniiy va terbiy elementlariga to'g'ri keladi.

Ushbu nomuvofiqlik $5d$ sathning muddatidan oldin to'ldirila boshlaganligi bilan izohlanadi. Faqat ikki element (Gd, Tb) uchun $5p$ sathlari bilan birga $5d$ sathlari elektronlar bilan to'ldirila boshlaydi. Xuddi shu jarayon keyinchalik $Z=71$ (Lu) elementi bilan sodir bo'ladi.

Dissertatsiyaning "NYE (lantanoidlar) ning f -, s - va d - elektronlarining nisbiy bog'lanish mustahkamligini o'rganish" nomli to'rtinchi bobida nodir yer elementlarining turli elektron konfiguratsiyalarining nisbiy bog'lanish mustahkamligi o'rganilgan. Lantanoidlarning optik spektrlarining intensivligini qayd qilish orqali Pauli printsipining bajarilishi va elektron qobiqlarning energetik jihatdan qulay to'ldirish printsipi tushuntiriladi. $4f$ elektron bog'lanishini $5d$ elektron bog'lanishiga nisbatan mustahkamlashning umumiy tendentsiyasi aniqlandi. Yadro zaryadi qanchalik katta bo'lsa, bosh kvant soniga ega bo'lgan $5d$ valentli

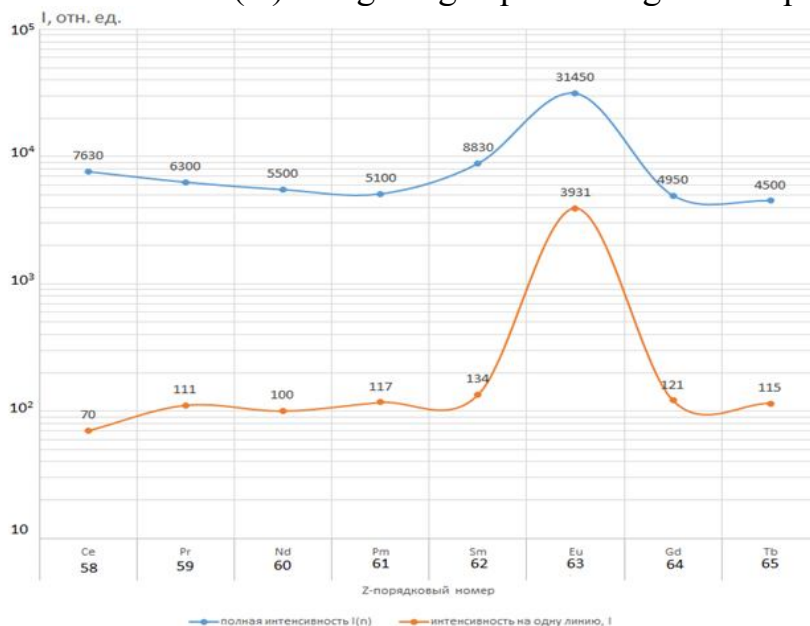
elektronlarga nisbatan $4f$ elektronlarning bogʻlanishi shunchalik kuchli ekanligi koʻrsatilgan.

Hozirgi vaqtda nodir-yer elementlarining atom spektrlarining katta qismi tekshirilgan, bu spektrlarning umumiy tavsifini berish va ushbu elementlarning atomlari va ionlarining elektron konfiguratsiyalari boʻyicha bir qator umumiy xulosalar chiqarish imkonini beradi. Maʼlumki, elementlarning davriy tizimidagi nodir-yer elementlarining ajratilgan guruhlarining mavjudligidir - lantanoidlar va aktinoidlar- f -qobiqlarning toʻldirilishi bilan bogʻliq (lantanoidlar uchun $4f$ va aktinoidlar uchun $5f$), va nodir-yer elementlarining valentligining oʻziga xos xususiyati f -elektronlarga qoʻshimcha ravishda tashqi s - va d - elektronlar, yaʼni, lantanoidlar uchun $6s$ va $5d$, aktinoidlar uchun $7s$ va $6d$ ekanligi aniqlangan. f -optik elektronlari boʻlgan elementlarning spektrlari murakkabroq va chiziqlarga boyroqdir. Buning sababi shundaki, f -elektronlarni oʻz ichiga olgan elektron konfiguratsiyalar juda koʻp sonli term va sathlarni beradi. Shunday qilib, masalan, f^7 konfiguratsiya 2, 4, 6, 8 multiplektli 119 ta term energetik holatini beradi. Bu, oʻz navbatida, elektron spektrlarni talqin qilishni qiyinlashtiradi.

f -, s - va d -elektronlarning nisbiy bogʻlanish mustahkamligi elementdan elementga asta-sekin oʻzgaradi va bu turli elektron konfiguratsiyalarning nisbiy energiyalarini aniqlaydi. Bu esa oʻz navbatida hosil boʻlgan spektrlarning tabiatini belgilaydi. Spektrlarni batafsil oʻrganish elektron konfiguratsiyalar va turli elektronlarning bogʻlanish mustahkamligi toʻgʻrisida aniq xulosalar chiqarishga imkon beradi. Bundan tashqari, nodir-yer elementlari uchun elektron qobiqlarni toʻldirish qanday sodir boʻlishi, nima uchun elektron qobiqlarni toʻldirishning "idealligi" dan ogʻish borligi ($N=2n^2$) va turli elektronlarning nisbiy bogʻlanish mustahkamligi qanday ekanligi savol boʻlib qolmoqda. Ushbu ishda nodir-yer elementlarining, xususan, lantanoidlarning turli elektron konfiguratsiyasining nisbiy bogʻlanish mustahkamligi bilan bogʻliq baʼzi masalalarni tushuntirishga harakat qilindi.

Bizning oldingi ishlarimizda nodir-yer elementlari atomlarining ridberg va avtoyonzatsiya holatlari boʻyicha tizimli tadqiqotlar oʻtkazildi. Lantanoidlarning ionlanish potentsiallarining aniq qiymatlari topildi va E_i atomlarining ionlanish potentsiallari qiymatlarining atom raqami (Z) va yoʻqolgan valent elektronlar soni (N) ga bogʻliqligi oʻrganildi. Bogʻliqlik aniq chiziqli xarakterga ega, lekin ikki qismdan iborat: Z va N ning kichik qiymatlarida E_i ning bogʻliqligi katta qiymatlardagi bogʻliqlikdan α burchak bilan farq qiladi, yaʼni, $Z > 65$ va $N > 8$ (4-rasmga qarang). Ushbu harakat Pauli printsipi va Xund qoidasi asosida tushuntirilishi mumkin. Eksperimental natijalarning raqamli izchilligi Xartri-Fok usuli bilan izohlanadi. Birinchidan, ridberg seriyasining yaqinlashish chegarasini oʻlchash usuli juda qulay ekanligi va atomlarning ionlanish potentsiali bilan bogʻliq juda nozik spektroskopik taʼsirlarni oʻrganish uchun ishlatilishi mumkinligi koʻrsatilgan. Ikkinchidan, 1-rasmda koʻrsatilgan bogʻliqliklarni tahlil qilib, atomlarning ionlanish potentsiallarining qiymati neytral atomning oxirgi qobigʻidagi valentlik elektronlarining joylashuvi tufayli hosil boʻladi, degan xulosaga kelish mumkin. Ammo lantanoidlar guruhining oʻrtasida joylashgan

elementlarning konfiguratsiyasida $5d$ elektronlarning paydo bo'lishi (Gd), yadro bilan $4f$ elektron aloqalarini zaiflashtiradi va lantanoidlarning ionlanish potentsiali (E_i) yo'qolgan s -elektronlari (N) soniga bog'liqlik holatiga ta'sir qiladi.



8-rasm. Ba'zi lantanoidlarning integral va individual spektr intensivliklarini taqqoslash.

Ushbu xulosani tasdiqlash uchun, ya'ni elektron bog'lanishlarning nisbiy mustahkamligini aniqlash uchun biz nodir-yer elementlarining fotoion spektrlarining intensivligini o'rgandik. Ba'zi lantanoidlar spektrlarining integral va individual chiziqlarining intensivligi 8-rasmda ko'rsatilgan.

Grafikdan ko'rinib turibdiki, Eu atomi misolida, kvant o'tishlarining integral va individual intensivligi boshqa lantanoidlarnikidan deyarli ikki marta kattaroqdir. Bu Eu juda chuqur asosiy termga ega ekanligini ko'rsatadi ($^8S^0_{7/2}$), buning natijasida intensivlik nisbatan yuqori bo'ladi. Bu yerda, birinchi navbatda, ko'pchilik lantanoidlarning normal konfiguratsiyasida $5d$ elektronlar mavjud emasligiga e'tibor qaratiladi. $4f$ qobig'ini to'ldirish Ce da boshlanadi. La atomida $5d$ elektron $4f$ elektronga nisbatan kuchliroq bog'langan bo'lsa, Ce atomida esa aksincha, $4f$ elektron kuchliroq bog'langan va Ce birinchi haqiqiy nodir-yer elementi bo'lib hisoblanadi. Biroq, lantanoidlar seriyasining birinchi yarmida oxirgi elektron $4f$ ning bog'lanish mustahkamligi $5d$ elektronning bog'lanish kuchidan faqat biroz kattaroqdir va shuning uchun $4f^{k-1}5d$ konfiguratsiyasi normal bo'lmasa ham, juda chuqur sathlarga ega.

Eu va Gd atomlari uchun lantanoidlar seriyasining o'rtasida juda xarakterli hodisa kuzatiladi. Aynan yarim to'ldirilgan f -qobig'i ($4f$ konfiguratsiyasi) juda chuqur izolyatsiya qilingan $^8S^0_{7/2}$ sathini beradi va shuning uchun barqaror bo'ladi. Neytral Eu atomi uchun oddiy konfiguratsiya $4f$ ($^8S^0_{7/2}$) $6s^2$ bo'lib, u ham yagona chuqur sathni $^8S^0_{7/2}$ berib, spektrning tuzilishi nisbatan oddiy hisoblanadi. Eu spektrining eng intensiv chiziqlarini aniqlaydigan sathlar orasidagi o'tishlar $4f^7$ qobig'ining o'zgarmas holatida $6s$ qobig'ining elektronlaridan birini uyg'otish orqali olinadi. Boshqa tomondan qaraganda Eu spektri Ba ning odatiy ikki elektronli

spektriga o'xshaydi. Farq shundan kelib chiqadiki, $^1S^0$ normal holatda Ba atomi spini nolga teng, $^8S^0_{7/2}$ normal holatda esa Eu atomi $7/2$ spinga ega.

Neytral Gd atomi uchun normal konfiguratsiya $4f^7(^8S^0_{7/2})5d6s^2$ ni tashkil qiladi va spektrning tuzilishi murakkabroq, lekin avvalgidek, eng intensiv chiziqlar o'zgarmagan qobiqli $6s$ yoki $5d$ elektronlarning uyg'otalishi bilan bog'liqdir. Oddiy konfiguratsiya $4f^7 5d^1 6s^2$ gadolinii uchun olinadi, chunki $4f^7$ qobig'ining barqarorligi tufayli yana bitta elektron $4f$ qo'shilishi elektron $5d$ qo'shilishiga qaraganda energetik jihatdan kamroq qulaylik yaratadi. Bu $4f^k 6s^2$ tipidagi asosiy konfiguratsiyalar mavjudligini va $4f^{k-1} 5d 6s^2$ konfiguratsiyalari sathlarining unchalik chuqur bo'lmagan joylashuvini ko'rsatadi, aks holda spektrlar juda murakkab bo'lib ketar edi. Bu erda, shubhasiz, $4f$ elektronlarining $5d$ elektronlarga qaraganda ancha kuchli bog'lanishga umumiy moyilligi namoyon bo'ladi. Oddiy $4f^{13} 6s^2$ konfiguratsiyasiga ega bo'lgan Ti uchun bitta 2F dublet termini beradi, spektr tabiiy ravishda juda soddalashtiriladi. Yb atomining spektri oddi bo'lib, u to'ldirilgan $4f^{14} 6s^2$ qobig'iga ega (asosiy term $^1S^0$); $6s^2$ qobig'ining elektronlaridan biri uyg'otilganda, odatdagi ketma-ket tuzilishga ega bo'lgan oddiy ikki elektronli spektr olinadi.

Natijada lantanoidlar spektrlarini elektron bog'lanish kuchiga ko'ra guruhlashning ayrim qonuniyatlari kuzatiladi (2-jadval). Bu yerda taqqoslash uchun lantanoidlar spektrlarining murakkablik darajasi berilgan.

2-Jadval.

Lantanoid spektrlarini elektron bog'lanish mustaxkamligiga qarab guruhlanish qonuniyati.

Z	Element	Konfiguratsiya	Elektronlar soni			Spektrlarning murakkablik darajasi [1]	elektron mustahkamlik darajasi (olingan natijalar)		
			4f	5d	6s		4f	5d	6s
57	La	$5d^1 6s^2$	-	1	2	1	**	***	*
58	Ce	$4f^2 6s^2$	2	-	2	26	***	**	*
59	Pr	$4f^3 6s^2$	3	-	2	26	***	**	*
60	Nd	$4f^4 6s^2$	4	-	2	26	***	**	*
61	Pm	$4f^5 6s^2$	5	-	2	26	***	**	*
62	Sm	$4f^6 6s^2$	6	-	2	2a	***	**	*
63	Eu	$4f^7 6s^2$	7	-	2	1	**	***	*
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	7	1	2	2a	**	***	*
65	Tb	$4f^8 6s^2$	9	-	2	26	***	**	*
66	Dy	$4f^9 6s^2$	10	-	2	2a	***	**	*
67	Ho	$4f^{10} 6s^2$	11	-	2	2a	***	**	*
68	Er	$4f^{11} 6s^2$	12	-	2	2a	***	**	*
69	Tm	$4f^{12} 6s^2$	13	-	2	1	***	**	*
70	Yb	$4f^{13} 6s^2$	14	-	2	1	***	**	*
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	14	1	2	1	**	***	*

$5d$ elektronlar aloqasi bilan solishtirganda $4f$ elektronlar aloqasini mustahkamlashning umumiy tendentsiyasi muhim rol o'ynashini ko'rish oson. Bu tendentsiya juda tabiiy - yadro zaryadi qanchalik katta bo'lsa, $4f$ elektronlari bosh kvant soniga ega bo'lgan "ko'proq tashqi" $5d$ elektronlarga nisbatan kuchliroq bog'langan bo'ladi.

Yuqorida muhokama qilingan natijalar va xulosalarga asoslanib elektron bog'lanishning mustahkamligini belgilash maqsadida atom yadrosi bilan elektron bog'lanishning mustahkamligini ifodalavchi kuchli (**), kuchsiz (*) va o'rtacha (**) belgilar kiritish mumkin.

XULOSA

1. NYE ning ionlanish potentsiallarining yangi va aniqroq qiymatlari ridberg qatorining yaqinlashish chegarasini o'lchash yo'li bilan aniqlandi va ularning atom raqamiga (Z) bog'liqligi o'rganildi. Ko'rinib turibdiki, bog'liqlik ikkita to'g'ri chiziqdan iborat: Z ning kichik qiymatlarida E_i bog'liqlik katta qiymatlardagi bog'liqlikdan keskin farq qiladi. Bu hodisa atomning elektron qobiqlarini to'ldirish tartibi bilan izohlanadi.

2. Yo'qotilgan s -elektronlar (N) soniga bog'liq bo'lgan ionlanish potentsiallarining (E_i) o'zgarishi o'rganildi. Aniqlanishicha, $N < 8$ qiymatlardagi bog'liqlik $N > 8$ dagi bog'liqlikdan keskin farq qiladi. Ushbu holatni Pauli printsipi va Xund qoidasi asosida tushuntirish mumkin.

3. Har bir NYE elementining avtoionizatsiya holatida qayd etilgan spektrlari ikkita guruh spekrlaridan iborat bo'ladi. Birinchi guruh kichik maksimumlar (пичковый) tuzilishga ega bo'lib, past energiya qiymatlariga mos keladi, ya'ni ular avtoionizatsiya spektrlarining uzun to'lqinli qismida joylashgan. Bu spektrlar atomlarning uyg'ongan holatdan ionlanishi bilan bog'liq.

4. Spektrlarning ikkinchi guruhi silliq ko'rinishga ega bo'lib, gauss shakliga yaqin. Lekin assimetrik, ma'lum bir maksimal energiya qiymatiga ega bo'lgan intensiv spektrlardan iborat. Aniqlangan spektrlar atomlarning asosiy holatdan ionlanishi bilan bog'liq.

5. Lantanoidlar qatorida joylashgan elementlar, $4f$ - elektronlar yadro bilan mustahkam bog'lanishga ega bo'ladi. Ammo (Gd) lantanoidlar guruhining o'rtasida joylashgan $5d$ -elektronlarning elementlar konfiguratsiyasida paydo bo'lishi yadro bilan $4f$ -elektron bog'liqligini zaiflashtiradi, bunga yo'qotilgan s -elektronlar (N) miqdorining (E_i) ionizatsiya potensialiga bog'liqligining o'zgarishi sabab bo'lishi mumkin.

6. Elektron bog'lanishning mustahkamligini belgilash maqsadida atom yadrosi bilan elektron bog'lanishning mustahkamligini ifodalavchi, kuchli (**), kuchsiz (*) va o'rtacha (**) belgilar kiritildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ ИМЕНИ ШАРОФА РАШИДОВА**

**САМАРКАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ШАРОФА РАШИДОВА**

КУРБАНИЯЗОВ АНВАР САПАРБАЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ S-ЭЛЕКТРОНОВ НА ПОТЕНЦИАЛЫ
ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ СВЯЗИ
ЭЛЕКТРОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Самарканд – 2022

Тема диссертации доктора философии PhD зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № _____

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, английский (резюме) и русский) размещён на веб-странице Научного совета (www.samdu.uz) и на информационно-образовательном портале “Ziyonet” (WWW.ziyonet.uz)

Научный руководитель: **Эшкабилов Напас Бекназарович** - доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Давлетов Икром Юсубович** - доктор физико-математических наук, профессор.

Муродов Гулом - кандидат физико-математических наук, доцент.

Ведущая организация: **Каршинский государственный университет**

Защита диссертации состоится «__» __ г, в ____ часов на заседании научного совета PhD _____ при Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова (адрес: 140144, г. Самарканд, университетский бульвар, 15. Тел: 998662391387, 2391140).

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова (адрес: 140144, г. Самарканд, университетский бульвар, 15. Тел: 998662391387, 2391140).

Автореферат диссертации разослан «__» __ г.

(протокол рассылки № __ «__» __ г.)

М. Х. Ашуров
Председатель Научного совета
по присуждению
ученых степеней, д.ф.м.н, академик

Р. М. Ражабов
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению
ученых степеней, к.ф.м.н, доцент

Д. И. Семенов
Председатель Научного семинара при Научном совете
по присуждению
ученых степеней, д.ф.м.н, доцент

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время во всем мире исследовано значительное число атомных спектров редкоземельных элементов, 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 ($4f$ для лантаноидов и $5f$ для актиноидов), а характерной особенностью валентности редкоземельных элементов является наличие, помимо f -электронов, еще и внешних s - и d - электронов, т. е. $6s$ и $5d$ для лантаноидов и $7s$ и $6d$ для актиноидов. Спектры элементов с оптическими f -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.

Ученными всего мира спектры поглощения атомов редкоземельных элементов (РЗЭ), принадлежащих к группе лантаноидов, изучены частично. Этому есть много причин, наиболее важной из которых является та, что спектры поглощения РЗЭ имеют очень сложную структуру. Спектры поглощения этих элементов формируются путем наложения двух спектров; т.е. спектров валентных $6s^2$ -электронов и спектров $4f$ -электронов, возбуждаемых из внутренней подоболочки атома. Другая причина сложности спектра состоит в том, что исследуемые элементы при нагревании испаряются в виде молекул, т.е. очень трудно преобразуются в виде атомов. Поэтому, на фоне атомных спектров проявляются и молекулярные спектры, что существенно затрудняет идентификацию наблюдаемых спектров. Кроме того, существуют технические трудности, связанные с размещением каждый раз исследуемого элемента в глубоковакуумной камере (10^{-6} мм.рт.ст.) и записью спектра на протяжении всего эксперимента, обеспечение его синхронной работы с возбуждающим источником света.

Детальное исследование спектров позволяет сделать однозначные выводы об электронных конфигурациях и о прочности связи различных электронов. 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 обуславливает характер получающихся спектров. Особенно важно определить для какой конфигурации уровни лежат глубже всего, тем самым, какая конфигурация является нормальной. Кроме того, остается вопросом для редкоземельных элементов, как происходит заполнение электронных оболочек, почему существует отклонение от "идеальности" заполнения электронных оболочек ($N=2n^2$) и какова при этом относительная прочность связи различных

электронов. Все вопросы такого рода делают востребованной тему диссертационного исследования.

За годы независимости в нашей республике все больше внимание уделяется развитию актуальных направлений фундаментальных и прикладных исследований. В частности, это относится к перспективным направлениям развития физико-химических и биофизических исследований. В этом плане глава государства сказал: «Мы видим, что физика является фундаментальной основой для создания практически всех изобретений и технологий в мире»¹ и, соответственно, в связи с этим исследования в области лазерной спектроскопии представляются актуальными.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента № УП-5847 «Об утверждении концепции развития системы высшего образования Республики Узбекистан до 2030 года» от 8 октября 2019 года, Постановлениях Президента № ПП-5032 «О мерах по повышению качества образования и совершенствованию научных исследований в области физики» от 19 марта 2021 года и № ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан: II – «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Степень изученности проблемы. С развитием лазерной техники и спектроскопии многие ученые в мировых научных центрах и университетах, в частности, такие ученые как С. Ахманов, В. Летохов из России, Чарлз Х. Таунс из США, Кай Манне Берье Сигбан из Швеции проводили исследования по изучению природы процессов возбуждения и ионизации атомов методом резонансной лазерной спектроскопии. Например, в работе А.Р. Вернона сообщается о лазерной спектроскопии ридберговского атома индия. Спектроскопический эксперимент проведен в ISOLDE-CERN по измерению с высоким разрешением переходов в атоме индия из состояния $5s^25d^2D_{5/2}$ и $5s^25d^2D_{3/2}$ до $5s^2np^2P$ и $5s^2nf^2F$ ридберговских состояний, вплоть до главного квантового числа $n=72$. Измерения точной энергии ридберговских уровней были использованы для переоценки потенциала ионизации атома индия как $46670,1055 (21) \text{ см}^{-1}$. В работе А.Т. Халманова и Н.Б. Эшкабилова приведены результаты исследования динамики и типов физических процессов с возбужденными атомами и молекулами. Во всех работах обсуждаются проблемы идентификации спектров высоковозбужденных ридберговских и автоионизационных состояний атомов.

Анализ работ, опубликованных за последние годы, показывает, что в

¹ Послание Президента Республики Узбекистан Шавката Мирзиёева Олий Мажлису // Народное слова 2020 г, 30 декабрь, №275-276(7746-7747) С.1

настоящее время нет единой точки зрения относительно физических процессов, протекающих в околопороговых энергетических уровнях тяжёлых атомов, особенно, ридберговских и автоионизационных состояний, лежащих вблизи границ ионизации. Это обстоятельство делает весьма актуальным проведение новых экспериментальных и теоретических исследований в рамках изложенной научной проблемы.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена по открытому плану НИР Самаркандского государственного университета, а также в рамках научного фундаментального проекта Ф2-15 - «Околопороговая лазерно-ионизационная спектроскопия атомов тяжёлых элементов (Pt, Au, Hg, Tl, Pb)» (2012-2016).

Цель исследования: Целью настоящей работы является проведение систематических исследований ридберговских и автоионизационных спектров РЗЭ, определение на их основе точных значений ионизационных потенциалов всех лантаноидов и установление связи между потенциалом ионизации атомов и числом потерянных электронов при лазерной многоступенчатой фотоионизации, а также изучение механизмов образования пиковых и гладких, ассиметричных автоионизационных резонансов лантаноидов.

Кроме того, сделана попытка объяснения некоторых вопросов, связанных с относительной прочностью связи различных электронных конфигураций редкоземельных элементов, в частности лантаноидов.

Задачи исследования: Систематически исследовать ридберговские и автоионизационные спектры атомов РЗЭ вблизи границ ионизации и определить точные значения ионизационных потенциалов всех лантаноидов методом сходимости ридберговских серий.

Установить связь между потенциалом ионизации атомов и числом потерянных электронов при лазерном возбуждении, а также изучить механизмы образования автоионизационных резонансов лантаноидов.

Детальным исследованием спектров РЗЭ сделать однозначные выводы об электронных конфигурациях и о прочности связи различных электронов.

При этом:

- определить, какие конфигурации уровней лежат глубже всего и, тем самым, какая конфигурация является нормальной;
- установить для РЗЭ, как происходит заполнение электронных оболочек, почему существует отклонение от "идеальности" при заполнении электронных оболочек;
- какова при этом относительная прочность связи различных электронов с атомным остовом.

Объектом исследования являются электронные конфигурации атомов и ионов редкоземельных элементов лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, туллий, иттербий, лютеций, принадлежащих к группе лантаноидов.

Предметом исследования является изучение влияния потерянных s -электронов на потенциалы ионизации атомов и их проявление в спектрах ридберговских и автоионизационных состояний атомов РЗЭ.

Методы исследования. В диссертационной работе использован метод селективной ступенчатой фотоионизации атомов лазерным излучением.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. Впервые найдены новые и более точные значения ионизационных потенциалов (E_i) РЗЭ и исследованы их зависимости от атомного номера (Z) и от количества потерянных s -электронов (N).

2. Обнаружено, что обе зависимости состоят из двух прямых линий: при малых значениях Z и N зависимость E_i резко отличается от зависимости при больших значениях Z и N . Это явление объясняется порядком заполнения электронных оболочек атома.

3. Выявлено, что спектры автоионизационных состояний РЗЭ состоят из двух групп; первая группа спектров имеет пиковую структуру и соответствует малым значениям энергии и обусловлена ионизацией атомов из возбужденных состояний, вторая группа спектров имеет гладкий внешний вид, близкий к гауссовой форме, но асимметричный, состоящий из интенсивных спектров с определенным максимумом энергии, которые обусловлены ионизацией атомов из основного состояния.

4. Установлено, $4f$ -электроны связаны прочнее, чем $5d$ -электроны, и чем $5s$ - и $5p$ -электроны. При достаточно большом заряде ядра $4f$ -электроны с меньшим квантовым числом связаны значительно прочнее, чем электроны с большим квантовым числом, независимо от орбитального квантового числа.

5. Показано, что элементы, стоящие в ряде лантаноидов, имеют большую прочность связи $4f$ -электронов с ядром. Но появление $5d$ -электронов в конфигурации элементов, находящихся в середине группы лантаноидов (Gd), по-видимому, ослабляет электронные связи $4f$ с ядром и является причиной изменения хода поведения зависимости величины потенциала ионизации (E_i) от количества потерянных s -электронов (N).

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

- Впервые методом сходимости ридберговских серий определены с большой точностью первые ионизационные потенциалы нейтральных атомов редкоземельных элементов. Выбором оптимальной схемы возбуждения и ионизации разработана методика трехступенчатой схемы возбуждения атомов РЗЭ.

- Исследована зависимость значений максимальной энергии спектров автоионизационных состояний от атомного номера элемента (Z) и обнаружено, что зависимость состоит из двух параллельных линий, т.е. прямолинейная зависимость обрывается при $Z=64$ и 65 . Явление объясняется преждевременным заполнением $5d$ -уровней благодаря принципу энергетической выгоды заполнения электронных оболочек.

- Обнаружена общая тенденция упрочнения связи $4f$ -электронов по сравнению со связью $5d$ -электронов и объяснено выполнение принципа Паули

и принципа энергетической выгоды заполнения электронных оболочек.

- Показано, что чем больше заряд ядра, тем прочнее связь $4f$ -электронов по сравнению с валентными $5d$ -электронами, обладающими большим главным квантовым числом.

- Основываясь на полученных результатах и выводах введены обозначения для прочности электронных связей: сильная (***) , слабая (*) и средняя (**) прочность электронной связи с атомным остовом.

Достоверность результатов и выводов: Основные выводы и положения диссертационной работы подтверждаются их непротиворечивостью с теоретическими положениями и расчетами, проведенными как самим автором, так и авторами других научных групп. Надежность и обоснованность результатов работы обусловлена их связью с многочисленными экспериментальными данными и теоретическими расчётами по лазерной и атомной спектроскопии высоковозбужденных состояний атомов и ионов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Полученные научные результаты существенно расширяют и дополняют наши знания об атомных структурах и серийных закономерностях энергетических уровней атомов РЗЭ. Представляемая область физики начала бурно развиваться в последние годы в первую очередь благодаря многочисленным практическим приложениям: например, для лазерного разделения изотопов и изомеров, лазерного термоядерного синтеза, для создания детекторов инфракрасного и микроволнового излучения, для детектирования и охлаждения единичных атомов, а также в астрофизике, в метрологии, аналитике и т.д.

Монокристаллические соединения РЗЭ применяются для создания лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов оптоэлектроники. На основе Nd, Sm, Er, Eu с Fe-V получают сплавы с высокими магнитными свойствами, т.е. сплавы с высокими намагничивающими и коэрцитивными силами для создания постоянных магнитов огромной мощности по сравнению с простыми ферросплавами.

Внедрение результатов исследования. Полученные результаты по исследованию влияния s -электронов на потенциалы ионизации атомов и относительную прочность связи электронов редкоземельных элементов внедрено в следующих отраслях науки и производстве:

- результаты, полученные в рамках выполнения диссертации, были использованы для решения научно-технических задач фундаментального проекта $\Phi 2-15$ - «Околопороговая лазерно-ионизационная спектроскопия атомов тяжёлых элементов (Pt, Au, Hg, Tl, Pb)».

- результаты, исследования влияния потерянных s -электронов на потенциалы ионизации атомов РЗЭ использованы в центральной научно-исследовательской лаборатории Акционерного общества Навоийского горно-металлургического комбинат (АО "НГМК") (Справка АО "НГМК") №24.01-

01-11/2016 от 14.10.2022 г.) в процессе аналитического контроля РЗЭ в составе продукции горно-металлургической промышленности;

- полученные результаты были использованы при выполнении научных и лабораторных работ по лазерной спектроскопии в Ташкентском государственном транспортном университете (Справка №-ВЕ62558216 от 25.10.2022 г.);

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы были доложены на 2 международных и 4 республиканских конференциях, а также докладывалось в ежегодном научной-практической конференции профессорско-преподавательского состава Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова.

Опубликованность результатов исследования. По теме исследования опубликовано 14 научных работ, в том числе 5 статей (2 в республиканских и 3 в зарубежных журналах) в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 107 страниц, включая 22 рисунка, 6 таблицы и список цитируемой литературы из 114 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в Республике, приведен обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты, предмет и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе **“Современное состояние исследования по изучению спектров ридберговских и автоионизационных состояний редкоземельных элементов (РЗЭ)”** приводится литературный обзор по исследованию спектров РЗЭ, приводятся результаты исследования высоковозбуждённых ридберговских и автоионизационных состояний атомов РЗЭ, полученными ведущими специалистами зарубежных стран (§1.1). Рассматриваются особенности спектров атомов лантаноидов (§1.2), также коротко описаны механизмы образования автоионизационных состояний атомов (§1.3) и обнаружение узких автоионизационных состояний атомов РЗЭ.

В обзоре написано, что с развитием лазерной техники и спектроскопии многими учеными в мировых научных центрах и университетах, в частности,

в России, США и Швеции, проводятся исследования по изучению природы процессов возбуждения и ионизации атомов методом резонансной лазерной спектроскопии. Во всех работах обсуждаются проблемы идентификации спектров высоковозбужденных ридберговских и автоионизационных состояний атомов. Спектры поглощения атомов редкоземельных элементов (РЗЭ), принадлежащих к группе лантаноидов, изучены частично. К этому есть много причин, наиболее важной из которых является та, что спектры поглощения РЗЭ имеют очень сложную структуру. Спектры поглощения этих элементов формируются путем накладки двух спектров; т.е. спектров валентных $6s^2$ -электронов и спектров $4f$ -электронов, возбуждаемых из внутренней подоболочки атома. Другая причина сложности спектра состоит в том, что исследуемые элементы при нагревании испаряются в виде молекул, т.е. очень трудно преобразуются в виде атомов. Поэтому, на фоне атомных спектров проявляются и молекулярные спектры, что существенно затрудняет идентификацию наблюдаемых спектров. Кроме того, существуют технические трудности, связанные с размещением каждый раз исследуемого элемента в глубоковакуумной камере (10^{-6} мм.рт.ст.) и записью спектра на протяжении всего эксперимента, обеспечение его синхронной работы с возбуждающим источником света.

Приведенный качественный (§1.4.) анализ механизма возникновения узких автоионизирующих состояний показывает, что в случае атома иттербия эти состояния возникают в результате двойного возбуждения валентной оболочки $6s^2$. Минимальное возбуждение обоих электронов в этой оболочке приводит к образованию большого числа автоионизирующих состояний, относящихся к конфигурациям $6p5d$, $6p^2$, $5d^2$, $7s6p$ и т. д. Однако лишь небольшая часть автоионизирующих состояний из этого большого набора может появиться в спектрах поглощения атома Yb в основном состоянии. Это могут быть единственные состояния, связанные с основным состоянием атома. Практически все дважды возбужденные автоионизирующие состояния могут быть обнаружены с помощью метода многостадийного возбуждения этих состояний лазерным излучением. Несколько лазеров с перестраиваемыми частотами излучения используются для возбуждения автоионизирующих атомов. Выбор количества ступеней возбуждения позволяет использовать этот метод при исследовании автоионизирующих состояний любой четности. Используя различные промежуточные уровни в схеме возбуждения, можно затем возбуждать состояния практически любым набором квантовых чисел.

Во второй главе диссертации «**Экспериментальная техника и методика для изучения спектров РС и АС редкоземельных элементов (РЗЭ)**» приводятся полное описание экспериментальной установки, принцип действия каждого узла установки и их задачи, а также краткая методика проведения эксперимента.

Суть метода исследования (§ 2.1.) заключается в следующем: атомы селективно возбуждаются узкополосным лазерным излучением в промежуточные высоколежащие состояния за одну или несколько ступеней, а

затем осуществляется ионизация возбужденных атомов либо дополнительным лазерным излучением, либо электрическим полем, либо столкновением с другими частицами. Первые эксперименты по этой методике были осуществлены в 1971 году с атомами рубидия. И в дальнейшем этот метод был использован американскими учеными для разделения радиоактивных изотопов урана.

Основным преимуществом метода является его высокая чувствительность, высокое спектральное и временное разрешение, селективность и универсальность. Предельная чувствительность метода - один атом или одна молекула. Для осуществления такой чувствительности нужно только обеспечить режим насыщения поглощения на каждой резонансной ступени.

Исключительно важной характеристикой метода является его селективность. При трехступенчатой схеме возбуждения ее величина может достигнуть порядка 10^{17} - 10^{20} . Фотоионизационный метод применим к любому атому или молекуле. Особенно эффективен он при исследовании сложных атомов, имеющих множество спектральных линий в области излучения лазера на красителях. Но при использовании этого метода для исследования возбужденных состояний атомов водорода, гелия, галогенов и некоторых благородных атомов имеются трудности, связанные с тем, что линии возбуждения этих атомов лежат в плохо освоенной области вакуумного ультрафиолета.

Экспериментальная установка и методика проведения исследования спектров атомов РЗЭ описаны в § 2.2, § 2.3.

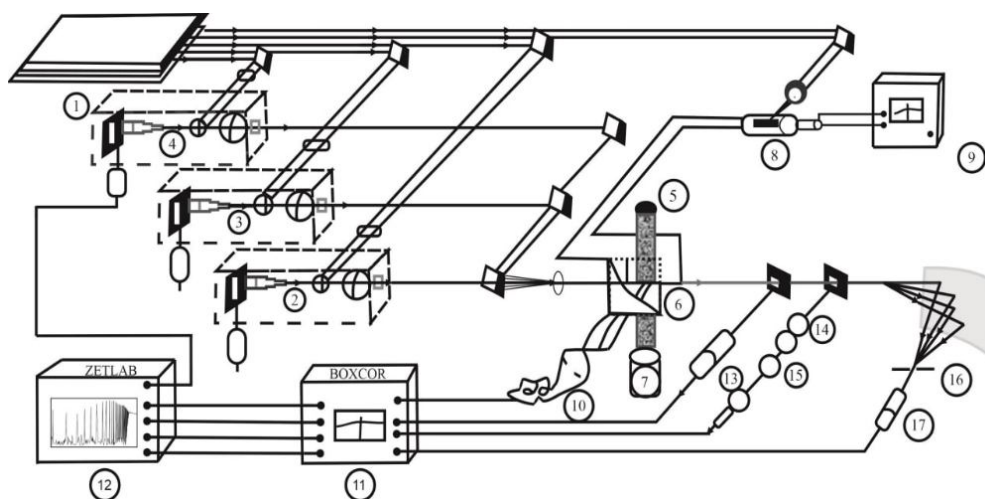


Рис. 1 Схема экспериментальной установки.

1-азотный лазер; 2,3,4- лазеры на красителях; 5-атомный пучок; 6-электроды; 7- атомизатор; 8-разрядник; 9-источник питания; 10-ВЭУ-1; 11-усреднитель импульсных сигналов BOXCOR интегратор; 12- многоканальный самописец ZETLAB; 13-оптика гальваническая лампа ЛСП, 14-интерферометр Фабри-Перо; 15-ФЭУ, 16- монохроматор. 17-фотодиод.

Описываемый спектрометр может работать в режиме нерезонансной фотоионизации возбужденных атомов, а также в режиме резонансной

фотоионизации возбужденных атомов через автоионизационное состояние. Накачка лазеров на красителях осуществлялась импульсным азотным лазером с поперечным разрядом. Азотный лазер входит в число газовых молекулярных лазеров. Генерация происходит за счет переходов между низшими колебательными уровнями электронных состояний π_u π_g молекулы азота. Длина волны генерации лежит в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda=337,1$ нм). Время жизни верхнего уровня рабочего перехода намного меньше времени жизни нижнего, поэтому переход является самоограниченным и лазер на молекулах азота может действовать только в импульсном режиме. При оптимальном давлении 60 мм. рт. ст. энергия генерации составляла 1 МВт в импульсе при напряжении 20 кВ, частота повторения импульсов генерации составляла 1-15 Гц.

Для возбуждения перестраиваемых лазеров на красителях использован ультрафиолетовый азотный лазер. Лазеры на красителе третьей ступени возбуждения был собран по схеме Литмана для получения узкополосного перестраиваемого по частоте излучения. Резонатор образован плотным зеркалом М и плоской дифракционной решеткой G_2 600 штр/мм, работающей в автоколлимационном режиме. Дифракционная решетка G_1 1200 штр/мм играет роль одномерного телескопа дифрактирующего элемента, а также обеспечивает выход излучения из резонатора.

Лазерные лучи пересекают атомный пучок в вакууме между двумя электродами, на которые после лазерного возбуждения подается электрическое поле от генератора импульсного напряжения (ГИН). Ионы, появившиеся в результате фотоионизации ридберговских атомов, вытягиваются через щель на катод вторично-электронного умножителя (ВЭУ). Ионный сигнал от ВЭУ поступает на стробируемый импульсный интегратор, и от него - на самопишущий прибор.

Калибровка длины волны излучения лазера на красителях и настройка на возбуждаемый период осуществлялись с помощью монохроматора и лампы с полым катодом. Одновременно со спектром ионного сигнала записывался опорный спектр от эталона Фабри-Перо. Развертка самопишущего прибора осуществляется синхронно с поворотом решетки лазера на красителе, используемого на последней ступени возбуждения. Измерение значений энергии ридберговских или автоионизационных состояний производилось сопоставлением фотоионных спектров с опорным спектром.

В трехступенчатой схеме возбуждения атомов для насыщения выбранных переходов требуется излучение высокой мощности. В этом случае простой азотный лазер накачки заменялся двухобъемным азотным лазером. При этом суммарная энергия генерации увеличивалась в два раза, т.е. составляла 20 мДж.

В целом, созданный в данной работе высокочувствительный селективный лазерный фотоионизационный спектрометр имеет следующие характеристики: область перестройки - 390-700 нм; ширина линии излучения - $0,01\text{ см}^2$; разрешающая способность - 10^{12} ; селективность на трех ступенях -

10^{15} ; чувствительность - один атом.

В третьей главе «Изучение влияния потерянных s -электронов на потенциалы ионизации атомов РЗЭ» приводятся результаты исследования по определению влияния потерянных s -электронов на потенциалы ионизации атомов РЗЭ и исследования околопороговых и дальних автоионизационных спектров атомов РЗЭ.

Ионизационный потенциал атома представляет собой наименьшую энергию, необходимую для удаления электрона от свободного атома. Он является одной из главных характеристик атома, от которого в значительной степени зависит физико-химическая природа вещества. Наименьшее значение потенциала ионизации в Периодической системе элементов принадлежит атому цезия, оно составляет 3,894 эВ, а наибольшее значение принадлежит атому гелия (27,587 эВ). По мере повышения уровня ионизации в атомах потенциал ионизации также увеличивается. Инертные газы и цветные металлы имеют более высокий потенциал ионизации, чем другие, в то время как щелочноземельные металлы имеют более низкий потенциал ионизации. Помимо первого потенциала ионизации существуют также второй, третий и, далее, n -ый потенциал ионизации. Эти потенциалы генерируются путем удаления одного, второго, третьего и n -ого электрона из атома.

Ионизационный потенциал атомов определяется экспериментально. Определение ионизационного потенциала атома в основном осуществляется спектроскопическими методами. Здесь большим преимуществом обладают лазерно-спектроскопические методы. Лазер может ионизировать нейтральные атомы различными способами: методом селективной ступенчатой фотоионизации, методом многофотонного поглощения, методом сходимости ридберговских серий и другими методами.

Измерение предела сходимости ридберговской серии является простым и точным методом определения величины потенциала ионизации в атомах.

Преимущество этого метода заключается в том, что, во-первых, он точно измеряет значения энергии квантовых состояний вплоть до максимально возможных значений главного квантового числа ($n=70\div 100$). Известно, что все очень тонкие спектроскопические эффекты проявляются при высоких значениях главного квантового числа и изменяют положения высоковозбужденных ридберговских состояний атомов. Эти изменения отражаются в спектрах ридберговских серий. В некоторых случаях дискретные и глубокие спектры (например, автоионизационные состояния, лежащие вблизи границы ионизации) изменяют структуры высоколежащих ридберговских состояний, тем самым изменяя значения границ предела ионизации. Поэтому в атомной спектроскопии важно каждый раз измерять это значение с высокой точностью для атомов каждого элемента.

Для сложных атомов наблюдается несколько пределов сходимости ридберговских уровней. Выбором подходящих промежуточных состояний и числа ступеней возбуждения лазерным излучением можно измерить определенные ридберговские серии. Метод измерения предела сходимости

ридберговских серий является простым и точным методом определения ионизационных потенциалов атомов.

$$\Delta E = E_i - E_n = \frac{R_y}{(n^*)^2} = \frac{R_y}{(n - \Delta)}$$

В отсутствие возмущений и при правильном выборе предела серии E_i термы концов серии E_n описываются формулой Ритца. Зависимость квантового дефекта (Δ) от главного квантового числа (n) должна быть линейной.

Конечно, ридберговские серии для сложных атомов необязательно ложатся точно на прямую линию, как этого требует формула Ритца, не учитывающая возмущения уровней. Тем не менее, наблюдаемые зависимости квантового дефекта $\Delta = n - n^*$ от главного квантового числа n позволяют подгонять их под прямые горизонтальные линии только при определённом значении ионизационного потенциала. Такие зависимости для атомов гадолиния (Gd) и иттербия (Yb) при различных значениях ионизационного потенциала построены нами на основе проведённых экспериментов по исследованию ридберговских спектров атомов редкоземельных элементов. Спектры ридберговских серий атом гадолиния и иттербия приведены на рис. 2а и 2б.

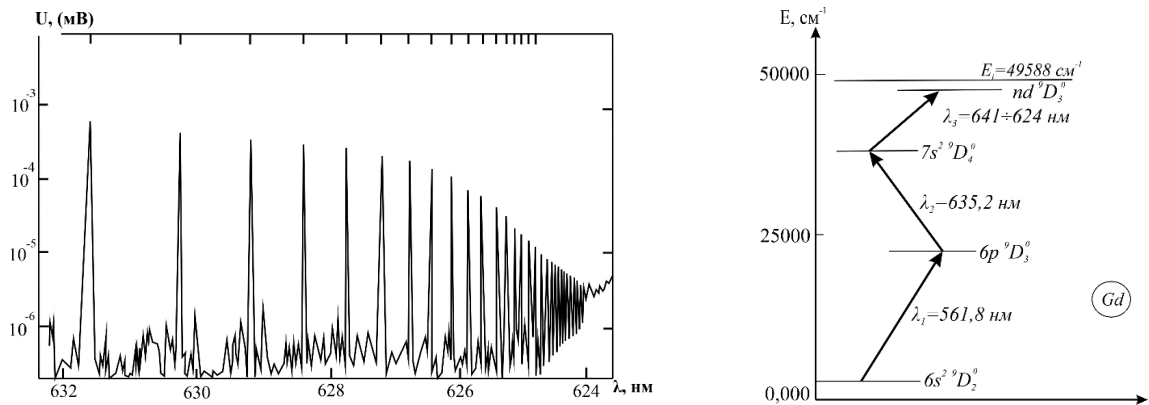


Рис. 2а. Схема возбуждения и спектры ридберговского состояния атома гадолиния.

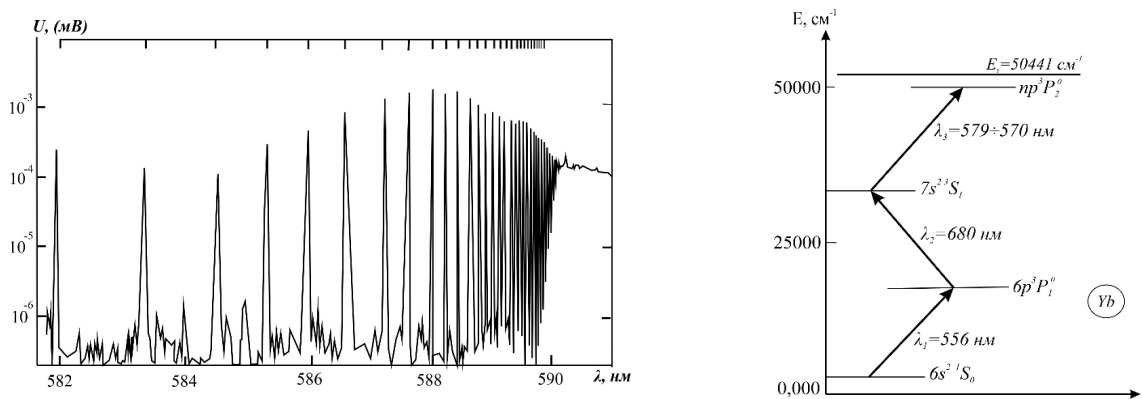


Рис. 2б. Схема возбуждения и спектры ридберговского состояния атома иттербия.

В результате обработки этих спектров были определены новое значение ионизационных потенциалов всех лантаноидов. Например, значение ионизационного потенциала атома церия равнялось $44672,591 \pm 0,01 \text{ см}^{-1}$. Ошибка измерения определялась в основном измерением частоты переходов ридберговских серий, и она равнялась $\Delta\nu = 0,01 \text{ см}^{-1}$. Новое значение потенциала ионизации атома церия больше прежнего, измеренного методом ионизации электронным ударом.

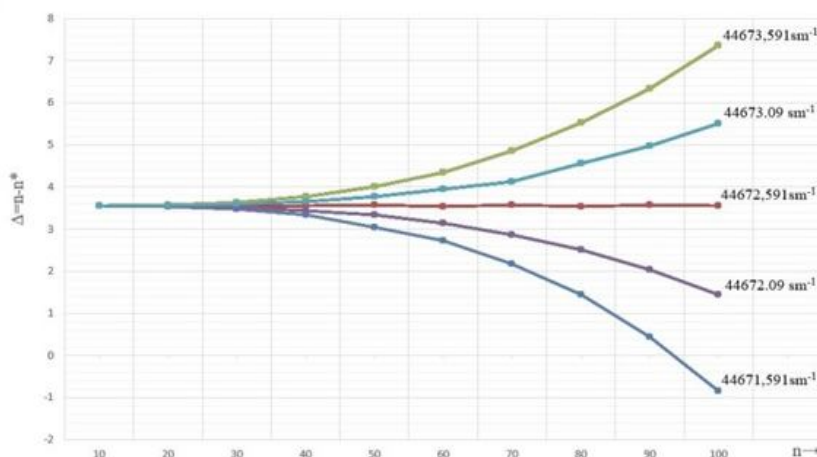


Рис. 3. Зависимости квантовых дефектов $\Delta = n - n^*$ от главного квантового числа n атома церия при различных значениях потенциала ионизации.

Величина поправки $\Delta E_i = 0,8 \text{ см}^{-1}$ значительно больше возможных систематических ошибок ($\Delta\nu = 0,01 \text{ см}^{-1}$), связанных с определением длин волн исследуемых переходов по эмиссионному спектру железа. Такое расхождение нельзя объяснить систематической ошибкой эксперимента или влиянием внешнего электрического или магнитного поля. Значение ионизационного потенциала атома церия представляется нам более точным, так как оно было определено по серии ридберговских состояний с существенно большими значениями главного квантового числа.

Спектры элементов лантаноидов с f -оптическими электронами очень сложны. 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. Для конфигурации группы f^k число термов может увеличиться до нескольких тысяч.

По своему характеру спектры лантаноидов можно разбить на две группы. Спектры первой группы элементов (La, Eu, Tu, Yb) беднее линиями. Спектры второй группы элементов (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) очень богаты линиями, причем группа интенсивных линий в этих спектрах очень мала. Подобное различие в виде спектров обусловлено изменением прочности связи электронов $4f$, $5d$, $6s$, определяющих положение низких термов при переходе от одного элемента к другому. Значительно большая

сложность спектров Ce, Pr, Nd, Pm, Tb связана с тем, что большое число уровней конфигурации $4f^{k-1}5d$ и $4f^k$ расположено сравнительно близко к основному состоянию. У гадолиния и самария основные термы лежат на большом расстоянии от остальных термов основной конфигурации. У элементов Dy, Ho, Er уровни конфигурации $4f^{k-1}5d$ лежат значительно выше уровней конфигурации $4f^k$. Это приводит к упрощению спектров Gd, Sm, Dy, Ho, Er.

Из-за сложности спектров пределы ионизации, измеренные разными методами, дали разные результаты. Поэтому, методом селективной ступенчатой лазерной фотоионизации были экспериментально прописаны все спектры ридберговских состояний лантаноидов. На основании полученных спектров были построены графики зависимости главного квантового числа от квантовых дефектов для атомов. Из графиков были найдены новые, более точные значения ионизационных потенциалов РЗЭ. Эти данные приведены в Таблице 1, и там же для сравнения приведены данные, полученные другими методами.

Таблица 1.

Новые и более точные значения ионизационных потенциалов РЗЭ

Z	Элемент	Конфигурация	E_{i1}, cm^{-1}	E_{i2}, cm^{-1}	E_{i3}, cm^{-1}
58	Ce	$4f^0 6s^2$	43876,2	44158,49	44672,591
59	Pr	$4f^1 6s^2$	43311,6	43739,09	-----
60	Nd	$4f^2 6s^2$	44279,5	44271,41	44562,255
61	Pm	$4f^3 6s^2$	-----	44795,67	45022,310
62	Sm	$4f^5 6s^2$	45005,4	45416,71	45519,224
63	Eu	$4f^6 6s^2$	45811,9	45731,27	45734,734
64	Gd	$4f^7 5d 6s^2$	50328,6	49530,11	49604,793
65	Tb	$4f^8 6s^2$	47102,4	47199,18	47295,646
66	Dy	$4f^9 6s^2$	47586,3	47804,10	47901,364
67	Ho	$4f^{10} 6s^2$	48312,2	48538,05	48567,572
68	Er	$4f^{11} 6s^2$	47828,3	49207,49	49262,010
69	Tm	$4f^{12} 6s^2$	49280,0	49876,92	49879,826
70	Yb	$4f^{13} 6s^2$	50086,6	51248,05	50441,022

Примечания:

E_{i1} - Электронная бомбардировка,

E_{i2} - Спектроскопический метод экстраполяции,

E_{i3} - Подгонка сходимости ридберговской серии.

Ионизация атомов группы лантанидов соответствует отрыву одного из $6s$ -электронов. Как видно из таблицы, потенциалы ионизации лантаноидов близки друг к другу и лежат около 6 эВ. Но наблюдается небольшое повышение его значения с увеличением атомного номера (Z). Нами более тщательно была исследована эта зависимость. Полученные результаты приведены на рис.4.

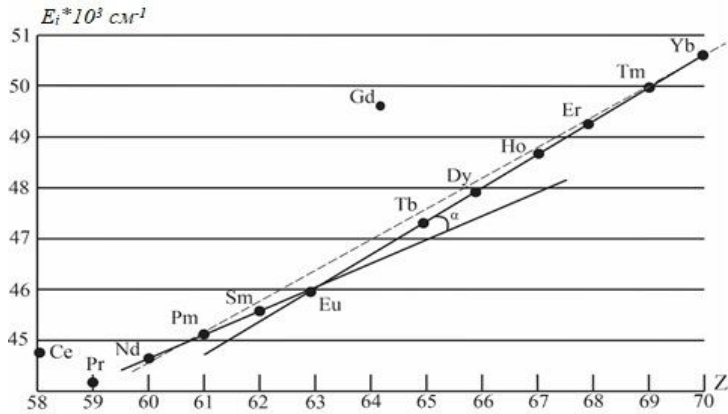


Рис. 4. Зависимость значения ионизационных потенциалов лантаноидов, измеренная методом подгонки сходимости ридберговской серии, от атомного номера (Z).

Как видно из рисунка, зависимость состоит из двух прямых линий: при малых значениях Z зависимость E_i резко отличается от зависимости при больших значениях ($Z > 65$). Это обстоятельство, по-видимому, связано с порядком заполнения электронных оболочек атома, т.е. сначала электронные оболочки заполняются по принципу Паули (малая часть зависимости), далее, преждевременно уровням $5p$, электронами начинают заполняться $5d$ -уровни. За счет этого процесса величина потенциала ионизации резко возрастает, и зависимость переходит от квадратичной к кубической. Тем самым возникает равновесие сил между валентным электроном и атомным остовом и образует стабильную атомную систему.

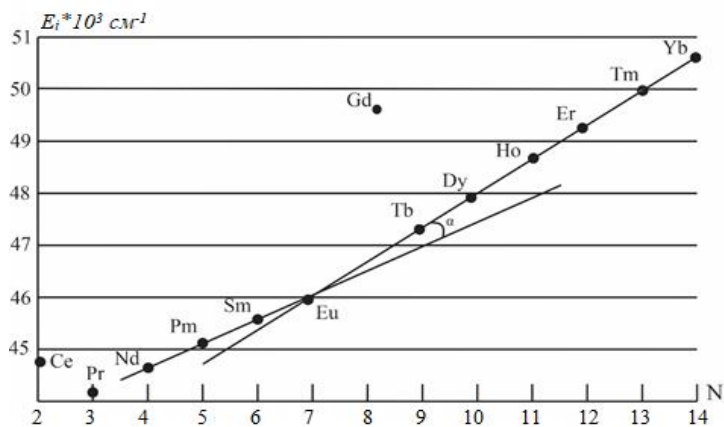


Рис.5. Зависимость между величиной потенциала ионизации (E_i) лантаноидов от количества потерянных s -электронов (N)

Как отмечалось выше, для редкоземельных элементов ионизация заключалась в потере одного s -электрона из конфигурации $4f^N 6s^2 (N=2-14)$.

Были изучены изменения ионизационных потенциалов (E_i) от количества потерянных s -электронов (N). Эта зависимость приведена на рис. 5.

Из графика видно, что при $N < 8$ крутизна зависимости резко отличается от зависимости при больших $N > 8$ значениях. Такое поведение зависимости качественно может быть объяснено на основе принципа Паули и правила Хунда. Численная согласованность результатов эксперимента объясняется методом Хартри-Фока.

Таким образом, во-первых, 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 две зависимости (рис.4. и рис.5.), можно прийти к выводу о том, что величина ионизационных потенциалов атомов формируется за счет положения валентных электронов в последней оболочке нейтрального атома. В редкоземельных атомах валентными электронами являются $6s$ -электроны.

Автоионизационные спектры РЗЭ имеют очень сложную структуру. Несмотря на это, на сегодняшний день удалось зарегистрировать частичные спектры автоионизационных резонансов разными методами. Их спектры лежат в основном в видимой, ультрафиолетовой и вакуумно-ультрафиолетовой областях спектра. В этом случае проблемой является то, что очень трудно их правильно и полностью идентифицировать из-за сложности спектра. Первые эксперименты в этой области были проведены на синхротроне с разрешением 0,15 А и энергией 0,5 ГэВ, работающем в диапазоне 1100÷300 А. При проведении эксперимента использовалась дифракционная решетка, покрытая золотой пленкой, с поверхностью 100×100 мм² и с радиусом кривизны 1 метр. Обратная линейная дисперсия составляет 4,2 А/мм. В результате экспериментов были записаны спектры поглощения самария, европия, диспрозия, голмия, эрбия, тулия и иттербия. Эти спектры показаны на рис. 6.

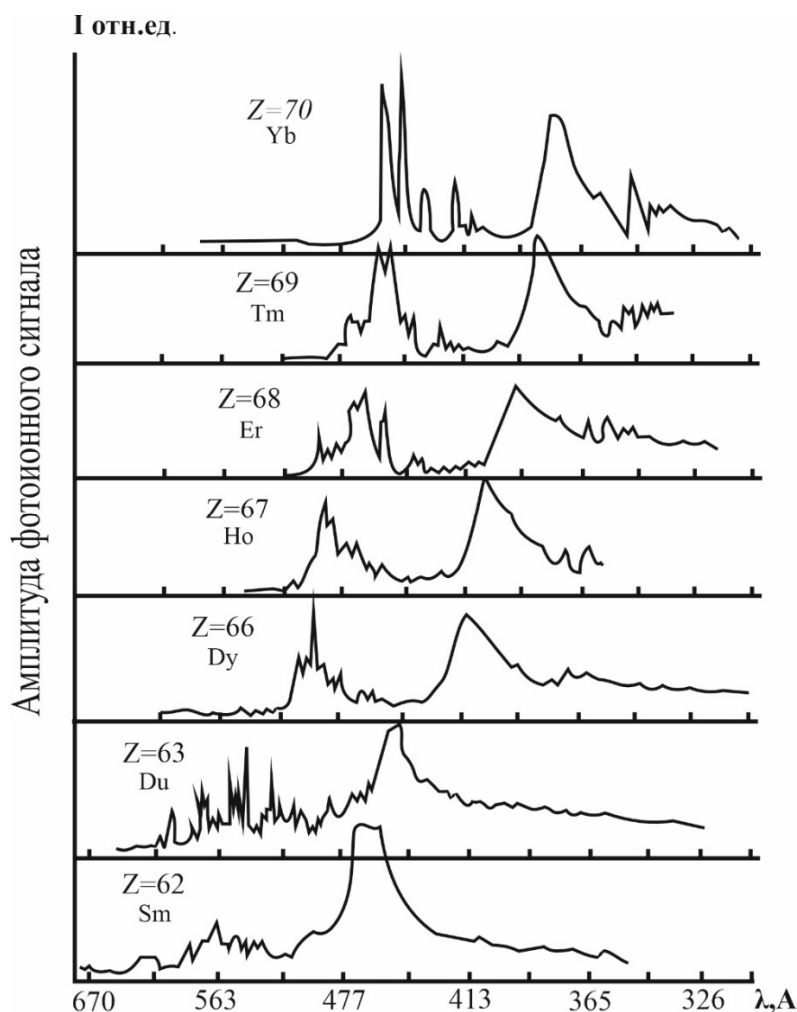


Рис. 6. Обобщенные и сравнительные спектры дальних автоионизационных состояний атомов РЗЭ.

Широкие асимметричные резонансы в спектрах предположительно отнесены к фотоионизационному континууму, следующему за пределом серии спектров $p^5 \ ^2P_{3/2}$ с высокими интенсивностями. Анализ этих спектров и спектров, полученных в наших экспериментах, показывает, что спектральная классификация автоионизационных спектров лантаноидов связана с возбуждением из основного или возбужденного состояния атомов.

Наблюдаемые автоионизационные резонансы являются широкими и асимметричными, что объясняется образованием двух одинаковых ионов. Если мы рассмотрим этот механизм на примере иттербия, то предполагается, что если энергия перехода лежит между пределами $5p^{52}P_{1/2}$ и $5p^{52}P_{3/2}$, то могут произойти следующие квантовые переходы: $5p^5(^2P_{1/2})6s^2nd \rightarrow 5p^5(^2P_{3/2})6s^2np, f$, т.е. автоионизация на первом этапе происходит сначала не из основного состояния, а из возбужденного состояния $5p^5(^2P_{3/2})6s^2$, поскольку энергия иона выше, чем начальная потенциальная энергия иона. Затем идет еще один процесс автоионизации, который связан с образованием второго иона иттербия. Таким образом, одновременно образуются два фотоэлектрона. Когда первая фотоэлектронная энергия равна разности между энергией фотона и квантовых уровней с энергией $YbII5p^{52}P_{3/2}$, вторая фотоэлектронная энергия

определяется разностью между квантовым уровнем с энергией $5p^{52}P_{3/2}$ (31,35 эВ) и энергией основного состояния иона YbIII, которая на 18,44 эВ выше основного состояния нейтрального атома. Таким образом, второй фотоэлектрон имеет определенное значение, т.е. $31,35 \text{ эВ} - 18,44 \text{ эВ} = 12,91 \text{ эВ}$. Полуширина наблюдаемых спектральных максимумов составляет $\Gamma=240 \text{ см}^{-1}$ или 0,03 эВ.

Из графиков (рис. 6.) видно, что спектры каждого элемента состоят из двух групп спектров. Первая группа спектров имеет пиковую структуру и соответствует малым значениям энергии, то есть они расположены в длинноволновой стороне автоионизационных спектров. Как упоминалось выше, эти спектры обусловлены ионизацией атомов из возбужденных состояний. Вторая группа спектров имеет гладкий внешний вид, близкий к гауссовой форме, но асимметричный спектр, состоящий из интенсивных спектров с определенным максимальным значением энергии. Эти спектры обусловлены ионизацией атомов из основного состояния.

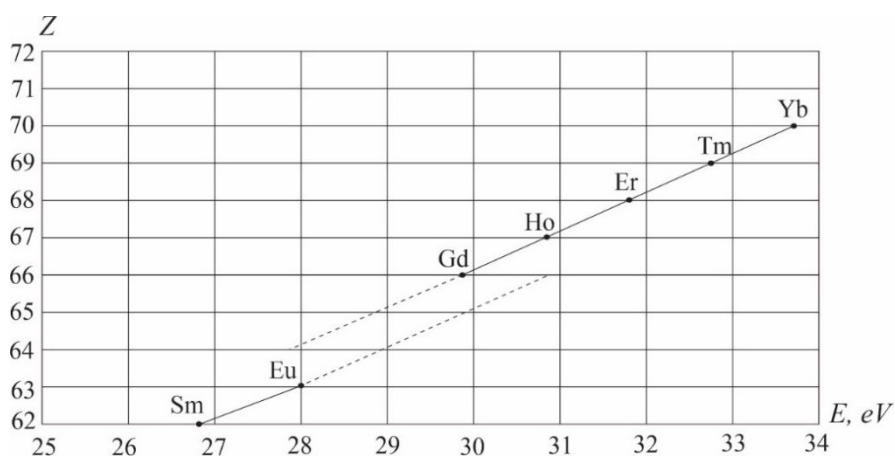


Рис. 7. Зависимость максимальных значений энергии дальних автоионизационных спектров (E), от атомного номера элемента (Z).

Здесь наблюдается интересное явление. Мы изучали зависимость значений максимальной энергии асимметричных спектров автоионизационных состояний от атомного номера элемента (Z) (рис. 7). Оказалось, что график состоит из двух параллельных линий, т.е. прямолинейная зависимость обрывается при $Z=64$ и 65 . Эти значения соответствуют элементам гадолиния и тербия с атомными номерами $Z=64$ (Gd) и $Z=65$ (Tb).

Это несоответствие объясняется тем, что $5d$ -уровень начинает заполняться преждевременно. Только у этих двух элементов (Gd, Tb) наряду с уровнями $5p$ электронами начинают заполняться $5d$ -уровни. Тот же самый процесс происходит позже с элементом $Z=71$ (Lu).

В четвертой главе «**Изучение относительной прочности связи f -, s - и d -электронов РЗЭ(лантаноидов)**» исследованы относительные прочности связи различных электронных конфигураций редкоземельных элементов. По регистрации интенсивности оптических спектров лантаноидов объяснено выполнение принципа Паули и принципа энергетической выгоды

заполнения электронных оболочек. Обнаружена общая тенденция упрочнения связи $4f$ -электронов по сравнению со связью $5d$ -электронов. Показано, что чем больше заряд ядра, тем прочнее связь $4f$ -электронов по сравнению с валентными $5d$ - электронами, обладающими большим главным квантовым числом.

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 обуславливает характер получающихся спектров. 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 вопросом для редкоземельных элементов как происходит заполнение электронных оболочек, почему существует отклонение от "идеальности" заполнения электронных оболочек ($N=2n^2$) и какова при этом относительная прочность связи различных электронов. В настоящей работе сделана попытка объяснения некоторых вопросов, связанных с относительной прочностью связи различных электронных конфигураций редкоземельных элементов, в частности лантаноидов.

В наших предыдущих работах 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). Зависимость имеет явно линейной характер, но состоит из двух частей: при малых значениях Z и N зависимость E_i отличается на угол α от зависимости при больших значениях, т.е. $Z > 65$ и $N > 8$ (см.рис.4).

Такое поведение зависимости качественно может быть объяснено на основе принципа Паули и правила Хунда. Численная согласованность результатов эксперимента объясняется методом Хартри-Фока. 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 зависимости, можно придти к выводу о том, что величина ионизационных потенциалов атомов формируется за счет положения валентных электронов в последней оболочке нейтрального атома. Но появление $5d$ -электронов в конфигурации элементов, находящихся в середине группы лантаноидов (Gd), по-видимому ослабляет электронные связи $4f$ с ядром и влияет на ход поведения зависимости между величиной потенциала ионизации (E_i) лантаноидов от количества потерянных s -электронов (N).

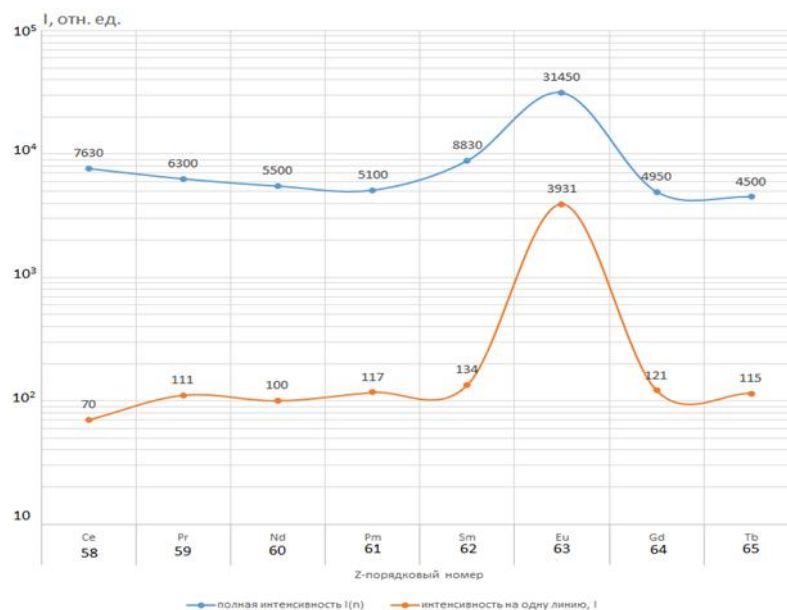


Рис. 8. Сравнения интегральных и отдельных интенсивностей спектров некоторых лантаноидов

Для подтверждения этого вывода, т.е. для определения относительной прочности электронных связей, нами были исследованы интенсивности фотоионных спектров редкоземельных элементов. Интенсивности интегральных и отдельных линий спектров некоторых лантаноидов приведены на рис. 8.

Как видно из графика, в случае атома Eu интегральная и отдельная интенсивности 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 относительная интенсивность высока. Здесь, прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что нормальные конфигурации большинства лантаноидов не содержат $5d$ -электронов. Заполнение оболочки $4f$ начинается у Ce. В атоме La электрон $5d$ связан более прочно, чем электрон $4f$, а в атоме Ce, наоборот, электрон $4f$ связан прочнее, и Ce является первым настоящим редкоземельным элементом. Однако, в первой половине ряда лантаноидов прочность связи последнего электрона $4f$ лишь немногим больше прочности связи электрона $5d$, и поэтому конфигурация $4f^{k-1}5d$, хотя и не является нормальной, но ее уровни лежат весьма глубоко.

Весьма характерное явление наблюдается в середине ряда лантаноидов для атомов Eu и Gd. Ровно наполовину заполненная f -оболочка (конфигурация $4f$) 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, обуславливающие наиболее интенсивные линии спектра Eu, получаются за счет возбуждения одного из электронов оболочки $6s$ при неизменном состоянии оболочки $4f^7$. С другой стороны, спектр Eu

напоминает типичный двухэлектронный спектр Ва. Разница сводится к тому, что в нормальном состоянии 1S_0 атом Ва имеет спин, равный нулю, а в нормальном состоянии $^8S^0_{7/2}$, атом Еи 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 6s или 5d 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 4f является энергетически менее выгодным, чем присоединение электрона 5d. Это указывает на наличие основных конфигураций типа $4f^k6s^2$ и на не очень глубокое расположение уровней конфигураций $4f^{k-1}5d6s^2$, иначе спектры были бы очень сложны. Здесь, несомненно, проявляется общая тенденция электронов 4f быть связанными значительно прочнее, чем электроны 5d. 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.

В результате наблюдаются некоторые закономерности группировки спектров лантаноидов по прочности их электронных связей (таблица №2). Тут же для сравнения приведена степень сложности спектров лантаноидов.

Таблица №2

Закономерности группировки спектров лантаноидов по прочности их электронных связей

Z	Элемент	Конфигурация	Число электронов			степень сложность спектров [1]	степень прочности электронных связей (наст. раб.)		
			4f	5d	6s		4f	5d	6s
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	**	***	*

Нетрудно заметить ту важную роль, которую играет общая тенденция упрочнения связи 4f-электронов по сравнению со связью 5d-электронов. Эта

тенденция является вполне естественной, - чем больше заряд ядра, тем прочнее будут связаны $4f$ -электроны по сравнению с «более внешними» $5d$ -электронами, обладающими большим главным квантовым числом.

Основываясь на обсужденных выше результатах и выводах для прочности электронных связей можно вести обозначения: сильная (***), слабая (*) и средняя (**) прочность электронной связи с атомным остовом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены методом измерения предела сходимости ридберговских серий, новые и более точные значения ионизационных потенциалов РЗЭ, и исследована их зависимость от атомного номера (Z). Как видно, зависимость состоит из двух прямых линий: при малых значениях Z зависимость E_i отличается от зависимости при больших значениях ($Z > 65$). Это явление объясняется порядком заполнения электронных оболочек атома.

2. Изучены изменения ионизационных потенциалов (E_i) от количества потерянных s -электронов (N). Установлено, что при $N < 8$ крутизна зависимости значительно отличается от крутизны зависимости при $N > 8$. Такое поведение зависимости качественно может быть объяснено на основе принципа Паули и правила Хунда.

3. Зарегистрированные спектры автоионизационных состояний каждого элемента РЗЭ состоят из двух групп спектров. Первая группа имеет пиковую структуру и соответствует малым значениям энергии, то есть они расположены в длинноволновой части автоионизационных спектров. Эти спектры обусловлены ионизацией атомов из возбужденных состояний.

4. Вторая группа спектров имеет гладкий внешний вид, близкий к гауссовой форме, но асимметричный, состоящий из интенсивных спектров с определенным максимальным значением энергии. Обнаруженные спектры обусловлены ионизацией атомов из основного состояния.

5. Элементы, стоящие в ряде лантаноидов, имеют большую прочность связи $4f$ -электронов с ядром. Но появление $5d$ -электронов в конфигурации элементов, находящихся в середине группы лантаноидов (Gd), по-видимому, ослабляет электронные связи $4f$ с ядром и является причиной изменения хода поведения зависимости величины потенциала ионизации (E_i) от количества потерянных s -электронов (N).

6. Для прочности электронных связей введены обозначения: сильная (***), слабая (*) и средняя (**) прочность электронной связи с атомным остовом.

**SCIENTIFIC COUNCIL PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 ON AWARD OF
SCIENTIFIC DEGREES AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY
NAMED AFTER SH.RASHIDOV**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED AFTER SH.RASHIDOV

KURBANIYAZOV ANVAR SAPARBAYEVICH

**STUDY OF THE EFFECT OF S-ELECTRONS ON THE IONIZATION
POTENTIALS OF ATOMS AND RELATIVE STRENGTH OF THE
ELECTRON BOND OF RARE-EARTH ELEMENTS.**

01.04.05 – Optics

DISSERTATION ABSTRACT

of the doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences

Samarkand – 2022

The dissertation theme of the doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences has been registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number _____

The dissertation work has been carried out at Samarkand State University named after Sh.Rashidov.

An abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is available on the website of the Scientific Council (www.samdu.uz) and on the Information and Education Portal “ZiyoNet” (www.ziyo.net).

Scientific supervisor:

Eshkabilov Napas Beknazarovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Official opponents:

Davletov Ikrom Yusubovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Murogov Gulom

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor

Leading organization:

Karshi State University

The defense of the dissertation will take place on « ____ » _____ 2022 at ____ at the meeting of the Scientific Council _____ at the Samarkand State University named after Sh.Rashidov (Address: 140104 Samarkand, University boulevard 15; Tel. 998662391387, 2391140).

The dissertation can be looked through in the Information Resource Centre of the SamSU named after Sh.Rashidov. (Address: 140104 Samarkand, University boulevard 15; Tel. 998662391387, 2391140).

Abstract of dissertation was sent out on « ____ » ____ ____ г.

(Mailing report № ____ « ____ » ____ ____ г.

M.Kh.Ashurov

Chairman of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences D.Ph.M.S., academician

R.M. Rajabov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, PhD.Ph.M.S

D.I. Semenov

Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, D.Ph.M.S, associate professor

INTRODUCTION (annotation of PhD dissertation)

The aim of the research is to systematically study the rydberg and autoionization spectra of rare earth elements (REE), to determine on their basis the exact values of the ionization potentials of all lanthanides and to establish a relationship between the ionization potential of atoms and the number of lost electrons during laser multistage photoionization, as well as to study the mechanisms of formation of spiked and smooth, asymmetric autoionization lanthanide resonances.

In addition, an attempt was made to explain some issues related to the relative strength of the bonds of various electronic configurations of REE, in particular lanthanides.

Tasks of the research:

Systematically study the rydberg and autoionization spectra of REE atoms near the ionization boundaries and determine the exact values of the ionization potentials of all lanthanides by the rydberg series convergence method.

Establish a relationship between the ionization potential of atoms and the number of lost electrons during laser excitation, as well as study the mechanisms of formation of autoionization resonances of lanthanides.

A detailed study of the REE spectra to draw unambiguous conclusions about the electronic configurations and about the bond strength of various electrons.

At that:

- determine which level configuration is the deepest, thus which configuration is normal.
- for REE, how the electron shells are filled and why there is a deviation from "ideality" when filling the electron shells
- what is the relative strength of the bond of various electrons with the atomic core?

The object of research is the electronic configurations of atoms and ions of rare earth elements (REE), belonging to the group of lanthanides.

The subject of the study is the study of the effect of lost s-electrons on the ionization potentials of atoms and their manifestation in the spectra of rydberg and autoionization states of rare-earth atoms.

The scientific novelty of the research is as follows:

1. For the first time, new and more accurate values of the ionization potentials (E_i) of REE have been found, and their dependences on the atomic number (Z) and on the number of lost s-electrons (N) have been studied.

2. It was found that both dependences consist of two straight lines: at small values of Z and N , the dependence on E_i is close to quadratic, and at large values of Z and N , the dependence sharply increases and becomes close to cubic. This phenomenon is explained by the order in which the electron shells of the atom are

filled.

3. It was revealed that the spectra of autoionization states of REE consist of two groups of spectra; the first, have a spike structure and correspond to low energies and are due to the ionization of atoms from excited states, the second group of spectra has a smooth appearance, close to a Gaussian form, but asymmetric, consisting of intense spectra with a certain energy maximum, which are due to the ionization of atoms from the ground state.

4. It has been established that the $4f$ electrons are bound more strongly than the $5d$ electrons, and then the $5s$ and $5p$ electrons. For a sufficiently large nuclear charge, $4f$ electrons with a lower quantum number are bound much stronger than electrons with a higher quantum number, regardless of the orbital quantum number.

5. It is shown that the elements in the series of lanthanides have a high bond strength of electrons $4f$ with the nucleus. But the appearance of $5d$ electrons in the configuration of elements located in the middle of the lanthanide group (Gd) apparently weakens the $4f$ electronic bonds with the nucleus and causes a change in the behavior of the dependence of the ionization potential (E_i) on the number of lost s-electrons (N).

Implementation of the research results are as follows:

For the first time, the first ionization potentials of neutral atoms of rare earth elements were determined with great accuracy by the convergence of rydberg series method. By choosing the optimal scheme of excitation and ionization, a method for a three-stage scheme of excitation of REE atoms has been developed.

The dependence of the values of the maximum energy of the spectra of autoionization states on the atomic number of the element (Z) was studied, and it was found that the dependence consists of two parallel lines, i.e. the straight-line dependence breaks off at $Z=64$ and 65 . The phenomenon is explained by the premature filling of $5d$ -levels due to the principle of energetically favorable filling of electron shells.

A general trend of strengthening the bond of $4f$ electrons compared to the bond of $5d$ electrons was found, and the fulfillment of the Pauli principle and the principle of energetically favorable filling of electron shells were explained.

It has been shown that the greater the nuclear charge, the stronger the bond of $4f$ electrons compared to $5d$ valence electrons, which have a large principal quantum number.

Based on the obtained results and conclusions, for the first time, the following notations were introduced for the strength of electronic bonds: strong (***) , weak (*) and medium (**) strength of the electronic bond with the atomic core

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, __ chapters, a conclusion and a list of references. The volume of the dissertation is __ pages including __ figures, __ tables and __ references.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Эшкабилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Об относительной прочности связи f -, s - и d - электронов редкоземельных элементов. // Известия высших учебных заведений. Томск. 2022. - Т. 65. - № 8. - С. 24-27. (№1. Scopus; IF=0.616). DOI: 10.17223/00213411/65/8/24

2. Эшкабилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Изучение относительной прочности связи f -, s - и d -электронов редкоземельных лантаноидов. // Узбекский физический журнал. Ташкент. 2022. - Т.24. - №2. - С.119-123. (01.00.00.№5). DOI: <https://doi.org/10.52304/v24i2 330>

3. Eshkabilov N. B., A. S. Kurbaniyazov A. S., and Sh. R. Haidarov. Laser photoionization spectroscopy of rhdberg and autoionizing states of rare-earth element atoms. // Russian Physics Journal. PleiadesPublishing, NewYork, 2022. - Vol. 64, - No 10, - PP. 1872-1879. (№1. Scopus; IF=0.616). DOI 10.1007/s11182-022-02535-2

4. Эшкабилов Н.Б., Курбаниязов А.С., Хайдаров Ш.Р. Лазерная фотоионизационная спектроскопия ридберговских и автоионизационных состояний атомов редкоземельных элементов. // Известия высших учебных заведений. Томск. 2021. - Т. 64. - № 10. - С. 79-85. (№1. Scopus; IF=0.616). DOI: 10.17223/00213411/64/10/79

5. Эшкабилов Н.Б., Хайдаров Ш.Р., Курбаниязов А.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия ридберговских и автоионизационных состояний атомов редкоземельных элементов. // Научный Вестник СамГУ. Самарканд. 2020. - №3. - С.137-145. (01.00.00.№2).

II бўлим (II часть; II part)

1. Эшкобилов Н.Б., Никульшин Б.В., Курбаниязов А.С. Изучение оптимальной схемы возбуждения и ионизации лантаноидов редкоземельных элементов лазерным излучением. // Научный журнал «Интернаука». Москва. 2022. - 38 (261) часть 2. - С. 27-29.

2. Eshkabilov N.B., Kurbaniyazov A.S. Determination of the ionization potentials of atoms by measuring the limit of convergence of ridberg series. // XLIV International Scientific-Practical conference «Russian Science in the Modern World». 2022. February 28. Moscow. - PP. 55-56.

3. Eshkabilov N.B., Kurbaniyazov A.S., Haidarov Sh.R., Kurbaniyazov S.X. Study of the influence of lost s-electrons on the ionization potentials of rare earth atoms during photoionization by laser radiation. // Journal of Critical Reviews. Kuala Lumpur. 2020. -Vol 7, - Issue. - PP. 3158-3161.

4. Эшкобилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Определение ионизационных потенциалов атомов методом измерения предела сходимости ридберговских

серий. // Сборник статей по материалам LVIII-LIX международной научно-практической конференции. 2022. Апрель 27-28. Москва. - С. 49-53.

5. Эшкабилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Определение ионизационных потенциалов атомов методом измерения предела сходимости ридберговских серий. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Проблемы фотоники и перспективы развития». 2022. Май 27-28. Ургенч. - С. 94-95.

6. Эшкобилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Атомларнинг ридберг ҳолатига электростатик майдонининг таъсирини тадқиқи. // Республика илмий - амалий анжуман материаллари “Физика фани техника соҳасидаги тутган ўрни”. 2021. Май 28. Нукус. 349-351 б.

7. Эшкабилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Исследования околопороговых и дальних автоионизационных спектров атомов редкоземельных элементов. // Журнал «Fan, ta'lim va amaliyot integratsiyasi» Самарканд. 2020. - Т.1. -№1. - С. 12-19.

8. Эшкобилов Н.Б., Умарова Г.С., Курбаниязов А.С. Лазерно-ионизационный метод определения ионизационных потенциалов редкоземельных элементов. // Материалы Республиканской конференции «Роль одаренной молодежи в развитии физики». 2020. Май 19. Ташкент. - С. 9-11.

9. Эшкобилов Н.Б., Курбаниязов А.С. Электростатик майдонининг ридберг ҳолатига таъсири. // Республика илмий - амалий анжумани материаллари “Физиканинг ҳозирги замон таълимидаги ўрни”. 2019. Декабр 13-14. Самарканд. 284-285 б.

Автореферат Шароф Рашидов номидаги Самарқанд Давлат университетининг “СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси” журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлари ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 1/6 “Times New Roman” гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма тобоғи: 4. Адади 100. Буюртма №

Гувоҳнома №

“Самарқанд давлат чет тиллар институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: