



HAL
open science

Émissions au voisinage des discontinuités d'absorption dans la région L des spectres X des terres rares

Paul Sakellaridis

► **To cite this version:**

Paul Sakellaridis. Émissions au voisinage des discontinuités d'absorption dans la région L des spectres X des terres rares. *J. Phys. Radium*, 1955, 16 (4), pp.271-273. 10.1051/jphysrad:01955001604027100 . jpa-00235142

HAL Id: jpa-00235142

<https://hal.science/jpa-00235142>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉMISSIONS AU VOISINAGE DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION DANS LA RÉGION L DES SPECTRES X DES TERRES RARES

Par PAUL SAKELLARIDIS,

Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris.

Sommaire. — Pour les éléments des terres rares, les émissions X situées au voisinage des discontinuités d'absorption L qui mettent en jeu des électrons $4f$, $5p$ et $5d$, présentent un intérêt particulier. Cet article rapporte l'étude systématique de ces émissions pour les éléments : Eu, Gd, Tb, Ho, Tm à l'état d'oxydes correspondant à la valence 3.

L'émission globale $\gamma_4\gamma'_4$ ($L_I O_{II,III}$) apparaît complexe avec un élargissement plus marqué vers les petites longueurs d'onde; elle montre plusieurs maxima et minima secondaires dont les fréquences et les distances énergétiques par rapport au maximum principal $\gamma_4\gamma'_4$ ont été déterminées.

Les résultats obtenus ainsi que d'autres déjà connus concernant le spectre M de ces éléments indiquent une coïncidence des émissions γ_6 ($L_{II} O_{IV}$) et γ'_8 ($L_{II} N_{VI,VII}$) d'une part et β_5 ($L_{III} O_{IV,V}$) et β'_7 ($L_{III} N_{VI,VII}$) d'autre part.

Une étude détaillée des spectres L de plusieurs terres rares dont la technique expérimentale et les principaux résultats sont donnés dans des publications antérieures [1] a montré certaines de leurs émissions qui présentent un intérêt spécial; en particulier, celles qui se situent au voisinage des trois discontinuités d'absorption.

Les émissions à rechercher pour les atomes des terres rares étudiées seraient $\gamma_4\gamma'_4$ ($L_I O_{II,III}$) et $L_I O_{IV,V}$ pour L_I , les émissions γ_6 ($L_{II} O_{IV}$) et γ'_8 ($L_{II} N_{VI,VII}$) près de L_{II} et les émissions β_5 ($L_{III} O_{IV,V}$) et β'_7 ($L_{III} N_{VI,VII}$) près de L_{III} . Leur intérêt réside en ce qu'elles mettent en jeu les électrons $4f$, $5p$ et $5d$.

Dans tous les cas des éléments étudiés (Eu, Gd, Tb, Ho, Tm), l'analyse a porté sur l'oxyde de la valence 3; je n'ai pas pu séparer les émissions γ_4 et γ'_4 même en deuxième ordre. J'ai donc mesuré le maximum de cette émission comme $\gamma_4\gamma'_4$, ce qui donne une valeur globale de la transition $L_I O_{II,III}$.

L'émission globale ($\gamma_4\gamma'_4$) est constituée par une large bande présentant une structure. Le maximum principal se situe entre plusieurs maxima et minima. La bande présente dans tous les cas un élargissement plus marqué vers les petites longueurs d'onde, presque jusqu'à la position de la discontinuité d'absorption L_I .

J'ai fait une étude détaillée de cette émission et j'ai calculé les fréquences correspondant aux différents maxima et leurs distances énergétiques par rapport au maximum $\gamma_4\gamma'_4$ (tableau I).

Dans le cas de l'euporium, l'émission $\gamma_4\gamma'_4$ coïncide avec la raie $K\alpha_2$ du cuivre. J'ai fait tout mon possible pour éviter le cuivre en remplaçant toutes les pièces du tube à rayons X qui pouvaient en contenir par d'autres en acier et chrome, mais je n'ai pas pu l'éliminer complètement et il m'a été impossible de séparer les deux raies. J'ai donc donné comme longueur d'onde de l'émission $\gamma_4\gamma'_4$ de l'euporium celle de la raie $K\alpha_2$ du cuivre.

Les figures 1 à 4 représentent des enregistrements microphotométriques de l'émission $\gamma_4\gamma'_4$ des éléments Gd, Tb, Ho, Tm où l'on voit bien sa forme complexe.

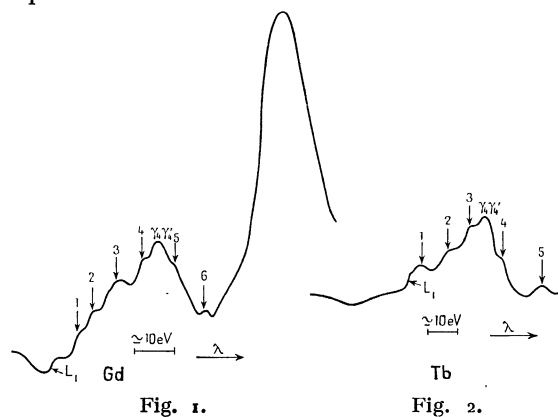


Fig. 1.

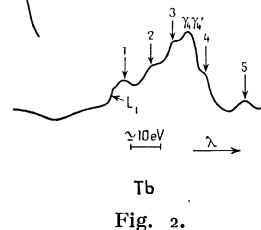
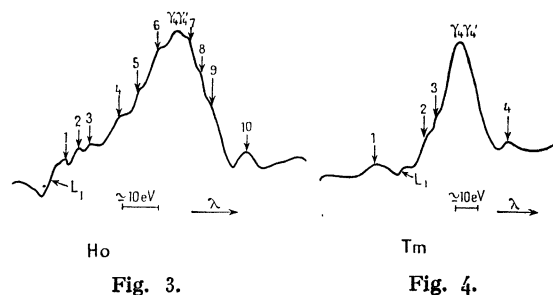


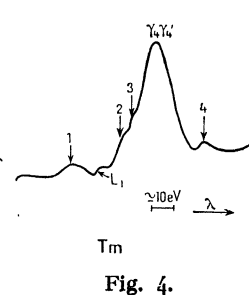
Fig. 2.

Dans le cas du thulium, l'élargissement vers les petites longueurs d'onde est plus petit par rapport aux terres rares plus légères étudiées.



Ho

Fig. 3.



Tm

Fig. 4.

Or, pour les éléments Yb (70) et Lu (71) M. L. Allais [2] n'a remarqué aucune anomalie sur la forme de l'émission $\gamma_4\gamma'_4$. Il est donc probable, que dans le cas des terres rares, l'émission $\gamma_4\gamma'_4$ est

TABLEAU I.

	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	Par rapport à $\gamma_4\gamma'_4$.	
			$\Delta \frac{\nu}{R}$.	Δ (eV).
<i>Gadolinium (fig. 1).</i>				
1.....	1 476,5 ₀	617,1 ₅	+ 1,7 ₉	+ 24,2
2 $L_1 O_{IV, V}$	1 477,6 ₅	616,7 ₀	+ 1,3 ₄	+ 18,1
3.....	1 478,8 ₁	616,2 ₁	+ 0,8 ₅	+ 11,5
4.....	1 480,0 ₆	615,6 ₉	+ 0,3 ₃	+ 4,4
$\gamma_4\gamma'_4$	1 480,8 ₅	616,3 ₆	0	0
5.....	1 481,4 ₃	615,1 ₂	- 0,2 ₄	- 3,2
6.....	1 482,8 ₁	614,5 ₅	- 0,8 ₁	- 11,0
<i>Terbium (fig. 2).</i>				
1 $L_1 O_{IV, V}$	1 419,8 ₈	641,7 ₉	+ 2,1 ₃	+ 28,9
2.....	1 422,2 ₅	640,7 ₃	+ 1,0 ₇	+ 14,5
3.....	1 423,7 ₆	640,0 ₄	+ 0,3 ₈	+ 5,1
$\gamma_4\gamma'_4$	1 424,6 ₀	639,6 ₆	0	0
4.....	1 425,4 ₀	639,3 ₀	- 0,3 ₆	- 4,8
5.....	1 427,7 ₃	683,2 ₆	- 1,4 ₀	- 19,0
<i>Holmium (fig. 3).</i>				
1.....	1 316,6 ₈	692,0 ₉	+ 1,6 ₄	+ 22,2
2.....	1 317,1 ₇	691,8 ₃	+ 1,3 ₈	+ 18,7
3.....	1 317,5 ₆	691,6 ₃	+ 1,1 ₈	+ 16,0
4 $L_1 O_{IV, V}$	1 318,0 ₈	691,3 ₇	+ 0,9 ₂	+ 12,4
5.....	1 318,8 ₂	690,9 ₇	+ 0,5 ₂	+ 7,0
6.....	1 319,3 ₀	690,7 ₂	+ 0,2 ₇	+ 3,5
$\gamma_4\gamma'_4$	1 319,8 ₁	690,4 ₅	0	0
7.....	1 320,0 ₈	690,3 ₁	- 0,1 ₄	- 1,9
8.....	1 320,4 ₇	690,1 ₁	- 0,2 ₀	- 2,7
9.....	1 320,7 ₆	689,9 ₅	- 0,3 ₆	- 4,8
10.....	1 321,9 ₂	689,3 ₅	- 0,9 ₆	- 13,0
<i>Thulium (fig. 4).</i>				
1.....	1 220,6 ₈	746,5 ₂	+ 3,8 ₀	+ 51,5
2 $L_1 O_{IV, V}$	1 223,8 ₂	744,6 ₁	+ 1,8 ₉	+ 25,6
3.....	1 225,1 ₉	743,7 ₇	+ 1,0 ₅	+ 14,2
$\gamma_4\gamma'_4$	1 226,9 ₂	742,7 ₂	0	0
4.....	1 229,9 ₀	740,8 ₇	- 1,9 ₅	- 26,4

complexe avec un élargissement plus prononcé vers les petites longueurs d'onde jusqu'à la limite d'absorption L_1 , mais que cette complexité et l'élargissement diminuent lorsque le numéro atomique augmente. De plus il est possible qu'une partie de la structure compliquée de γ_4 soit due à des démultiplifications du même type que celles observées pour différentes émissions L dipolaires traitées dans un article suivant.

Pour les quatre éléments, parmi les maxima situés vers les petites longueurs d'onde de $\gamma_4\gamma'_4$ le plus intense correspond à la valeur calculée pour la transition $L_1 O_{IV, V}$, comme on le voit ci-dessous à l'aide des émissions dénommées γ_6 et β_6 . On remarquera toutefois la discussion donnée plus loin sur la nature des transitions correspondant à ces émissions.

$L_1 O_{IV, V}$	Valeurs trouvées.		(*)
	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	
Gd.....	1 477,65	616,70	616,65
Tb.....	1 419,88	641,79	641,68
Ho.....	1 318,08	691,37	691,49
Tm.....	1 223,82	744,61	744,68

(*) Valeur moyenne de $\frac{\nu}{R}$ calculée à partir de : $L_1 O_{IV, V} = \beta_{10} - \alpha_2 + \beta_5$ et $L_1 O_{IV, V} = \beta_{10} - \beta_1 + \gamma_6$.

Quant au voisinage des discontinuités L_{III} et L_{II} vers les grandes longueurs d'onde, Coster [3] qui avait étudié les spectres d'émission de l'ensemble des terres rares et recherché β_5 et γ_6 , n'avait pu remarquer aucune raie d'émission. En faisant des poses très longues (10 à 15 h), j'ai pu, dans tous les cas, observer et mesurer une raie d'émission vers les grandes longueurs d'onde de chaque discontinuité L_{III} et L_{II} . Dans les publications antérieures [1], j'ai adopté sans la justifier la notation β_6 et γ_6 pour ces émissions, dans le cadre des recherches de Coster. La même notation a été donnée par Barrère [4] et M. L. Allais [2] pour Dy, Yb et Lu. Elle suppose que les émissions mettent en jeu les états $5d$ et permettent de calculer les niveaux $O_{IV, V}$ à partir de leurs fréquences. La notation β'_7 et γ'_8 indiquerait qu'elles mettent en jeu les états $4f$ et permettraient de calculer les niveaux $N_{VI, VII}$. Or, en pratique, il est très difficile de dire si les maxima d'intensité mesurés correspondent à des états initiaux $5d$ ou $4f$, ou à des états du solide à fonctions d'onde hybrides.

D'après les configurations électroniques pour les terres rares, proposées par Meggers [5] (à partir des résultats spectroscopiques actuels, surtout en ce qui concerne les spectres optiques), il n'y aurait pas d'électrons à l'état $5d$ dans l'atome neutre à l'exception du gadolinium où il n'y en aurait qu'un. Par conséquent, les transitions $5d \rightarrow 2p$ devraient être inexistantes ou très faibles; mais la situation ne saurait être nécessairement la même dans le cas d'atomes liés dans un composé cristallisé.

Comme je l'ai signalé ci-dessus, le maximum le plus intense dans la bande γ_4 et vers les petites longueurs d'onde de celui-ci mesuré comme $\gamma_4\gamma'_4$ correspond très sensiblement à la transition $5d \rightarrow 2s$ ($L_1 O_{IV, V}$), transition quadripolaire connue pour d'autres éléments, si l'on admet que les émissions notées γ_6 et β_5 donnent les énergies des états $5d$.

Par ailleurs, comme on le voit dans le tableau II, les fréquences à attendre pour les transitions $4f \rightarrow 2p$ d'après nos mesures des raies $L\beta_1$ et $L\alpha_2$ et les mesures de Lindberg [6] pour $M\beta$ (1) sont très voisines des

(1) J'ai utilisé $M\beta$ et non $M\alpha$ parce que, d'après Lindberg, $M\alpha$ se présente complexe avec plusieurs maxima.

TABLEAU II.

	Valeur (*) calculée pour γ'_s .	Valeur observée (γ_s).	Valeur calculée pour β'_s .	Valeur observée (β_s).
Eu.....	$L\beta_1$ 475,54 + $M\beta$ 85,0 = 560,54	560,86	$L\alpha_2$ 428,40 + $M\beta$ 85,00 = 513,40	513,81
Gd.....	$L\beta_1$ 494,44 + $M\beta$ 89,1 = 583,54	583,69	$L\alpha_2$ 443,75 + $M\beta$ 89,10 = 532,85	533,06
Tb.....	$L\beta_1$ 513,75 + $M\beta$ 93,2 = 606,95	607,36	$L\alpha_2$ 459,44 + $M\beta$ 93,2 = 552,64	553,07
Dy.....	$L\beta_1$ 533,81 + $M\beta$ 97,5 = 631,38	631,50	$L\alpha_2$ 475,62 + $M\beta$ 97,5 = 573,12	573,45
Ho.....	$L\beta_1$ 554,27 + $M\beta$ 101,9 = 656,17	655,90	$L\alpha_2$ 491,96 + $M\beta$ 101,9 = 593,86	593,81
Tm.....	$L\beta_1$ 596,67 + $M\beta$ 111,09 = 707,76	707,64	$L\alpha_2$ 525,38 + $M\beta$ 111,09 = 636,47	636,42
Yb.....	$L\beta_1$ 618,82 + $M\beta$ 115,5 = 734,32	734,81	$L\alpha_2$ 542,65 + $M\beta$ 115,5 = 658,15	658,39
Lu.....	$L\beta_1$ 641,46 + $M\beta$ 120,1 = 761,56	761,64	$L\alpha_2$ 560,13 + $M\beta$ 120,1 = 680,23	680,53

(*) Tous les nombres de ce tableau correspondent à des fréquences en $\frac{\nu}{R}$.

fréquences que j'ai publiées sous la désignation γ_6 et β_5 . La même concordance existe aussi entre les fréquences à attendre pour les transitions $4f \rightarrow 2p$ pour le dysprosium, l'ytterbium et le lutécium et les fréquences données pour ces éléments par Barrère [4] et M. L. Allais [2] sous la désignation γ_6 et β_5 .

D'autre part, les émissions $\gamma_4, \gamma'_4, \gamma_6, \beta_5$, sont des émissions dipolaires; tandis que $L_{IV,V}, \gamma_8$ et β'_7 sont des émissions quadripolaires qui devraient être moins probables si les couches électroniques correspondantes étaient complètes, ce qui d'ailleurs n'est pas. Par conséquent, dans l'état actuel des recherches, il n'est pas possible de différencier par spectroscopie X les niveaux $4f$ et $5d$. La notation adoptée pour les émissions γ_5 et β_6 , pourrait être indifféremment γ'_8 et β'_7 .

Il était encore *a priori* intéressant d'étudier les émissions proches des discontinuités d'absorption L_{II} et L_{III} où l'on devrait rechercher la contribution des électrons de conductibilités. Mais il est probable que la distribution des états dans la bande de conductibilité occupée doit correspondre en moyenne à une densité faible puisqu'elle dérive pour une large

part des électrons $6s$ de l'atome libre. En conséquence, on ne pouvait pas s'attendre à une bande X qui puisse être facilement observable, mais à une émission large et peu intense. Or, comme je l'ai signalé ci-dessus, pour observer et mesurer le maximum d'intensité correspondant aux transitions $5d \rightarrow 2p$ ou $4f \rightarrow 2p$, j'ai été obligé à effectuer de longues poses, ce qui donne des clichés peu contrastés et il m'a été impossible de pousser mon étude du voisinage de ces émissions au point d'arriver à des résultats nets concernant les bandes de conductibilité.

Il serait souhaitable d'étendre cette étude, effectuée sur les oxydes trivalents, au cas des métaux. On conçoit la difficulté qu'il y aurait à préparer des terres rares à l'état métallique sous des formes convenables pour l'excitation des spectres d'émission et pour l'observation des spectres d'absorption L et M . Toutefois, la connaissance systématique de ces spectres présenterait un intérêt tel qu'il vaudrait probablement la peine d'essayer de les surmonter.

Manuscrit reçu le 29 juillet 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] SAKELLARIDIS P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1014, 1244 et 1547.
 [2] ALLAIS M. L. — *Cahiers de Physique*, 2^e série, 1942, p. 13.
 [3] COSTER D. — *Phil. Mag.*, 1922, **44**, 545.

- [4] BARRÈRE G. — *J. Physique Rad.*, 1947, **8**, 72.
 [5] MEGGERS W. F. — *Science*, 1947, p. 514.
 [6] LINDBERG E. — *Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal.*, 4^e série, 1931, **10**, n° 7.