

Письма в ЖЭТФ, том 10, стр. 209 – 213

5 сентября 1969г.

**К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ
САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ
АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*О.И.Сумбаев, Ю.П.Смирнов, Е.В.Петрович, В.С.Зыков,
А.И.Грушко*

Самосогласованные расчеты многоэлектронных атомов, проводимые в рамках методов Хартри-Х [1], Хартри – Фока – Слетера [2], Дирака-Слетера [3], приводят для 4f-электронов области редких земель к эффективным потенциалам (самосогласованный + центробежный) с двумя минимумами (рис.1). Им соответствуют два возможных состояния 4f-электрона с близкими энергиями, но резко (примерно в 20 раз) различными средними радиусами (внешнее и внутреннее "коллаптированное"

состояния [1]). Эта ситуация, любопытная сама по себе, объясняет ряд необычных свойств редкоземельных металлов, в частности, возможно, так называемый изоморфный фазовый переход в церии. Вместе с тем, будучи полученной в рамках моделей, хотя и довольно совершенных, ситуация требует экспериментальной проверки.

Обычная проверка сравнением экспериментальных и расчетных энергий связи (см., например, [1]) при потенциале с двумя минимумами, очевидно, не отражает однозначно радиального распределения и не может служить критерием наличия "коллапса".

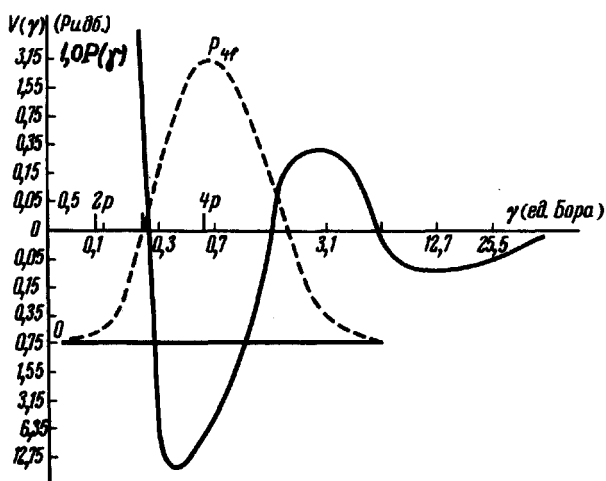


Рис.1. Эффективный (самоогласованный + центробежный) потенциал для 4f-электронов церия [2]. Показана также радиальная волновая функция 4f-электрона — P_{4f} (пунктир) и положения максимумов P_{2p} , P_{3p} , P_{4p} . Следует обратить внимание на нелинейность масштаба для потенциала по обеим осям

Новый путь экспериментальной проверки открывает использование эффекта химического сдвига рентгеновских линий, т.е. изменений их энергии, возникающих при изменении валентной конфигурации излучающего атома [4, 5]. При этом величина смещения зависит от перекрытия волновой функции меняющего конфигурацию электрона с волновыми функциями внутренних, реперных уровней, изменение энергетического расстояния между которыми измеряется. Величина смещения должна быть аномально велика, когда в сравниваемых химических соединениях валентные конфигурации отличаются числом 4f-электронов, если f-электрон "коллапсировал", т.е. занимает глубокое радиальное положение

ние [5]. Возможность измерения сдвига для ряда линий К-серии:

$$K_{\alpha_2}(1s_{1/2} - 2p_{1/2}), K_{\alpha_1}(1s_{1/2} - 2p_{3/2}), K_{\beta_3}(1s_{1/2} - 3p_{1/2}), \\ K_{\beta_1}(1s_{1/2} - 3p_{3/2}), K_{\beta_{2,4}}(1s_{1/2} - 4p_{1/2,3/2})$$

позволяет провести ход волновой функции 4f-электрона при нескольких значениях радиуса, отвечающих 2p, 3p и 4p-оболочкам (см. рис.1).

Сравнение теоретических и экспериментальных смещений рентгеновских линий К-серии, соответствующих удалению 4f-электрона в атомах редких земель

Измеряемая линия	$\Delta E = E_{4f^{n-1}} - E_{4f^n}, \text{ жэв}$		
	Теория		Эксперимент
	Герман и Скиллман [2]	Вебер [3]	Данная работа *
$K_{\alpha_2}(1s_{1/2} - 2p_{1/2})$	-626 ± 70	$-419,2$	-582 ± 15 -464 ± 20
$K_{\alpha_1}(1s_{1/2} - 2p_{3/2})$	-694 ± 70	$-463,3$	-643 ± 15 -525 ± 20
$K_{\beta_3}(1s_{1/2} - 3p_{1/2})$	-1973 ± 70	-	-1725 ± 55 -1640 ± 60
$K_{\beta_1}(1s_{1/2} - 3p_{3/2})$	-1986 ± 70	-	-1450 ± 40 -1370 ± 50
$K_{\beta_{2,4}}(1s_{1/2} - 4p_{1/2,3/2})$	-510 ± 70	-	-300 ± 60 -420 ± 70

* До и после исправления на сдвиг от 5d-электрона.

Ожидаемые сдвиги могут быть выражены через собственные значения ϵ оператора энергии исследуемого самосогласованного потенциала:

$$\Delta E_{K_{\alpha_2}} = (\epsilon_{1s_{1/2}} - \epsilon_{2p_{1/2}}) 4f^{n-1} - (\epsilon_{1s_{1/2}} - \epsilon_{2p_{1/2}}) 4f^n, \text{ и т. д. (1)}$$

Здесь индексы $4f^{n-1}$, $4f^n$ отражают отличие в числе 4f-электронов в сравниваемых конфигурациях.

Величины ΔE_K могут быть непосредственно сравнены с экспериментальными¹⁾.

1) Неточное выполнение теоремы Купманса [6] в данном случае, по-видимому, мало существенно, так как погрешности соотношения $E_K = \epsilon_{1s} - \epsilon_{Np}$ компенсируются при вычитании второй такой же разности, отвечающей лишь другой валентной конфигурации атома.

В таблице и на рис.2 (в координатах $\Delta E = \phi(E)$, где E – энергия рентгеновской линии, а ΔE – ее химический сдвиг) приведены смещения, рассчитанные по соотношениям (1) с использованием собственных значений, вычисленных Германом и Скиллманом [2] для конфигураций $4f^n 6s^2$, $4f^{n-1} 6s^2 5d^1$ церия с Вебером [3] для аналогичных конфигураций европия. Самосогласованный потенциал Германа – Скиллмана и соответствующая волновая функция $4f$ -электрона изображены на рис.1. В таблице и на рис.2 приведены также экспериментальные значения, полученные нами при применении обычной (см. [4,5]) методики с образцами EuF_2 и EuF_3 . Близкая к 100% ионность связи в этих соединениях позволяет рассматривать европий как двух и соответственно трехзарядный ион с конфигурациями $\dots 4f^7$ и $\dots 4f^6$. Таким образом, экспериментальные сдвиги соответствуют эффектам от полного удаления одного $4f$ -электрона. Теоретически рассчитываемый эффект

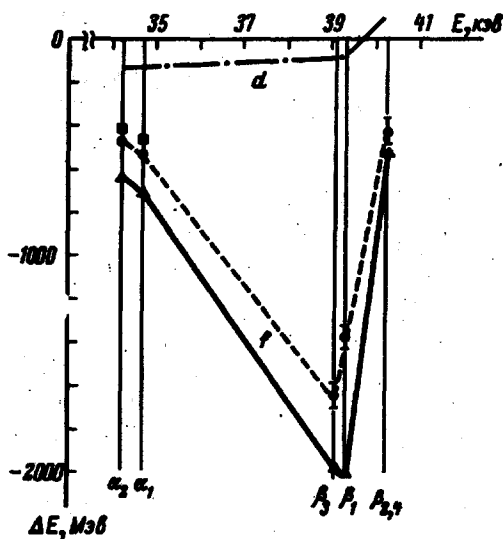


Рис.2. Сравнение теоретических, рассчитанных с потенциалом рис.1, и экспериментальных смещений рентгеновских линий К-серии. Треугольные и квадратные точки – теоретические по данным Германа – Скиллмана [2] и Вебера [3] для Се и Еи соответственно; круглые точки – результаты наших измерений для EuF_2 – EuF_3 , исправленные на сдвиги от $5d$ -электронов (штрих-пунктирная кривая в верхней части рисунка)

при принятых конфигурациях (см. выше) соответствует удалению $4f$ и добавлению $5d$ -электрона. Однако последнее мало существенно, так как эффект от d -электрона (примерный ход его изображен на рис.2 штрих-пунктирной кривой) много меньше эффекта от f -электрона.

Следует отметить аномально большие величины эффектов от $4f$ -электрона, превышающие обычные [4,5] в 10 ± 20 раз. Теоретические и экспериментальные величины хорошо согласуются при весьма ха-

рактормом ходе кривых, свидетельствуя в пользу проверяемого потенциала. Согласие оказывается особенно точным для релятивистского решения Вебера, относящегося непосредственно к экспериментально исследованному европию.

Следует также заметить, что зависимость $\Delta E = \phi(E)$ может служить своеобразным "факсимиле" $4f$ -электрона, по которому можно однозначно отличить экспериментально события с его участием¹⁾.

Авторы благодарны Дж.Т.Веберу, любезно приславшему нам результаты расчетов для европия, и Д.М.Каминкеру за внимание к этой работе.

Физики-технический институт
им.А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 июля 1969 г.

Литература

- [1] D.C.Griffin, K.L.Andrew, R.D.Cowan. Phys. Rev., 177, 62, 1969.
- [2] F.Herman, S.Skillman. Atomic Structure Calculations. Prentice - Hall, 1963, Newjersey, p. 2-9-15.
- [3] J.T.Waber. Частное сообщение авторам; D.Liberman, J.T.Waber, D.T.Gromer. Phys. Rev., 137A, 27, 1965.
- [4] О.И.Сумбаев, А.Ф.Мезенцев, В.И.Марушенко, Е.В.Петрович, А.С.Рыльников. ЖЭТФ, 50, 861, 1966.
- [5] О.И.Сумбаев, Е.В.Петрович, Ю.П.Смирнов, А.И.Егоров, В.С.Зыков, А.И.Грушко. ЖЭТФ, 53, 1545, 1967; 56, 536, 1969.
- [6] Т.Коопманс. Physica, 1, 104, 1934.

¹⁾ Ход зависимости $\Delta E = \phi(E)$ для d -электронов изображен на рис.2. "Факсимиле" s - и p -электронов в области $K_{\alpha 1,2}$, $K_{\beta 1,3}$ линий имеют вид горизонтальных прямых, идущих на высоте $+80 + +100$ мэв. На линии $K_{\beta 2,4}$ они резко искривляются, причем кривая s -электронов идет вниз (становится отрицательной), кривая же p -электронов вверх.

Мы надеемся дать более подробное изложение последнего в одной из будущих работ.