

наведенной окраски в образцах, облученных после отжига в O_2 , сопровождается термолуминесценцией при 456 К. Интенсивность ТВ во всех случаях у образцов Со-корунда существенно ниже, чем у «чистого» лейкосапфира.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что наличие в корунде кобальта в восстановленном состоянии приводит к образованию ловушек вторичных электронов, которые не имеют оптического поглощения в регистрируемой области, но проявляются на кривых ТВ. Возникновение при введении кобальта в решетку Al_2O_3 новых уровней захвата изменяет кинетику разгорания и уменьшает интенсивность РЛ в полосах свечения, присущих исходным кристаллам лейкосапфира.

Литература

- [1] D. S. McClure. J. Chem. Phys., *36*, 2757, 1962.
- [2] R. Müller, Hs. H. Günthard. J. Chem. Phys., *44*, 369, 1966.
- [3] С. В. Грум-Гржимайло. Сб. «Спектроскопия кристаллов», *156*. Изд. «Наука», М., 1966.
- [4] J. J. Rasmussen, W. D. Kingery. J. Am. Ceram. Soc., *53*, 436, 1970.
- [5] О. Н. Бокша, С. В. Грум-Гржимайло. Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах. 23. Изд. «Наука», М., 1972.
- [6] Т. С. Бессонова, М. П. Станиславский, В. И. Туманов, В. Я. Хаймов-Мальков. Опт. и спектр., *37*, 279, 1974.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1975 г.

УДК 539.184.01

ЛОКАЛИЗАЦИЯ 4f-ЭЛЕКТРОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМА В КОНФИГУРАЦИИ $4d^9 4f$ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $N_{IV, V}$

С. А. Кучас, А. В. Каросене и Р. И. Каразия

Использование одного набора одноэлектронных радиальных волновых функций для всех термов данной конфигурации при расчете различных атомных величин обычно является обоснованным упрощением [1]. Однако возможны исключения: в [2] получено заметное различие локализации d -электрона в зависимости от терма в изоэлектронных рядах $Ag I$ и $Kr I$ $np^5 n' d$ и f -электрона в случае $La IV$ $4d^9 4f$. Для конфигураций типа $n l^{4l+1} n' (l+1)$ ($l=p, d$) характерна сильная дисперсия коэффициентов при обменном интеграле электростатического взаимодействия $G_1(nl, n' (l+1))$, однако изучавшиеся в [2] атомы и ионы не отличаются резким коллапсом $n' (l+1)$ -оболочки, в результате чего изменение среднего расстояния электронов от ядра в зависимости от терма составляло только $1 \div 2$ а. е.

Коллапс электронной оболочки связан с существованием центробежного члена в эффективном потенциале, вследствие которого потенциал может принимать форму двух ям с барьером между ними. При определенном значении Z локализация радиальной волновой функции изменяется скачкообразно — ее основной максимум перемещается из внешней потенциальной ямы во внутреннюю.

Как следует из работы [3], при увеличении степени ионизации эффективный потенциальный барьер уменьшается и исчезает, а вместе с этим уменьшается и скачок среднего расстояния электрона при коллапсе. Поэтому коллапс должен быть наиболее резко выражен в нейтральных атомах.

Более сильной, чем в [2], зависимости от терма в конфигурации $n l^{4l+1} n' l'$ следует ожидать для нейтральных атомов с d - и особенно f -электронами (при $l'=3$ центробежный член больше, чем при $l'=2$). Поэтому интерес представляет изучение локализации $4f$ -электрона в конфигурации $4d^9 4f$ при нескольких первых степенях ионизации атомов с коллапсирующей $4f$ -оболочкой. В связи с дальнейшим использованием этих результатов для интерпретации спектров поглощения $N_{IV, V}$ изучается зависимость для 1P -, 3P -, 3D -термов.

Среднее расстояние $4f$ -электрона r_{4f} , полученное в результате решения уравнений Хартри—Фока, зависящих от терма (ХФ-т), для нейтральных Cs, Ba, La и Ce в случае 1P -терма (коэффициенты при $G_1(4d, 4f)$ которого сильно выделяются среди других) примерно на 16 а. е. больше, чем для 3P -, 3D -термов изучаемой конфигурации, что объясняется локализацией соответствующих радиальных волновых функций $4f$ -электрона в различных потенциальных ямах: функции 3P , 3D уже коллапсировали во внутреннюю потенциальную яму, в то время как максимум $P(4f^1 P|r)$ еще находится во внешней потенциальной яме. В случае конфигураций с электроном $6s$ или $5d$ их электростатическое взаимодействие с другими открытыми оболочками усреднялось ввиду его меньшей величины по сравнению с зависящим от терма взаимодействием между оболочками $4d^9$ и $4f$.

Таблица 1

Значения атомных величин, зависящих от локализации $4f$ -электрона, для Ва $4d^9 4f$ (в а. е., η ($4f$) в см^{-1})

Степень ионизации	Функции	$-\epsilon_{4f}$	\bar{r}_{4f}	G_1 ($4d, 4f$)	F_2 ($4d, 4f$)	η ($4f$)	$(4d r 4f)$
I	XФ-т (1P)	0.0317	17.49	$2 \cdot 10^{-5}$	0.0004	$4 \cdot 10^{-2}$	-0.007
	XФ-т (3P)	0.5592	1.08	0.5538	0.4646	585	-0.807
	XФ-т (3D)	0.4023	1.16	0.5198	0.4393	536	-0.797
	XФ-ср.	0.3819	1.17	0.5146	0.4354	529	-0.796
II	XФ-т (1P)	0.1354	7.53	0.0029	0.0077	2	-0.086
	XФ-т (3P)	0.7523	1.08	0.5544	0.4651	586	-0.807
	XФ-ср.	0.5753	1.17	0.5160	0.4365	530	-0.796
III	XФ-т (1P)	0.3109	4.69	0.0186	0.0317	13	-0.208
	XФ-т (3P)	0.9864	1.08	0.5557	0.4661	588	-0.807
	XФ-ср.	0.8097	1.16	0.5184	0.4384	534	-0.797

В табл. 1 и 2 в качестве примера приводятся атомные величины, рассчитанные с решениями уравнений Хартри—Фока для средней энергии (XФ-ср.) и функциями XФ-т для Ва I—Ва III. Интегралы электростатического взаимодействия и дипольного взаимодействия для Ва I различаются на $2 \div 4$ порядка, а одноэлектронные уровни ϵ_{4f} , находящиеся во внешней потенциальной яме, выше чем во внутренней.

На основании большой ширины энергетического спектра Ва I, полученного с функциями XФ-ср., сделано предположение в [4], что уровень 1P является автоионизационным. Применение функции XФ-т уменьшает энергетическое расстояние между термами 1P и 3P почти в три раза (табл. 2) и снимает необходимость такого предположения. При увеличении степени ионизации эффект уточнения расчетов при помощи XФ-т уменьшается, но для Ва III он больше чем для La IV [2]. Интегралы, определяемые с функциями XФ-т, лишь для 1P -терма сильно различаются от остальных, поэтому следует считать необоснованным сужение теоретического энергетического спектра путем уменьшения радиальных интегралов для всех термов в одинаковой пропорции [4].

Другое качественное изменение в интерпретацию спектров поглощения $N_{IV, \nu}$ вносит сильное уменьшение интеграла дипольного перехода для 1P -терма при использовании XФ-т. Это исключает интерпретацию главного максимума поглощения как дискретного перехода $4d^{10} \ ^1S_0 \rightarrow 4d^9 4f^1 P_1$, к чему приводит использование функций XФ-ср. [4].

Литература

- [1] Я. И. Визбарайте, Д. В. Грабаускас, А. Н. Иванова, Р. И. Каразия, И. В. Рабинькина, И. И. Сафронова, А. П. Юцис. Опт. и спектр., 26, 337, 1969.
 [2] J. E. Hansen. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 5, 1083, 1972; 5, 1096, 1972.
 [3] А. В. Каросене, А. А. Киселев, Р. И. Каразия. Лит. физ. сб., 13, 363, 1973.
 [4] D. L. Ederer, T. V. Lucatorto, E. V. Saloman, R. P. Madden, J. Sugar. J. Phys. B, 8, L 21, 1975.

Поступило в Редакцию 2 июня 1975 г.

Таблица 2

Энергетическое положение термов 1P и 3D относительно 3P для Ва $4d^9 4f$ (в эв)

Степень ионизации	$L S$	$E(L S) - E(^3P)$	
		XФ-т	XФ-ср.
I	1P	10.2	28.0
	3D	4.0	3.8
II	1P	13.3	28.1
	3D	4.0	3.8
III	1P	15.4	28.2
	3D	4.0	3.8