

А. Н. ТЕРЕНТЬЕВСКИЙ

ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНИХ ПАРАМЕТРОВ λ_{40} , $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

При расчете оптических спектров и спектров ЭПР с использованием теории кристаллического поля важно знать такие средние параметры ионов, как средние радиусы n -й степени и константы спин-орбитального взаимодействия. Вычисление этих параметров с учетом кристаллического окружения связано с определенными трудностями. Кроме того, существует ряд таких состояний вещества, когда кристаллическое влияние является слабым, поэтому представляет определенный интерес вычисления этих параметров для свободных ионов.

Вычисление средних значений $\langle r^n \rangle$. Как известно средние величины $\langle r^n \rangle$ определяются с помощью соотношения

$$\langle r^n \rangle = \int_0^{\infty} \psi^*(r) r^n \psi(r) dr. \quad (1)$$

В качестве радиальных волновых функций используются аналитические функции, полученные Ватсоном [1—2] на основе численных решений уравнения Хартри—Фока

$$\psi_l(r) = \sum C_{ij} R_j(r), \quad (2)$$

$$\text{где } R_j(r) = N_j r^{l+A_j+1} e^{-Z_j r}, \quad N_j = \left[\frac{(2Z_j)^{2l+2A_j+3}}{(2l+2A_j+2)!} \right]^{1/2}.$$

Числовые значения величин l , A_j , Z_j и C_{ij} для ионов группы железа приведены в работе [2].

Волновые радиальные функции (2), полученные Ватсоном [2], пригодны только для дважды ионизированных ионов группы железа.

Метод «чистого пересчета», развитый Хартри [3], позволяет получить волновую функцию любого n -кратно ионизированного иона. В применении к $3d$ волновым радиальным функциям получим

$$\psi_{3d}(Z_j r) = \left[\frac{Z - \sigma_{3d}}{Z_0 - \sigma_{03d}} \right]^{1/2} \psi_{3d}(Z_0 j r_0), \quad (3)$$

где $r_0 = \left[\frac{Z - \sigma_{3d}}{Z_0 - \sigma_{03d}} \right] r$, а σ_{3d} — экранирующий параметр. Численные значения σ_{3d} приведены в работе [3].

По формуле (1) с помощью (2) и (3) были вычислены средние значения ионных радиусов четвертой степени. Выяснилось, что числовые значения этих радиусов достаточно хорошо подчиняются соотношению

$$10 \langle r^4 \rangle_{3d} = \beta \exp [5,18 - 0,14Z + 0,07K]^2, \quad (4)$$

где $\beta = r_0^4$, r_0 — радиус Бора, Z — заряд ядра атома, K — число электронов на $3d$ оболочке.

Распространенной ошибкой многих работ [4—5] является то, что вычисления $\langle r^4 \rangle$ проводится только на $3d$ волновых функциях. Как показали расчеты, выполненные с использованием $1s$, $2s$, $3s$, $2p$, $3p$ ватсоновских волновых функций [2], полное значение параметра $\langle r^4 \rangle$ для любого иона значительно отличается от величины, полученной из соотношения (4). Так, вклад в $\langle r^4 \rangle$ от $3p$ электронов оценивается соотношением

$$10 \langle r^4 \rangle_{3p} = \beta \exp [3,94 - 0,08Z]^2, \quad (5)$$

а для $3s$ электронов получим]

$$10 \langle r^4 \rangle_{3s} = \beta \exp [3,73 - 0,07Z]^2. \quad (6)$$

Численные значения параметра $\langle r^4 \rangle$, вычисленные на 1 s, 2 s и 2 p волновых функциях, в лучшем случае на 2—3 порядка меньше $\langle r^4 \rangle$ вычисленных на 3d, 3p и 3 s функциях и поэтому здесь не рассматриваются.

Совершенно аналогично вычислялись и средние квадраты радиусов элементов группы железа. Численные значения этих величин хорошо подчиняются соотношениям:

$$10 \langle r^2 \rangle_{3d} = \beta \exp [9,12 - 0,28Z + 0,14K], \quad (7)$$

$$10 \langle r^2 \rangle_{3p} = \beta \exp [8,205 - 0,215Z], \quad (8)$$

$$10 \langle r^2 \rangle_{3s} = \beta \exp [8,1 - 0,2Z], \quad (9)$$

где $\beta = r_0^2$, r_0 — радиус Бора.

Общее значение $\langle r^n \rangle$ для любого иона определяется суммой выражений (4)—(6) (параметр $\langle r^4 \rangle$) или (7)—(9) (параметр $\langle r^2 \rangle$). Вклады в общее $\langle r^2 \rangle$ от остальных функций не рассматриваются по тем же соображениям, что и для $\langle r^4 \rangle$.

Параметр спин-орбитальной связи. Существует много способов расчета параметра спин-орбитальной связи. Собельманом [6] получены полуэмпирические соотношения для параметра λ .

Таблица 1

Ион	Sc ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
конфигурация	3d ¹	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹
λ [8]	107	73	73	114	-123	-206	-382	-933
λ [9]	85,7	57	59	91	-114	-189	-343	-830
$\lambda_{\text{эксп}}$	79	56	54 ÷ 61	88 ÷ 97	-94 ÷ -109	-166 ÷ -186	-303 ÷ -340	-829

Таблица 2

Конфигурация	$\lambda_0 = \gamma \cdot \exp (0,4Z - 0,5K)$				$\gamma = 28 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$					
	Mn		Cr		V		Ti		Sc	
	λ_0	$\lambda_{\text{эксп}}$	λ_0	$\lambda_{\text{эксп}}$	λ_0	$\lambda_{\text{эксп}}$	λ_0	$\lambda_{\text{эксп}}$	λ_0	$\lambda_{\text{эксп}}$
3d ¹	374,1	—	250,7	—	168,1	—	112,7	154	75,5	79
3d ²	226,9	—	152,1	—	101,9	104	68,5	—	—	—
3d ³	137,6	133	92,2	92,8	61,8	56	—	—	—	—
3d ⁴	83,5	85	55,9	59	—	—	—	—	—	—
3d ⁵	50,6	—	33,9	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Конфигурация	$\lambda_0 = -\gamma \cdot \exp (0,2Z + 0,5K)$				$\gamma = 0,28 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$			
	Fe		Co		Ni		Cu	
	$-\lambda_0$	$-\lambda_{\text{эксп}}$	$-\lambda_0$	$-\lambda_{\text{эксп}}$	$-\lambda_0$	$-\lambda_{\text{эксп}}$	$-\lambda_0$	$-\lambda_{\text{эксп}}$
3d ⁹	—	—	—	—	—	—	832,5	830
3d ⁸	—	—	—	—	413,4	340	505	420
3d ⁷	—	—	205,3	186	250,7	238	306,0	—
3d ⁶	101,9	100	127,5	—	152,1	—	185,7	—
3d ⁵	61,8	—	75,5	—	92,2	—	112,7	—

Малли и Фрейга [7] выполнили расчет λ с использованием волновых функций Хартри—Фока. Фримен [8], Блюм и Ватсон [9] для тех же целей использовали спин-орбитальный оператор сложного вида. Однако во всех перечисленных случаях вычисления носили либо ограниченный характер, либо давали приблизительное совпадение с экспериментом.

В настоящей работе путем тщательного анализа экспериментальных значений параметра λ [10—19] получены соотношения, связывающие параметр λ с переменными Z и K . При этом принимались во внимание следующие соображения чисто интуитивного порядка.

Параметр спин-орбитальной связи λ изменяется монотонно с изменением ядерного заряда Z .

Зависимость λ от числа электронов K на $3d$ оболочке аналогична закономерности λ от Z .

С этих позиций метод аппроксимаций экспериментальных данных [10—19] для элементов Sc—Mn при заполнении $3d$ оболочки до половины дает выражение

$$\lambda_0 = \gamma \exp(0,47Z - 0,5K), \quad (10)$$

а для элементов Fe—Cu при заполненной оболочке более чем наполовину, имеем

$$\lambda_0 = -\gamma \exp(0,2Z + 0,5K), \quad (11)$$

где $\gamma = 28 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, Z — заряд ядра атома, K — число электронов на $3d$ оболочке.

Сравнение литературных данных с результатами, полученными в этой работе (см. таблицы 1—3), говорит о целесообразности представления λ_0 в виде функции Z и K .

ЛИТЕРАТУРА

1. Watson R. E. Phys. Rev., **117**, 742, 1960.
2. Watson R. E. Phys. Rev., **119**, 1934, 1960.
3. Hartree D. R. Revs. Mod. Phys., **30**, 63, 1958.
4. Cavidlis C. Nuovo Cim., **14**, 649, 1959.
5. Sturge M. D. Phys. Rev., **130**, 639, 1963.
6. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
7. Malli G., Froga S. Theoret. chim. acta, **7**, 80, 1967.
8. Freeman A. I., Frankel R. B. Hyperfine interactions. Acad. press. N. Y., 1967.
9. Blum M., Watson R. E. Prog. Roy. Soc., **A270**, 127, 1962.
10. Liehr A. D. Phys. Chem., **67**, 1314, 1963.
11. Лой В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. М., 1962.
12. Kikuchi C. Phys. Rev., **92**, 109, 1953.
13. Mackinnon I. A. Canad. Phys., **44**, 2329, 1966.
14. Nicula A. Chem. Phys., **42**, 36845, 1965.
15. Geschwind S. Appl. Phys., **33**, 370, 1962.
16. Low W. Phys. Rev., **101**, 1827 (L), 1956.
17. Low W. Phys. Rev., **118**, 1130, 1960.
18. Hall T. P. P. Proc. Phys. Soc., **78**, 255, 1961.
19. Herritsen H. I. Phys. Rev., **132**, 1507, 1963.

Поступила в редакцию
15.9 1971 г.

НИИЯФ

УДК 621.373

Г. Я. КАМАСHEV, Е. А. ИРИСОВ, И. И. МИНАКОВА

ВЛИЯНИЕ ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ СВЯЗИ НА РЕЖИМЫ ДВУХКОНТУРНОГО АВТОГЕНЕРАТОРА

В многоконтурной автоколебательной системе кроме обычных симметричных реактивных и резистивных связей между контурами могут существовать еще и однонаправленные [1] и запаздывающие связи [2]. Многоконтурный автогенератор со сложными связями моделирует также системы стабилизации частоты генераторов СВЧ,