

变价稀土元素 L, M, N 内壳层电子 束缚能量的变化

李家明 赵中新

(中国科学院物理研究所)

1981年5月5日收到

提 要

变价稀土元素的 $4f$ 电子占有数可以随不同的温度、压力或者组成(为化合物时)而作“连续”或不连续的变化。对于不同的 $4f$ 电子占有数,其内壳层电子的束缚能量也将有所不同,本文应用相对论性原子自洽场理论计算由“变价”而引起的束缚能移动。

一、引 言

含“ $4f$ ”次壳层电子的稀土元素由于“ $4f$ ”电子的波函数有较大的定域性,因此“ $4f$ ”电子波函数几乎可以利用原子的 $4f$ 电子波函数来描述。在不同的温度,不同的压力或者不同的组成(当其为化合物时)的条件下,稀土元素的“ $4f$ ”电子占有数将会产生“连续”或不连续的变化,这即所谓的“变价”现象^[1-3],该现象也被称为“混价”现象、“价涨落”现象或“中间价”现象。发现变价现象的稀土元素有 Ce, Sm, Eu, Tm, Yb 等。当变价现象发生时,该材料的电阻、体积弹性系数、比热、光学性质、颜色以及磁性等通常会发生较大的变化。因此,这类变价材料具有多方面应用的价值。

目前,虽然已存在一些模型^[4,5],被用来解释关于“变价”的现象。但是对于这个现象的了解才仅是开始,还有不少的物理图象有待探索;例如在变价材料里,稀土元素 $4f$ 电子占有数的涨落是动态或是静态的,变价原子对其周围的结构有何影响等。欲判定变价现象是否动态可以结合两方面的测量,即 X 射线光电子能谱测量和核磁共振测量,因为它们的特征时间分别是小于和大于 $4f$ 电子占有数涨落的特征时间(其数量级予期为 10^{-13}sec)。用 X 射线(或软 X 射线)探索变价材料时,因为 X 射线(或软 X 射线)将与稀土元素的内壳层电子相互作用,而 X 射线吸收过程(即光电过程)的特征时间是远远地小于 10^{-13}sec ,所以 X 射线吸收过程将为我们提供变价材料的“瞬时”物理信息。例如,光电子能谱分析将可以观察到两组光电子能谱群,分别对应着 $4f$ 电子占有数为 ω 和 $\omega + 1$ (即不同键价的稀土原子)。每组光电子能谱群内可能还存在各种耦合项的结构和震激伴线结构(shake up structure)。这两组光电子能谱群有所不同的原因,完全是由于相差一个定域性很大的 $4f$ 电子使得该内次壳层电子束缚能量发生变化而引起的。同时,这两组光电子群的强度则可为我们提供 $4f$ 电子占有数为 ω 和 $\omega + 1$ 的变价元素的质比^[7]。如果有连续 X 射线源

还可以对变价材料进行 X 射线吸收边延拓区细结构测量 (EXAFS, extended X-ray absorption fine structure)^[6], 可观察到两组相互移位的吸收边延拓区细结构, 这分别对应着两种键价的原子. 从这两组细结构可以提供有关不同键价原子周围几何的信息.

关于可能处于变价态的稀土元素的内壳层束缚能变化, 本文将报道 Dirac-Slater 自洽场理论计算的结果. $4f$ 电子占有数从 ω 变为 $\omega + 1$, 所引起内壳层电子束缚能的变化基本上可以利用原子的自洽场理论来估算, 因为 $4f$ 电子波函数具有很大的定域性. 这里再补充说明一下, 当稀土元素处于凝聚态(晶体或非晶态)时, 较外壳层的电子波函数将被挤压而畸变, 通常将增加对内壳层电子的静电屏蔽使得内壳层电子束缚能减小, 这即所谓的束缚能的固体移位, 固体移位将不在本文讨论的范围之内. 对于变价的稀土元素除去固体移位外, 还要再加上由于不同组态 ($4f^\omega$ 或 $4f^{\omega+1}$) 所引起束缚能量的移位. 因为稀土元素 $4f$ 电子的平均半径一般在 $0.32 \text{ \AA}$ 左右而小于原子间之平均距离 ($\sim 4 \text{ \AA}$), 所以由于组态的不同 ($4f^\omega$ 或 $4f^{\omega+1}$) 而引起稀土元素内壳层电子束缚能的变化可以利用原子自洽场理论计算. 第二节将说明 Dirac-Slater 自洽场理论计算方法^[8], 并报道计算结果. 同时, 我们还比较了原子自洽场计算结果和加上简单 Wigner-Seitz 型边界条件下^[9] 的自洽场计算结果; 如同上面定性的讨论, $4f$ 电子占有数相差一而引起内壳层电子束缚能的变化是可以利用原子自洽场方法进行估算. 将理论结果和已存在的实验结果进行了比较, 符合良好. 最后我们还讨论了其它有关的光电子能谱的结构.

二、 $4f$ 电子占有数变化引起内壳层电子束缚能的移动

稀土元素原子序 Z 的范围是从 57 到 71. 这时比值 $Z/137.04$ 已不是比 1 小很多. 因此, 我们将应用相对论性原子自洽场理论来计算内壳层电子的轨道能, 并且对组态变化 ($4f^\omega \rightarrow 4f^{\omega+1}$) 所引起内壳层电子束缚能的移动进行了分析.

相对论性原子自洽场理论基本上是一种独立电子平均自洽场模型^[8]; 这里独立电子是指原子壳层中的各个电子可以用各种单电子轨道波函数来描述(以后, 轨道波函数将简称为轨函数), 而多电子的总波函数则是由全部单电子轨函数反对称化的乘积组成. 与非相对论性原子自洽场理论不同之处是, 该单电子轨函数应写为

$$\mathcal{S}_{n\kappa jm} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G_{n\kappa}(r) & y_{ljm} \\ iF_{n\kappa}(r) & y_{\bar{l}jm} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

其中 G 和 F 分别是大量子数和小分量的径向波函数. n 为主量子数, κ 则是一个复合的量子数, 它可以同时表示该单电子轨函数的角动量和宇称性(即 $\kappa = -1, 1, -2, 2, -3, \dots$ 分别代表 $s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, \dots$); 该独立电子的角动量和 z 分量分别是 $j = |\kappa| - \frac{1}{2}$ 和 m , 大量子数和小分量的轨道角动量分别为 $l = j + \frac{1}{2} \kappa / |\kappa|$ 和 $\bar{l} = j - \frac{1}{2} \kappa / |\kappa|$. y_{ljm} 和 $y_{\bar{l}jm}$ 则是大量子数和小分量的角度-自旋波函数. 各个单电子轨函数基本上是对应于原子模型中的各个次壳层. 由于 Pauli 不相容原理, 各 $n\kappa$ 次壳层拥有一定的电子占有数 $\omega_{n\kappa}$ (其上限为 $2j + 1$). 所有壳层的占有数组 ($\omega_{n_1\kappa_1}, \omega_{n_2\kappa_2}, \dots$) 构成原子的组态, 对于一定的组态, 在所有角动量耦合成为一定的总角动量 J 和 z 分量 M 的条件下, 从全部单

电子轨函数反对称化的乘积可以建立多电子总波函数, 即所谓的组态波函数. 对于不同的量子数组 (J, M) 则表示在空间中该原子的电子密度的不同列向, 在平均自洽场模型中, 我们对不同列向平均. 因此电子密度为球对称分布, 即

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{n\kappa} \omega_{n\kappa} \{ [G_{n\kappa}(r)]^2 + [F_{n\kappa}(r)]^2 \}. \quad (2)$$

而 $\sum_{n\kappa} \omega_{n\kappa} = N$ 为电子总数. 所有径向波函数 $G_{n\kappa}$ 和 $F_{n\kappa}$ 则必须满足共同的径向 Dirac 方程(在本文中, 除非特别说明一律采用自然单位, 即 $\hbar = c = m_e = 1$),

$$\begin{aligned} \left(-\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) F_{n\kappa}(r) &= (E_{n\kappa} - 1 - V_{\text{scf}}(r)) G_{n\kappa}(r), \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) G_{n\kappa}(r) &= (E_{n\kappa} + 1 - V_{\text{scf}}(r)) F_{n\kappa}(r). \end{aligned} \quad (3)$$

而 $G_{n\kappa}$ 和 $F_{n\kappa}$ 必须满足束缚态的边界条件

$$\begin{aligned} G_{n\kappa}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0, \\ F_{n\kappa}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \end{aligned} \quad (4)$$

$E_{n\kappa}$ 为电子在 $n\kappa$ 次壳层的轨道能量(因含电子的质能, 所以该 $n\kappa$ 次壳层的束缚能应为 $\epsilon_{n\kappa} = |E_{n\kappa} - 1|$). 方程(3)的 V_{scf} 为自洽势, 自洽势本身则又是电子密度的函数, 因此方程(3)之解必须在满足自洽条件下求得. 在平均自洽场模型中自洽势可以具体地写成

$$V_{\text{scf}}(r) = -\frac{Z\alpha}{r} + V(r) + V_{\text{exc}}(r). \quad (5)$$

$\alpha = e^2/\hbar c = 1/137.04$ 为细结构常数. 方程(5)的第一项 $-Z\alpha/r$ 是原子核对电子的库仑吸引势能, 第二项是电子-电子间排斥库仑势能

$$V_{\text{c}}(r) = \frac{\alpha}{r} \int_0^r 4\pi\rho(x)x^2 dx + \alpha \int_r^\infty \frac{4\pi\rho(x)x^2}{x} dx, \quad (6)$$

第三项是局部近似的交换作用势能

$$V_{\text{exc}}(r) = \frac{-3\alpha}{2\pi} \bar{\alpha} [3\pi^2\rho(r)]^{1/3}. \quad (7)$$

当 $\bar{\alpha} = 1$, 即所谓的 Slater 势; 当 $\bar{\alpha} = 2/3$ 则为 Kohn-Sham 势. 还有, 我们对远程的自洽势采纳了符合物理图象的修正, 即

$$V_{\text{scf}}(r) = \text{较小值} \left[V_{\text{scf}}, -\frac{(Z - N + 1)\alpha}{r} \right]. \quad (8)$$

目前存在的 X 射线源^[10] (如 AlK_α , CuK_α 射线等) 和同步辐射加速器产生的连续 X 射线源^[11] 都可用来探测稀土元素的 L, M, N, 内壳层电子. 因此, 我们应用相对论性原子自洽场理论, 探讨了这些内壳层电子的束缚能由于键价变化 ($4f^\omega \rightarrow 4f^{\omega+1}$) 而引起的移动, 即 $\Delta = \epsilon_{n\kappa}(4f^\omega) - \epsilon_{n\kappa}(4f^{\omega+1})$. 这里, $\epsilon_{n\kappa}(4f^\omega)$ 和 $\epsilon_{n\kappa}(4f^{\omega+1})$ 分别是 $4f$ 占有数为 ω 和 $\omega + 1$ 的稀土元素的 $n\kappa$ 次壳层电子束缚能量. 表 1 列出稀土元素由于可能的变价而引起 L, M, N 壳层电子束缚能量的移动 Δ . 为了进一步探索在固体密度下的稀土元素由于变价而引起的束缚能移动, 我们进行了简单 Wigner-Seitz 型边界条件下^[9] 的自洽场理论计算. 表 2 列出了变价 Sm 的两种理论计算结果; 它们基本上相互符合, 这是因为 $4f$

电子具有较大定域性的缘故。在表 1 中, 还列出自旋轨道角动量耦合而引起的能量差 ΔE_{s-o} , 以便于讨论光电子能谱。

表 1 稀土元素变价引致 L, M, N 壳层电子束缚能之移动 Δ (以 eV 为单位)

次壳层 稀土元素	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$ $2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$ $3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$ $3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$ $4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$ $4d_{5/2}$
镧 (La) (III-II) ^a ($4f^0-4f^1$) ^b ΔE_{s-o} ^c	7.6 —	7.3 7.4 418.6	9.3 —	9.2 9.2 82.3	9.1 9.1 17.8	8.4 —	8.2 8.1 17.8	7.7 7.6 3.1
铈 (Ce) (IV-III) ($4f^2-4f^1$) ΔE_{s-o}	8.1 —	8.0 8.0 452.4	9.6 —	9.5 9.6 89.7	9.3 9.3 19.4	8.9 —	8.8 8.6 19.7	8.2 8.1 3.5
镨 (Pr) (III-II) ($4f^2-4f^3$) ΔE_{s-o}	7.6 —	7.5 7.5 488.6	9.0 —	8.9 9.0 95.6	8.7 8.7 21.2	8.4 —	8.3 8.1 21.2	7.8 7.7 3.8
钕 (Nd) (III-II) ($4f^3-4f^4$) ΔE_{s-o}	7.1 —	6.6 6.8 526.9	8.8 —	8.7 8.8 106.0	8.7 8.7 23.0	8.2 —	8.1 8.0 23.0	7.7 7.6 4.1
钷 (Pm) (III-II) ($4f^4-4f^5$) ΔE_{s-o}	6.3 —	5.7 6.0 567.6	8.7 —	8.6 8.6 115.0	8.5 8.6 25.1	8.0 —	7.9 7.8 25.3	7.5 7.5 4.5
钐 (Sm) (III-II) ($4f^5-4f^6$) ΔE_{s-o}	8.8 —	8.8 8.8 610.5	9.6 —	9.6 9.6 124.5	9.5 9.5 27.3	8.6 —	8.5 8.3 27.2	8.1 8.0 5.0
铕 (Eu) (III-II) ($4f^6-4f^7$) ΔE_{s-o}	8.3 —	8.0 8.2 656.0	9.5 —	9.4 9.5 134.7	9.4 9.4 29.5	8.6 —	8.5 8.3 29.9	8.1 8.0 5.4
钆 (Gd) (III-II) ($4f^7-4f^8$) ΔE_{s-o}	7.5 —	7.3 7.4 704.6	8.8 —	8.7 8.8 145.5	8.7 8.7 32.0	8.2 —	8.1 8.0 32.4	7.7 7.7 5.9
铽 (Tb) (III-II) ($4f^8-4f^9$) ΔE_{s-o}	7.0 —	6.9 6.9 755.7	8.1 —	8.1 8.1 157.0	8.0 8.0 34.5	7.9 —	7.8 7.7 35.1	7.5 7.4 6.4
镱 (Dy) (III-II) ($4f^9-4f^{10}$) ΔE_{s-o}	8.5 —	8.7 8.4 809.5	9.4 —	9.3 9.4 169.2	9.3 9.3 37.2	8.7 —	8.7 8.5 38.0	8.3 8.2 6.9
铈 (Ho) (III-II) ($4f^{10}-4f^{11}$) ΔE_{s-o}	6.7 —	6.4 6.6 867.2	8.1 —	8.0 8.1 182.2	7.9 8.0 40.1	7.9 —	7.8 7.7 41.1	7.5 7.5 7.5
铒 (Er) (III-II) ($4f^{11}-4f^{12}$) ΔE_{s-o}	5.9 —	5.6 5.8 927.7	7.5 —	7.4 7.5 196.0	7.3 7.3 43.1	7.5 —	7.4 7.3 44.4	7.2 7.1 8.1
铥 (Tm) (III-II) ($4f^{12}-4f^{13}$) ΔE_{s-o}	8.0 —	8.0 7.9 991.5	9.3 —	9.3 9.3 210.6	9.2 9.2 46.3	8.9 —	8.4 8.7 47.7	8.5 8.4 8.8
镱 (Yb) (III-II) ($4f^{13}-4f^{14}$) ΔE_{s-o}	7.0 —	6.9 7.0 1059.	7.1 —	7.1 7.1 226.0	7.2 7.2 49.7	6.8 —	6.7 6.6 51.4	6.5 6.5 9.4

a 为 III 价束缚能与 II 价束缚能之差;

b 为 III 价之 $4f$ 电子占有数与 II 价之 $4f$ 电子占有数;

c 为自旋轨道角动量相互作用之能量差。

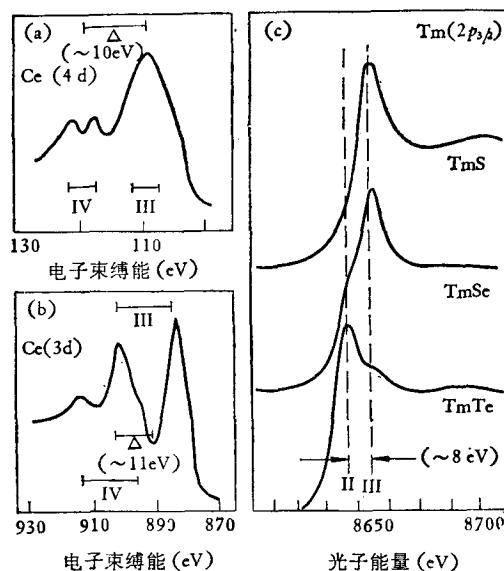


图 1 (a), (b) 为变价材料 CeN 的 4d 和 3d 光电子能谱(取自文献[7]);
(c) 为 Tm 在 L_{III} 吸收边附近的 X 射线吸收谱(取自文献[6])

表 2 III 和 II 价 Sm 的 L, M, N 壳层电子束缚能移动 Δ (eV)
(原子自洽场结果与简单 Wigner-Seitz 型边界条件下自洽场结果之比较)

次壳层	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$	$4s_{1/2}$	$4p_{1/2}$	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$
原子自洽场(见表 1)	8.8	8.8	8.8	9.6	9.6	9.6	9.5	9.5	8.6	8.5	8.3	8.1	8.0
简单 Wigner-Seitz 型边界条件下自洽场	8.1	7.9	7.9	9.8	9.7	9.7	9.6	9.7	9.1	8.9	8.9	8.5	8.5

图 1(a) 和 (b) 分别是变价 (IV 或 III) 材料 CeN 的内壳层 4d 和 3d 的光电子能谱^[7]. 由于 4d 的 $\Delta E_{f-o} = 3.5\text{eV}$ 小于变价而引起的 $\Delta = 8.1$ 或 8.2eV (见表 1), 所以图 1(a) 清楚地存在两个光电子组, 分别对应着 IV 和 III 价的 Ce. IV 价的束缚能比 III 价的束缚能大 $\Delta (\sim 10\text{eV})$; 每个光电子组由于自旋轨道角动量耦合又分成两小群, 其能量差为 ΔE_{f-o} (3.5eV). 对应于 III 价 Ce 的光电子组由于电子能谱的分辨率不够而没有清楚地分成两小群. 由于 3d 的 $\Delta E_{f-o} = 19.4\text{eV}$ 大于变价而引起的 $\Delta = 9.3$ 或 9.3eV (见表 1), 所以在图 1(b) 中则可以看到两个光电子组分别对应于 $3d_{3/2}$ 和 $3d_{5/2}$ 壳层, 其能量差为 ΔE_{f-o} ($\sim 19\text{eV}$). 而每个光电子组又分成两小群, 则分别对应于 IV 和 III 价 Ce, 其能量差为 $\Delta (\sim 11\text{eV})$. 我们将在结论里再讨论其它有关光电子能谱的结构. 现在则将引用 X 射线吸收的实验结果^[6]来验证我们计算的结果. 图 1(c) 是 Tm 在 L_{III} 吸收边附近的 X 射线吸收谱. 材料 TmS 中的 Tm 其电价为 III, 而 TmTe 中的 Tm 其电价为 II, TmSe 则是变价材料. III 价 Tm 的 $2p_{3/2}$ 电子束缚能比 II 价 Tm 的 $2p_{3/2}$ 电子束缚能大 $\Delta (\sim 8\text{eV})$, 这与我们理论计算结果相符合.

三、讨 论

现在定性地讨论稀土元素内壳层光电子能谱的结构。前面介绍的变价元素 Ce 的内壳层 $3d$ 和 $4d$ 的光电子能谱的结构明显地存在“ $d_{3/2}$ ”和“ $d_{5/2}$ ”两个主峰。但是,一般内壳层光电子能谱可以出现多峰结构,除了主峰外还存在许多伴峰;当内壳层空穴与非满壳层 $4f$ 电子相互作用较强而产生各种不同的耦合项时,主峰可形成多峰结构,分别对应着这些不同的耦合项。例如,稀土元素 $4s$ 光电子能谱由于 $4s$ 和 $4f$ 电子间存在较强的交换作用,而形成两个主峰^[12,13],其能量相差为 $(2S + 1)G^3(4s, 4f)/7$, 这里 S 为 $4f$ 次壳层电子相互耦合的总自旋,而 G^3 为 Slater 交换积分。至于伴峰的发生机理还有震激过程 (shake process)^[14]; 当内壳层电子吸收 X 射线迅速逸出时,遗留下的原子实中的多电子体系将会重新自洽安排,这时遗留下的原子实除了产生一个该内壳层空穴的情形外,还可以产生各种其它情况,例如,存在一个该内壳层空穴再附带外壳层电子的激发,相应地形成所谓的震激伴峰 (shake up satellite),甚至尚可产生一个内壳层空穴再加带外壳层电子电离,形成所谓的震离连续伴峰 (shake off continuum)。当 X 射线的能量虽大于内壳层电子束缚能,但并不是高于阈值很多时,光电子逸出的速度较慢,因此可能与遗留下的原子实发生较强的相互作用(即所谓“末态相互作用”)。在这样情形下,除了上述震激过程形成的伴峰外,还将存在由“末态相互作用”而形成的共轭震激伴峰 (conjugate shake-up satellite)^[15]。对于稀土元素,这类共轭震激伴峰由于涉及着 $4f$ 电子,所以可预期有一定的强度,其强度则将随入射 X 射线能量增加而减少。最后,对于轻稀土元素, $4p_{1/2}$ 是一个较特别的次壳层。 $4p_{1/2}$ 电子电离后剩下的原子实,其主要组态为 $(\cdots 4p^5 4d^{10} 4f^n \cdots)$, 但还存在几乎简并的另一组态 $(\cdots 4p^6 4d^9 4f^n \cdots; n \geq 4)$, 因此,存在非常强烈的组态相互作用使得 $4p_{1/2}$ 光电子主峰分裂成多峰,分别对应着这些组态相互作用而产生的本征能态^[16-18]。更进一步定量讨论原子内壳层光电子能谱结构已超出本文范畴。现在,将以下面的结论来结束我们的讨论: 本文所计算的因变价而引起束缚能的移动,就是对应着不同键价的内壳层光电子能谱平均能量的移动。这里,平均能量可以定义为^[19] $\bar{\epsilon} = \int S(\epsilon) \epsilon d\epsilon$, 而 $S(\epsilon)$ 是归一的光电子能谱分布函数。

谨向中国科学院物理研究所 800101 科研课题的支持,中国科学院数学研究所电子计算中心提供的帮助一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] C. M. Varma, *Rev. Mod. Phys.*, **48**(1976), 219.
- [2] H. Leppin, D. K. Wohlleben, B. C. Sales, *Physica*, **86—88 B & C** (1977), 241.
- [3] J. M. Robinson, *Physics Report*, **51**(1979), 1.
- [4] R. Ramirez, L. M. Falicov, J. C. Kimball, *Phys. Rev. B*, **3**(1971), 2425.
- [5] S. Doniach, *The Actinides: Electronic Structure and Related Properties* (edited by J. B. Barby, Jr. and A. J. Freeman, 1974), P. 51.
- [6] H. Launois, M. Rawiso, E. Holland-Moritz, R. Pott and D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.*, **44**

- (1980), 1271.
- [7] J. F. Hshst, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(1979), 1760.
 - [8] D. A. Liberman, D. T. Cromer and J. T. Waber, *Comput. Phys. Commun.*, **2**(1971), 107.
 - [9] L. Hodges, R. E. Watsen, H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B*, **5**(1972), 3953.
 - [10] H. Felner-Feldegg, U. Gelius, S. Wamberg, A. G. Nilsson, E. Basilier, K. Siegbahn, *J. Electr. Spect.*, **5**(1974), 643.
 - [11] C. Kunz, Topics in Applied Physics Vol. 27. Photoemission in solid II, edited by L. Ley and M. Cardona, (1979), P. 299.
 - [12] R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosenewalg, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. B*, **5**(1972), 1037.
 - [13] F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, D. A. Shirley, *Phys. Lett. A*, **49**(1974), 301.
 - [14] T. A. Carlson, *Phys. Rev.* **156**(1967), 142; D. P. Spears, J. H. Fischbeck, T. A. Carlson, *Phys. Rev. A*, **9**(1974), 1603.
 - [15] T. Ishihara, J. Mizuno, T. Watanabe, *Phys. Rev. A*, **22**(1980), 1522.
 - [16] U. Gelius, *J. Electr. Spect.*, **5**(1974), 985.
 - [17] S. Lundqvist, G. Wendin, *J. Electr. Spect.*, **5**(1974), 513.
 - [18] S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. L. Martin, F. R. McFeely, D. A. Shirley, *Faraday Discussion*, **60**(1975).
 - [19] B. Lundqvist, *Phys. Kondens Mater*, **6**(1970), 193.

VARIATION IN L, M, N INNER-SHELL ELECTRON BINDING ENERGIES OF RARE-EARTH ELEMENTS IN VALENCE TRANSITION

LI JIA-MING ZHAO ZHONG-XIN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the valence transition phenomena, the occupation number of the 4f electrons of the rare-earth atoms will change "continuously" or discontinuously under the condition of different temperatures, different pressures or different compositions (as chemical compounds). Owing to the different occupation number of the 4f electrons, the binding energies of the inner-shell electrons of the rare-earth atoms will vary. We, here, apply a relativistic Dirac-Slater self-consistent field method to calculate the variation of the inner electron binding energies due to valence transition.