



Общероссийский математический портал

Г. В. Шпатаковская, Квазиклассический метод анализа и оценки орбитальных энергий связи в многоэлектронных атомах и ионах,
УФН, 2019, том 189, номер 2, 195–206

<https://www.mathnet.ru/ufn6146>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

23 апреля 2025 г., 17:17:19



Квазиклассический метод анализа и оценки орбитальных энергий связи в многоэлектронных атомах и ионах

Г.В. Шпатаковская

Исследуются орбитальные энергии связи в основном состоянии многоэлектронных элементов, полученные в экспериментах или в квантово-механических расчётах. Анализируется их зависимость от атомного номера и степени ионизации. В квазиклассическом приближении с использованием условия квантования Бора–Зоммерфельда показано, что для энергий связи электронов в заполненных оболочках атомов и ионов приближённо выполняется скейлинг, подобный тому, который имеется в модели Томаса–Ферми, но с двумя другими функциями-коэффициентами. Предложен эффективный метод представления энергий связи электронов в большом числе атомов через эти две функции. В результате наглядно проявляются особенности элементов главных и промежуточных групп, влияние релятивистских эффектов. Для найденных функций-коэффициентов построены простые интерполяционные выражения. Их использование даёт возможность с точностью $\leq 10\%$ для средних элементов и с точностью от 10% до 30% для тяжёлых оценивать орбитальные энергии связи в заполненных оболочках многоэлектронных атомов и ионов. Эти результаты могут быть использованы в качестве начального приближения в прецизионных расчётах характеристик атомов и ионов, а также для приближённых расчётов сечений ионизации многоэлектронных атомов и ионов электронами и тяжёлыми частицами при отсутствии в литературе более точных данных.

Ключевые слова: периодическая система элементов, квазиклассическое приближение, электронные энергии связи в атоме и ионе, подобие по атомному номеру, степень ионизации, орбитальный момент

PACS numbers: 03.65.–w, 31.10.+z, 31.15.bt

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038289>

Содержание

1. Введение (195).
2. Внутриатомный потенциал (196).
3. Энергии связи s-электронов в атомах (197).
 - 3.1. Модель Томаса–Ферми.
 - 3.2. Атомы инертных газов.
 - 3.3. Атомы элементов периодической системы от неона до урана.
 - 3.4. Элементы главных и промежуточных групп.
4. Энергии связи s-электронов в многоэлектронных положительных свободных ионах (199).
5. Квазиклассический анализ зависимости энергий связи электронов от орбитального момента (200).
 - 5.1. Уровни энергии в атомном потенциале.
 - 5.2. Уровни энергии с $l > 0$ в модели Томаса–Ферми.
6. Энергии связи электронов с ненулевыми орбитальными моментами в атомах (201).
 - 6.1. Нерелятивистские расчёты в атомах.
 - 6.2. Влияние релятивистских эффектов.
7. Энергии связи электронов с ненулевыми орбитальными моментами в ионах (202).
 - 7.1. Ионы элементов с атомными номерами $Z < 58$.
 - 7.2. Тяжёлые элементы.

8. Заключение (205).

Список литературы (206).

1. Введение

Периодическая система Менделеева, как известно [1], располагает атомы по возрастанию атомного номера (заряда ядра Z) и упорядочивает их по периодам согласно конфигурации электронных оболочек каждого атома. Периоды заканчиваются инертными газами, поэтому электронную конфигурацию элементов следующего периода часто для краткости записывают в виде символа этого инертного газа, за которым следует описание структуры заполняемых в данном элементе оболочек, например, электронная конфигурация никеля может быть записана в виде $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$, кадмия — в виде $[\text{Kr}] 5s^2$. Различаются элементы также по принадлежности к главным и промежуточным группам. В промежуточных группах происходит заполнение d- и f-состояний. Приведённые школьные сведения могут вызвать следующие вопросы. Что отражают эти особенности в количественных значениях энергий связи электронов и других характеристик атомов? Как зависят, например, электронные энергии связи в атомах и ионах от атомного номера, от заряда иона? Как выглядит эта зависимость в элементах главных групп и в чём её отличие от зависимости для атомов промежуточных групп? Как влияют релятивистские эффекты?

В настоящей работе делается попытка ответить на эти вопросы, используя как отправную точку статистиче-

Г.В. Шпатаковская. Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Миусская пл. 4, 125047 Москва, Российская Федерация
E-mail: shpagalya@yandex.ru

Статья поступила 18 октября 2017 г., после доработки 20 января 2018 г.

скую модель Томаса – Ферми (ТФ) [2–4], которая является квазиклассическим приближением в рамках нерелятивистской модели самосогласованного поля. Модель ТФ нередко применялась и применяется для оценок характеристик атомов и ионов [5–8], но точность её невелика по сравнению с точностью квантово-механических расчётов [9–14], учитывающих и релятивистские эффекты.

В нашем подходе [15–17] модель ТФ используется как пример для поиска подобия по атомному номеру и степени ионизации методом последовательного анализа экспериментальных и теоретических орбитальных энергий связи в многоэлектронных атомных системах.

Источником экспериментальных данных по уровням энергий электронов в элементах от водорода до урана послужил отчёт [18], в котором собран материал работ [19–22] для атомов. Результаты расчётов атомов и ионов методами функционала плотности [11, 13, 23] и самосогласованного поля [9, 10, 12, 24] представили теоретические данные. При этом надо отметить дефицит в литературе расчётов характеристик ионов тяжёлых элементов, которые требуются как для экспериментальных, так и для теоретических исследований.

В разделе 2 анализируется поведение внутриатомного потенциала в атомных системах. Затем рассматриваются экспериментальные и теоретические энергии связи s -электронов в атомах (раздел 3) и теоретические — в ионах (раздел 4). В разделе 5 приводится квазиклассический анализ зависимости энергий связи от орбитального момента в атомных потенциалах. В разделе 6 исследуются экспериментальные и теоретические энергии связи электронов с ненулевыми орбитальными моментами без учёта и с учётом релятивистских эффектов в атомах. В разделе 7 обсуждаются расчётные данные в ионах средних (раздел 7.1) и тяжёлых (раздел 7.2) элементов.

2. Внутриатомный потенциал

Вначале исследуется сферически-симметричный вариант модели ТФ, который наиболее подходит для описания многоэлектронных атомных систем (атомов и положительных ионов) с заполненными оболочками. В случае атомов это соответствует инертным газам с атомными номерами $Z \gg 1$, а в случае ионов — и с числом электронов $N_e \gg 1$. Насколько больше единицы должны быть эти величины, будет видно ниже на конкретных примерах сравнения результатов, полученных в рамках модели ТФ, и результатов квантово-механических моделей для инертных газов.

В модели ТФ свободного иона заряда z потенциальная энергия $U_{TF}(r)$ электрона в атоме с атомным номером Z определяется через функцию $\varphi_{TF}(x; \alpha)$ — решение уравнения ТФ [1]:

$$U_{TF}(r; z, Z) = -\frac{Z\varphi_{TF}(x; \alpha)}{r}, \quad \alpha = \frac{z}{Z}, \quad (1)$$

$$r = cxZ^{-1/3}, \quad c = 0,88534;$$

$$\sqrt{x}\varphi_{TF}'' = \varphi_{TF}^{3/2}, \quad \varphi_{TF}(0; \alpha) = 1, \quad x_0\varphi_{TF}'(x_0; \alpha) = -\alpha. \quad (2)$$

Здесь и везде ниже, если не оговорено иное, используются атомные единицы. При $\alpha = 0$ имеем $x_0 = \infty$ и уравнение (2) описывает потенциал в нейтральном атоме. График функции $\varphi_{TF}(cx; 0)$ для атома изображён линией на рис. 1.

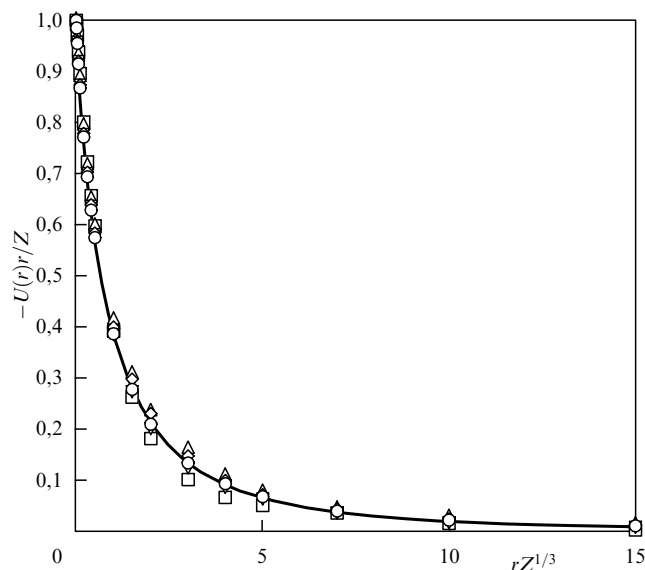


Рис. 1. Зависимость приведённого внутриатомного потенциала $-U(r)r/Z$ от приведённого радиуса $rZ^{1/3}$ по модели ТФ (кривая) и по модели [13] для инертных газов (символы): неон ($Z = 10$) — □, аргон ($Z = 18$) — △, криптон ($Z = 36$) — ▽, ксенон ($Z = 54$) — ◇, радон ($Z = 86$) — ○.

Приведённые соотношения показывают, что в очень простой модели ТФ, не учитывающей многие важные физические эффекты (обменные, градиентные, релятивистские и т.д.) имеет место скейлинг внутриатомного потенциала по атомному номеру и по степени ионизации. Закономерен вопрос: есть ли подобный скейлинг, хотя бы приближённый, в потенциале, рассчитанном по более совершенным квантово-механическим моделям?

Для ответа на этот вопрос в случае нейтральных атомов использовались расчёты внутриатомных потенциалов пяти инертных газов (неона, аргона, криптона, ксенона и радона) по модифицированной модели Хартри–Фока–Слэтера (МХФС) [12] и методом функционала плотности со скалярным учётом релятивистских эффектов по программе [13]. Обе модели дают очень близкие результаты в интересующих нас внутренних областях атомов, а имеющиеся различия на периферии связаны с дополнительным учётом в модели МХФС эффекта самодействия.

На рисунке 1, кроме ТФ-функции, разными символами представлены данные расчёта методом функционала плотности [13] для атомов рассматриваемых инертных газов. Как видно из рис. 1, результаты близки к соответствующей функции в модели ТФ, особенно для многоэлектронных атомов с $Z \geq 18$. Это означает, что для внутриатомного потенциала таких инертных газов приближённо справедлив скейлинг по атомному номеру вида

$$-U(r) = \frac{Z\varphi(rZ^{1/3})}{r}, \quad (3)$$

где функцию $\lg \varphi(x)$ в диапазоне $0 \leq x \leq 15$ можно интерполировать кубическим полиномом:

$$\lg \varphi(x) = \sum_{k=0}^3 f_k x^k, \quad f_0 = -0,03379,$$

$$f_1 = -0,34948, \quad f_2 = 0,02880, \quad f_3 = -0,00093.$$

Скейлинг потенциала, как показано ниже, приводит к скейлингу по атомному номеру уровней энергии в этом потенциале, в первую очередь, для s-электронов.

3. Энергии связи s-электронов в атомах

3.1. Модель Томаса – Ферми

Рассмотрим сначала уровни энергии в атоме с атомным номером Z по модели ТФ (1), (2). В центральном потенциале нерелятивистские уровни энергии E_{nl} зависят от двух квантовых чисел: главного n и орбитального l , и в квазиклассическом приближении могут быть определены из условия квантования Бора – Зоммерфельда. В случае s-состояний ($l = 0$) оно имеет вид:

$$S_E = \int_0^{R_E} \sqrt{2[E - U(r)]} dr = \pi n. \tag{4}$$

Здесь S_E — действие электрона с энергией E и нулевым орбитальным моментом, $U(r)$ — потенциальная энергия электрона, область интегрирования ограничена точкой поворота R_E .

Вводя обозначение

$$E_{n0} = Z^{4/3} e_n \tag{5}$$

и подставляя в (4) потенциал ТФ (1) для атома ($\alpha = 0$), выделяем в явном виде зависимости от Z :

$$S_E = Z^{1/3} \sigma(e) = \pi n, \tag{6}$$

$$\sigma(e) = \sqrt{2c} \int_0^{X_e} \sqrt{\frac{\varphi_{TF}(x)}{x} + ce} dx.$$

Здесь величины σ и e соответствуют действию и энергии s-электрона для $Z = 1$, а $X_e = R_E Z^{1/3} / c$. В общем случае меньшие значения $\sigma_n = \pi n Z^{-1/3}$ отвечают внутренним, заполненным оболочкам и более тяжёлым атомам, а

бóльшие — внешним, заполняемым оболочкам и более лёгким атомам.

Полученное соотношение (6) ставит в соответствие каждому значению σ_n величину e_n , тем самым устанавливая функциональную зависимость $e(\sigma)$ в модели ТФ, изображённую линией на рис. 2 в полулогарифмическом масштабе. Обратим внимание на широкий диапазон изменения функции $e(\sigma)$ в несколько порядков при изменении σ в пределах нескольких единиц, поэтому все приводимые ниже видимые совпадения и близость значений имеют логарифмическую точность.

3.2. Атомы инертных газов

На рисунке 2 символами представлены значения приведённых энергий всех s-электронов в атомах пяти инертных газов из таблиц [23]¹, рассчитанные по нерелятивистской модели LDA [11].

Для получения необходимой информации из таблиц [23] выделялись энергии s-состояний E_{n0} и значению

$$e_n = \frac{E_{n0}}{Z^{4/3}}$$

ставилась в соответствие величина $\sigma_n = \pi n Z^{-1/3}$. Рисунок 2 подтверждает существование приближённой общей зависимости $e(\sigma)$ для многоэлектронных инертных газов, близкой к рассчитанной по модели ТФ.

На рисунке 3 аналогичная зависимость для атомов инертных газов обнаруживается в соответствующих экспериментальных данных [18] и в результатах расчётов методом функционала плотности со скалярным учётом релятивистских эффектов ScRLDA [23]. Различия данных по энергиям s-электронов на рис. 2 и 3 связаны с релятивистскими эффектами, которые в наибольшей степени проявляются в тяжёлых элементах. Особенно сказыва-

¹ Таблицы [23] содержат информацию по электронным энергиям связи E_{nl} в основном состоянии атомов и первых ионов от водорода до урана, рассчитанным по нескольким вариантам функционала плотности [11] с учётом и без учёта релятивистских эффектов.

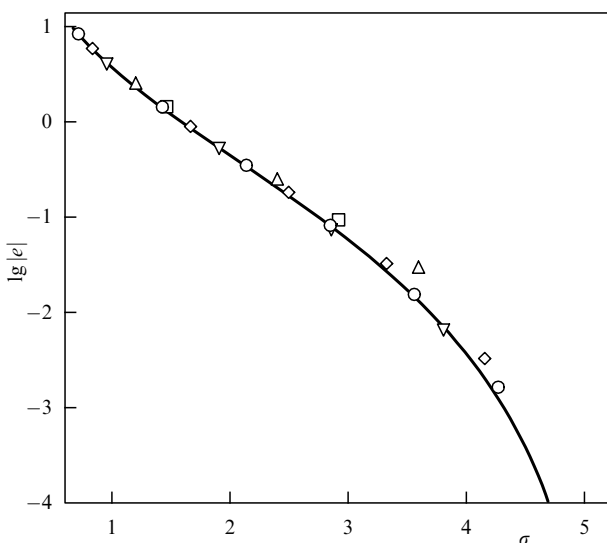


Рис. 2. Зависимости приведённых энергий s-электронов $e_n = E_{n0} / Z^{4/3}$ от приведённого действия $\sigma_n = \pi n Z^{-1/3}$ по модели ТФ (кривая) и извлечённые из результатов расчётов атомов инертных газов [23] по нерелятивистской модели LDA [11] (символы; обозначения те же, что на рис. 1).

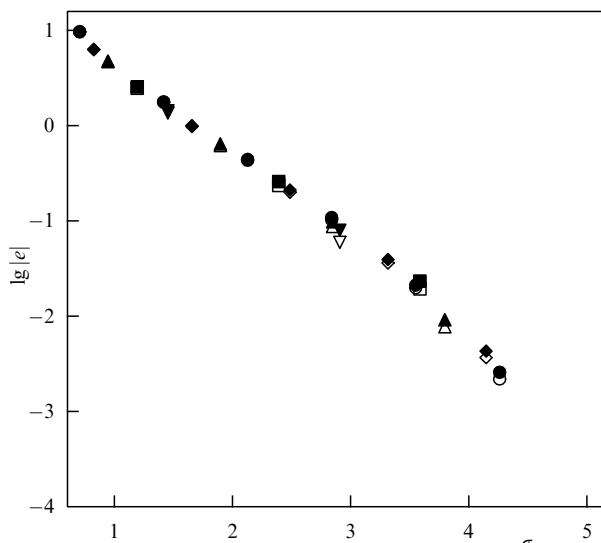


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для инертных газов по скалярной релятивистской модели ScRLDA [11, 23] (светлые символы) и по экспериментальным данным [18] (тёмные символы). Обозначения те же, что на рис. 1.

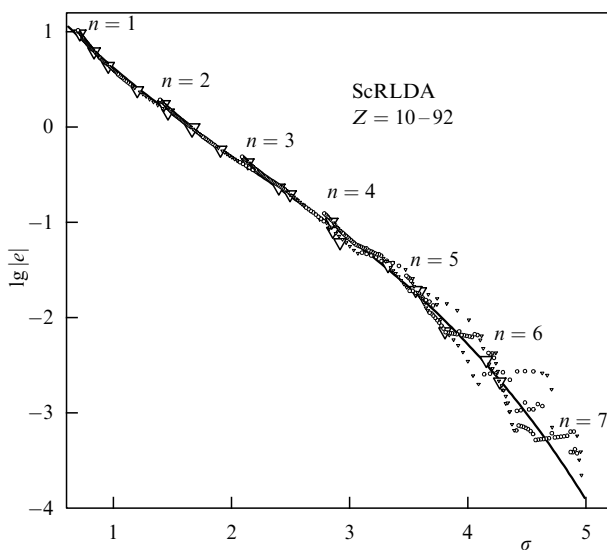


Рис. 4. Зависимость $\lg|e(\sigma)|$ для всех элементов от неона ($Z = 10$) до урана ($Z = 92$). Обработка спектров, рассчитанных по скалярной релятивистской модели ScRLDA [23]. ∇ — элементы главных групп (увеличенные значки ∇ — инертные газы), \circ — элементы промежуточных групп. Кривая — интерполяционный кубический полином по инертным газам.

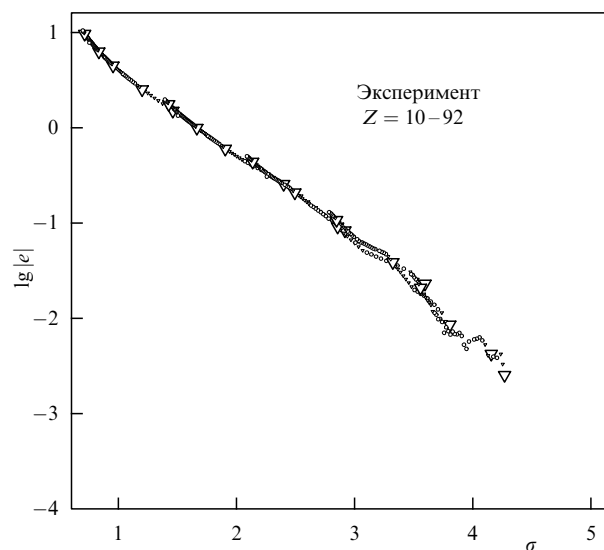


Рис. 5. Зависимость $\lg|e(\sigma)|$ для всех элементов от неона ($Z = 10$) до урана ($Z = 92$). Обработка экспериментальных спектров [18]. ∇ — элементы главных групп (увеличенные значки ∇ — инертные газы), \circ — элементы промежуточных групп.

ваются они на энергиях связи электронов с ненулевыми орбитальными моментами, что будет обсуждаться в разделе 6.

Для экспериментальных данных зависимость $\lg|e(\sigma)|$ на рис. 3 может быть приближённо интерполирована кубическим полиномом:

$$\lg|e(\sigma)| = \sum_{k=0}^3 a_k \sigma^k, \quad a_0 = 1,92027, \quad (7)$$

$$a_1 = -1,59497, \quad a_2 = 0,35069, \quad a_3 = -0,05253.$$

Эта интерполяция, полученная по данным для инертных газов, ниже будет использована для оценки электронных энергий связи в атомах других элементов.

3.3. Атомы элементов периодической системы от неона до урана

Таблицы [23] и [18]² дают обширный материал для исследования рассматриваемых закономерностей во всех атомах от водорода до урана.

Обработка теоретических результатов по скалярной релятивистской модели ScRLDA и экспериментальных энергий связи отражена на рис. 4, 5. На них двумя разными символами (∇ и \circ) отмечены элементы главных и промежуточных групп, а более крупными символами ∇ — инертные газы. Интерполяционный кубический полином по пяти инертным газам обозначен на рис. 4 линией. Также отмечены места появления оболочки с новым главным числом n .

Рисунки 4, 5 демонстрируют возможность через функцию $\lg|e(\sigma)|$ одновременного обзора всей многочисленной информации по энергиям s -состояний элект-

ронов для рассмотренных восьмидесяти трёх атомов. Как видно, имеется достаточно большой участок ($\sigma = \pi n Z^{-1/3} \leq 3,3$) зависимости $\lg|e(\sigma)|$, на котором результаты для всех атомов очень близки. Эта часть спектра в приведённых координатах практически является общей для всех элементов и соответствует заполненным оболочкам ближайшего к ним по атомному номеру инертного газа — именно это обстоятельство лежит в основе представления электронной конфигурации элемента через соответствующий инертный газ.

Соответственно, в этой части спектра построенные для инертных газов интерполяции $\lg|e(\sigma)|$ могут давать разную оценку энергий s -электронов для всех других элементов. Подтверждением этому служит табл. 1, в которой в сравнении с экспериментальными данными [18] приведены результаты таких оценок по формуле (5) для восьми разных атомов. Здесь использована кубическая интерполяция (7) функции $\lg|e(\sigma)|$. Для внутренних оболочек оценки находятся в пределах 10%-ной ошибки.

Таблица 1. Энергии связи s -электронов $|E_{n0}|$ (в электронвольтах) в некоторых атомах. Аналитическая оценка (5) с функцией (7) и экспериментальные данные из таблиц в отчёте [18]

n	$_{90}\text{Th}$		$_{75}\text{Re}$		$_{60}\text{Nd}$		$_{50}\text{Sn}$	
	(5), (7)	[18]	(5), (7)	[18]	(5), (7)	[18]	(5), (7)	[18]
1	99529	109651	69362	71676	44275	43569	30503	29200
2	18779	20472	12267	12527	7216	7126	4639	4465
3	4778	5182	2935	2932	1583	1575	936	884,7
4	1277	1330	704	625,4	321	319,2	160	137,1
5	279	290	125	83	41	37,5		
6	39	41,4						
n	$_{40}\text{Zr}$		$_{30}\text{Zn}$		$_{20}\text{Ca}$		$_{15}\text{P}$	
	(5), (7)	[18]	(5), (7)	[18]	(5), (7)	[18]	(5), (7)	[18]
1	19193	17998	10435	9659	4317	4038,5	2268	2145,5
2	2671	2532	1284	1196,2	434	438,4	192	189
3	476	430,3	186	139,8	41	44,3		
4	62	50,6	15	—				

² В отчёте [18] собраны энергии связи, измеренные в естественном состоянии элементов, поэтому в нём представлены не все самые верхние уровни свободных атомов, как в расчётах [23].

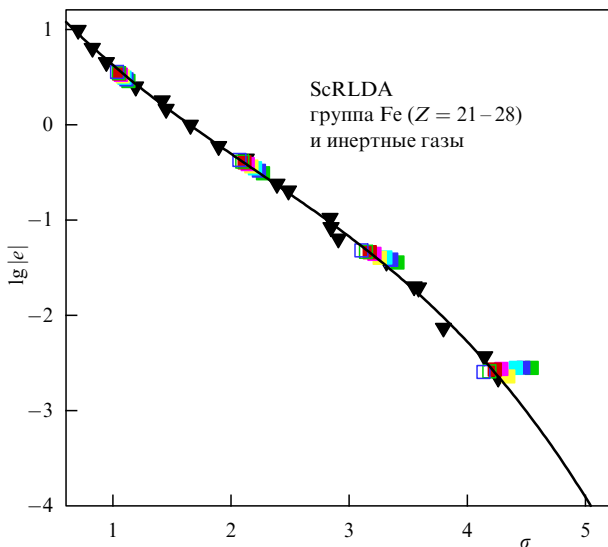


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Зависимость $\lg|e(\sigma)|$ для элементов группы железа ($Z = 21-28$) (цветные символы). Обработка спектров, рассчитанных по скалярной релятивистской модели ScRLDA [23]. Тёмные символы ∇ — инертные газы. Кривая — интерполяция по ним.

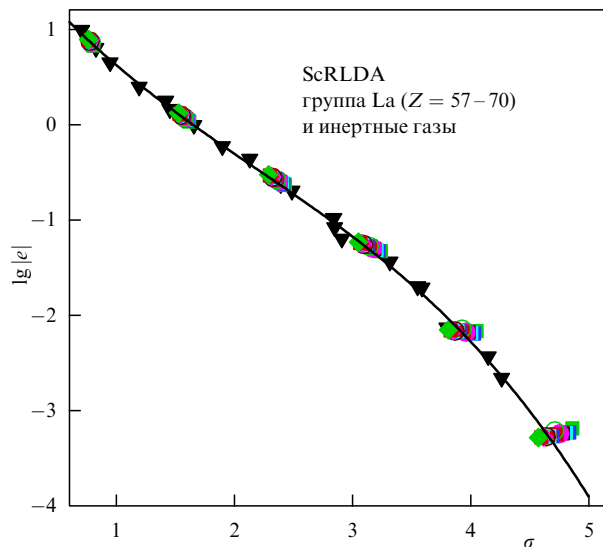


Рис. 7. (В цвете онлайн.) То же, что на рис. 6, для элементов группы лантана ($Z = 57-70$).

3.4. Элементы главных и промежуточных групп

На рисунке 4 отклонения от общей зависимости заметны для уровней с $\sigma > 3,6$, где происходит заполнение новых оболочек. В этой части спектров наглядно проявляется специфика элементов промежуточных групп. Для них характерны почти горизонтальные участки, на которых $\lg|e|$ практически не зависит от σ .

В качестве примера на рис. 6, 7 вместе с результатами для инертных газов представлены зависимости для элементов промежуточных групп железа и лантана. Рисунки 6, 7 позволяют связать горизонтальные участки на рис. 4 с элементами соответствующей группы и подтверждают существующую во всех атомах общую зависимость. Эта зависимость хорошо описывается интерполяционной кривой, построенной по инертным газам, и может служить основой для оценок энергий в заполненных оболочках.

Для элементов промежуточных групп возможна разумная количественная оценка энергий s-электронов и в заполняемых оболочках. Строго горизонтальные участки означали бы, что в этом случае $E_{n0} = \gamma_n Z^{4/3}$, где константа γ_n могла бы быть определена по известному значению соответствующего уровня другого элемента из этой группы. Анализ, однако, показывает, что этот закон точно не выполняется, но помогает выявить диапазон максимальных колебаний энергий связи s-электронов в данной заполняемой оболочке n из соотношения

$$E_{n0}^{\max} = E_{n0}^{\min} \left[\frac{Z_{\max}}{Z_{\min}} \right]^{4/3}, \tag{8}$$

где Z_{\min} и Z_{\max} — минимальный и максимальный атомные номера элементов в данной промежуточной группе. Если заполняются две оболочки, как это происходит в группе лантана (редкоземельные элементы), то соотношение (8) даёт диапазон изменения энергий в оболочке с большим n ($n = 5$).

4. Энергии связи s-электронов в многоэлектронных положительных свободных ионах

В основе проводимого анализа по-прежнему лежит модель ТФ (1), (2). В случае иона потенциал, а значит, и остальные характеристики иона в модели ТФ, приобретают зависимость от степени ионизации иона α как от параметра. От α зависит и диапазон изменения σ .

Используя ту же формулу (6) с функцией $\varphi_{TF}(x; \alpha)$, получаем зависимости приведённой энергии $|e(\sigma; \alpha)|$ от приведённого действия σ , представленные на рис. 8 для нескольких значений степени ионизации ионов α .

Рисунки 8 и 9 позволяют провести сравнение полученных в модели ТФ зависимостей с результатами анализа электронных энергий связи в ионах из таблиц [24]. Эти таблицы рассчитаны по многоконфигурационной модели Дирака – Фока (MCDF) [9] и содержат информацию обо всех ионах элементов от водорода до церия ($Z = 58$). Кратные десятки атомные номера использованы для удобства при расчёте степени ионизации выбранных ионов.

Символами на рис. 9 показана функция $e(\sigma, 0)$ для атома. Чтобы не загромождать рисунок, для ионов приведены квадратичные интерполяции

$$\lg|e(\sigma, \alpha)| = \sum_{k=0}^2 \sum_{m=0}^2 c_m^k \alpha^m \sigma^k, \tag{9}$$

которые достаточно хорошо описывают данные расчётов по модели MCDF. Коэффициенты интерполяции даны в табл. 2. Несмотря на количественное различие,

Таблица 2. Коэффициенты c_m^k в формуле (9)

$m \setminus k$	c_m^k		
	0	1	2
0	1,5372	-0,9557	0,0204
1	0,6420	-1,0414	0,3944
2	-0,5089	0,8363	-0,2225

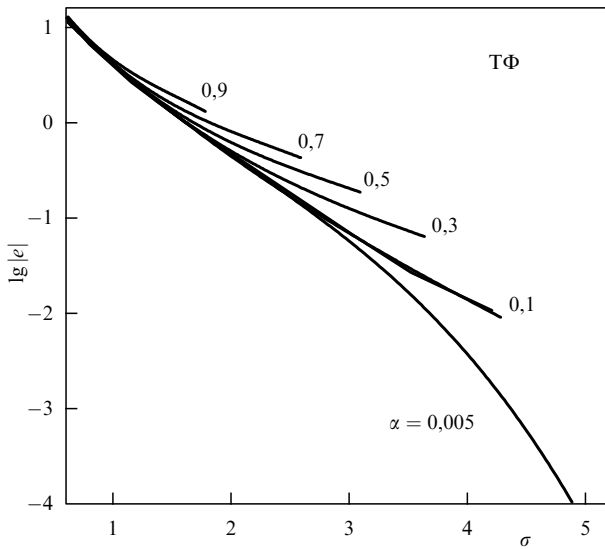


Рис. 8. Функция $\lg |e(\sigma, \alpha)|$ ($\alpha = z/Z$) при разных значениях степени ионизации иона $\alpha = 0,005, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ по модели ТФ.

характер поведения функций $\lg |e(\sigma, \alpha)|$ на рис. 8 и 9 аналогичен и отражает явные закономерности.

5. Квазиклассический анализ зависимости энергий связи электронов от орбитального момента

5.1. Уровни энергии в атомном потенциале

Атомные потенциалы относятся к центральным потенциалам, имеющим в нуле кулоновскую особенность. Квазиклассический анализ энергий связи состояний с ненулевым орбитальным моментом в системах с таким потенциалом был проведён в работах [3, 25]. Нерелятивистские уровни энергии E_{nl} при этом определялись из условия квантования Бора–Зоммерфельда (ср. с условием (4) для s-уровня):

$$S_E(\lambda) = \int_{R'_{E\lambda}}^{R_{E\lambda}} \sqrt{p_E^2(r) - \frac{\lambda^2}{r^2}} dr = \pi \left(n - l - \frac{1}{2} \right) = \pi(n - \lambda),$$

$l > 0.$ (10)

Здесь $p_E(r) = \sqrt{2(E - U(r))}$, $S_E(\lambda)$ — радиальное действие электрона с энергией E и орбитальным моментом $\lambda = l + 1/2$; область интегрирования ограничена точками поворота $R'_{E\lambda}, R_{E\lambda}$.

Разложение условия квантования (10) в ряд Тейлора по орбитальному моменту λ показывает [25], что снятие орбитального вырождения в первом приближении по λ приводит к квадратичной зависимости от орбитального момента величины отклонения энергии от s-уровня³:

$$E_{nl} = E_{n0} - \frac{S''_{E_{n0}}(0)}{2T_{E_{n0}}} \lambda^2 + \dots, \quad (11)$$

подтверждаемой даже при значениях $l \geq 1$ [3]. Здесь $T_E = \partial S_E / \partial E$ — классическое время, $S''_{E_{n0}}(0)$ — вторая производная от радиального действия $S_E(\lambda)$ по λ в точке $\lambda = 0$, а величина E_{n0} вычисляется из уравнения (4).

³ Следующий член должен содержать четвёртую степень λ и четвёртую производную от радиального действия по λ в точке $\lambda = 0$.

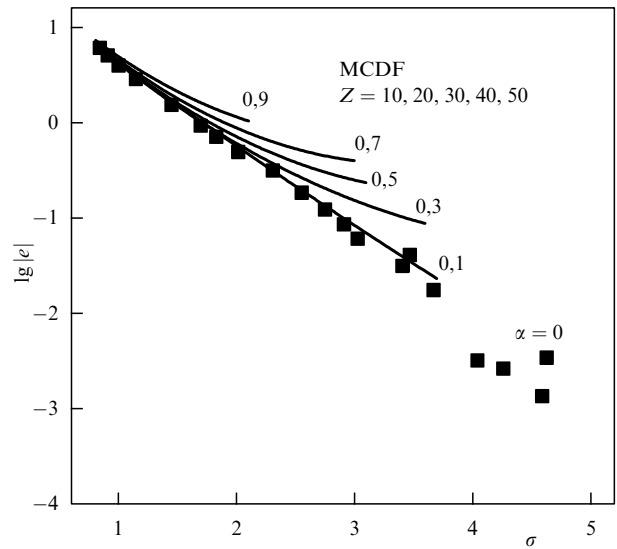


Рис. 9. Функции $\lg |e(\sigma, \alpha)|$, построенные по уровням электронных энергий связи E_{n0} [24] в модели MCDF [9] для ионов элементов с $Z = 10, 20, 30, 40, 50$ при различных степенях ионизации α . Кривые — квадратичные интерполяции, символы — функция $\lg |e(\sigma, 0)|$ для атома.

Отметим всё же приближённый характер квадратичной формулы (11), область применимости которой сложно оценить теоретически. Подчеркнём также, что соотношения (10), (11) справедливы для нерелятивистских уровней энергии, тогда как в тяжёлых атомах и ионах становятся существенными релятивистские эффекты. В частности, спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению уровней с ненулевыми орбитальными моментами, и в этом случае для вычисления энергий связи недостаточно только чисел n, l . В скалярных релятивистских моделях, например в модели ScRLDA [11] или в модели [13], это расщепление игнорируется и влияние релятивистских эффектов учитывается для "эффективных" уровней E_{nl} , которые по-прежнему нумеруются двумя числами n, l .

Ниже сначала обсуждаются нерелятивистские результаты.

5.2. Уровни энергии с $l > 0$ в модели Томаса–Ферми

В разделах 3, 4 было рассмотрено вычисление в рамках модели ТФ входящих в (11) энергий s-уровней E_{n0} по соотношениям (6) и выделение не зависящей от атомного номера функции $e(\sigma)$.

Учёт выражений

$$T_E = Z^{-1} \tau(e), \quad S''_{E_{n0}}(0) = -Z^{-1/3} \delta(e), \quad (12)$$

$$\tau(e) = \frac{c^{3/2}}{\sqrt{2}} \int_0^{X_c} \frac{dx}{\sqrt{\varphi(x)/x + ce}}, \quad (13)$$

$$\delta(e) = \frac{1}{\sqrt{2c}} \left[\int_0^{X_c} \left(\frac{1}{\sqrt{\varphi(x)/x + ce}} - \frac{1}{\sqrt{1/x + ce}} \right) \frac{dx}{x^2} - 2\sqrt{\frac{1}{X_c} + ce} \right] \quad (14)$$

позволяет выделить в электронной энергии связи (11) зависимость от Z и λ в явном виде:

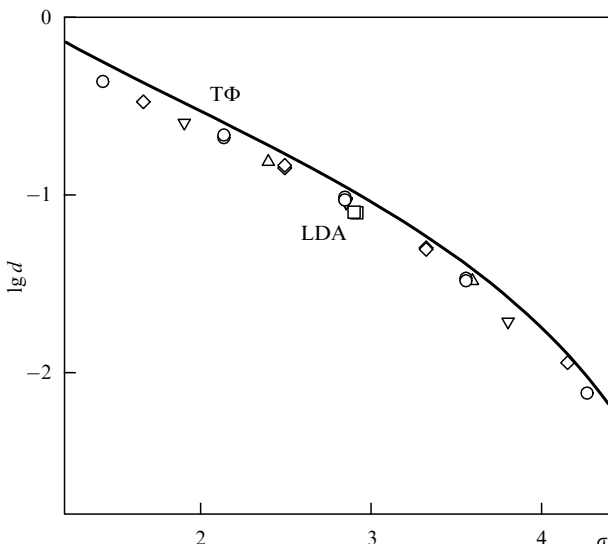


Рис. 10. Функция $\lg d(\sigma)$, рассчитанная по модели ТФ (кривая) и извлечённая из результатов расчётов атомов инертных газов [23] по нерелятивистской модели LDA [11] (символы: обозначения те же, что на рис. 1).

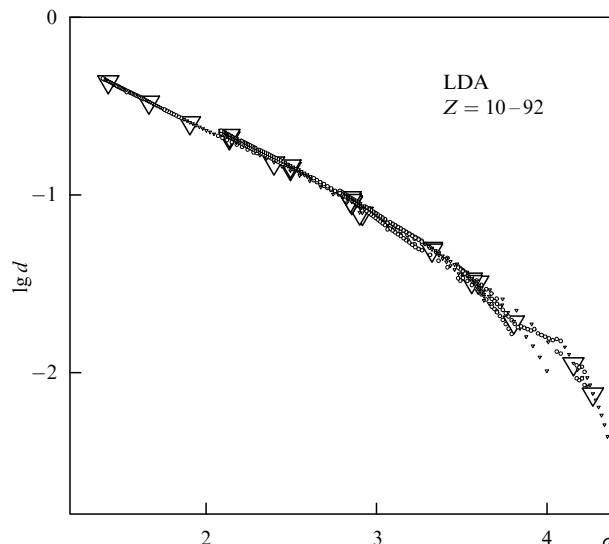


Рис. 11. Функция $\lg d(\sigma)$, рассчитанная по уровням E_{nl} в нерелятивистской модели LDA [23] для атомов всех элементов от неона до урана. ∇ — элементы главных групп (увеличенные символы ∇ — инертные газы), \circ — элементы промежуточных групп.

$$E_{nl} = Z^{4/3} e_n + Z^{2/3} d(e_n) \lambda^2, \quad d(e_n) = \frac{\delta(e_n)}{2\tau(e_n)}. \quad (15)$$

В результате в уравнении (15) появляется, кроме уже рассмотренной величины e_n , ещё одна не зависящая от атомного номера Z функция $d(e_n)$. Оказывается, что в качестве аргумента для неё удобнее использовать не энергию s-уровня e_n , а соответствующее действие σ_n . В результате, учитывая в общем случае зависимость от степени ионизации α , получаем два простых соотношения для вычисления уровней энергии связи электронов в атомах и ионах через две не зависящие от Z функции:

$$E_{nl}(Z; \alpha) = Z^{4/3} e(\sigma_n; \alpha) + Z^{2/3} d(\sigma_n; \alpha) \lambda^2, \quad (16)$$

$$\sigma_n = \pi n Z^{-1/3}, \quad \alpha = \frac{z}{Z}.$$

График функции $d(\sigma)$ для атомов в модели ТФ изображен на рис. 10 линией. Как и у функции $e(\sigma)$, значения $d(\sigma)$ меняются в широком диапазоне в несколько порядков при изменении σ в пределах нескольких единиц.

В итоге совместное использование свойства подобия по атомному номеру в модели ТФ и приближения квадратичной зависимости уровней энергии от орбитального момента приводят к скейлингу электронных энергий связи по атомному номеру и по орбитальному моменту:

$$E_{nl} - E_{n0} \sim Z^{2/3} \lambda^2. \quad (17)$$

Ниже мы обсуждаем, насколько это подтверждается более точными расчётами и экспериментальными данными для атомов и ионов.

6. Энергии связи электронов с ненулевыми орбитальными моментами в атомах

Для проверки наличия полученных закономерностей в экспериментальных спектрах или в результатах более совершенных квантово-механических моделей необходимо по имеющимся электронным энергиям связи $\{E_{nl}\}$

различных элементов определить величины e_n и d_{nl} . В разделе 3.2 был изложен способ построения зависимости $e(\sigma)$ по значениям энергий s-уровней E_{n0} .

Полагая справедливым соотношение (16), вычисляем величину d_{nl} по имеющимся значениям $\{E_{nl}\}$ как приведённое отклонение от соответствующего s-уровня,

$$d_{nl} = \frac{E_{nl} - E_{n0}}{Z^{2/3} \lambda^2}, \quad (18)$$

которому ставится в соответствие значение $\sigma_n = \pi n / Z^{1/3}$. При этом совсем не очевидно, что пары чисел $d_{nl} - \sigma_n$ для разных атомов и разных n и l смогут образовать гладкую монотонную зависимость и тем самым подтвердить скейлинг (17).

6.1. Нерелятивистские расчёты в атомах

На рисунке 10 вместе с функцией $d(\sigma)$, полученной по модели ТФ (кривая), символами представлены результаты обработки энергий связи [23] для пяти инертных газов, рассчитанных по нерелятивистской модели функционала плотности LDA [11]. Видна однозначная гладкая зависимость, подобная ТФ-кривой, но не совпадающая с ней.

Результаты обработки (18) расчётов [23] по модели LDA для всех атомов от неона до урана, представленные на рис. 11, демонстрируют видимое совпадение с функцией для инертных газов в диапазоне $\sigma \leq 3,6$. Это означает, что в данной области спектра справедлив (с логарифмической точностью) скейлинг (17) и построенные по инертным газам интерполяционные функции $\lg |e(\sigma)|$, $\lg d(\sigma)$ можно в этой части спектра использовать для оценки нерелятивистских уровней энергии в заполненных оболочках произвольного атома.

Для средних атомов с атомными номерами $10 \leq Z \leq 40$ релятивистские эффекты малы, и похожие результаты даёт скалярная релятивистская модель ScRLDA (рис. 12).

В таблице 3 приведены интерполяционные коэффициенты для функций $\lg |e(\sigma)|$ и $\lg d(\sigma)$, рассчитанных по

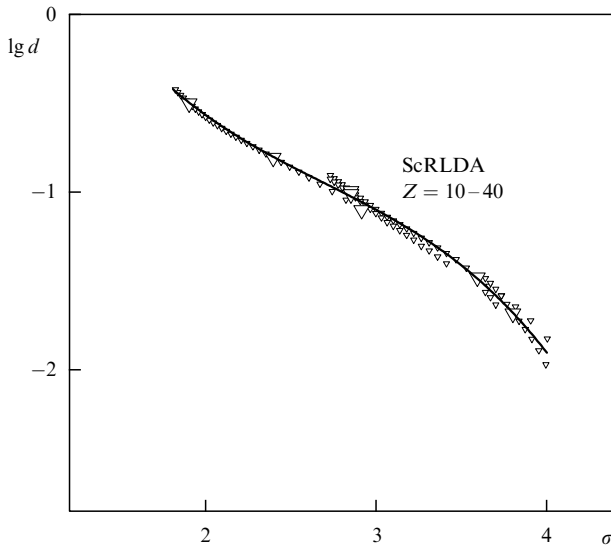


Рис. 12. Функция $\lg d(\sigma)$ по скалярной релятивистской модели ScRLDA [23] для элементов с атомными номерами $Z = 10-40$. Кривая — интерполяция (см. табл. 3) по обозначенным увеличенным символом ∇ инертным газам неону, аргону, криптону.

Таблица 3. Полиномиальные коэффициенты a_k и b_k кубической интерполяции функций $\lg |e(\sigma)| = \sum_{k=0}^3 a_k \sigma^k$ и $\lg d(\sigma) = \sum_{k=0}^3 b_k \sigma^k$ соответственно, построенной по электронным энергиям связи в инертных газах в модели ScRLDA [23]

k	a_k (Ne–Rn)	b_k (Ne–Kr)
0	1,89978	3,16641
1	-1,55642	-3,63096
2	0,32334	1,17265
3	-0,04885	-0,14540

результатам для инертных газов в модели ScRLDA [23]. В таблице 4 представлено сравнение экспериментальных энергий связи в некоторых атомах и оценок по формуле (16) с коэффициентами из табл. 3. Из табл. 4 следует, что заполненные оболочки описываются с погрешностью менее 10 %.

6.2. Влияние релятивистских эффектов

Совсем другая картина той же зависимости наблюдается для тяжёлых атомов. Рисунок 13 показывает полученную по "эффективным" уровням в модели ScRLDA зависимость величины $\lg d_{nl}$ от σ для всех рассмотренных элементов от неона до урана. В отдельных заполненных оболочках (n, l) хорошо прослеживаются гладкие зависимости $\lg d_{nl}(\sigma)$, но они не образуют, даже приближённо, общую функциональную зависимость, как в нерелятивистской модели LDA (см. рис. 11) или в той же модели ScRLDA для средних атомов (см. рис. 12).

Однако оказывается, что зависимости $\lg d_{nl}(\sigma)$, даже с учётом расщепления уровней за счёт спин-орбитального взаимодействия, для каждой заполненной оболочки могут быть также представлены через интерполяцию соответствующих значений для инертных газов. Такой пример для экспериментальных энергий $E_{2p_{1/2}}$ и $E_{2p_{3/2}}$ изображён на рис. 14, где кроме результатов для инертных газов приведены результаты ещё для восьми атомов от кальция до тория. Таким образом, плавные зависимости подтверждаются и для расщеплённых уровней, и

Таблица 4. Экспериментальные электронные энергии связи в некоторых атомах [18] в сравнении с оценками по формуле (16) с коэффициентами из табл. 3 (в атомных единицах)

		Cl (Z = 17)		K (Z = 19)		Cu (Z = 29)	
n	l	$-\varepsilon_{nl}$ [18]	$-\varepsilon_{nl}$ (16)	$-\varepsilon_{nl}$ [18]	$-\varepsilon_{nl}$ (16)	$-\varepsilon_{nl}$ [18]	$-\varepsilon_{nl}$ (16)
1	0	104	108	133	138	330	350
2	0	9,92	9,02	13,91	12,40	40,3	39,9
2	1	7,39	6,80	10,90	9,83	34,6	34,6
3	0					4,5	5,1
3	1					2,8	3,5
		Zn (Z = 30)		Br (Z = 35)		Zr (Z = 40)	
1	0	355	376	527	523	661	694
2	0	44	43,7	70,6	65,4	93,1	92,2
2	1	38	38	62,6	58	83,2	82,8
3	0	5,14	5,76	10,8	9,77	15,8	15,1
3	1	3,31	4,10	8,02	7,57	12,4	12,4
3	2	0,37	1,13	3,47	3,65	6,62	7,43
4	0			1,01	0,96	1,86	1,82
4	1			0,52	0,50	1,02	1,08

полная картина $\lg d_{nl}(\sigma)$ с учётом этого, по сравнению с рис. 13, дополнилась бы ещё одним разветвлением каждой ветви, аналогичным изображённому на рис. 14.

7. Энергии связи электронов с ненулевыми орбитальными моментами в ионах

7.1. Ионы элементов с атомными номерами $Z < 58$

В этом разделе те же зависимости обсуждаются для ионов и в рассмотрение вводится ещё один параметр — степень ионизации иона α .

Рисунок 15, представляющий функцию $\lg d(\sigma, \alpha)$ для различных значений степени ионизации в модели ТФ, демонстрирует её относительно слабую зависимость от степени ионизации, особенно для внутренних заполнен-

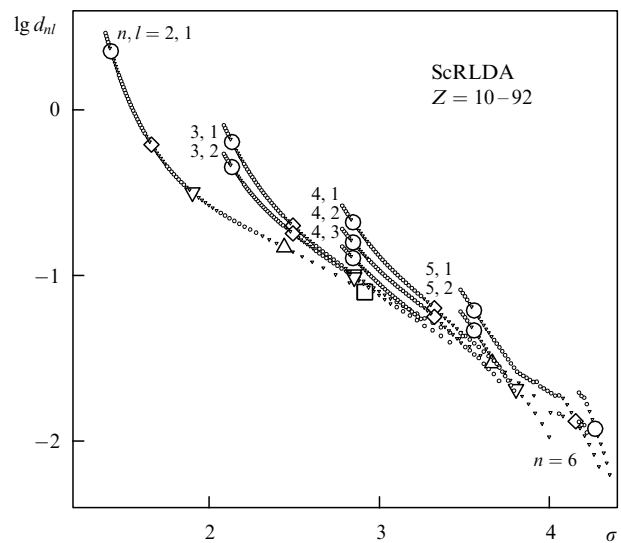


Рис. 13. Функция $\lg d_{nl}(\sigma)$ по скалярной релятивистской модели ScRLDA [23] для атомов всех элементов от неона до урана. Мелкие символы ∇ и \circ — элементы главных и промежуточных групп соответственно. Увеличенные символы — инертные газы: неон — \square , аргон — \triangle , криптон — ∇ , ксенон — \diamond , радон — \circ . Цифры — значения n, l .

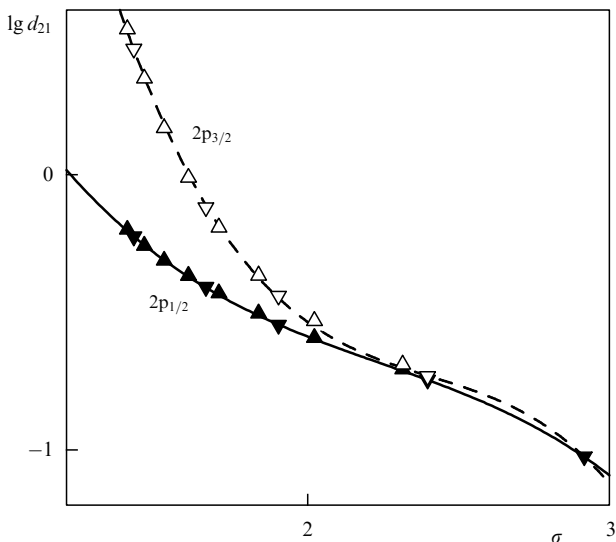


Рис. 14. Функция $\lg d_{21}(\sigma)$ для инертных газов (∇) и элементов с атомными номерами $Z = 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$ (Δ). Тёмные символы — состояния $2p_{1/2}$, светлые — $2p_{3/2}$. Кривые — интерполяционные кубические полиномы по инертным газам. Обработка экспериментальных данных из таблиц [18].

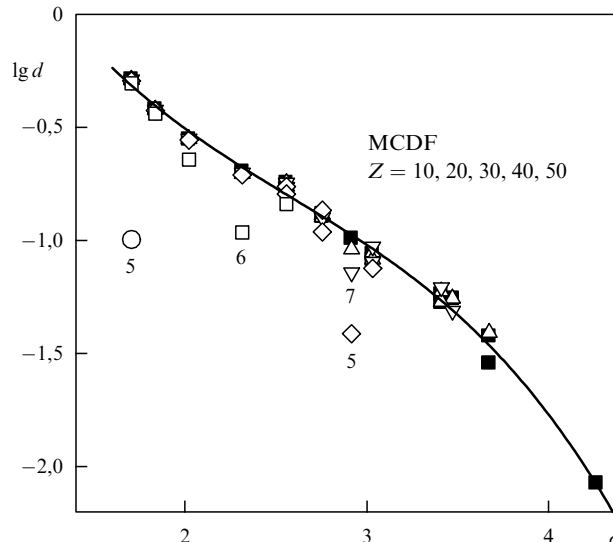


Рис. 16. Функция $d(\sigma, \alpha)$, построенная по электронным уровням энергии E_{nl} [24] по модели MCDF [9] для элементов с атомными номерами $Z = 10, 20, 30, 40, 50$ при различных α : $\alpha = 0$ — \blacksquare , остальные обозначения, как на рис. 15. Цифра под символом обозначает число электронов в ионе. Кривая — кубическая интерполяция по многоэлектронным ионам.

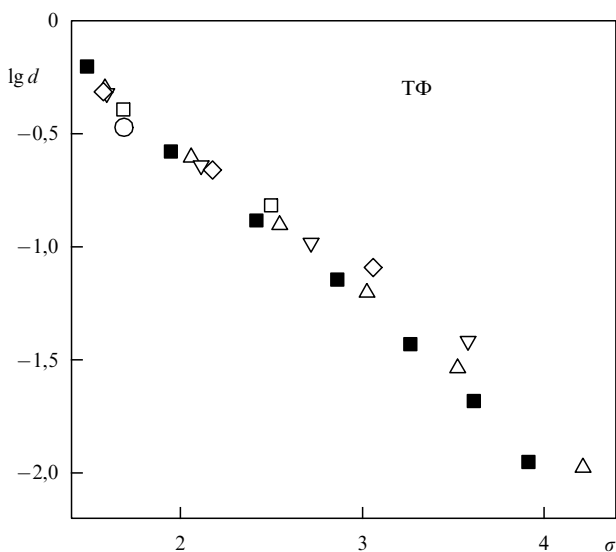


Рис. 15. Функция $d(\sigma, \alpha)$ по модели ТФ для различных степеней ионизации: $\alpha = 0,005$ — \blacksquare , $0,1$ — Δ , $0,3$ — ∇ , $0,5$ — \diamond , $0,7$ — \square , $0,9$ — \circ .

ных оболочек ($\sigma < 3$). Таким образом, в модели ТФ параметр α , сильно влияя на диапазон изменения σ (с ростом степени ионизации этот диапазон естественно сокращается по мере ионизации внешних оболочек), мало сказывается на поведении функции $\lg d(\sigma, \alpha)$ внутри этого диапазона.

Зависимость $d(\sigma, \alpha)$, рассчитанная в более совершенной квантово-механической модели MCDF [9], восстанавливалась по электронным уровням энергии ионизации E_{nl} из таблиц [24] согласно тому же алгоритму (18). Результаты такой обработки представлены на рис. 16. Из рисунка видно подтверждение имеющей место в модели ТФ слабой зависимости функции $d(\sigma, \alpha)$ от α для многоэлектронных ионов. В самом деле, все имеющиеся отклонения от этой общей зависимости на рис. 16 связаны с малым числом электронов в ионе ($N_e < 10$).

Таким образом, и в этом случае имеется возможность описания данных с помощью не зависящей от α функции $d(\sigma)$. Кривая на рис. 16 — это её интерполяция кубическим полиномом,

$$\lg d(\sigma; \alpha) \cong \lg d(\sigma) = \sum_{k=0}^3 b_k \sigma^k, \tag{19}$$

коэффициенты которого b_k равны $b_0 = 2,1117$, $b_1 = -2,4106$, $b_2 = 0,7424$, $b_3 = -0,0956$.

В итоге проведённый анализ указывает на возможность использования не зависящей от α функции $d(\sigma)$ при выполнении следующих условий:

- 1) атомный номер $Z \geq 10$,
- 2) число электронов в ионе $N_e \geq 10$.

Эти условия соответствуют области применимости модели ТФ, использование которой и "подсказало" исследуемый скейлинг по атомному номеру и по степени ионизации.

Для сравнения аналитических оценок по формуле (16) с результатами точных расчётов энергии связи [24] по модели MCDF [9] в некоторых ионах разных элементов используются интерполяции (9), (19) функций $e(\sigma, \alpha)$, $d(\sigma)$. Они построены по результатам [24] для ионов пяти элементов с $Z = 10, 20, 30, 40, 50$. Тестовые элементы и ионы выбирались с целью представить разные варианты в полном объёме. Результаты для восьми ионов сведены в табл. 5. И в этом случае оценки для заполненных оболочек находятся в пределах 10%-ной погрешности.

7.2. Тяжёлые элементы

Практический интерес результаты используемого скейлинга могут иметь для оценки энергии связи электронов внутренних оболочек в ионах тяжёлых элементов, для которых нет опубликованных данных, но которые необходимы для экспериментальных исследований и для расчётов, например, сечений ионизации многоэлектронных атомов и ионов электронами и тяжёлыми части-

Таблица 5. Энергии связи электронов (в электронвольтах) в некоторых ионах разных элементов из таблиц [24], рассчитанные по модели MCDF [9], и аналитическая оценка по формуле (16) с функциями (9), (19)

nl	$_{58}\text{Ce}^{+4}$		$_{56}\text{Ba}^{+7}$		$_{55}\text{Cs}^{+12}$		$_{54}\text{Xe}^{+24}$	
	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)
1s	40499	36723	37543	34581	36229	33832	35352	33856
2s	6614	6701	6097	6192	5963	6042	6226	6343
2p	5782	6190	5349	5708	5254	5573	5556	5888
3s	1501	1408	1396	1362	1456	1459	1870	1926
3p	1247	1240	1166	1202	1236	1304	1660	1776
3d	944	940	881	919	959	1029	1400	1508
4s	357	341	361	368	454	476	818	947
4p	275	277	286	309	375	419		
4d	165	164	186	205	289	319		
5s	89	95	113	122				
5p	65	81	100	110				
nl	$_{42}\text{Mo}^{+20}$		$_{34}\text{Se}^{+14}$		$_{20}\text{Ca}^{+3}$		$_{30}\text{Zn}^{+18}$	
	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [24]	$ E_{nl} $ (16)
1s	20756	20646	13138	13281	4087	4228	10405	10730
2s	3607	3637	2137	2125	488	458	1908	1903
2p	3259	3332	1912	1906	393	362	1733	1724
3s	1131	1160	632	637	89	78	693	777
3p	1012	1061	552	568	66	56		
3d	890	884	473	446				

цами, где велик вклад электронов внутренних оболочек. Поэтому, несмотря на невозможность с помощью этого метода учесть релятивистские эффекты (расщепление уровней за счёт спин-орбитального взаимодействия), в этом разделе делается попытка обобщения метода и на тяжёлые элементы.

Сразу отметим, что интерполяции функций $\lg |e(\sigma; \alpha)|$, $\lg d(\sigma; \alpha)$, использованные в разделе 7.1 для расчёта таблиц средних элементов, дают неудовлетворительное описание энергий связи в ионах урана, что было проверено в сравнении с результатами расчётов в модели Дирака – Фока [10]. Для расширения области применимости нашего подхода на более широкую область атомных номеров были построены новые интерполяции для этих функций. При этом частично использовались данные по орбитальным энергиям связи в атомах и ионах трёх элементов с $Z = 23, 46, 92$.

На рисунках 17 и 18 представлены результаты обработки этих данных. При построении функции $\lg d(\sigma; \alpha)$ из двух расщеплённых уровней энергии E_{nl} с $l > 0$ использовалась энергия уровня с $j = l - 1/2$. На рисунке 17 данные для разных элементов сгруппированы по одинаковым значениям степени ионизации и обозначены разными символами. На рисунке 18 отражена независимость функции $\lg d(\sigma; \alpha)$ от степени ионизации. Большинство данных может быть интерполировано одной кривой, которая изображена на рис. 18. Но для тяжёлого урана проявляется ещё не общая зависимость от значений орбитального момента l . Все заметные отклонения от общей кривой соответствуют энергиям в ионах урана с $l = 2, 3$, причём гораздо большие отклонения имеют место, если использовать энергии E_{nl} с $j = l + 1/2$. Очевидно, такое положение заведомо ограничивает точность наших оценок для орбитальных энергий с $l > 1$ в тяжёлых элементах, что подтверждается проведённым сравнением для урана (см. табл. 7).

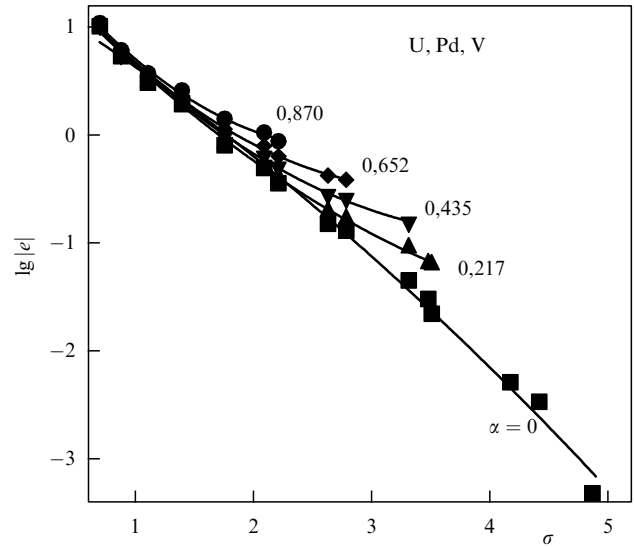


Рис. 17. Функция $\lg |e(\sigma, \alpha)|$, построенная по электронным уровням энергии E_{nl} из работ [24] (для $Z = 23, Z = 46$) и [10] (для $Z = 92$) при разных степенях ионизации α , обозначенных разными символами.

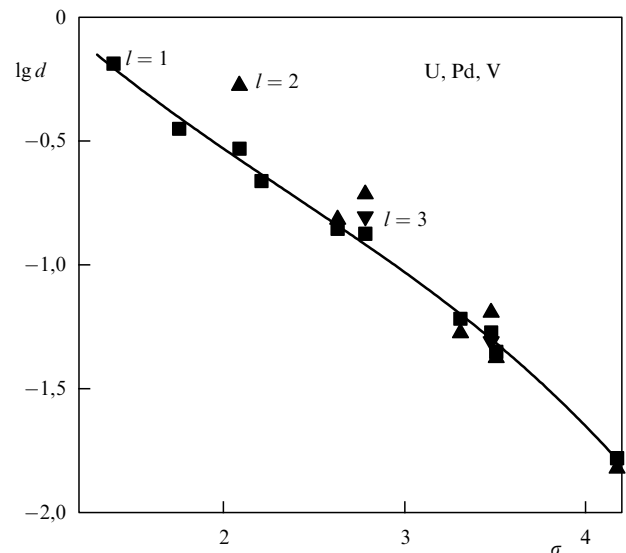


Рис. 18. Функция $\lg d(\sigma, \alpha)$, построенная по электронным уровням энергии $E_{nl, j=l-1/2}$ из работ [24] (для $Z = 23, Z = 46$) и [10] (для $Z = 92$) и не зависящая от степени ионизации. Одинаковые символы обозначают одинаковые значения орбитального момента l : \blacksquare — $l = 1$, \blacktriangle — $l = 2$, \blacktriangledown — $l = 3$.

Общие зависимости на рис. 17 и 18 интерполированы кубическими полиномами,

$$\lg |e(\sigma, \alpha)| = \sum_{k=0}^3 \sum_{m=0}^3 c_m^k \alpha^m \sigma^k, \quad \lg d(\sigma) = \sum_{k=0}^3 b_k \sigma^k, \quad (20)$$

коэффициенты которых c_m^k и b_k даны в табл. 6. В таблице 7 представлены результаты наших аналитических оценок по формуле (16) с функциями $e(\sigma, \alpha)$, $d(\sigma, \alpha)$ согласно (20) в сравнении с результатами из таблиц орбитальных энергий в [10]. Как видно, для внутренних заполненных оболочек только оценка уровней 4d и 4f даёт большую погрешность. Для остальных она не превышает 10 %.

Таблица 6. Коэффициенты c_m^k в формуле (20)

		c_m^k			
$m \setminus k$	0	1	2	3	
0	1,9347	-1,5763	$3,2347 \times 10^{-1}$	$-4,4599 \times 10^{-2}$	
1	$4,4638 \times 10^{-2}$	$-1,2033 \times 10^{-1}$	$8,8302 \times 10^{-2}$	$-6,8499 \times 10^{-3}$	
2	$-5,1722 \times 10^{-1}$	1,5664	-1,4676	$4,4901 \times 10^{-1}$	
3	1,2590	-3,3788	2,9163	$-7,7141 \times 10^{-1}$	
b_k	$8,7553 \times 10^{-1}$	-1,0343	$2,3039 \times 10^{-1}$	$-3,2415 \times 10^{-2}$	

Расчёты показали, что для элементов со средними атомными номерами расширенная интерполяция (20) немного хуже, чем более ориентированная на средние элементы интерполяция с функциями (9), (19). Интерполяция (20) оценивает величины энергий, завышая их, но также даёт погрешность для уровней заполненных оболочек, не превышающую 10 %.

Таблица 7. Энергии связи электронов $|E_{nl}|$ (в электронвольтах) в некоторых ионах урана из таблиц [10], рассчитанные по модели MCDF [9], и аналитическая оценка по формуле (16) с функциями (20) (индекс * обозначает $j = l - 1/2$, без индекса $j = l + 1/2$)

nl	U ⁺¹⁰		U ⁺²⁰		U ⁺³⁰		U ⁺⁴⁰	
	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)
1s	$1,166 \times 10^5$	$1,079 \times 10^5$	$1,169 \times 10^5$	$1,082 \times 10^5$	$1,173 \times 10^5$	$1,088 \times 10^5$	$1,180 \times 10^5$	$1,098 \times 10^5$
2s	$2,208 \times 10^4$	$2,014 \times 10^4$	$2,237 \times 10^4$	$2,040 \times 10^4$	$2,280 \times 10^4$	$2,078 \times 10^4$	$2,352 \times 10^4$	$2,135 \times 10^4$
2p*	$2,127 \times 10^4$	$1,936 \times 10^4$	$2,156 \times 10^4$	$1,962 \times 10^4$	$2,199 \times 10^4$	$2,000 \times 10^4$	$2,271 \times 10^4$	$2,057 \times 10^4$
2p	$1,744 \times 10^4$		$1,773 \times 10^4$		$1,816 \times 10^4$		$1,888 \times 10^4$	
3s	$5,768 \times 10^3$	$5,233 \times 10^3$	$6,052 \times 10^3$	$5,573 \times 10^3$	$6,459 \times 10^3$	$6,058 \times 10^3$	$7,176 \times 10^3$	$6,708 \times 10^3$
3p*	$5,400 \times 10^3$	$4,901 \times 10^3$	$5,685 \times 10^3$	$5,241 \times 10^3$	$6,093 \times 10^3$	$5,726 \times 10^3$	$6,815 \times 10^3$	$6,376 \times 10^3$
3p	$4,508 \times 10^3$		$4,791 \times 10^3$		$5,198 \times 10^3$		$5,907 \times 10^3$	
3d*	$3,928 \times 10^3$	$4,310 \times 10^3$	$4,214 \times 10^3$	$4,650 \times 10^3$	$4,623 \times 10^3$	$5,135 \times 10^3$	$5,348 \times 10^3$	$5,785 \times 10^3$
3d	$3,748 \times 10^3$		$4,032 \times 10^3$		$4,442 \times 10^3$		$5,151 \times 10^3$	
4s	$1,622 \times 10^3$	$1,563 \times 10^3$	$1,898 \times 10^3$	$1,894 \times 10^3$	$2,285 \times 10^3$	$2,389 \times 10^3$	$2,908 \times 10^3$	$3,016 \times 10^3$
4p*	$1,456 \times 10^3$	$1,412 \times 10^3$	$1,732 \times 10^3$	$1,744 \times 10^3$	$2,117 \times 10^3$	$2,238 \times 10^3$	$2,748 \times 10^3$	$2,865 \times 10^3$
4p	$1,220 \times 10^3$		$1,494 \times 10^3$		$1,877 \times 10^3$		$2,476 \times 10^3$	
4d*	$9,532 \times 10^2$	$1,144 \times 10^3$	$1,229 \times 10^3$	$1,475 \times 10^3$	$1,611 \times 10^3$	$1,970 \times 10^3$	$2,226 \times 10^3$	$2,597 \times 10^3$
4d	$9,094 \times 10^2$		$1,182 \times 10^3$		$1,566 \times 10^3$		$2,154 \times 10^3$	
4f*	$5,576 \times 10^2$	$7,417 \times 10^2$	$8,331 \times 10^2$	$1,073 \times 10^3$	$1,218 \times 10^3$	$1,568 \times 10^3$	$1,849 \times 10^3$	$2,194 \times 10^3$
4f	$5,463 \times 10^2$		$8,206 \times 10^2$		$1,206 \times 10^3$			
5s	$4,839 \times 10^2$	$4,434 \times 10^2$	$7,352 \times 10^2$	$6,876 \times 10^2$	$1,053 \times 10^3$	$1,130 \times 10^3$		
5p*	$4,167 \times 10^2$	$3,808 \times 10^2$	$6,696 \times 10^2$	$6,250 \times 10^2$				
5p	$3,595 \times 10^2$		$5,978 \times 10^2$					
5d*	$2,561 \times 10^2$	$2,695 \times 10^2$	$4,981 \times 10^2$	$5,137 \times 10^2$				
5d	$2,469 \times 10^2$							
5f	—	$1,025 \times 10^2$						
6s	$1,799 \times 10^2$	$9,866 \times 10^1$						
6p*	$1,576 \times 10^2$	$7,824 \times 10^1$						
nl	U ⁺⁵⁰		U ⁺⁶⁰		U ⁺⁷⁰		U ⁺⁸⁰	
	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)	$ E_{nl} $ [10]	$ E_{nl} $ (16)
1s	$1,190 \times 10^5$	$1,114 \times 10^5$	$1,200 \times 10^5$	$1,137 \times 10^5$	$1,219 \times 10^5$	$1,169 \times 10^5$	$1,245 \times 10^5$	$1,212 \times 10^5$
2s	$2,444 \times 10^4$	$2,217 \times 10^4$	$2,550 \times 10^4$	$2,332 \times 10^4$	$2,724 \times 10^4$	$2,490 \times 10^4$	$2,952 \times 10^4$	$2,704 \times 10^4$
2p*	$2,363 \times 10^4$	$2,139 \times 10^4$	$2,470 \times 10^4$	$2,254 \times 10^4$	$2,649 \times 10^4$	$2,412 \times 10^4$	$2,880 \times 10^4$	$2,627 \times 10^4$
2p	$1,980 \times 10^4$		$2,085 \times 10^4$		$2,258 \times 10^4$		$2,486 \times 10^4$	
3s	$8,060 \times 10^3$	$7,553 \times 10^3$	$9,000 \times 10^3$	$8,632 \times 10^3$	$1,038 \times 10^4$	$9,994 \times 10^3$	$1,201 \times 10^4$	$1,170 \times 10^4$
3p*	$7,700 \times 10^3$	$7,220 \times 10^3$	$8,652 \times 10^3$	$8,299 \times 10^3$	$1,009 \times 10^4$	$9,661 \times 10^3$		
3p	$6,785 \times 10^3$		$7,712 \times 10^3$		$9,051 \times 10^3$			
3d*	$6,229 \times 10^3$	$6,630 \times 10^3$	$7,181 \times 10^3$	$7,708 \times 10^3$	$8,661 \times 10^3$	$9,071 \times 10^3$		
3d	$6,038 \times 10^3$		$6,989 \times 10^3$					
4s	$3,634 \times 10^3$	$3,665 \times 10^3$	$4,370 \times 10^3$	$4,124 \times 10^3$				
4p*	$3,476 \times 10^3$	$3,514 \times 10^3$	$4,222 \times 10^3$	$3,973 \times 10^3$				
4p	$3,170 \times 10^3$							
4d*	$2,928 \times 10^3$	$3,246 \times 10^3$						
4d	$2,867 \times 10^3$							

8. Заключение

Исследованы свойства внутриатомного потенциала и орбитальных энергий связи в многоэлектронных атомах и ионах на обширном материале из доступных эмпирических данных и из расчётов по квантово-механическим моделям. Общий взгляд на связь этих характеристик с атомным номером элемента и степенью ионизации его иона подтверждает те зависимости от них, которые даёт модель ГФ, хотя и с другими функциональными коэффициентами. Простые интерполяции этих функций-коэффициентов дают возможность построить приближённую зависимость внутриатомного потенциала от радиуса в центральной части атома и аналитически оценить энергии связи электронов во внутренних, заполненных оболочках многоэлектронного атома или иона, используя малое число табулированных констант.

Конечно, обнаруженный в экспериментальных данных и квантово-механических расчётах скейлинг является приближённым. Видимые на приведённых рисунках закономерности представлены в полулогарифмическом масштабе, поэтому не может быть обеспечена спектроскопическая точность оценки. Как показано, для заполненных оболочек результаты находятся в пределах 10%-ной погрешности для средних элементов и дают точность от 10% до 30% для тяжёлых. Эти оценки, не претендуя на высокую точность, могут применяться, например, в качестве начального приближения в прецизионных вычислениях или использоваться в оценочных расчётах, например, сечений ионизации многоэлектронных атомов и ионов электронами и тяжёлыми частицами в случае отсутствия более точных данных.

Кроме того, выделение функций $e(\sigma, \alpha)$, $d(\sigma)$ позволяет компактно представить огромный материал по всем энергиям связи любого числа многоэлектронных элементов, увидеть особенности заполнения оболочек в главных и промежуточных группах, оценить роль релятивистских эффектов, что может быть полезно также и в учебных целях. А в недавней работе [26] показано, что применение найденного Z-скейлинга к анализу рентгеновских термов позволяет описывать экспериментальные данные с погрешностью менее одного процента и контролировать надёжность их измерения.

Автор выражает свою искреннюю благодарность А.С. Грушину и П.Р. Левашову, предоставившим результаты расчётов внутриатомных потенциалов атомов инертных газов соответственно по модифицированной модели Хартри–Фока–Слэтера [12] и методом функционала плотности [13].

Список литературы

1. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Физматлит, 1989); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)
2. Киржниц Д А, Лозовик Ю Е, Шпатаковская Г В *УФН* **117** 3 (1975); Kirzhnits D A, Lozovik Yu E, Shpatakovskaya G V *Sov. Phys. Usp.* **18** 649 (1975)
3. Шпатаковская Г В *УФН* **182** 457 (2012); Shpatakovskaya G V *Phys. Usp.* **55** 429 (2012)
4. Dyachkov S A, Levashov P R *Phys. Plasmas* **21** 052702 (2014)
5. Gombás P *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen* (Wein: Springer-Verlag, 1949); Пер. на русск. яз.: Гомбаш П *Статистическая теория атома и ее применения* (М.: ИЛ, 1951)
6. Shevelko V P, Vinogradov A V *Phys. Scripta* **19** 275 (1979)
7. Виноградов А В, Толстихин О И *ЖЭТФ* **96** 1204 (1989); Vinogradov A V, Tolstikhin O I *Sov. Phys. JETP* **69** 683 (1989)
8. Sigmund P *Particle Penetration and Radiation Effects* Vol. 2 (Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 179) (Berlin: Springer, 2014)
9. Desclaux J P *Comput. Phys. Commun.* **9** 31 (1975)
10. Rashid Kh, Saadi M Z, Yasin M *Atom. Data. Nucl. Data Tabl.* **40** 365 (1988)
11. Kotochigova S et al. *Phys. Rev. A* **55** 191 (1997)
12. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В Б *Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы* (М.: Физматлит, 2000); Nikiforov A F, Novikov V G, Uvarov V B *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter* (Basel: Birkhäuser Verlag, 2005)
13. Giannozzi P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 395502 (2009)
14. Kozlov M G et al. *Comput. Phys. Commun.* **195** 199 (2015)
15. Shpatakovskaya G V, Karpov V Ya *J. Phys. Conf. Ser.* **774** 012002 (2016)
16. Карпов В Я, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **151** 435 (2017); Karpov V Ya, Shpatakovskaya G V *JETP* **124** 369 (2017)
17. Shpatakovskaya G V, Preprint No. 184 (Moscow: Keldysh Institute of Applied Mathematics, 2018) <http://doi.org/10.20948/prepr-2018-184-e>
18. X-Ray Data Booklet, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source. Lawrence Berkeley National Laboratory, Update October 2009, <http://xdb.lbl.gov/>
19. Moore C E "Atomic Energy Levels", NBS Circular 467 Vol. 1 (Washington, DC: Department of Commerce, 1949); NBS Circular 467 Vol. 2 (Washington, DC: Department of Commerce, 1952); NBS Circular 467 Vol. 3 (Washington, DC: Department of Commerce, 1958)
20. Bearden J A, Burr A F *Rev. Mod. Phys.* **39** 125 (1967)
21. Cardona M, Ley L (Eds) *Photoemission in Solids* Vol. 1 *General Principles* (Berlin: Springer-Verlag, 1978)
22. Fuggle J C, Mårtensson N *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21** 275 (1980)
23. Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations. NIST Standard Reference Database 141, <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/index.cfm>; <https://dx.doi.org/10.18434/T4ZP4F>
24. The DREEBIT Ionization Energy Database, <http://www.dreebit-ibt.com/ionization-energy-database.html>
25. Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **73** 306 (2001); Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **73** 268 (2001)
26. Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **108** 781 (2018); Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **108** 768 (2018) DOI: 10.1134/S0021364018230091

Semiclassical method of analysis and estimation of the orbital binding energies in many-electron atoms and ions

G.V. Shpatakovskaya

Keldysh Institute of Applied Mathematics, Russian Academy of Sciences, Miusskaya pl. 4, 125047 Moscow, Russian Federation
E-mail: shpagalya@yandex.ru

The orbital binding energies, obtained in the experiments or in the quantum-mechanical calculations, are studied in the ground state of many-electron elements. Their dependences on the atomic number and on the degree of ionization are analyzed. The semiclassical quantization condition of Bohr–Sommerfeld is used and a filled shell orbital binding energy scaling is shown approximately. The scaling is similar to one in the Thomas–Fermi model, but with other two coefficient functions. The effective method of the demonstration of binding energies in a large number of atoms through these two functions is proposed. In addition the special features of the elements of main and intermediate groups and the influence of relativistic effects are visually manifested. The simple interpolation expressions are built for the two functions. One can use them to estimate orbital binding energies in the filled shells of many-electron atoms and ions to within 10% for the average elements and from 10% to 30% for the heavy ones. The estimation can be used as the initial approximation in precessional atomic computations and also for the rough calculations of the ionization cross sections of many-electron atoms and ions by electrons and heavy particles failing more precise data.

Keywords: periodic system, semiclassical approximation, electron-binding energy, atomic number scaling, ionization state, orbital angular momentum

PACS numbers: **03.65.** – w, **31.10.** + z, 31.15.bt

Bibliography — 26 references
Uspekhi Fizicheskikh Nauk **189** (2) 195–206 (2019)
DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038289>

Received 18 October 2017, revised 20 January 2018
Physics – Uspekhi **62** (2) (2019)
DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.02.038289>