

О ПОДОБИИ ПО АТОМНОМУ НОМЕРУ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ ЗАПОЛНЕННЫХ ОБОЛОЧЕК ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В. Я. Карпов^а, **Г. В. Шпатаковская**^{б*}

^а *Институт электронных управляющих машин им. И. С. Брука
119334, Москва, Россия*

^б *Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша Российской академии наук
125047, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 февраля 2016 г.

На основе условия квантования Бора–Зоммерфельда в модели Томаса–Ферми получено выражение для уровней энергии связи электронов в основном состоянии атома. Справедливость этого соотношения для всех элементов от неона до урана проверяется в более совершенной квантовомеханической модели с учетом и без учета релятивистских эффектов, а также для экспериментальных энергий связи. В результате установлена упорядоченность электронных уровней в заполненных оболочках атомов, проявляющаяся в их приближенном подобии по атомному номеру. Этот скейлинг предложено использовать для аналитической оценки электронных энергий связи в произвольном атоме.

DOI: 10.7868/S0044451017030014

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач атомной физики является экспериментальное определение и теоретическое вычисление энергий связи электронов во всех атомах — элементах таблицы Менделеева и их ионах. Эта информация важна для спектроскопических методов исследования свойств вещества и для астрофизических приложений.

Большой экспериментальный материал по уровням энергий электронов в нейтральных атомах и ионах содержится в таблицах [1]. Последующее уточнение данных для нейтральных атомов отражено в работах [2–4]. В отчете [5] представлена таблица экспериментальных данных по энергиям связи в нейтральных атомах от водорода до урана. Неточности в измерениях уровней энергий внутренних электронных оболочек в атомах и в ионах обсуждаются, в частности, в работах [6, 7].

Среди теоретических методов вычисления уровней энергии электронов в атомах и ионах выделяются два основных направления: метод функционала плотности [8–10] и приближение самосогласованно-

го поля [6, 11–16]. Несмотря на большие успехи в теории и увеличение вычислительных возможностей, в этой области еще остаются проблемы, в основном для средних и тяжелых атомов. Например, часто используемый в многоэлектронных атомах для сокращения вычислительных затрат метод псевдопотенциала неприменим для вычисления рентгеновских термов. Имевшиеся расхождения теоретических и экспериментальных данных в этой области обсуждались в обзоре [7], в котором приводятся подробнейшие таблицы экспериментальных и теоретических рентгеновских K - и L -термов для всех нейтральных атомов от неона до фермия.

Требования спектроскопической точности приводят к необходимости учета релятивистских эффектов, влияния размера и деформации ядра, эффектов квантовой электродинамики. Отдельная проблема заключается в том, что теоретические вычисления проводятся в основном для изолированного атома, а экспериментальные результаты получают для элементов в их естественном состоянии [2–4] или в соединениях [17].

Для преодоления этих трудностей в литературе предлагаются все более совершенные методы расчета электронной энергетической структуры в атомах и ионах [6, 18–20].

* E-mail: shpagalya@yandex.ru

Квантовомеханическое вычисление уровней энергии электронов в атоме в нерелятивистском случае сводится к поиску собственных значений уравнения Шредингера и представляет собой непростую задачу, которую приходится решать отдельно для каждого атома.

Обычно для решения соответствующих уравнений используется итерационный процесс, для начала которого необходимо иметь разумное начальное приближение. В качестве такого может применяться квазиклассическое приближение: для атомного потенциала — потенциал по статистической модели Томаса–Ферми (ТФ) [21–24], а для электронного спектра — значения, полученные из условия квантования Бора–Зоммерфельда. Но и здесь спектр должен рассчитываться в общем случае для каждого атома отдельно. При этом известно, что характеристики свободного атома в модели ТФ обладают свойством подобия по атомному номеру Z . В частности, самосогласованный потенциал в ТФ-атоме может быть выражен через одну, универсальную для всех элементов функцию.

В настоящей работе показано, что электронные уровни энергии заполненных оболочек в основном состоянии атомов также в определенной степени проявляют свойство подобия по атомному номеру, причем не только в модели ТФ, но и в более совершенных квантовомеханических моделях. Найденные закономерности частично подтверждаются и для экспериментальных энергий связи. Это свойство подобия предлагается использовать для аналитической оценки энергий связи электронов в произвольном атоме. Результаты такой оценки, не претендуя на высокую точность, могут применяться в качестве начального приближения в прецизионных вычислениях. Некоторые предварительные результаты изложены в материалах конференции [25].

2. УРОВНИ ЭНЕРГИИ В АТОМНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Атомные потенциалы относятся к центральным потенциалам, имеющим в нуле кулоновскую особенность. Электронные энергии связи в системах с таким потенциалом исследовались в работах [23, 24]. В этом случае нерелятивистские уровни энергии E зависят от двух квантовых чисел: главного n и орбитального l , и в квазиклассическом приближении могут быть определены из условия квантования Бора–Зоммерфельда:

$$S_E(\lambda) = \int_{R'_{E\lambda}}^{R_{E\lambda}} p_{E\lambda}(r) dr = \pi \left(n - l - \frac{1}{2} \right) = \pi(n - l), \quad l > 0. \quad (1)$$

Для s -уровня ($l = 0$) это условие имеет вид

$$S_{E_{n0}}(0) = \pi n. \quad (2)$$

Здесь и везде ниже используются атомные единицы, $S_E(\lambda)$ и $p_{E\lambda}(r) = \sqrt{p_E^2(r) - \lambda^2/r^2}$ — соответственно радиальное действие и радиальный импульс электрона с энергией E , орбитальным моментом $\lambda = l + 1/2$; $p_E^2(r) = 2[E - U(r)]$, $U(r)$ — потенциальная энергия электрона, область интегрирования ограничена точками поворота $R'_{E\lambda}$, $R_{E\lambda}$.

В работе [26] в результате разложения условия квантования (1) в ряд Тейлора по орбитальному моменту λ было показано, что снятие орбитального вырождения за счет экранирования кулоновского потенциала в первом приближении по λ приводит к следующей зависимости от орбитального момента величины отклонения энергии от s -уровня:

$$E_{nl} = E_{n0} - \frac{S''_{E_{n0}}(0)}{2T_{E_{n0}}} \lambda^2 + \dots \quad (3)$$

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 (2).

Следующий член должен содержать четвертую степень λ и четвертую производную от радиального действия по λ в точке $\lambda = 0$. Однако в рассмотренных частных случаях (см. [23, 24]) достаточность квадратичного члена подтверждается даже для не малых l , поэтому ниже мы ограничимся квадратичным членом, хотя выражение (3) является, конечно, приближенным, и его использование при произвольных l теоретически не обосновано. В настоящей работе мы, в частности, уточняем реальную область его применимости.

3. УРОВНИ ЭНЕРГИИ В МОДЕЛИ ТОМАСА – ФЕРМИ СВОБОДНОГО АТОМА

Применим формулу (3) для вычисления электронного спектра в свободном атоме по модели ТФ. В этой модели потенциальная энергия $U_{TF}(r)$ в атоме с атомным номером Z определяется через одну для всех элементов функцию $\varphi(x)$ — решение уравнения ТФ [27]:

$$U_{TF}(r) = -\frac{Z\varphi(x)}{r}, \quad r = cxZ^{-1/3}, \quad c = 0.88534,$$

$$\sqrt{x}\varphi'' = \varphi^{3/2}, \quad \varphi(0) = 1, \quad \varphi(\infty) = 0.$$

Радиальное действие при нулевом орбитальном моменте тогда приобретает вид

$$S_E(0) = \int_0^{R_E} \sqrt{2 \left(E + \frac{Z}{r} \varphi(x) \right)} dr = Z^{1/3} \sigma(e), \tag{4}$$

$$\sigma(e) = \sqrt{2c} \int_0^{X_e} \sqrt{\frac{\varphi(x)}{x} + ce} dx, \quad E = Z^{4/3} e.$$

Здесь выделена в явном виде зависимость от Z и введены величины σ и e , соответствующие действию и энергии s -электрона для атома водорода ($Z = 1$), $R_E = cX_e Z^{-1/3}$.

Аналогично для остальных входящих в формулу (3) функций получаем

$$T_E = Z^{-1} \tau(e), \quad S''_{E_{n0}}(0) = -Z^{-1/3} \delta(e), \tag{5}$$

$$\tau(e) = \frac{c^{3/2}}{\sqrt{2}} \int_0^{X_e} \frac{dx}{\sqrt{\varphi(x)/x + ce}}, \tag{6}$$

$$\delta(e) = \frac{1}{\sqrt{2c}} \left\{ \int_0^{X_e} \left[\frac{1}{\sqrt{\varphi(x)/x + ce}} - \frac{1}{\sqrt{1/x + ce}} \right] \frac{dx}{x^2} - 2\sqrt{1/X_e + ce} \right\}. \tag{7}$$

В результате зависимость от Z в явном виде выделяется также в выражении для электронной энергии связи (3):

$$E_{nl} = Z^{4/3} e_n + Z^{2/3} d(e_n) \lambda^2, \quad d(e_n) = \frac{\delta(e_n)}{2\tau(e_n)}. \tag{8}$$

Здесь приведенная энергия e_n для s -состояния определяется из условия квантования (2):

$$Z^{1/3} \sigma(e_n) = \pi n, \quad E_{n0} = Z^{4/3} e_n. \tag{9}$$

Таким образом, квазиклассический спектр в атоме ТФ в области справедливости квадратичной зависимости (3) может быть рассчитан для любого Z с помощью двух не зависящих от атомного номера функций $\sigma(e)$ и $d(e)$, которые вычисляются по формулам (4), (6), (7). Однако удобнее в качестве аргумента использовать не энергию s -состояний, а соответствующее действие, т.е. ввести две другие функции: $e(\sigma) < 0$ и $d(\sigma) > 0$. Графики этих функций в модели ТФ в полулוגарифмическом масштабе

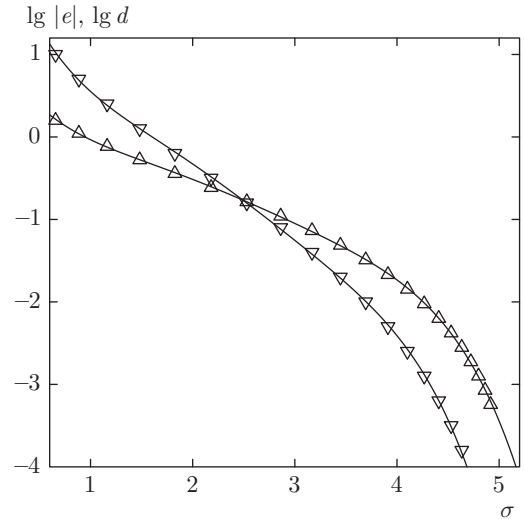


Рис. 1. Функции $\lg |e(\sigma)|$ (∇) и $\lg d(\sigma)$ (\triangle) в модели атома ТФ. Линии — интерполяция полиномами пятой степени [25]

изображены на рис. 1 вместе с интерполяционными кривыми. Отметим здесь широкий диапазон изменения функций $e(\sigma)$ и $d(\sigma)$ в несколько порядков при изменении σ в узких пределах в несколько единиц.

Объединяя формулы (8) и (9), получаем два простых соотношения для вычисления уровней энергии связи электронов через две не зависящие от Z функции:

$$E_{nl} = Z^{4/3} e(\sigma_n) + Z^{2/3} d(\sigma_n) \lambda^2, \tag{10}$$

$$\sigma_n = \pi n Z^{-1/3}.$$

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

$$1) E_{n0} \sim Z^{4/3} \text{ для энергий } s\text{-состояний}, \tag{11}$$

$$2) E_{nl} - E_{n0} \sim Z^{2/3} \lambda^2 \text{ для состояний с } l > 0. \tag{12}$$

Таким образом, квазиклассический анализ энергий связи электронов в основном состоянии атома подсказывает формы их зависимости от атомного номера вида (11), (12). Насколько это подтверждается более точными расчетами и экспериментальными данными, обсуждается ниже.

4. АЛГОРИТМ АНАЛИЗА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ В АТОМАХ

Для проверки наличия полученных закономерностей в экспериментальных спектрах или в результатах более совершенных квантовомеханических моделей решалась обратная задача.

Пусть имеются данные по электронным энергиям связи $\{E_{nl}\}$ в основном состоянии различных элементов. Используя в качестве образца соотношения (10), следует выделить из этих данных для каждого элемента функции $e(\sigma)$ и $d(\sigma)$ (если они существуют) и затем выяснить, в каком диапазоне энергий они образуют общую для всех атомов функциональную зависимость.

Опишем алгоритм выделения зависимостей $e(\sigma)$ и $d(\sigma)$ из массива так или иначе полученных электронных уровней $\{E_{nl}\}$. Сначала выделяются все имеющиеся s -уровни E_{n0} , $1 \leq n \leq n_{max}$. Здесь $n_{max} \equiv n_{max}(Z)$ — максимальное главное квантовое число для данного элемента в основном состоянии. Приведенным энергиям $e_n = E_{n0}/Z^{4/3}$ ставятся в соответствие величины $\sigma_n = \pi n/Z^{1/3}$. В результате получаются пары чисел $e_n - \sigma_n$, которые могут образовать (или не образуют) функциональную зависимость $e(\sigma)$. Таким образом, проверяется наличие скейлинга (11).

Величина d для каждого n и $l > 0$, имеющих в электронном спектре основного состояния атома, вычисляется как приведенное отклонение от соответствующего s -уровня:

$$d_{nl} = \frac{E_{nl} - E_{n0}}{Z^{2/3} \lambda^2}, \quad (13)$$

которому ставится в соответствие значение $\sigma_n = \pi n/Z^{1/3}$. Здесь также не очевидно, что пары чисел $d_{nl} - \sigma_n$ для разных атомов и разных n и l могут образовать однозначную зависимость и тем самым подтвердить скейлинг (12).

Релятивистские эффекты приводят к спин-орбитальному расщеплению уровней с ненулевым орбитальным моментом, поэтому при их заметном влиянии описанный выше анализ может быть проведен только для s -электронов. Таким образом, в случае средних и тяжелых атомов, где эти эффекты не малы, в экспериментальных данных и в данных релятивистских моделей, учитывающих это расщепление, имеет смысл поиск только функции $e(\sigma)$.

5. ПОДОБИЕ ПО АТОМНОМУ НОМЕРУ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Выражения (10) были получены на основе модели ТФ, которая наиболее адекватна для многоэлектронных атомов ($Z \geq 10$) с заполненными l -оболочками. Поэтому сначала рассматриваются энергии связи электронов в пяти инертных газах от неона ($Z = 10$) до радона ($Z = 86$). Используются экспериментальные данные, приведенные в работе [5], и энергии связи [10] для всех атомов до урана включительно, рассчитанные по двум моделям локального функционала плотности: нерелятивистской LDA и скалярной релятивистской ScRLDA.

На рис. 2 представлены результаты обработки электронных уровней неона, аргона, криптона, ксенона и радона по модели LDA. Однозначные функциональные зависимости $\lg |e(\sigma)|$ и $\lg d(\sigma)$ в полуположительном масштабе визуально подтверждаются во всем диапазоне изменения σ . Они подобны, но не совпадают с изображенными на рис. 1, и с логарифмической точностью могут быть аппроксимированы кубическими полиномами. В табл. 1 и 2 приведены соответствующие полиномиальные коэффициенты.

Таким образом, предсказание статистического метода ТФ о существовании двух универсальных

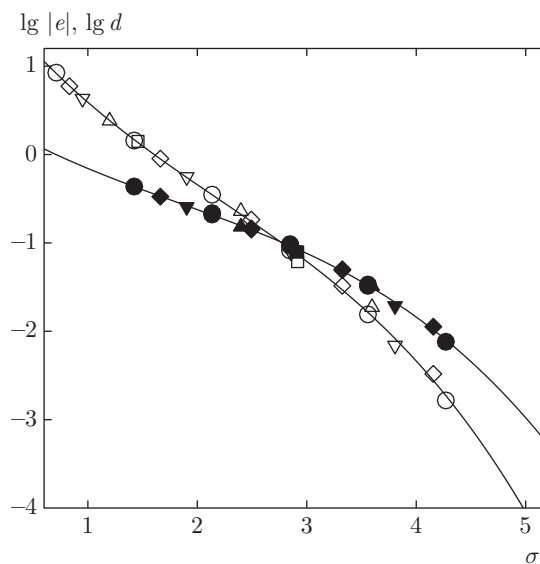


Рис. 2. Функции $\lg |e(\sigma)|$ (светлые символы) и $\lg d(\sigma)$ (темные символы) в нерелятивистской модели LDA [10] для инертных газов: неон — \square , аргон — \triangle , криптон — ∇ , ксенон — \diamond , радон — \circ . Линии — интерполяция полиномами третьей степени, коэффициенты которых представлены в табл. 1 и 2

Таблица 1. Полиномиальные коэффициенты a_k кубической интерполяции функции $\lg |e(\sigma)| = \sum_{k=0}^3 a_k \sigma^k$, построенной по электронным энергиям связи для пяти инертных газов (от неона до радона) в моделях LDA, ScRLDA [10] и в эксперименте [5]

k	LDA	ScRLDA	Эксперимент
0	1.910640606410	1.899780777361	1.920270554028
1	-1.620991247573	-1.556421245297	-1.594974066168
2	$3.551552347542 \cdot 10^{-1}$	$3.233454221748 \cdot 10^{-1}$	$3.506859297680 \cdot 10^{-1}$
3	$-5.384311037389 \cdot 10^{-2}$	$-4.885009898881 \cdot 10^{-2}$	$-5.253144463940 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Полиномиальные коэффициенты b_k кубической интерполяции функции $\lg d(\sigma) = \sum_{k=0}^3 b_k \sigma^k$, построенной по электронным энергиям связи для пяти инертных газов (от неона до радона) в модели LDA [10] и для трех инертных газов (от неона до криптона) в модели ScRLDA [10] и в эксперименте [5]

k	LDA (Ne–Rn)	ScRLDA (Ne–Kr)	Эксперимент (Ne–Kr)
0	$4.722976420602 \cdot 10^{-1}$	3.166412454775	$9.834205782646 \cdot 10^{-1}$
1	$-7.771863055014 \cdot 10^{-1}$	-3.630964288108	-1.263503897973
2	$1.795873384341 \cdot 10^{-1}$	1.172654482544	$3.654967515210 \cdot 10^{-1}$
3	$-3.243708552289 \cdot 10^{-2}$	$-1.453989083711 \cdot 10^{-1}$	$-5.708799537824 \cdot 10^{-2}$

функций $e(\sigma)$ и $d(\sigma)$ подтверждается в нерелятивистской модели LDA для многоэлектронных инертных газов. Это означает, что во всем диапазоне изменения электронных энергий связи в инертных газах (с логарифмической точностью) выполняются оба скейлинга (11), (12). Следовательно, в этой модели квадратичное приближение (3) для инертных газов хорошо выполняется для всех имеющихся l .

На рис. 3 представлены результаты обработки спектров s -состояний в инертных газах по релятивистской скалярной модели ScRLDA [10] (светлые символы) в сравнении с результатами обработки экспериментальных данных [5] (темные символы). Если виден только темный значок, то результаты практически совпадают. Очевидные функциональные зависимости хорошо аппроксимируются кубическими полиномами, коэффициенты которых помещены в табл. 1. Рисунок 3 показывает, что релятивистские эффекты не нарушают скейлинг (11).

Таким образом, по результатам рассмотренных нами двух теоретических моделей и эксперимента существование не зависящей от Z функции $e(\sigma)$ для рассмотренных инертных газов подтверждается во всем диапазоне изменения σ .

Сложнее обстоит дело со скейлингом (12), т. е. с выделением функции $d(\sigma)$. В отличие от LDA, в релятивистской модели ScRLDA для тяжелых инерт-

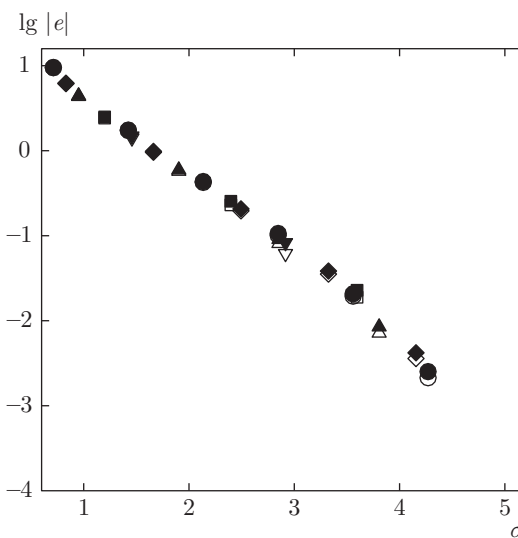


Рис. 3. Функция $\lg |e(\sigma)|$ для инертных газов по модели ScRLDA [10] (светлые значки) и по экспериментальным данным [5] (темные значки). Обозначения те же, что на рис. 2

ных газов этот скейлинг не выполняется. Это хорошо видно из рис. 4, на котором представлены соответствующие пары величин $d_{nl}-\sigma_n$ для всех пяти рассматриваемых газов. Только у сравнительно легких неона, аргона, криптона можно выделить

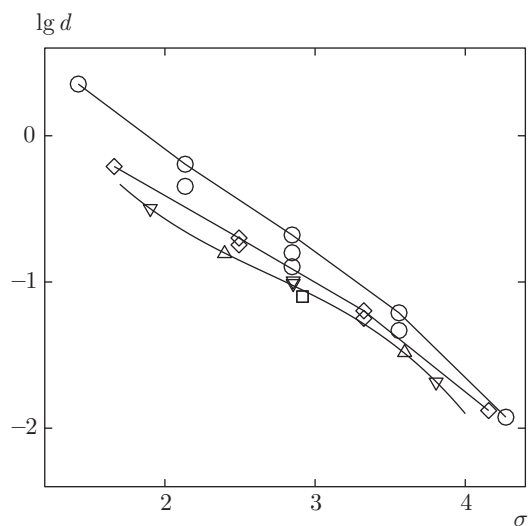


Рис. 4. Функция $\lg d(\sigma)$ по модели ScRLDA [10] для инертных газов от неона до радона. Обозначения те же, что на рис. 2. Одинаковые символы с общей абсциссой соответствуют $l = 1, 2, 3$ сверху вниз

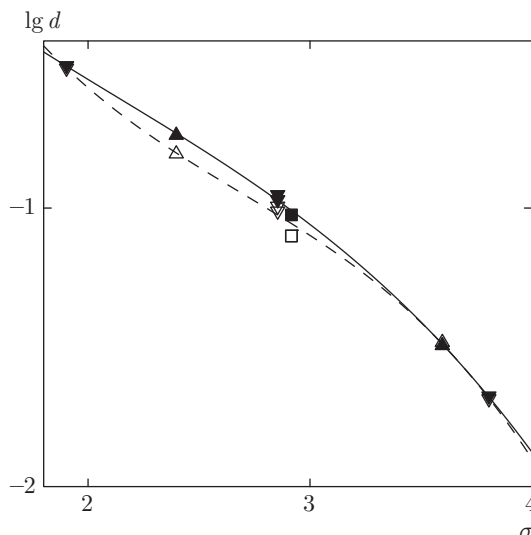


Рис. 5. Зависимость $\lg d(\sigma)$ для инертных газов неона, аргона, ксенона по модели ScRLDA [10] (светлые символы и штриховая линия) и из экспериментальных данных [5] (темные символы и сплошная линия). Линии — соответствующие интерполяционные кубические полиномы с коэффициентами из табл. 2

общую функциональную зависимость $\lg d(\sigma)$. Своя функция выделяется для ксенона, а в тяжелом радоне даже для каждого l имеют место разные зависимости от σ . Это означает, что релятивистские эффекты нарушают скейлинг (12), даже если не принимать во внимание спин-орбитальное расщепление уровней.

Аналогичный результат получается и при обработке экспериментальных энергий связи электронов с ненулевым орбитальным моментом. Общая функция $d(\sigma)$ выделяется здесь также лишь для нетяжелых неона, аргона и криптона¹⁾. Надо отметить, что экспериментальные данные лучше ложатся на общую кривую, чем результаты по модели ScRLDA, что хорошо видно из их сопоставления на рис. 5.

6. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ s-СОСТОЯНИЙ ВО ВСЕХ ЭЛЕМЕНТАХ ОТ НЕОНА ДО УРАНА

В этом разделе исследуется наличие скейлинга (11) у многоэлектронных элементов с атомными номерами в диапазоне $10 \leq Z \leq 92$ (см. рис. 6–8). По-прежнему обсуждаются энергии связи электронов по данным двух теоретических моделей LDA, ScRLDA [10] и эксперимента [5].

¹⁾ В качестве соответствующих энергий связи брались полусуммы расщепленных уровней. При этом наибольшее относительное спин-орбитальное расщепление (у криптона) не превышает 3%.

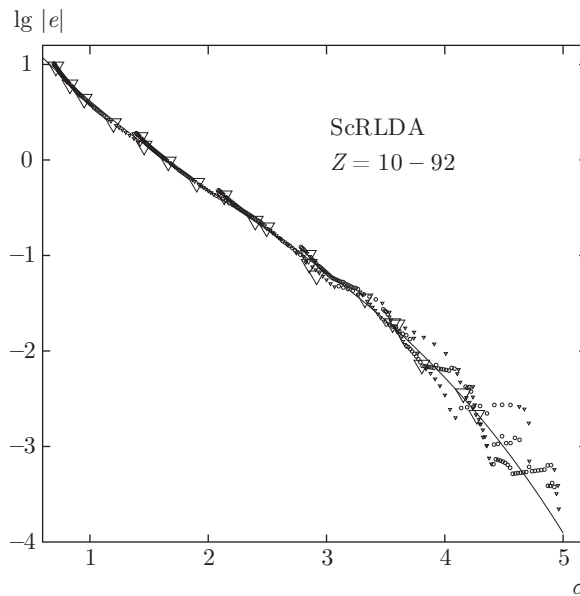


Рис. 6. Зависимость $\lg |e(\sigma)|$ для всех элементов от неона ($Z = 10$) до урана ($Z = 92$). Обработка спектров, рассчитанных по скалярной релятивистской модели ScRLDA [10]. Мелкие значки ∇ — элементы главных групп (увеличенные значки ∇ — инертные газы), \circ — элементы промежуточных групп. Линия — интерполяционный кубический полином по инертным газам

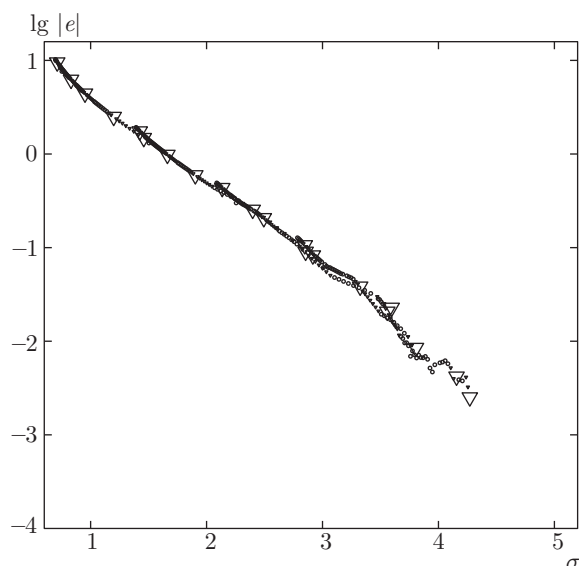


Рис. 7. Зависимость $\lg |e(\sigma)|$ для всех элементов от неона ($Z = 10$) до урана ($Z = 92$). Обработка экспериментальных спектров [5]. Мелкие значки ∇ — элементы главных групп (увеличенные значки — инертные газы), \circ — элементы промежуточных групп

Как видно, имеется достаточно большой общий для всех атомов участок ($\sigma = \pi n Z^{-1/3} \leq 3.3$) в зависимости $\lg |e(\sigma)|^2$). Эта часть спектра в приведенных координатах является общей для элементов главных и промежуточных групп и соответствует заполненным nl -оболочкам ближайшего к ним по атомному номеру инертного газа. Поэтому построенные для инертных газов интерполяции $\lg |e(\sigma)|$ (см. табл. 1) могут быть использованы для оценки энергий s -электронов в этой части спектра у всех других элементов.

Заметные отклонения и отсутствие всякой функциональной зависимости очевидны для уровней с $\sigma > 3.6$, где происходит заполнение новых оболочек. В этой части спектров наглядно проявляется различие элементов главных и промежуточных групп. Для последних характерны почти горизонтальные участки со слабой зависимостью $\lg |e(\sigma)|$ от σ .

В использованной нами работе [5] собраны экспериментальные электронные спектры, измеренные не для свободных атомов, а в естественном состоянии элементов. В частности, для металлов определяются электронные энергии связи в коре, т. е. не все самые верхние уровни свободных атомов металлов имеют-

²⁾ Мы не приводим аналогичный рисунок для модели LDA, так как он практически не отличим от рис. 6, только участок спектра $\sigma \leq 3.3$ еще более гладкий.

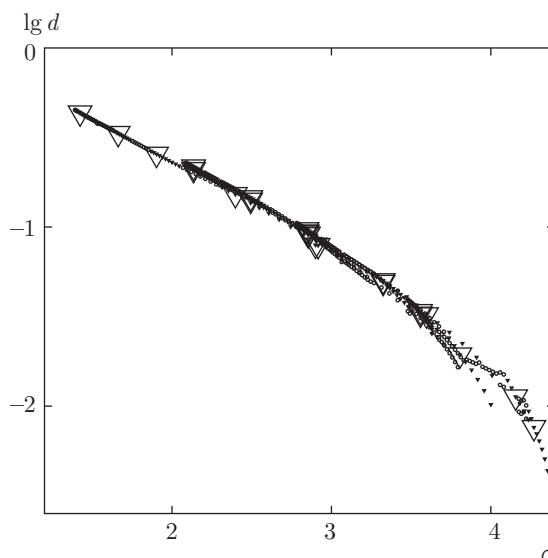


Рис. 8. Функция $\lg d(\sigma)$, рассчитанная по уровням E_{nl} в нерелятивистской модели LDA [10] для атомов всех элементов от неона до урана. Мелкие значки ∇ — элементы главных групп (увеличенные значки — инертные газы), \circ — элементы промежуточных групп

ся в этих таблицах. Однако для наших целей это несущественно, так как подобие по атомному номеру и в этом случае наблюдается для заполненных нижних оболочек, как это видно из рис. 7.

Таким образом, для энергий связи s -электронов заполненных оболочек многоэлектронных атомов с логарифмической точностью выполняется закон подобия по атомному номеру и имеется возможность приближенного построения соответствующей универсальной функции $e(\sigma)$ по данным модели или эксперимента для инертных газов.

7. ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ С $l > 0$. ФУНКЦИЯ $d(\sigma)$ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ НЕОНА ДО УРАНА

В этом разделе обсуждается возможность выделения функции $d(\sigma)$ согласно формуле (13) по энергиям связи электронов с ненулевым орбитальным моментом. Как уже упоминалось, из эксперимента для атомов с $Z > 40$ невозможно извлечь эту информацию вследствие заметного спин-орбитального расщепления уровней, поэтому для выделения искомой функции во всем рассматриваемом диапазоне изменения атомных номеров мы используем результаты теоретических моделей LDA и ScRLDA.

На рис. 8 изображена зависимость $\lg d(\sigma)$, рассчитанная по данным модели LDA для всех элемен-

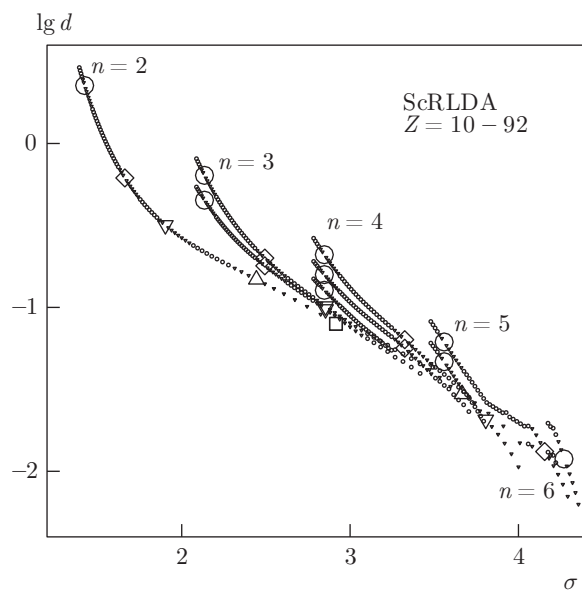


Рис. 9. Функция $\lg d(\sigma)$ по скалярной релятивистской модели ScRLDA [10] для атомов всех элементов от неона до урана. Мелкие значки ∇ — элементы главных групп (увеличенные значки — инертные газы с обозначениями, как на рис. 2), \circ — элементы промежуточных групп. Одинаковые символы для инертных газов с общей абсциссой соответствуют $l = 1, 2, 3$ сверху вниз

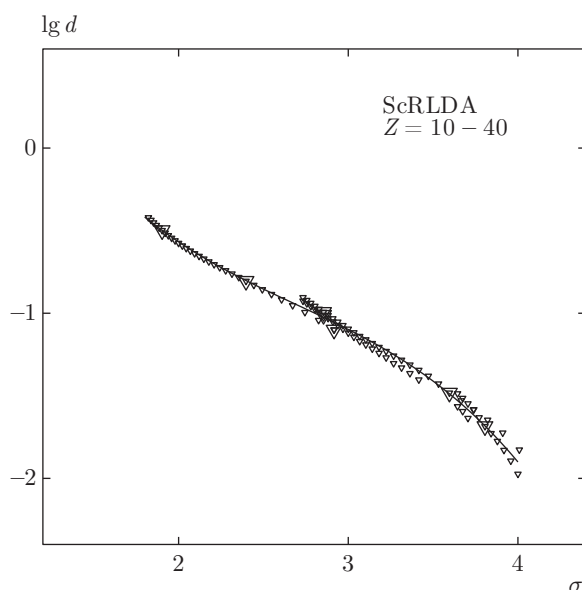


Рис. 10. Функция $\lg d(\sigma)$ по скалярной релятивистской модели ScRLDA [10] для элементов с атомными номерами $Z = 10-40$ (мелкие значки). Линия — интерполяция (см. табл. 2) по инертным газам неону, аргону, криптону, обозначенными увеличенным символом ∇

тов с атомными номерами от $Z = 10$ до $Z = 92$. Видно, что имеется приближенно общая для всех элементов (и главных, и промежуточных групп) функциональная зависимость от σ при $\sigma \leq 3.6$, т.е. для заполненных оболочек. Соответственно построенные в модели LDA для инертных газов интерполяционные функции $\lg |e(\sigma)|$ (табл. 1), $\lg d(\sigma)$ (табл. 2) можно в этой части спектра использовать для оценки нерелятивистских уровней энергии в заполненных оболочках произвольного атома.

Рисунок 9 демонстрирует полученную по данным модели ScRLDA зависимость величины $\lg d_{nl}$ от σ для всех рассмотренных элементов. В заполненных оболочках (n, l) хорошо прослеживаются функциональные зависимости $\lg d_{nl}(\sigma)$ от атомного номера Z , но они не образуют единую функцию, как в нерелятивистской модели LDA (см. рис. 8). Однако, если мы ограничимся сравнительно легкими элементами с $Z \leq 40$, то общую функциональную зависимость приближенно выделить можно. На рис. 10 представлены соответствующие результаты вместе с интерполяционной кривой по инертным газам (см. табл. 2). Здесь одинаково обозначены элементы главных и промежуточных групп, а крупные символы соответствуют инертным газам³⁾.

8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СКЕЙЛИНГА ПО АТОМНОМУ НОМЕРУ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ

Применим формулу (10) и полученные для инертных газов аппроксимации функций $e(\sigma)$ (табл. 1) и $d(\sigma)$ (табл. 2) для расчета энергий связи в других атомах.

Результаты вычисления энергий s -уровней в атомах ртути и урана по формуле (10) с кубической интерполяцией по экспериментальным данным для инертных газов (см. коэффициенты в последней колонке табл. 1) представлены в табл. 3 вместе с экспериментальными и теоретическими значениями. Наши оценки для уровней заполненных оболочек оказываются в разумном согласии с данными эксперимента в пределах 12%-процентной погрешности. Для ртути общий участок соотносится с конфигурацией ксенона, у которого последняя заполненная

³⁾ Отметим, что рис. 8–10 с $d(\sigma)$ -функциями по сравнению с рис. 6, 7 для $e(\sigma)$ выполнены в увеличенном почти в два раза масштабе по оси ординат: диапазоны изменения соответственно $-2.4 \leq \lg d \leq 0.6$ и $-4 \leq \lg d \leq 1.2$, поэтому расхождение данных с интерполяционной кривой на рис. 10 кажется более заметным.

Таблица 3. Уровни энергий *s*-состояний в атомах ртути и урана по аналитической формуле (10) с интерполяцией функции $\lg |e(\sigma)|$ полиномом третьей степени по экспериментальным данным для инертных газов (табл. 1). Сравнение с экспериментальными уровнями из [5] и расчетами по ScRLDA [10]

<i>n</i>	Hg, <i>Z</i> = 80			U, <i>Z</i> = 92		
	$-\varepsilon_{n0}$, (10)	$-\varepsilon_{n0}$, ЭКСП.	$-\varepsilon_{n0}$, ScRLDA	$-\varepsilon_{n0}$, (10)	$-\varepsilon_{n0}$, ЭКСП.	$-\varepsilon_{n0}$, ScRLDA
1	$2.89 \cdot 10^3$	$3.05 \cdot 10^3$	$3.04 \cdot 10^3$	$3.81 \cdot 10^3$	$4.25 \cdot 10^3$	$4.23 \cdot 10^3$
2	$5.18 \cdot 10^2$	$5.45 \cdot 10^2$	$5.38 \cdot 10^2$	$7.18 \cdot 10^2$	$8.00 \cdot 10^2$	$7.92 \cdot 10^2$
3	$1.25 \cdot 10^2$	$1.31 \cdot 10^2$	$1.28 \cdot 10^2$	$1.82 \cdot 10^2$	$2.04 \cdot 10^2$	$2.00 \cdot 10^2$
4	$3.06 \cdot 10^1$	$2.96 \cdot 10^1$	$2.81 \cdot 10^1$	$4.82 \cdot 10^1$	$5.31 \cdot 10^1$	$5.10 \cdot 10^1$
5	5.74	4.67	4.33	$1.05 \cdot 10^1$	$1.18 \cdot 10^1$	$1.14 \cdot 10^1$
6	$6.22 \cdot 10^{-1}$		$2.60 \cdot 10^{-1}$	1.48	1.61	1.76

Таблица 4. Электронные уровни в железе, кадмии и свинце по модели ScRLDA [10] в сравнении с результатами, рассчитанными по формуле (10) с аппроксимацией функций $\lg |e(\sigma)|$, $\lg d(\sigma)$ по инертным газам в той же модели

<i>n</i>	<i>l</i>	Fe (<i>Z</i> = 26)		Cd (<i>Z</i> = 48)		Pb (<i>Z</i> = 82)	
		$-\varepsilon_{nl}$ [10]	$-\varepsilon_{nl}$ (10)	$-\varepsilon_{nl}$ [10]	$-\varepsilon_{nl}$ (10)	$-\varepsilon_{nl}$ [10]	$-\varepsilon_{nl}$ (10)
1	0	$2.56 \cdot 10^2$	$2.76 \cdot 10^2$	$9.69 \cdot 10^2$	$1.01 \cdot 10^3$	$3.22 \cdot 10^3$	$3.00 \cdot 10^3$
2	0	$3.00 \cdot 10^1$	$2.98 \cdot 10^1$	$1.44 \cdot 10^2$	$1.46 \cdot 10^2$	$5.76 \cdot 10^2$	$5.36 \cdot 10^2$
2	1	$2.56 \cdot 10^1$	$2.53 \cdot 10^1$	$1.30 \cdot 10^2$	$1.33 \cdot 10^2$	$4.95 \cdot 10^2$	$5.00 \cdot 10^2$
3	0	3.43	3.42	$2.68 \cdot 10^1$	$2.68 \cdot 10^1$	$1.38 \cdot 10^2$	$1.25 \cdot 10^2$
3	1	2.20	2.17	$2.20 \cdot 10^1$	$2.30 \cdot 10^1$	$1.15 \cdot 10^2$	$1.16 \cdot 10^2$
3	2	$2.86 \cdot 10^{-1}$	$5.15 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^1$	$1.63 \cdot 10^1$	$9.12 \cdot 10^1$	$1.00 \cdot 10^2$
4	0	$2.01 \cdot 10^{-1}$	$1.88 \cdot 10^{-1}$	3.88	4.04	$3.13 \cdot 10^1$	$2.97 \cdot 10^1$
4	1			2.46	2.80	$2.36 \cdot 10^1$	$2.58 \cdot 10^1$
4	2			$4.38 \cdot 10^{-1}$	$5.90 \cdot 10^{-1}$	$1.48 \cdot 10^1$	$1.90 \cdot 10^1$
4	3					4.91	8.80
5	0			$2.18 \cdot 10^{-1}$	$3.24 \cdot 10^{-1}$	5.28	5.52
5	1					3.15	4.19
5	2					$7.85 \cdot 10^{-1}$	1.83
6	0					$4.51 \cdot 10^{-1}$	$6.25 \cdot 10^{-1}$
6	1					$1.36 \cdot 10^{-1}$	$4.51 \cdot 10^{-1}$

оболочка $4d$, для урана — это конфигурация радона с $5d$.

В табл. 4 и 5 для аналитической оценки энергий связи по формулам (10) использовались интерполяционные кубические полиномы, построенные по данным модели ScRLDA для инертных газов (см. коэффициенты интерполяции в средних колонках табл. 1 и 2).

В табл. 4 расчеты по формуле (10) для электронных энергий связи в железе, кадмии и свинце срав-

ниваются с энергиями по той же модели ScRLDA [10]⁴). Конечно, столь простое и общее выражение (10) не может претендовать на высокую точность, но уровни энергии в заполненных оболочках (соответственно с конфигурацией аргона, криптона и ксенона) оцениваются вполне разумно. Остальные энер-

⁴) Отметим, что для кадмия и свинца эти результаты находятся вне обоснованной выше области применимости модели $Z \leq 40$.

Таблица 5. Экспериментальные электронные уровни в атомах хлора, калия, меди, цинка, брома, циркония [5] в сравнении с результатами, полученными по формуле (10) (функции $\lg |e(\sigma)|$, $\lg d(\sigma)$ интерполированы по инертным газам Ne, Ar, Kr в модели ScRLDA [10], см. табл. 1, 2)

		Cl ($Z = 17$)		K ($Z = 19$)		Cu ($Z = 29$)	
n	l	$-\varepsilon_{nl}$ [5]	$-\varepsilon_{nl}$ (10)	$-\varepsilon_{nl}$ [5]	$-\varepsilon_{nl}$ (10)	$-\varepsilon_{nl}$ [5]	$-\varepsilon_{nl}$ (10)
1	0	$1.04 \cdot 10^2$	$1.08 \cdot 10^2$	$1.33 \cdot 10^2$	$1.38 \cdot 10^2$	$3.30 \cdot 10^2$	$3.50 \cdot 10^2$
2	0	9.92	9.02	$1.39 \cdot 10^1$	$1.24 \cdot 10^1$	$4.03 \cdot 10^1$	$3.99 \cdot 10^1$
2	1	7.39	6.80	$1.09 \cdot 10^1$	9.83	$3.46 \cdot 10^1$	$3.46 \cdot 10^1$
3	0					4.50	5.10
3	1					2.80	3.54
		Zn ($Z = 30$)		Br ($Z = 35$)		Zr ($Z = 40$)	
1	0	$3.55 \cdot 10^2$	$3.76 \cdot 10^2$	$5.27 \cdot 10^2$	$5.23 \cdot 10^2$	$6.61 \cdot 10^2$	$6.94 \cdot 10^2$
2	0	$4.40 \cdot 10^1$	$4.37 \cdot 10^1$	$7.06 \cdot 10^1$	$6.54 \cdot 10^1$	$9.31 \cdot 10^1$	$9.22 \cdot 10^1$
2	1	$3.80 \cdot 10^1$	$3.80 \cdot 10^1$	$6.26 \cdot 10^1$	$5.80 \cdot 10^1$	$8.32 \cdot 10^1$	$8.28 \cdot 10^1$
3	0	5.14	5.76	$1.08 \cdot 10^1$	9.77	$1.58 \cdot 10^1$	$1.51 \cdot 10^1$
3	1	3.31	4.10	8.02	7.57	$1.24 \cdot 10^1$	$1.24 \cdot 10^1$
3	2	$3.73 \cdot 10^{-1}$	1.13	3.47	3.65	6.62	7.43
4	0			1.01	$9.59 \cdot 10^{-1}$	1.86	1.82
4	1			$5.18 \cdot 10^{-1}$	$5.00 \cdot 10^{-1}$	1.02	1.08

гии связи согласуются по порядку величины, так что подобные оценки могут служить, например, начальным приближением для более точных расчетов электронных спектров.

В табл. 5 оценки энергий связи по формулам (10) для шести элементов с $Z \leq 40$ сравниваются с экспериментальными энергиями связи. Результаты вполне удовлетворительные.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено существование не отмечавшихся ранее в литературе закономерностей электронных энергий связи в основном состоянии атомов. Эти закономерности оказываются тесно связанными с представлением электронной конфигурации элементов в периодической системе Менделеева через конфигурацию ближайшего инертного газа и состояний заполняемых следующих оболочек. Та часть спектра, которая отвечает соответствующему инертному газу, оказывается в приведенных координатах общей для всех атомов, т. е. обладает свойством подобия по атомному номеру.

На найденном свойстве подобия основан предложенный в работе метод аналитической оценки элек-

тронных энергий связи с помощью двух универсальных, не зависящих от атомного номера функций. Эти функции могут быть построены по данным модели или эксперимента для инертных газов. Соответствующее выражение приближенно описывает электронный энергетический спектр заполненных оболочек и дает разумную оценку остальных уровней. Поэтому его можно, например, использовать для получения начального приближения в более точных расчетах.

Отметим также, что использование величин e, d и анализ их зависимости от σ позволяет компактно, на двух графиках, представить информацию о всех электронных уровнях во всех атомах периодической системы, увидеть закономерности и особенности заполнения оболочек в элементах главных и промежуточных групп (см., например, рис. 6 и 9).

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 14-01-00828).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*; NBS Circular 467; U.S. Department of Commerce: Washington DC;

- Vol. 1. (1949), Vol. 2. (1952), Vol. 3 (1958).
2. J. A. Bearden and A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).
 3. *Photoemission in Solids I: General Principles*, ed. by M. Cardona and L. Ley, Springer-Verlag, Berlin (1978).
 4. J. C. Fuggle and N. Martensson, *J. Electron Spectrosc., Relat. Phenom.* **21**, 275 (1980).
 5. *X-Ray Data Booklet*, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source Lawrence Berkeley National Laboratory, UPDATE October 2009, <http://xdb.lbl.gov/>.
 6. P. Palmeri, P. Quinet, C. Mendoza et al., *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **177**, 408 (2008).
 7. R. D. Deslattes, E. G. Kessler, Jr., P. Indelicato et al., *Rev. Mod. Phys.* **75**, 35 (2003).
 8. *Теория неоднородного электронного газа*, под ред. С. Лундквиста и Н. Марча, Мир, Москва (1987).
 9. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989).
 10. S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, *Phys. Rev. A* **55**, 191 (1997); <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/index.cfm>.
 11. Д. Р. Хартри, *Расчеты атомных структур*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
 12. В. А. Фок, *Начала квантовой механики*, Наука, Москва (1976).
 13. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
 14. J. P. Desclaux, *Comput. Phys. Comm.* **9**, 31 (1975).
 15. K.-N. Huang, M. Aoyagi, M. H. Chen, B. Crasemann, and H. Mark, *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **18**, 243 (1976).
 16. P. Indelicato, S. Boucard, and E. Lindroth, *Eur. Phys. J. D* **3**, 29 (1998).
 17. A. Kh. Inoyatova, A. Kovalíka, D. V. Filosofova et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **202**, 46 (2015).
 18. D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis, and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 908 (2008).
 19. D. A. Pantazis and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 677 (2011).
 20. D. A. Pantazis and F. Neese, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1292 (2012).
 21. П. Гомбаш, *Статистическая теория атома и ее применение*, Изд-во иностр., лит., Москва (1951).
 22. Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, Г. В. Шпатаковская, *УФН* **117**, 3 (1975).
 23. Г. В. Шпатаковская, *УФН* **182**, 457 (2012).
 24. Г. Шпатаковская, *Квазиклассический метод в задачах квантовой физики*, LAP Lambert Acad. Publ. (2012).
 25. G. V. Shpatakovskaya and V. Ya. Karpov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **774**, 012002 (2016).
 26. Г. В. Шпатаковская, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 306 (2001).
 27. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).