

# ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧКАХ АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Г. В. Шпатаковская\**

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

Поступила в редакцию 30 января 2020 г.,  
после переработки 9 марта 2020 г.  
Принята к публикации 2 апреля 2020 г.

Детально проанализированы экспериментальные данные по орбитальным энергиям связи в каждой из электронных оболочек редкоземельных элементов от лантана до лютеция, включая первые потенциалы ионизации. В основе анализа лежит квазиклассический метод выделения зависимостей энергий связи от атомного номера и квантовых чисел. Обсуждается разброс экспериментальных данных в  $N$ - и  $O$ -оболочках лантаноидов. В результате анализа подтвержден закон подобия по атомному номеру орбитальных энергий связи в отдельных оболочках, отличный от закона Мозли. Отклонение от общей зависимости, как правило, свидетельствует о неточности соответствующего измерения. Простейшая интерполяция найденных закономерностей позволяет с погрешностью порядка 1% аппроксимировать экспериментальные данные, а также восстанавливать недостающие и корректировать неточные результаты измерения. Анализ теоретических данных также демонстрирует подобные закономерности, а их нарушение связывается с нарушением порядка заполнения  $4f$ -состояний.

DOI: 10.31857/S0044451020090023

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (лантаниды или лантаноиды [1]) — это семейство металлов III группы 6-го периода периодической таблицы с атомными номерами  $Z = 57–71$ , в которую в химии иногда включают иттрий ( $Z = 39$ ) и реже скандий ( $Z = 21$ ).

Специфические свойства редких земель определяют интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям этих элементов. При этом уникальные свойства лантаноидов во многом связаны с особенностями их электронной структуры. Однако даже беглый обзор имеющихся экспериментальных данных [2–5] и теоретических расчетов [6, 7] по орбитальным энергиям связи показывает, что в измерениях имеются пробелы, наблюдаются разброс данных и различная их интерпретация, расхождение эксперимента и теории. Как отмечается в обзоре [6], разницу в десятки электронвольт могут давать измерения в газовой и твердотельной фазах, имеет также значение количество нуклонов в ядре атома (изотопический сдвиг) и в какое химическое со-

единение входит исследуемый элемент (химический сдвиг).

Наиболее полные и непротиворечивые данные имеются по первым потенциалам ионизации атомов и ионов [4] и по энергиям связи в самых внутренних оболочках,  $K$  и  $L$ . Последние измерены более 50 лет назад [8], и их сравнение с теоретическими расчетами методом Хартри–Фока с необходимым учетом многих тонких эффектов проведено в обзоре [6] (см. значения  $K$  edge,  $L_i$  edge,  $i = 1, 2, 3$ , в табл. V). Это сравнение для многоэлектронных атомов от неона до фермия ( $Z = 10–100$ ) показало расхождение эксперимента и теории в основном в пределах 10 эВ, хотя для некоторых элементов эта разница может быть и больше.

На необходимость исправления старых данных для  $M$ -оболочки в элементах  $Z = 54–77$  указано в экспериментальной работе [9]. Сведения по другим оболочкам еще менее полны и надежны, а существенный разброс данных, согласно обзору [6], наблюдается для  $N$ -оболочек элементов с  $Z = 60–70$ . В этом же обзоре обсуждаются и теоретические трудности расчетов энергетической структуры лантаноидов.

\* E-mail: shpagalya@yandex.ru

Собственно группой лантана являются 13 элементов с атомными номерами  $Z = 58-70$ , в которых происходит заполнение  $4f$ -оболочки: в самом лантане ( $Z = 57$ )  $f$ -электронов нет, полностью эта оболочка заполнена уже в иттербии ( $Z = 70$ ), а в лютеции ( $Z = 71$ ) кроме этого появляется еще  $5d$ -электрон, причем в лантане и в церии ( $Z = 58$ )  $5d$ -электрон также присутствует. Поэтому в классификации [10], выделяющей главную и промежуточные группы, лантан и лютеций отнесены к группе платины, в которой заполняется  $5d$ -оболочка. Упомянем здесь и о скандии, отнесенном [10] к группе железа, в которой заполняется  $3d$ -оболочка, и об иттрии, отнесенном к группе палладия, где заполняется оболочка  $4d$ . Какая из точек зрения, основанная на общих свойствах элементов или на подобии электронной структуры, более обоснована — вопрос открытый.

В свое время эмпирический закон Мозли [11, 12] для зависимости частот рентгеновских спектральных линий от атомного номера позволил определить положение редкоземельных элементов в таблице Менделеева. Закон Мозли носит приближенный характер и базируется на водородоподобном виде энергий связи электронов самых внутренних оболочек,  $K$  и  $L$ . В нем используется константа экранирования  $\alpha_n$ , зависящая от главного квантового числа  $n$  и эффективно подправляющая атомный номер  $Z$ , так что корень квадратный из частоты оказывается линейно зависящим от величины  $Z - \alpha_n$ .

Совсем другая эмпирическая зависимость электронных энергий связи от атомного номера была установлена в нашей работе [13], в которой квазиклассический метод [14] был применен к анализу экспериментальных орбитальных энергий связи в  $K$ - и  $L$ -оболочках многоэлектронных атомов от неона ( $Z = 10$ ) до фермия ( $Z = 100$ ).

Следует подчеркнуть, что в работах [14–17] метод компактного представления через две универсальные функции орбитальных энергий связи в различных атомах и ионах, предложенный в работе [15], применялся к анализу всего массива экспериментальных данных по внутренним энергиям связи в многоэлектронных атомах периодической системы и их ионах. Однако актуальной задачей является применение этого метода к детальному анализу отдельных оболочек в разных атомных группах. Обнаруженный в работе [13] с помощью такого детального анализа новый закон подобия по атомному номеру в  $K$ - и  $L$ -оболочках многоэлектронных атомов ставит вопрос о наличии аналогичных, столь же точных зависимостей для других электронных оболочек.

В настоящей работе сделана попытка поставить и ответить на этот вопрос для редкоземельных элементов. Отметим, что речь идет только о свободных атомах, поэтому твердотельные и химические эффекты лежат вне нашего рассмотрения.

В разд. 2 представлен метод анализа экспериментальных и теоретических энергий связи через две автомодельные функции и кратко характеризуются используемые базы данных. Достаточно полные экспериментальные данные по энергиям связи в трех внутренних оболочках ( $K, L, M$ ) лантаноидов обсуждаются в разд. 3. Данные по трем внешним оболочкам ( $N, O, P$ ) требуют более внимательного изучения с привлечением теоретических расчетов и рассмотрены в разд. 4. В Приложение вынесены две таблицы, в которых приведены коэффициенты квадратичной и линейной аппроксимаций упомянутых выше функций и сравнение полученных с их помощью аналитических оценок с экспериментальными данными из разных баз [2–5] и с теоретическими расчетами [7].

В работе, если не оговорено иное, используется атомная система единиц  $\hbar = m_e = e = 1$ .

## 2. МЕТОД АНАЛИЗА И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ БАЗ ДАННЫХ

Для анализа электронных уровней энергии  $\{E_{nlj}\}$  (энергия связи равна  $|E_{nlj}|$ ) во всех многоэлектронных атомах и ионах периодической системы методом, подробно описанным в работе [14], использовался аппарат функций  $e_n(\sigma_n)$  и  $d_{nlj}(\sigma_n)$ , которые определялись следующим образом:

$$e_n = E_{n0}Z^{-4/3}, \quad (1)$$

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

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

Здесь величины  $\sigma_n$  и  $e_n$  имеют смысл действия и энергии  $s$ -электрона при  $Z = 1$ ,  $n$  и  $l$  — главное и орбитальное квантовые числа,  $\lambda = l + 1/2$ ; для  $l > 0$  величина  $j = l \mp 1/2$  — полный электронный момент с учетом релятивистского спин-орбитального взаимодействия. Прямой шрифт используется для обозначения функции  $d$  (и, для единообразия, функции  $e$ ), чтобы отличить от обозначения электронного состояния с  $l = 2$ .

Аргумент функций  $\sigma_n$  (3), зависящий от  $n$ , дал возможность в работах [13–17] представить все энергии в «развернутом по оболочкам» виде. Однако

для исследования орбитальных энергий электронных оболочек с разными  $n$  в отдельной атомной группе удобнее использовать не зависящий от  $n$  аргумент

$$\sigma = \pi Z^{-1/3}. \quad (4)$$

В качестве источника экспериментальных измерений ниже используются базы данных [2–5]. База [2] датируется 2009 г. и содержит значения орбитальных энергий связи в электронвольтах для внутренних оболочек (от  $K$  до  $O$ ) всех атомов таблицы Менделеева от водорода до урана. Измерения, представленные в этой базе, опираются на работы [8, 18, 19] 40–50-летней давности.

В учебной базе [5], датируемой 1997 г., собраны орбитальные энергии связи всех оболочек во всех атомах от водорода до лоуренсия ( $Z = 103$ ). К недостаткам этой базы следует отнести отсутствие ссылок на источники, и, кроме того, она не учитывает спин-орбитального взаимодействия и содержит лишь усредненные данные по оболочкам с  $l > 0$ .

Имеющиеся экспериментальные данные об энергиях связи во внутренних оболочках лантаноидов, в основном для элементов в химических соединениях, собраны в базе [3]: начиная с  $3d$  для  $Z = 57$ –66, с  $4d$  для  $Z = 67$ –71. В эту базу включены измерения, сделанные до конца 1970-х годов и опубликованные в книге [20]. Часть измерений относится к периоду 1980–1996 гг., а несколько самых поздних получены в 2012 г. [21]. Последние данные ценны еще и тем, что измерены для отдельных атомов, не входящих в химические соединения.

Источником надежно измеренных энергий связи внешних валентных оболочек в редкоземельных элементах служит база [4], которая содержит потенциалы ионизации атомов и ионов элементов периодической системы Менделеева.

Таблицы [7] используются ниже как наиболее доступный источник теоретических данных. В этой базе электронные уровни энергии в атомах и первых ионах для элементов от водорода до урана рассчитаны по четырем вариантам локального функционала плотности [22]. Используемый нами, наиболее точный из четырех, релятивистский вариант (RLDA), хотя и учитывает спин-орбитальное взаимодействие, в остальном по точности сильно уступает более адекватному для таких расчетов многоконфигурационному методу Хартри–Фока с дополнительным учетом многих тонких эффектов [23–25]. Но даже в отношении этой последней теории авторы обзора [6] отмечают трудности ее применения к расчету лантаноидов и вообще признают, что в отсутствие

хороших экспериментальных данных использование теоретических значений возможно лишь там, где не требуется высокой точности ([6], стр. 37).

Особенно неудовлетворительные результаты модель RLDA дает для легких элементов и для валентных электронов, отличие от эксперимента здесь может быть до двух раз. Однако, не являясь количественным эталоном точности, эта модель все же последовательно учитывает электронную конфигурацию в основном состоянии атомов (последняя определяется из эксперимента) и может служить качественным показателем главных зависимостей.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В $K$ -, $L$ -, $M$ -ОБОЛОЧКАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В качестве основного источника экспериментальных данных по энергиям связи  $\{|E_{nlj}|\}$  для построения функций  $e_n(\sigma)$  и  $d_{nlj}(\sigma)$  и их аппроксимаций используется таблица из американского отчета [2], а значения из баз данных [3, 5] служат в основном для сравнения и приводятся в табл. 2 в Приложении.

На рис. 1 и 2 в полупологарифмическом масштабе изображены разными символами значения величин  $e_n(\sigma)$  и  $d_{nlj}(\sigma)$  по формулам (1) и (2) в зависимости от  $\sigma$  (4) для внутренних оболочек  $K, L, M$ , т. е. для оболочек соответственно с  $n = 1, 2, 3$ . Цифры под или над символом здесь и ниже на рисунках означают атомный номер элемента  $Z$ .

Рисунок 2 отражает влияние релятивистского спин-орбитального взаимодействия для электронных состояний с  $l > 0$  ( $2p_j, 3p_j, 3d_j$ ), монотонно возрастающее с увеличением атомного номера (справа налево). При этом для  $p$ -электронов эффект существенно больше, чем для электронов в  $d$ -состояниях.

Как видно из рисунков, закон подобия энергий связи по атомному номеру, обнаруженный в работе [13] для  $K$ - и  $L$ -оболочек, подтверждается и для  $M$ -оболочки рассматриваемой атомной группы. Зависимость от  $\sigma$  настолько гладкая, что на глаз кажется линейной, но квадратичная аппроксимация

$$\begin{aligned} \lg |e_n(\sigma)| &= \sum_{k=0}^2 a_k^{(n)} \sigma^k, \\ \lg d_{nlj}(\sigma) &= \sum_{k=0}^2 b_k^{(nlj)} \sigma^k \end{aligned} \quad (5)$$

оказывается оптимальной; ее коэффициенты приводятся в табл. 1 в Приложении. Подчеркнем, что цель аппроксимации состоит не в том, чтобы максимально точно описать имеющиеся данные, а в том, что-

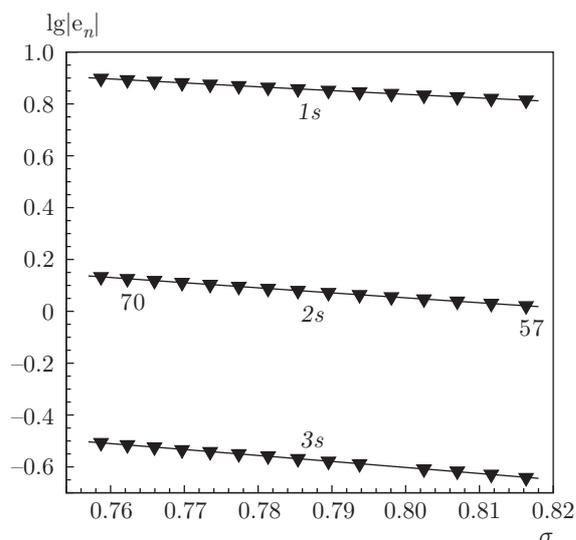


Рис. 1. Значения  $\lg|e_n|$  (1) в зависимости от  $\sigma$  (4) для  $K$ -,  $L$ -,  $M$ -оболочек лантаноидов ( $Z = 57-71$ ) по энергиям связи из работы [2]. Линии здесь и везде на рисунках ниже соответствуют квадратичным интерполяциям (5) с коэффициентами из табл. 1 в Приложении

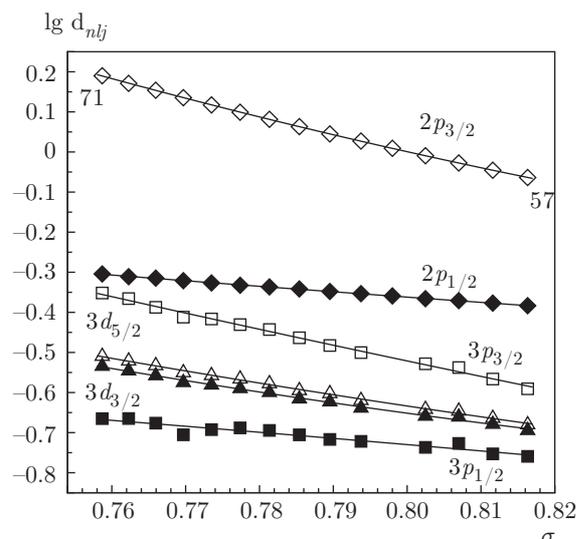


Рис. 2. Значения  $\lg d_{nlj}$  (2) в зависимости от  $\sigma$  (4) для  $L$ - и  $M$ -оболочек лантаноидов по данным из [2]. Темные символы соответствуют  $j = l - 1/2$ , светлые —  $j = l + 1/2$

бы выявить предполагаемую закономерность. Увеличение степени аппроксимирующего полинома в этом случае чревато появлением осцилляций, которые возможную закономерность заведомо исказят. Значения, выпадающие из искомой закономерности для каких-то элементов, сравниваются с результатами аппроксимации и с измерениями из других источников. Проведенное сравнение позволяет сделать

вывод о том, что более «правильными» оказываются измерения, для которых выполняется найденный закон подобия, а выпадающие указывают на неточность измерения.

Используем закон подобия и полученные интерполяции (5) для восстановления значения энергии связи  $3s$ -состояния в атоме прометия, отсутствующего в [2]. Применяя формулу

$$E_{nlj} = Z^{4/3}e_n(\sigma) + Z^{2/3}d_{nlj}(\sigma)\lambda^2, \quad \sigma = \pi Z^{-1/3} \quad (6)$$

и выражения (5) для функций  $e_n(\sigma)$  и  $d_{nlj}(\sigma)$ , вычисляем величину  $|E_{3s}|$  и остальные энергии связи  $|E_{3lj}|$ . Их сравнение с данными из [2] и из других источников [3,5] представлены в табл. 2 в Приложении. Максимальная разница не превышает 0.5%.

На рис. 2 заметно выпадение из общей зависимости экспериментальных точек  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$  для  $Z = 59, 68$ . Здесь следует отметить, что по причине связи (2) даже для правильно измеренных энергий  $E_{nlj}$  значения  $\lg d_{nlj}(\sigma)$  будут отклоняться от общей зависимости, если используется недостаточно точная величина  $E_{n0}$ . С другой стороны, если все три значения ( $\lg|e_n|$ ,  $\lg d_{nlj}$ ,  $j = l - 1/2$ ,  $j = l + 1/2$ ) ложатся каждое на свою общую кривую, это косвенно подтверждает правильность измерения всех трех энергий.

В данном случае сравнение с энергиями из базы [2] для этих атомов показывает близость аналитических оценок (6) и измеренных величин для состояний  $3p_{1/2}$  с малой разницей ( $-1.2$  эВ и  $-0.5$  эВ), тогда как эта разница для состояний  $3s$  составляет  $-6.7$  эВ и  $+9.9$  эВ соответственно для празеодима и эрбия. Отсюда есть основания предположить, что приведенные в [2] измерения для  $3s$ -состояний [8] в этих атомах (соответственно 1511 эВ и 2207 эВ) не точны, и более правильными являются наши оценки 1504.3 эВ и 2216.9 эВ, удовлетворяющие закону подобия по атомному номеру.

#### 4. ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ В $N$ -, $O$ - И $P$ -ОБОЛОЧКАХ ЛАНТАНОИДОВ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

##### 4.1. $N$ -оболочка

Прежде чем обсуждать экспериментальные данные, рассмотрим результаты теоретического расчета [7]. На рис. 3 изображены соответствующие значения функций  $e_4(\sigma)$  и  $d_{4lj}(\sigma)$  для всех  $4lj$ -подоболочек ( $l = 1, 2, 3$ ), полученные согласно формулам (1), (2), (4).

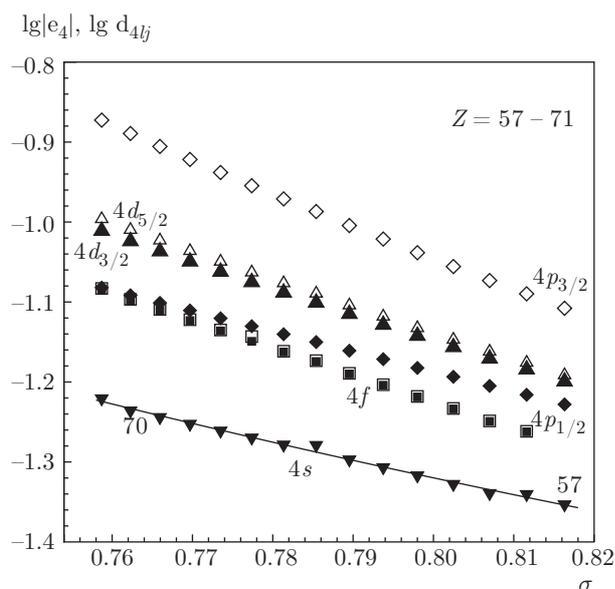


Рис. 3. Значения  $\lg |e_4(\sigma)|$ ,  $\lg d_{4lj}(\sigma)$  по расчетам RLDA [7]. Темные символы для состояний с  $l > 0$  соответствуют  $j = l - 1/2$ , светлые —  $j = l + 1/2$

Почти все значения образуют гладкие монотонно убывающие зависимости, но заметны отклонения величин  $e_4(\sigma)$  от общей зависимости для трех элементов ( $Z = 58, 64, 71$ ), в которых или нарушается правильный порядок заполнения  $4f$ -оболочки и/или появляется  $5d$ -состояние.

При  $l > 0$  наибольшее влияние спин-орбитального взаимодействия характерно для  $p$ -состояний. Кривые  $4d_j$  также заметно различаются для  $j = 3/2$  и  $j = 5/2$ . Теоретический расчет для  $f$ -состояний ( $l = 3$ ) дает неразличимое на рисунке спин-орбитальное расщепление и определяет пределы постепенного изменения энергий связи от 1.4 до 4.1 эВ для большинства лантаноидов. На этом фоне резко выделяются энергии связи все тех же трех элементов ( $Z = 58, 64, 71$ ), имеющих  $5d$ -состояние: 5.96 эВ в церии, 9.48 эВ в гадолинии, 10.8 эВ в лютеции. Однако результаты для  $d_{4fj}(\sigma)$  на рис. 3 это никак не отражают, что объясняется тем, что эти «выбросы» скомпенсированы в (2) соответствующим увеличением энергий  $E_{4s}$  в упомянутых выше отклонениях от общей зависимости  $e_4(\sigma)$  для тех же элементов.

Относительно экспериментальных данных для  $N$ -оболочки лантаноидов следует отметить, что часть их, в отличие от измерений для внутренних оболочек, противоречива и заметно различается в разных источниках. Сомнения в точности измерений именно для редкоземельных элементов возникают при сравнении их поведения с другими

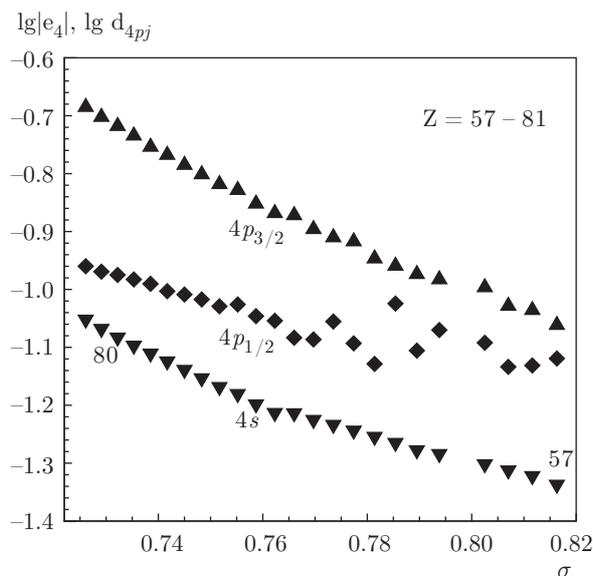


Рис. 4. Значения  $\lg |e_4(\sigma)|$ ,  $\lg d_{4pj}(\sigma)$  по экспериментальным энергиям связи из базы [2]. В диапазоне редкоземельных элементов с  $Z = 57-71$  значения  $\lg d_{4p1/2}(\sigma)$  рассчитаны в атомах  $Z = 65, 66, 68-71$  по данным [18], в остальных — по измерениям [8]

атомными группами. Например, на рис. 4, построенном на основе данных из базы [2], вид хаотически разбросанных экспериментальных точек  $4p_{1/2}$  в области  $Z = 57-71$  резко контрастирует с остальными значениями, образующими монотонные последовательности. Поэтому возникает проблема отсева измерений, которые не удовлетворяют некоторым критериям. Эти критерии можно сформулировать по результатам анализа экспериментальных данных для внутренних оболочек в разд. 3 и по теоретическим результатам для  $N$ -оболочки:

- Энергии связи в подоболочке  $nlj$  должны возрастать с ростом  $Z$ , при этом
- разности энергий соседних атомов («шаги возрастания») должны быть одного порядка, если заполнение оболочек происходит нормальным образом.
- Для  $l > 0$  энергии подоболочек с разными  $j$  не должны совпадать. Совпадающие энергии, хотя ставят под сомнение правильность измерений для обоих значений  $j$ , скорее всего соответствуют состояниям с большим полным моментом  $j = l + 1/2$ .

Последний критерий можно проиллюстрировать сравнением экспериментальных данных  $|E_{4dj}|$  для

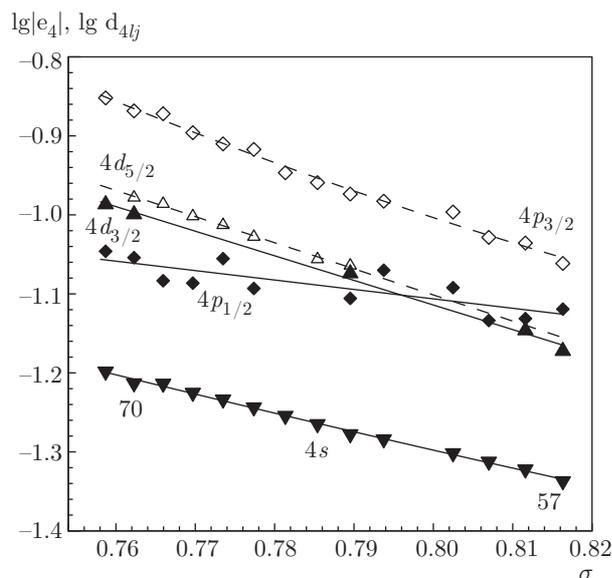


Рис. 5. Значения  $\lg |e_4(\sigma)|$ ,  $\lg d_{4lj}(\sigma)$  по экспериментальным энергиям связи из базы [2]. Обозначения такие же, как на рис. 3

$Z = 63-70$ , измеренных в работах [8,18] и приведенных в [2], с более поздними измерениями  $|E_{4d}|$  [21] без указания на значение  $j$ , близкими к величинам именно  $|E_{4d5/2}|$  из [8,18].

Рисунок 5 демонстрирует результаты сформулированного выше подхода к анализу экспериментальных энергий связи из базы [2]. Исключительная хаотичность приведенных в [2] данных из [8,18] для  $4f$ -подоболочки объясняет отсутствие соответствующих точек.

На рис. 5 также отсутствуют крайние точки разброса энергий  $4p_{1/2}$ -состояний (для  $Z = 64$  [8], 65 [18]), а по остальным построена линейная интерполяция. Коэффициенты интерполяции приводятся в табл. 1 в Приложении. Значения  $E_{4dj}$  отобраны согласно приведенным выше критериям. Обоснованность такого отбора подтверждается в табл. 2 (см. Приложение) сравнением полученных с помощью интерполяции (5) результатов с данными из других баз (по возможности с указанием источника измерений) и с теоретическими расчетами. В частности, восстановленная  $4s$ -энергия для прометия достаточно неплохо, с разницей порядка 1%, согласуется с результатом измерения [26], приведенным в [3], и со значением из базы [5].

#### 4.2. O-оболочка

Еще одним подтверждением неблагоприятия с измерениями орбитальных энергий связи в редко-

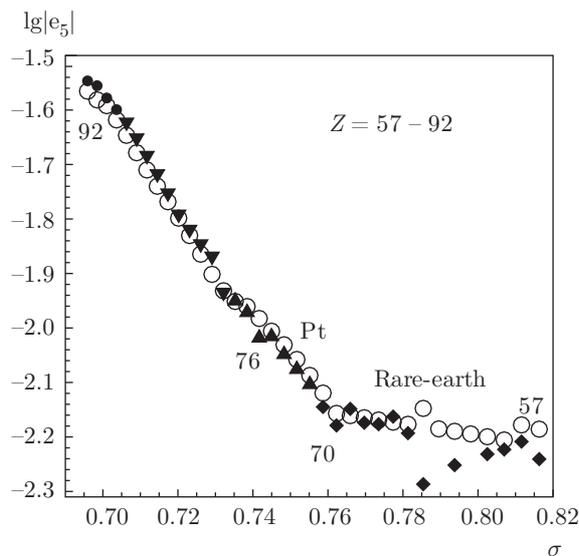
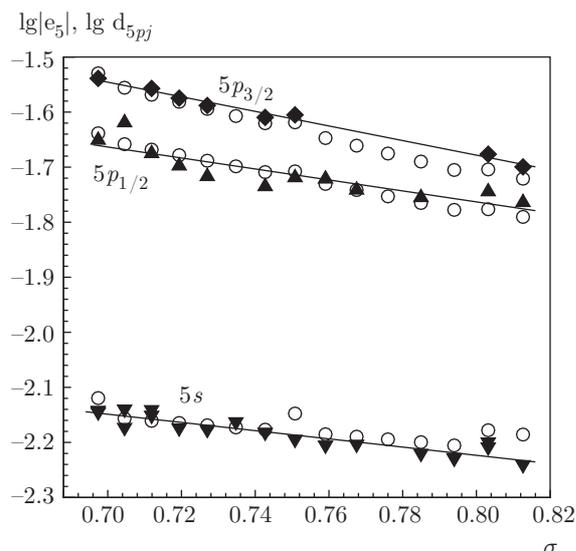


Рис. 6. Функция  $\lg |e_5(\sigma)|$ , построенная по экспериментальным данным из базы [2] для различных атомных групп, изображенных разными символами: главная ( $\blacktriangledown$ ), редкоземельные ( $\blacklozenge$ ), платины ( $\blacktriangle$ ), актиния ( $\bullet$ ). Теоретические результаты [7] —  $\circ$ . В диапазоне редкоземельных элементов  $Z = 57-71$  экспериментальные значения  $\lg |e_5(\sigma)|$  рассчитаны по измерениям [8] для  $Z = 58-60, 62-64$  и по данным [18] для  $Z = 57, 65-71$

земельных элементах служит рис. 6, на котором представлены экспериментальные энергии связи в  $5s$ -подоболочке элементов от лантана до урана из базы [2]. Экспериментальные точки образуют монотонную последовательность в верхней и средней (за исключением осмия [18]) частях графика и хаотически разбросаны в нижней его части, соответствующей редкоземельным элементам. При этом экспериментальные данные из других баз данных [3, 5] в этой области разнятся как друг с другом, так и с [2]. На рис. 5 изображены также теоретические результаты из таблиц [7], демонстрирующие монотонные зависимости для всех атомных групп за некоторым исключением для редкоземельных элементов, которые мы обсудим ниже.

Предполагая все же, что и для оболочки  $O$  редкоземельных элементов справедлив закон подобия по атомному номеру и руководствуясь критериями, приведенными выше, отберем наиболее «подходящие» значения, комбинируя данные из баз [2] (для  $Z = 57, 66-68$  по [18]), [3] (для остальных элементов). На рис. 7 представлены эти значения вместе с результатами теоретического расчета [7]. Поскольку в базе [3] для некоторых элементов даны несколько разных чисел (измерения из разных источников и в

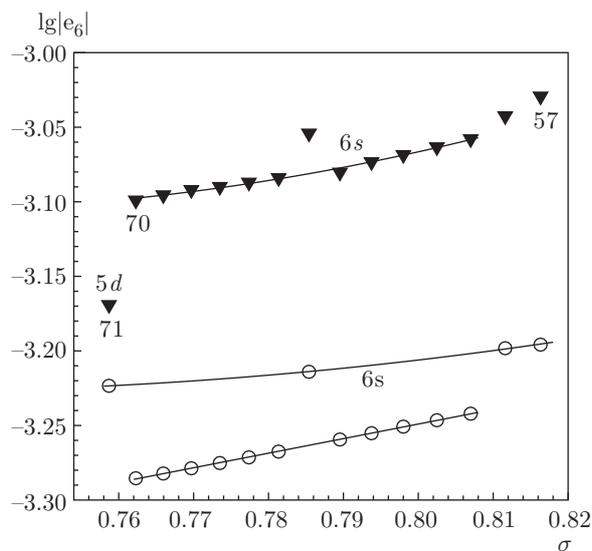


**Рис. 7.** Функции  $\lg |e_5(\sigma)|$  и  $\lg d_{5pj}(\sigma)$  по расчетам RLDA [7] (○) в сравнении с экспериментальными значениями (темные значки) из комбинации данных [2] и [3]. Линии — линейные интерполяции экспериментальных значений

разных химических соединениях), на рисунке в этом случае при одном аргументе показаны две точки, соответствующие минимальному и максимальному числам. Линейная интерполяция полученных таким образом значений (ее коэффициенты см. в табл. 1 Приложения) используется для оценок 5s-энергий связи лантаноидов. Результаты в пределах погрешности до 2 эВ близки к какому-нибудь значению из трех баз (см. табл. 2 в Приложении).

Полученные оценки 5s-энергий были использованы для вычисления величин  $d_{5pj}$  по формуле (2). При этом энергии  $|E_{5pj}|$  отбирались согласно приведенным выше критериям из двух баз: [2] (для  $Z = 57, 58, 65, 67-71$  по [18]) и [3] (для  $Z = 60, 62-64$ ). Результаты этой процедуры представлены также на рис. 7 вместе с теоретическими данными [7]. Линейная интерполяция экспериментальных значений, коэффициенты которой приводятся в табл. 1 в Приложении, позволяет оценить энергии связи  $|E_{5pj}|$ . Сравнивая эти оценки с экспериментальными значениями, также можно отметить их близость (в пределах погрешности до 2 эВ) к какому-нибудь значению из трех баз (примеры см. в табл. 2 в Приложении).

Отдельный интерес вызывает вид теоретической кривой  $\lg |e_5(\sigma)|$  для лантаноидов. Как правило, теоретические значения монотонно убывают внутри одной атомной группы (см. рис. 6). Однако для ред-



**Рис. 8.** Функция  $\lg |e_6(\sigma)|$  по расчетам RLDA [7] (○) в сравнении с экспериментальными значениями из [4] (▼). Для  $Z = 71$  точка соответствует значению 5d-энергии. Линии — интерполяции экспериментальных и теоретических значений

коземельных элементов<sup>1)</sup> на фоне практически линейной зависимости на рис. 6 и 7 выделяются выпадающие из нее точки с  $Z = 57, 58, 64, 71$ . Так отражается на теоретической функции  $\lg |e_5(\sigma)|$  «сбой» в заполнении 4f-оболочки и наличие только в этих атомах состояния 5d. Как было отмечено выше, этот эффект сказывается и на виде теоретических энергий связи в 4s- и 4f-подоболочках. Есть ли подобный эффект в орбитальных энергиях связи реальных лантаноидов, определить не представляется возможным ввиду большого разброса экспериментальных данных для этих подоболочек.

### 4.3. P-оболочка

Эта оболочка для всех редкоземельных элементов, кроме лутеция, соответствует валентным 6s-электронам. Соответствующие энергии связи — это первые потенциалы ионизации. Данные об этих величинах имеются во многих справочниках, в частности, в используемых нами базах данных [4, 5]. Энергии связи численно совпадают, но в двух этих источниках интерпретируются для лутеция по-разному: в [4] предполагается, что ионизуется состояние 5d, а в [5] эта же энергия отнесена к 6s-состоянию.

<sup>1)</sup> Отметим здесь имеющиеся опечатки в таблицах [7] для  $^{69}\text{Tm}$  и  $^{70}\text{Yt}$ : перепутаны значения энергий 4f<sub>j</sub>-, 5s- и 5p<sub>j</sub>-состояний.

Соответствующие величины [4] для всех лантаноидов представлены на рис. 8 вместе с теоретическими результатами [7], в которых также для лютеция потенциал первой ионизации соответствует энергии связи  $5d$ -состояния. Соответствующее значение  $\lg |e_{5d3/2}(\sigma)| = -3.6443$  не поместилось на графике в выбранном масштабе.

Выделенность значений потенциалов ионизации для  $Z = 57, 58, 64, 71$  имеет место и для экспериментальных, и для теоретических точек. Остальные образуют гладкую квадратичную зависимость (ее коэффициенты см. в табл. 1), которая описывает потенциалы ионизации всех лантаноидов, за исключением выделенных четырех, с погрешностью менее одного процента.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введенные еще в нашей ранней работе [15] функции-коэффициенты  $e(\sigma)$  и  $d(\sigma)$  оказались эффективным инструментом исследования экспериментальных и теоретических электронных энергий связи в реальных атомах. Проведенный с их помощью анализ экспериментальных данных в отдельных оболочках от  $K$  до  $P$  в редкоземельных элементах, на наш взгляд, дает достаточные основания для утверждения о существовании закона подобия по атомному номеру электронных энергий связи  $E_{nlj}$  вида (6) во всех оболочках этих элементов. Предполагаемая точность выполнения этого закона порядка 1%. Следует подчеркнуть, что закон носит эмпирический характер, так как выявляется в результате специального, квазиклассического, представления именно экспериментальных данных.

Имеющиеся нарушения найденных закономерностей, если на то нет особых причин, указывают на неточность измерения соответствующих энергий, а использование закона подобия дает возможность восстановления отсутствующих и исправления неточных значений орбитальной энергии связи.

Проведенный анализ теоретических данных [7] также подтверждает существование закона подобия по атомному номеру и связывает отклонения от него с нарушением порядка заполнения соответствующих состояний в данном атоме. Такие нарушения имеются при заполнении  $4f$ -состояний в группе редкоземельных элементов и сказываются на виде теоретической функции  $\lg |e_n(\sigma)|$  (см., например, рис. 6 и 7).

Обнаруженный закон подобия по атомному номеру, с одной стороны, вынуждает проведение повторных экспериментальных измерений в выявленных сомнительных случаях. С другой стороны, если большинство экспериментальных данных образует гладкую зависимость, ее аппроксимация позволяет достаточно точно (с погрешностью до 1%) оценивать энергии связи. Такие аналитические аппроксимации могут быть использованы, например, для расчетов сечения ионизации атомов другими частицами, для оценок рентгеновских термов и т. д.

### ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1.** Коэффициенты  $a_k^{(n)}$ ,  $b_k^{(nlj)}$  полиномиальной интерполяции функций  $\lg |e_n(\sigma)|$  и  $\lg d_{nlj}(\sigma)$  в формулах (5). Аппроксимация данных из отчета [2]

$a_k^{(n)}, b_k^{(nlj)}$	$k$		
	0	1	2
$a_k^{(1)}$	3.0352	-4.0797	1.6650
$a_k^{(2)}$	2.4998	-4.2162	1.4455
$b_k^{(2p)}$	1.6767	-3.7769	1.5355
$b_k^{(2p3/2)}$	10.5807	-22.3335	11.3855
$a_k^{(3)}$	0.9212	-1.4855	-0.5236
$b_k^{(3p1/2)}$	-0.2756	0.4270	-1.2435
$b_k^{(3p3/2)}$	4.5221	-8.7210	3.0211
$b_k^{(3d3/2)}$	5.9991	-1.4132	7.2740
$b_k^{(3d5/2)}$	5.1304	-11.6624	5.5718
$a_k^{(4)}$	1.9221	-5.7524	2.1594
$b_k^{(4p1/2)}$	-0.1524	-1.1923	0.0
$b_k^{(4p3/2)}$	8.0554	-19.3705	10.0587
$b_k^{(4d3/2)}$	1.3770	-3.1138	0.0
$b_k^{(4d5/2)}$	1.5441	-3.068	0.0
$a_k^{(5)}$	-1.0138	-1.4934	0.0
$b_k^{(5p1/2)}$	-0.0396	-2.1341	0.0
$b_k^{(5p3/2)}$	0.3943	-2.5541	0.0
$a_k^{(6)}$	1.0406	-11.3862	7.8154

Таблица 2. Энергии связи  $|E_{nlj}|$  в электронвольтах по формуле (6) в сравнении с экспериментальными данными из [2–5] и результатами теоретических расчетов [7]

$Z$	$n$	$l_j$	(6)	[2]	[3, 4]	[5]	[7]	
61	3	$s$	$1.650 \cdot 10^3$	–	–	$1.651 \cdot 10^3$	$1.586 \cdot 10^3$	
		$p_{1/2}$	$1.472 \cdot 10^3$	$1.471 \cdot 10^3$ [8]	–	$1.397 \cdot 10^3$ <sup>a</sup>	$1.423 \cdot 10^3$	
		$p_{3/2}$	$1.359 \cdot 10^3$	$1.357 \cdot 10^3$ [8]	$1.363 \cdot 10^3$ [26]		$1.312 \cdot 10^3$	
		$d_{3/2}$	$1.055 \cdot 10^3$	$1.052 \cdot 10^3$ [8]	–	$1.040 \cdot 10^3$ <sup>a</sup>	$1.025 \cdot 10^3$	
		$d_{5/2}$	$1.029 \cdot 10^3$	$1.027 \cdot 10^3$ [8]	$1.034 \cdot 10^3$ [26]		$1.001 \cdot 10^3$	
	4	$s$	$3.326 \cdot 10^2$	–	$3.370 \cdot 10^2$ [26]	$3.345 \cdot 10^2$	$3.149 \cdot 10^2$	
		$p_{1/2}$	$2.579 \cdot 10^2$	$2.420 \cdot 10^2$ [8]	–	$2.452 \cdot 10^2$ <sup>a</sup>	$2.525 \cdot 10^2$	
		$p_{3/2}$	$2.371 \cdot 10^2$	$2.420 \cdot 10^2$ [8]	$2.421 \cdot 10^2$ [26]		$2.280 \cdot 10^2$	
		$d_{3/2}$	$1.271 \cdot 10^2$	$1.200 \cdot 10^2$ [8]	–	$1.106 \cdot 10^2$ <sup>a</sup>	$1.250 \cdot 10^2$	
		$d_{5/2}$	$1.239 \cdot 10^2$	$1.200 \cdot 10^2$ [8]	$1.283 \cdot 10^2$ [26]		$1.206 \cdot 10^2$	
	5	$s$	$4.070 \cdot 10^1$	–	–	$3.900 \cdot 10^1$	$4.176 \cdot 10^1$	
		$p_{1/2}$	$2.354 \cdot 10^1$	–	–	$2.186 \cdot 10^1$ <sup>a</sup>	$2.501 \cdot 10^1$	
		$p_{3/2}$	$1.916 \cdot 10^1$	–	–		$2.172 \cdot 10^1$	
	64	6	$s$	5.579	–	5.580 [27]	5.580	3.667
			4	$s$	$3.795 \cdot 10^2$	$3.786 \cdot 10^2$ [18]	$3.994 \cdot 10^2$ [28]	$3.774 \cdot 10^2$
$p_{1/2}$				$2.997 \cdot 10^2$	$2.860 \cdot 10^2$ [8]	–	$2.785 \cdot 10^2$ <sup>a</sup>	$2.971 \cdot 10^2$
$p_{3/2}$				$2.705 \cdot 10^2$	$2.710 \cdot 10^2$ [8]	$(2.71–2.73) \cdot 10^2$		$2.655 \cdot 10^2$
$d_{3/2}$				$1.472 \cdot 10^2$	–	$(1.48–1.50) \cdot 10^2$	$1.417 \cdot 10^2$ <sup>a</sup>	$1.507 \cdot 10^2$
$d_{5/2}$		$1.424 \cdot 10^2$	$1.426 \cdot 10^2$ [18]	$1.403 \cdot 10^2$ [21]		$1.449 \cdot 10^2$		
5		$s$	$4.532 \cdot 10^1$	$3.600 \cdot 10^1$	$(4.18–4.70) \cdot 10^1$	$4.030 \cdot 10^1$	$4.959 \cdot 10^1$	
		$p_{1/2}$	$2.647 \cdot 10^1$	$2.800 \cdot 10^1$ [8]	$2.661 \cdot 10^1$ [29]	$2.248 \cdot 10^1$ <sup>a</sup>	$3.039 \cdot 10^1$	
		$p_{3/2}$	$2.136 \cdot 10^1$	$2.100 \cdot 10^1$ [8]	$(2.11–2.66) \cdot 10^1$		$2.601 \cdot 10^1$	
65		6	$s$	5.852	–	5.860 [30]	5.860	3.841
70	4	$s$	$4.862 \cdot 10^2$	$4.805 \cdot 10^2$ [18]	$(4.81–4.89) \cdot 10^2$	$4.866 \cdot 10^2$	$4.560 \cdot 10^2$	
		$p_{1/2}$	$3.959 \cdot 10^2$	$3.887 \cdot 10^2$ [18]	–	$3.613 \cdot 10^2$ <sup>a</sup>	$3.718 \cdot 10^2$	
		$p_{3/2}$	$3.445 \cdot 10^2$	$3.397 \cdot 10^2$ [18]	$(3.40–3.46) \cdot 10^2$		$3.218 \cdot 10^2$	
		$d_{3/2}$	$1.951 \cdot 10^2$	$1.912 \cdot 10^2$ [18]	$2.008 \cdot 10^2$ [31]	$1.891 \cdot 10^2$ <sup>a</sup>	$1.827 \cdot 10^2$	
		$d_{5/2}$	$1.814 \cdot 10^2$	$1.824 \cdot 10^2$ [18]	$1.824 \cdot 10^2$ [21]		$1.735 \cdot 10^2$	
	5	$s$	$5.529 \cdot 10^1$	$5.200 \cdot 10^1$ [18]	$(5.27–5.69) \cdot 10^1$	$5.43 \cdot 10^1$	$5.472 \cdot 10^1$	
		$p_{1/2}$	$3.288 \cdot 10^1$	$3.030 \cdot 10^1$ [18]	–	$2.645 \cdot 10^1$ <sup>a</sup>	$3.187 \cdot 10^1$	
		$p_{3/2}$	$2.616 \cdot 10^1$	$2.410 \cdot 10^1$ [18]	$(2.43–2.83) \cdot 10^1$		$2.579 \cdot 10^1$	
	71	6	$s$	6.270	–	6.254 [32]	6.250	4.069
			5	$s$	$5.705 \cdot 10^2$	$5.730 \cdot 10^2$ [18]	$(5.73–5.77) \cdot 10^2$	$5.815 \cdot 10^2$
$p_{1/2}$				$3.402 \cdot 10^1$	$3.360 \cdot 10^1$ [18]	–	$2.992 \cdot 10^1$ <sup>a</sup>	$3.663 \cdot 10^1$
		$p_{3/2}$	$2.702 \cdot 10^1$	$2.670 \cdot 10^1$ [18]	$(2.64–2.81) \cdot 10^1$		$2.975 \cdot 10^1$	

Примечание. <sup>a</sup> Не учитывается спин-орбитальное расщепление.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N.E. Holden and T. Coplen, *Chem. Internat.* **26**, 8 (2004).
2. A. Tompson et al., *X-Ray Data Booklet*, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source (Lawrence Berkeley National Laboratory, update October 2009). <http://xdb.lbl.gov/>.
3. A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, and C. J. Powell, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* (2012). <https://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>.
4. *NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Form*, October 2019, <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>.
5. Dan Thomas, *Binding Energies of Electrons in Atoms from H ( $Z = 1$ ) to Lw ( $Z = 103$ )*, (1997). <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/atomdata/bindener/elecbind.htm>.
6. R. D. Deslattes, E. G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, and J. Anton, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 35 (2003).
7. S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, *Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations*. <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/index.cfm>.
8. J. A. Bearden and A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).
9. O. Mauron, J.-Cl. Dousse, S. Baechler, M. Berset, Y.-P. Maillard, P.-A. Raboud, and J. Hozowska, *Phys. Rev. A* **67**, 032506 (2003).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, Москва (1989).
11. H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.* **26**, 1024 (1913).
12. H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.* **27**, 703 (1914).
13. Г. В. Шпатаковская, *Письма в ЖЭТФ* **108**, 781 (2018).
14. Г. В. Шпатаковская, *УФН* **189**, 195 (2019).
15. G. V. Shpatakovskaya and V. Ya. Karpov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **774**, 012002 (2016).
16. В. Я. Карпов, Г. В. Шпатаковская, *ЖЭТФ* **151**, 435 (2017).
17. G. V. Shpatakovskaya, Preprint №184, Keldysh Institute of Applied Mathematics, Moscow (2018). <http://doi.org/10.20948/prepr-2018-184-e>.
18. M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I: General Principles*, Springer-Verlag, Berlin (1978).
19. J. C. Fuggle and N. Martnsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21**, 275 (1980).
20. W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic Energy Levels – The Rare-Earth Elements*, in *Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 60*, 422 pp. (Nat. Bur. Stand., U.S., 1978) DOI:10.6028/NBS.NSRDS.60.
21. C. J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 1 (2012).
22. S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, *Phys. Rev. A* **55**, 191 (1997).
23. J. P. Desclaux, *Comput. Phys. Comm.* **9**, 31 (1975).
24. J. P. Desclaux, in *Methods and Techniques in Computational Chemistry*, ed. by E. Clementi, Vol. A: Small Systems of METTEC (STEF, Calgary, 1993), p. 253.
25. P. Indelicato, S. Boucard, and E. Lindroth, *Eur. Phys. J. D* **3**, 29 (1998).
26. G. Malmsten, O. Nilsson, I. Thoren, and J.-E. Bergmark, *Phys. Scripta* **1**, 37 (1970).
27. D. Studer, S. Heinitz, R. Heinike, and P. Naubereit, *Phys. Rev. A* **99**, 062513 (2019).
28. D. D. Sarma, and C. N. R. Rao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **20**, 25 (1980).
29. D. F. Mullica, C. K. C. Lok, H. O. Perkins, G. A. Benesh, and V. Young, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **71**, 1 (1995).
30. E. F. Worden, R. W. Solarz, J. A. Paisner, and J. G. Conway, *J. Opt. Soc. Amer.* **68**, 52 (1978).
31. Y. Uwamino, A. Tsuge, T. Ishizuka, and H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59**, 2263 (1986).
32. M. Aymar, A. Débarre, and O. Robaux, *J. Phys. B* **13**, 1089 (1980).