

Оценка интегральной роли межоболочечных корреляций в тяжелых атомах

М. Я. Амусья^{+*1)}, Л. В. Чернышева*

⁺Институт физики им. Дж. Рака, Еврейский университет, 91904 Иерусалим, Израиль

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 8 августа 2018 г.

После переработки 3 сентября 2018 г.

Вычислен парциальный вклад различных атомных подоболочек в полное дипольное правило сумм в рамках приближения случайных фаз с обменом. Обнаружено, что парциальный вклад существенно отличается от числа электронов в соответствующей оболочке. Это отличие демонстрирует силу межоболочечного взаимодействия, из-за которого некоторые парциальные вклады намного больше, а другие значительно меньше, чем числа электронов в соответствующих оболочках. Особенно впечатляет рост вклада внешних среди f и d подоболочек, в то время как все остальные являются обычно потерявшими, самыми большими из которых являются s -подоболочки. Конкретные расчеты выполняются для атомов Ag, Pd, Xe и Ra. Сравнение с существующими экспериментальными данными неинформативно, так как для получения измеренных абсолютных значений поперечных сечений их обычно нормируют, исходя из предположения о том, что дипольные парциальные правила сумм выполняются с приемлемой точностью.

DOI: 10.1134/S0370274X18190025

1. В этом письме показано, что, изучая дипольные правила сумм, соответствующие данной подоболочке, можно получить важную информацию о взаимодействии электронов этой подоболочки с другими электронами атома.

Томас, Рейхе и Кун открыли дипольное правило сумм почти сто лет назад [1, 2]. Оно связывает силы осцилляторов f_k дискретных переходов, дипольное нерелятивистское сечение фотопоглощения $\sigma(\omega)$ как функцию частоты налетающего фотона ω и полное число электронов N в системе, т.е. атоме, поглощающем фотон, следующим соотношением [3]²⁾:

$$\sum_{\text{All } k} f_k + \frac{c}{2\pi^2} \int_I^\infty \sigma(\omega) d\omega = N. \quad (1)$$

Здесь I – потенциал ионизации атома, c – скорость света. Соотношение (1) является строгим теоретическим утверждением, но экспериментально наблюдаемые сечения и силы осцилляторы включают поправки от недипольных вкладов и целого ряда релятивистских эффектов. Эти поправки быстро растут с увеличением ω и становятся доминирующими в $\sigma(\omega)$

при $\omega \geq c^2$. К счастью, для атомов и твердых тел интеграл в соотношении (1) насыщается при энергиях фотонов $I \leq \omega \ll c^2$, а поэтому вклад дипольных переходов и сечения в (1) доминирует. Определить экспериментально абсолютные значения сечения фотоионизации весьма трудно, поэтому вместо этого измеренное сечение $\sigma(\omega)$ нормируется с использованием (1). Это обычная процедура, притом не только для атомов, но и более сложных объектов, таких, к примеру, как эндоэдрылы и фуллерены [4].

Существует широко распространенное убеждение, что уравнение, аналогичное (1), хотя и приближенное, справедливо для парциальных вкладов подоболочек:

$$\sum_{\text{All } k_i} f_k + \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_i}^\infty \sigma_i(\omega) d\omega \equiv S_i \approx N_i. \quad (2)$$

Здесь f_{k_i} , $\sigma_i(\omega)$, I_i и N_i представляют собой, соответственно, силы осцилляторов дискретных возбуждений, сечение фотоионизации, потенциал ионизации и общее число электронов в i -й подоболочке. Соотношение (2) обычно считается достаточно точным, чтобы приписывать абсолютные значения измеренным парциальным сечениям.

В расчетах парциальных сечений фотоионизации, угловых распределений фотоэлектронов и параметров их спиновой поляризации хорошие результаты

¹⁾e-mail: amusia@vms.huji.ac.il

²⁾В Письме используется атомная система единиц $m = e = \hbar = 1$. Здесь m – масса электрона, e – его заряд и \hbar – постоянная Планка.

получаются при использовании приближения случайных фаз с обменом (ПСФО – RPAE), известного уже полвека [5]. Интересной особенностью этого приближения является тот факт, что дипольное правило сумм (1) справедливо и в его рамках. В этом Письме мы исследуем парциальные правила сумм в рамках ПСФО и показываем, что для многоэлектронных f - и d -подоболочек значения S_f и S_d значительно больше соответствующих $N_f = 14$ и $N_d = 10$. Это означает, что для других подоболочек, в общем, справедливости неравенства $S_{s,p} < N_{s,p}$, где $N_s = 2$ и $N_p = 6^3$. Конкретные расчеты выполняются для атомов Ag, Pd, Xe и Ra. Мы используем одноэлектронное приближение Хартри–Фока (ХФ) и оператор, описывающий взаимодействие фотона и электрона рассматриваем в формах длины и скорости, обозначаемых нижними индексами L и ∇ . Многоэлектронные корреляции учитываются в рамках ПСФО, для которого (1) выполняется. Заметим, что в ХФ оно существенно нарушается.

2. Необходимые сведения о ХФ и ПСФО уравнениях и их решениях можно найти в [6, 7]. Здесь мы приводим только важные определения и основные моменты процедур расчета. Уравнение ХФ для многоэлектронных атомов выглядит так:

$$-\frac{\Delta}{2}\phi_j(x) - \frac{Z}{r}\phi_j(x) + \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(x') \frac{dx'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} [\phi_k(x')\phi_j(x) - \phi_j(x')\phi_k(x)] = E_j\phi_j(x). \quad (3)$$

Здесь Z – заряд ядра, $\phi_j(x)$ – одноэлектронная волновая функция, $x \equiv \mathbf{r}_i, \sigma$ – комбинация электронной координатной и спиновой переменных, E_j – одноэлектронная или так называемая ХФ-энергия; суммирование производится по всем занятым электронным состояниям N .

Сила осциллятора определяется квадратом модуля дипольного матричного элемента в формах длины $\epsilon\mathbf{r}$ или скорости $\epsilon\nabla$, вычисленных между ХФ волновыми функциями (3) электрона, который переходит из начального состояния i в конечное f вследствие поглощения фотона:

$$d_{if}^L = \omega_{if} \int \phi_i^*(x)(\epsilon\mathbf{r})\phi_f(x)dx, \quad d_{if}^\nabla = \int \phi_i^*(x)(\epsilon\nabla)\phi_f(x)dx, \quad \omega_{if} \equiv E_f - E_i. \quad (4)$$

³⁾Рассматриваемые в данном Письме атомы имеют только замкнутые подоболочки.

Здесь ϵ – вектор поляризации фотона.

Силу осциллятора одноэлектронного перехода $i \rightarrow f$ определяет следующее выражение:

$$f_{if}^{L,\nabla} = \frac{2}{\omega_{if}} |d_{if}^{r,\nabla}|^2. \quad (5)$$

Подобное соотношению (5) выражение справедливо и для возбуждений в непрерывный спектр, связанных с сечением фотоионизации i -подоболочки следующим соотношением

$$\sigma_i^{L,\nabla}(\omega) = \frac{2\pi^2}{c} f_{iE(i)}^{L,\nabla}, \quad E_{(i)} = \omega - I_i. \quad (6)$$

Соотношения, подобные (5) и (6), определяют силы осцилляторов и сечение фотоионизации в ПСФО, если заменить ХФ матричные элементы $d_{if}^{L,\nabla}$ решениями уравнений ПСФО

$$\langle i|D(\omega)|f\rangle = \langle i|d^{L,\nabla}|f\rangle + \left(\sum_{v \leq F, v' > F} - \sum_{v > F, v' \leq F} \right) \frac{\langle v'|D(\omega)|v\rangle \langle vi|V|v'f - fv'\rangle}{[\omega - E_{v'} + E_v \pm \delta]}. \quad (7)$$

Здесь V обозначает кулоновское межэлектронное взаимодействие, суммы по $v \leq F$ включают занятые одноэлектронные состояния, а суммы по $v > F$ включают возбужденные дискретные уровни и интегрирование по энергиям возбуждений непрерывного спектра. В знаменателе “ \pm ” означает “+” для v' свободных и “–” для занятых одноэлектронных состояний соответственно. Заметим, что матричные элементы D не имеют L, ∇ -индексов, так как в ПСФО соответствующие значения сечений равны [3, 5].

3. Мы выполнили расчеты с использованием системы программ АТОМ-М [7]. Таблицы 1–4 включают результаты для полной S и парциальных сумм Si . Мы обнаружили примечательную особенность: парциальные суммы Si существенно отличаются, в противоположность общему мнению, от количества электронов в соответствующей подоболочке Ni . Различие имеет место не только в ПСФО, но и в ХФ-приближении, перераспределяя силы осцилляторов уже на одноэлектронном ХФ-уровне.

Заметим, что после выполнения суммирования по всем i мы получаем для всех атомов $S_{\text{RPAE}}^A < N_A$, где N_A – общее число электронов в атоме A . Разница составляет 0.95 для Ag, 2.38 для Pd, 4.56 для Xe и достигает 9.23 для Ra. Эти различия характеризуют вклад в (1) длинных “хвостов” сечений при энергиях, которые превышают верхний предел численного интегрирования, и неучтенных дискретных уровней

Таблица 1. Парциальные и полные суммы $S_{i, HF}^L$, $S_{i, HF}^\nabla$, $S_{i, RPAE}$, $\Delta_i \equiv S_{i, RPAE} - N_i$ и $\sum_{\leq i} S_{i, RPAE}$ атома Ag

Ag, $N = Z = 18$	Подоболочка i	N_i	$S_{i, HF}^L$	$S_{i, HF}^\nabla$	$S_{i, RPAE}$	Δ_i	$\sum_{\leq i} S_{i, RPAE}$
1	1s	2	0.80	0.78	0.80	-1.20	0.80
2	2s	2	1.25	1.19	1.00	-1.00	1.80
3	2p	6	7.42	6.29	7.00	+0.99	8.80
4	3s	2	0.61	0.53	0.46	-1.54	9.26
5	3p	6	10.41	5.84	7.80	+1.8	$S_{RPAE} = 17.06$

Таблица 2. Парциальные и полные суммы $S_{i, HF}^L$, $S_{i, HF}^\nabla$, $S_{i, RPAE}$, $\Delta_i \equiv S_{i, RPAE} - N_i$ и $\sum_{\leq i} S_{i, RPAE}$ атома Pd

Pd, $N = Z = 46$	Подоболочка i	N_i	$S_{i, HF}^L$	$S_{i, HF}^\nabla$	$S_{i, RPAE}$	Δ_i	$\sum_{\leq i} S_{i, RPAE}$
1	1s	2	0.59	0.59	0.59	-1.41	0.59
2	2s	2	1.00	1.00	1.00	-1.00	1.59
3	2p	6	3.36	3.2	3.43	-2.57	5.02
4	3s	2	1.02	0.96	0.88	-1.12	5.90
5	3p	6	5.05	4.15	4.13	-1.87	10.03
6	3d	10	15.75	12.95	14.19	+4.19	24.22
7	4s	2	0.755	0.66	0.67	-1.33	24.89
8	4p	6	2.81	2.43	3.41	-2.59	28.3
9	4d	10	21.57	11.79	15.32	+5.32	$S_{RPAE} = 43.62$

возбуждения, из которых мы учитываем лишь четыре первых. Однако это не влияет на перераспределение парциальных сумм S_i , что является основным результатом этого Письма.

В большинстве рассмотренных случаев, чем больше электронов имеет подоболочка, тем больше избыток $\Delta_i = S_i - N_i$, который берется от низкоэлектронных подоболочек под влиянием межоболочечного взаимодействия. Тот факт, что это перераспределение является проявлением именно межоболочечного взаимодействия, легко понять. Действительно, в его отсутствии соотношение $S_{i, RPAE} = N_i$ выполняется для любой подоболочки. При равном числе N_i в данном атоме Δ_i увеличивается с ростом главного квантового числа. Эти тенденции проявляются уже в табл. 1 для Ag: $3p$ приобретает 1.8, а $2p$ – только 0.99. “Потерявшие” – это все s -подоболочки. В Pd в “проигравшие” входит также и p -подоболочка, а “приобретшими” становятся обе d -подоболочки, с $\Delta_{3d} = 4.19$ и $\Delta_{4d} = 5.32$. В Xe все подоболочки стали “потерявшими”, исключая $3d$, $4d$ и внешнюю $5p$, с $\Delta_{3d} = 2.31$, $\Delta_{4d} = 4.82$ и $\Delta_{5p} = 2.73$. Мы рассмотрели также Ra. Это очень тяжелый элемент, и для него необходимы релятивистские вычисления. Однако для полноты мы привели нерелятивистские результаты. Здесь “проигравшими” стали все, кроме $4f$ и $5d$ подоболочек, а также внешних $6p$ и даже $7s$ подоболочек с $\Delta_{4f} = 10.58$ и $\Delta_{5d} = 5.45$, $\Delta_{6p} = 2.92$ и $\Delta_{7s} = 0.39$ соответственно.

В исследованиях многоэлектронных атомов, требующих сложных численных расчетов, трудно качественно объяснить результаты, поскольку на них влияет взаимодействие нескольких разных тенденций. Известно, однако, что сечение фотоионизации подоболочек с малым угловым моментом $l = 0$; 1 уменьшается с ростом ω гораздо медленнее, чем подоболочек с $l = 2$; 3. Учет межоболочечного взаимодействия заметно увеличивает при высоких сечениях фотоионизации подоболочек с $l = 2$; 3 [8]. Кроме того, следует отметить, что роль межэлектронного взаимодействия больше, когда относительная роль ядерного заряда меньше, т.е. во внешних подоболочках со многими электронами и при больших главных квантовых числах. Для них Δ_i самые большие, как показывают табл. 1–4.

4. То, что продемонстрировали приведенные в данном Письме результаты расчетов, удивляет. Только здесь мы показали впервые, что межоболочечное взаимодействие влияет на абсолютное сечение фотоионизации в широкой области частот фотона, на уровне правил сумм целых подоболочек. Раньше такое взаимодействие рассматривалось как довольно специфическая особенность, которая эффективна в относительно узких областях ω только в немногих внешних оболочках и вблизи так называемых Гигантских резонансов промежуточных подоболочек. Несомненно, что аналогичная ситуация наблюдается для всех атомов Периодической таблицы и атомоподобных объектов, например, кластеров, фуллеренов,

Таблица 3. Парциальные и полные суммы $S_{i,HF}^L, S_{i,HF}^\nabla, S_{i,RPAE}, \Delta_i \equiv S_{i,RPAE} - N_i$ и $\sum_{\leq i} S_{i,RPAE}$ атома Xe

Xe, $N = Z = 54$	Подоболочка i	N_i	$S_{i,HF}^L$	$S_{i,HF}^\nabla$	$S_{i,RPAE}$	Δ_i	$\sum_{\leq i} S_{i,RPAE}$
1	1s	2	0.50	0.50	0.50	-1.50	0.50
2	2s	2	0.98	0.97	0.93	-1.07	1.43
3	2p	6	3.59	3.45	3.57	-2.43	5.00
4	3s	2	1.05	1.01	0.92	-1.08	5.92
5	3p	6	4.34	4.15	4.17	-1.83	10.09
6	3d	10	13.30	11.30	12.31	+2.31	22.40
7	4s	2	0.75	0.66	0.68	-1.32	23.08
8	4p	6	2.35	2.07	2.28	-3.72	25.36
9	4d	10	18.56	11.93	14.82	+4.82	40.18
10	5s	2	0.33	0.26	0.53	-1.47	40.71
11	5p	6	12.65	6.18	8.73	+2.73	$S_{RPAE} = 49.44$

Таблица 4. Парциальные и полные суммы $S_{i,HF}^L, S_{i,HF}^\nabla, S_{i,RPAE}, \Delta_i \equiv S_{i,RPAE} - N_i$ и $\sum_{\leq i} S_{i,RPAE}$ атома Ra

Ra, $N = Z = 88$	Подоболочка i	N_i	$S_{i,HF}^L$	$S_{i,HF}^\nabla$	$S_{i,RPAE}$	Δ_i	$\sum_{\leq i} S_{i,RPAE}$
1	1s	2			0.05	-1.50	0.05
2	2s	2	0.243	0.24	0.23	-1.77	0.28
3	2p	6	1.04	1.02	1.05	-0.95	1.34
4	3s	2	0.57	0.56	0.52	-1.48	1.86
5	3p	6	2.5	2.44	2.48	-3.52	4.34
6	3d	10	7.25	6.77	7.45	-2.55	11.79
7	4s	2	0.84	0.78	0.76	-1.24	12.54
8	4p	6	3.14	2.97	3.04	-2.96	15.58
9	4d	10	8.05	7.64	8.41	-1.59	23.99
10	4f	14	27.57	21.88	24.58	+10.58	48.57
11	5s	2	0.73	0.66	0.67	-1.33	49.25
12	5p	6	2.08	1.89	2.16	-3.84	51.41
13	5d	10	19.44	12.12	15.45	+5.45	66.86
14	6s	2	0.367	0.303	0.60	-1.40	67.46
15	6p	6	6.92	3.54	8.92	+2.92	76.38
16	7s	2	0.25	0.25	2.39	+0.39	$S_{RPAE} = 78.77$

эндоэдралов – в любой системе с явной подоболочечной электронной структурой.

Было бы очень интересно провести экспериментальное исследование с целью продемонстрировать явное нарушение парциальных правил сумм. Это непростая задача, имея в виду, что для каждой подоболочки i измерения должны выполняться в широкой ω -области, и в технике совпадений с образованием только i -й вакансии. Однако такой эксперимент имел бы большое значение для понимания электронной структуры атомов и атомоподобных объектов.

5. М. Ya. Amusia, L.V. Chernysheva, and V.G. Yarzhevsky, *Handbook of Theoretical Atomic Physics*, Springer, Berlin (2012), 812 p.
6. М. Ya. Amusia and L.V. Chernysheva, *Computation of Atomic Processes*, IOP Publishing “Adam Hilger”, Bristol and Philadelphia (1997), 247 p.
7. М. Я. Амусья, С. К. Семенов, Л. В. Чернышева, *АТОМ-М. Алгоритмы и программы для исследования атомных и молекулярных процессов*, Наука, СПб. (2016), 551 с.
8. М. Ya. Amusia, N.B. Avdonina, E.G. Drukarev, S.T. Manson, and R.H. Pratt, *Phys. Rev. Lett.* **85**(22), 4703-6 (2000).
9. М. Ya. Amusia, V.K. Ivanov, N.A. Cherepkov, and L.V. Chernysheva, *Phys. Lett. A* **40**(5), 361 (1972).
10. U. Fano, *Comments on Atomic and Molecular Physics IV*(2), 21 (1973).

1. W. Kuhn, *Z. Phys.* **33**, 408 (1925).
2. F. Reiche and W. Thomas, *Z. Phys.* **34**, 510 (1925).
3. М. Ya. Amusia, *Atomic Photoeffect*, Plenum Press, N.Y. and London (1990), 303 p.
4. J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **111**, 4, 1446 (1999).