

Подобие по атомному номеру K - и L -рентгеновских термов в многоэлектронных атомах

Г. В. Шпатаковская¹⁾

Институт прикладной математики им. Келдыша РАН, 125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 октября 2018 г.

В дополнение к известному закону Мозли обнаружены иные зависимости экспериментальных рентгеновских уровней K , L_I , L_{II} , L_{III} от атомного номера. Простейшая аппроксимация найденных зависимостей с помощью кубических полиномов позволяет не только описывать экспериментальные данные с погрешностью менее одного процента, но и контролировать их надежность.

DOI: 10.1134/S0370274X18230091

Подобие (скейлинг) по атомному номеру Z для частот характеристического рентгеновского излучения известно более ста лет и носит название закона Мозли: корень квадратный из частоты спектральной линии характеристического излучения элемента линейно зависит от его порядкового номера [1, 2]. Несмотря на то, что в последние десятилетия экспериментальные исследования спектров рентгеновского излучения, и, в частности, краев K и L полос поглощения, достигли высокой точности, этот эмпирический закон до сих пор иногда используется для восстановления недостающих данных в каком-нибудь элементе по измеренным значениям для соседних атомов. Что касается теории, то ее прогресс в этой области в настоящее время позволяет учитывать многие тонкие эффекты: квантовой электродинамики, релятивистские, размер и деформацию ядра, изотопический, химический сдвиги и т.д. В обзоре [3] освещена история вопроса, описаны теоретические методы исследования на основе модели Дирака–Фока, критически оцениваются экспериментальные данные по K и L рентгеновским переходам и соответствующим границам полос поглощения для всех атомов от неона до фермия ($10 \leq Z \leq 100$). В подробных таблицах проводится их сравнение с результатами теоретических расчетов и для большинства линий констатируется согласие теории и эксперимента. Однако отмечаются и существующие еще трудности в области легких ($Z < 20$) и тяжелых ($Z > 90$) элементов, а также для нескольких атомов и переходов в диапазоне $20 < Z < 90$. Поэтому любые закономерности в зависимостях уровней и линий от атомного номера могут быть средством дополнительной про-

верки и способом восстановления недостающей информации.

В наших работах [4–7] был обнаружен другой, отличный от закона Мозли, “квазиклассический” скейлинг электронных энергий связи по атомному номеру. Он использовался для анализа всей совокупности теоретических (и экспериментальных) данных для заполненных оболочек в атомах [4, 5] и положительных ионах [6, 7]. Аппроксимация исследованных зависимостей позволяла оценивать энергии связи с погрешностью в пределах 10–30%. В настоящей работе на примере исследования K - и L -рентгеновских термов показано, что гораздо эффективнее применять найденный Z -скейлинг для анализа каждой отдельной электронной оболочки. Метод применен к анализу экспериментальных энергий из работ [3, 8] в указанных выше трех диапазонах атомных номеров: $20 \leq Z \leq 90$, $10 \leq Z \leq 20$, $80 \leq Z \leq 100$.

Квазиклассический метод [4–7] основан на виде зависимости электронных энергий связи (в атомных единицах) от атомного номера, который имеет место в модели атома Томаса–Ферми (ТФ):

$$E_{nl} = e(\sigma_n)Z^{4/3} + d(\sigma_n)(l + 1/2)^2 Z^{2/3}, \quad \sigma_n = \pi n Z^{-1/3}. \quad (1)$$

Здесь n , l – главное и орбитальное числа. При получении выражения (1) учитывалась установленная в работах [9, 10] квадратичная зависимость энергии уровня от орбитального числа l .

Полагая зависимость (1) справедливой для всех многоэлектронных атомов, можно восстановить обе функции $e_n(\sigma)$ и $d_{nlj}(\sigma)$ ($j = l \pm 1/2$) по имеющимся экспериментальным или теоретическим данным $\{E_{nlj}\}$ согласно следующему алгоритму:

$$e_n(\sigma_n) = E_{n0} Z^{-4/3}, \quad (2)$$

$$d_{nlj}(\sigma_n) = (E_{nlj} - E_{n0}) / (l + 1/2)^2 Z^{2/3}. \quad (3)$$

¹⁾e-mail: shpagalya@yandex.ru

Таблица 1. Коэффициенты при степенях полиномах – аппроксимациях функций $\lg |e_n(\sigma)|$, $\lg d_{nlj}(\sigma)$ по формулам (4), (5) для трех диапазонов атомных номеров Z

Z	k	0	1	2	3
$20 \leq Z \leq 90$	$a_k^{(1)}$	$3.2771446642E + 0$	$-5.2250820943E + 0$	$3.4556222273E + 0$	$-9.1714452132E - 1$
	$a_k^{(2)}$	$3.8845481618E + 0$	$-4.4582808947E + 0$	$1.7088117896E + 0$	$-2.6286790510E - 1$
	$b_k^{(1/2)}$	$3.1901257917E + 0$	$-4.4981273377E + 0$	$1.8998797117E + 0$	$-2.9671257763E - 1$
	$b_k^{(3/2)}$	$1.6923584043E + 1$	$-2.3278521434E$	$+11.0568827916E + 1$	$-1.6440830480E + 0$
$10 \leq Z \leq 20$	$a_k^{(2)}$	$-2.0435629632E + 1$	$2.4374386383E + 1$	$-9.6335644818E + 0$	$1.2174987784E + 0$
$80 \leq Z \leq 100$	$a_k^{(1)}$	$5.1599584157E + 0$	$-9.8958956876E + 0$	$5.6505903807E + 0$	0
	$a_k^{(2)}$	$5.4708113917E + 0$	$-6.0867426703E + 0$	$1.6959583236E + 0$	0
	$b_k^{(3/2)}$	$1.3721986361E + 1$	$-1.5387452739E + 1$	$4.2642672039E + 0$	0

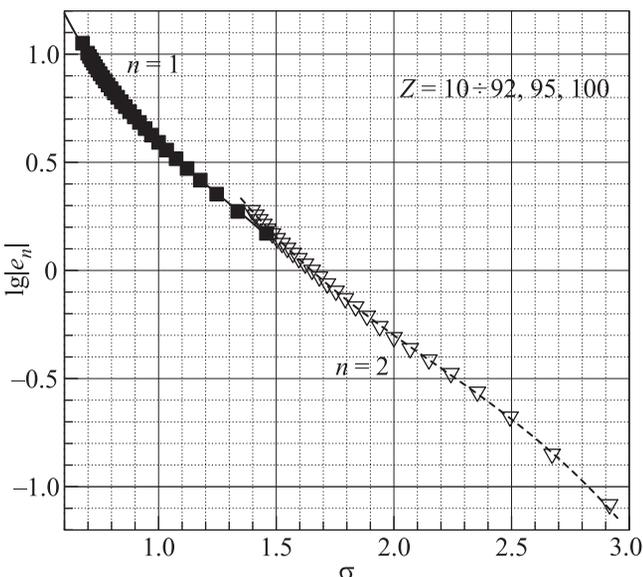


Рис. 1. Функция $e_n(\sigma)$, построенная для $n = 1$ (■), $n = 2$ (∇) согласно алгоритму (2) по данным $\{E_{n0}\}$ для элементов с атомными номерами $Z = 10 \div 92, 95, 100$ (символы показаны с шагом $\Delta Z = 3$). Линии – интерполяции кубическими полиномами (4) с коэффициентами $a_k^{(n)}$ из табл. 1

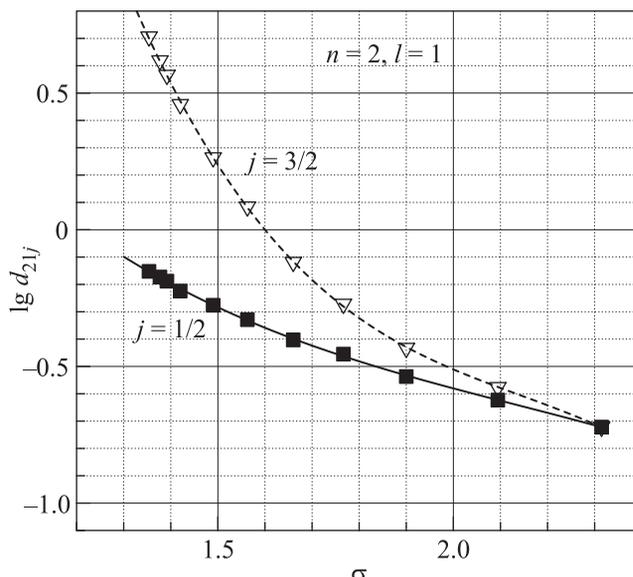


Рис. 2. Функция $d_{nlj}(\sigma)$, $n = 2, l = 1, j = 1/2$ (■), $j = 3/2$ (∇), построенная согласно алгоритму (3) по экспериментальным данным $\{E_{nl}\}$ из обзора [3] для элементов $Z = 20, 27, 36, 45, 54, 65, 75, 86, 92, 95, 100$. Линии – интерполяции кубическими полиномами (5) с коэффициентами $b_k^{(j)}$ из табл. 1

Предполагая, что рентгеновский терм равен соответствующей энергии связи электрона с обратным знаком, используем выражения (2) и (3) для определения величин $e(\sigma)$ и $d(\sigma)$ отдельно для каждого экспериментального рентгеновского уровня: K ($1s$), L_I ($2s$), L_{II} ($2p_{1/2}$), L_{III} ($2p_{3/2}$) по элементам в диапазоне атомных номеров $Z = 10 \div 92, 95, 100$. Полученные таким образом гладкие, непрерывные функции $e(\sigma)$ и $d(\sigma)$ в полулогарифмическом масштабе изображены на рис. 1, 2 и могут быть аппроксимированы с большой точностью. Но даже использованная нами простейшая, кубическая интерполяция:

$$\lg |e_n| = \sum_{k=0}^3 a_k^{(n)} \sigma^k, \quad n = 1, 2, \quad (4)$$

$$\lg d_{nlj} = \sum_{k=0}^3 b_k^{(j)} \sigma^k, \quad n = 2, l = 1, j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad (5)$$

с коэффициентами из табл. 1, позволяет восстанавливать значения K и L рентгеновских термов для атомов $20 \leq Z \leq 90$ с погрешностью менее одного процента, как это видно из табл. 2.

Использование предложенного метода для анализа легких элементов отражает рис. 3, на котором функция $e_2(\sigma)$ построена по экспериментальным данным L_I [3] для атомов $10 \leq Z \leq 20$. Налицо явное выпадение значений для атомов магния ($Z = 12$) и алюминия ($Z = 13$) из общей гладкой зависимости, кроме того отсутствуют данные для серы ($Z = 16$) (см. табл. 3). Построенная по остальным

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и теоретических данных по энергиям (эВ) из работы [3]²⁾ с результатами аналитических оценок по формуле (1) с функциями (4), (5) для элементов в диапазоне $20 \leq Z \leq 90$.

Z	Эксперимент	Теория	Формула (1)	Z	Эксперимент	Теория	Формула (1)
K				K			
20	4038.12	4049.35	4038	60	43574.0	43575.3	43762
25	6537.667	6552.12	6508	65	52003.8	51999.5	52319
30	9660.755	9668.55	9618	70	61305.0	61333.3	61765
35	13470.5	13483.86	13408	75	71657.8	71687.5	72122
40	17995.872	18008.15	17915	80	83109.2	83111.3	83410
45	23221.99	23230.23	23174	85	95729.0	95733.5	95650
50	29200.39	29209.79	29215	90	109649.0	109658.2	108860
55	35988.0	35991.92	36069				
L_I				L_I			
20	438.50	450.46	426	60	7129.52	7130.2	7076
25	769.48	782.94	768	65	8717.03	8708.1	8697
30	1196.7	1203.31	1223	70	10491.0	10486.8	10538
35	1781.6	1791.81	1804	75	12531.1	12537.5	12613
40	2541.1	2541.10	2525	80	14842.8	14850.8	14933
45	3416.4	3420.89	3399	85	17493*	17489.7	17511
50	4464.77	4473.20	4440	90	20462.5	20481.6	20361
55	5720.6	5721.4	5661				
L_{II}				L_{II}			
20	352.92	361.79	341	60	6723.55	6727.09	6667
25	649.88	665.92	650	65	8252.83	8253.93	8236
30	1045.21	1052.33	1071	70	9976.00	9978.70	10021
35	1599.2	1606.17	1617	75	11954.70	11969.17	12035
40	2305.36	2317.53	2299	80	14214.90	14216.92	14292
45	3144.76	3156.74	3132	85	16784.70	16784.96	16804
50	4157.27	4165.49	4129	90	19682.90	19701.59	19584
55	5358.15	5367.05	5303				
L_{III}				L_{III}			
20	349.34	358.37	341	60	6209.36	6213.90	6159
25	638.89	654.02	639	65	7515.45	7516.62	7503
30	1022.03	1029.45	1047	70	8944.04	8944.20	8990
35	1552.9	1559.84	1570	75	10531.10	10546.35	10612
40	2222.30	2233.28	2217	80	12286.40	12292.28	12364
45	3002.07	3014.48	2993	85	14214*	14216.04	14229
50	3928.84	3938.45	3906	90	16298.50	16310.27	16192
55	5011.41	5019.87	4960				

*Данные из работы [8].

значениям кубическая интерполяция (4) с коэффициентами $a_k^{(2)}$ ($Z = 10-20$) из табл. 1 позволяет восстановить недостающие данные, которые, как видно из табл. 3, неплохо согласуются с экспериментальными значениями, приведенными в более поздней работе [8].

Аналогичное исследование в диапазоне тяжелых атомов ($Z = 80 \div 100$) подтвердило гладкие зависи-

²⁾За недостатком места мы не приводим ссылки на соответствующие экспериментальные и теоретические работы, отсылая читателя к обзору [3].

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений L_I (эВ), приведенных в работах [3, 8], с аналитической оценкой (1)

Z	L_I [3]	L_I [8]	L_I , формула (1)
12	62.839 ?	88.7	86.98
13	87.005 ?	117.8	114.57
16	—	230.9	229.33

мости для экспериментальных величин K , L_I , L_{III} , которые хорошо описываются квадратичными полиномами с коэффициентами, приведенными в нижних строках табл. 1. Это свидетельствует о надежности

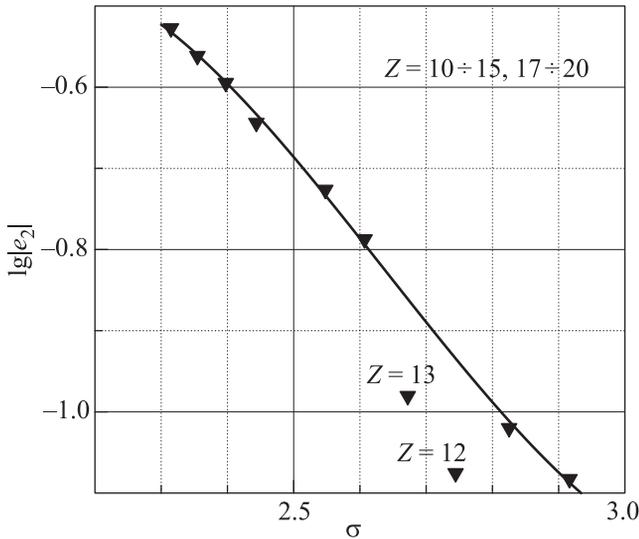


Рис. 3. Функция $e_2(\sigma)$, построенная согласно алгоритму (2) по данным для L_I из обзора [3] для элементов с атомными номерами в диапазоне $Z = 10 \div 20$ (символы ∇). Линия – интерполяции кубическим полиномом (4) с коэффициентами из табл. 1

проведенных измерений соответствующих величин, чего нельзя сказать об измерениях энергий L_{II} . Результаты их обработки из работ [3, 8] изображены на рис. 4. Хотя здесь можно выделить главную зависимость, относительно нее в данных [3, 8] имеется явный разброс, который наиболее естественно объяснить ошибками измерений.

Таким образом, предложенный метод анализа экспериментальных энергий связи позволяет не только оценивать их с погрешностью менее одного процента, но и контролировать их достоверность. Метод перспективен и для исследования других оболочек (M, N, \dots), причем не только в атомах, но и в положительных ионах [6, 7].

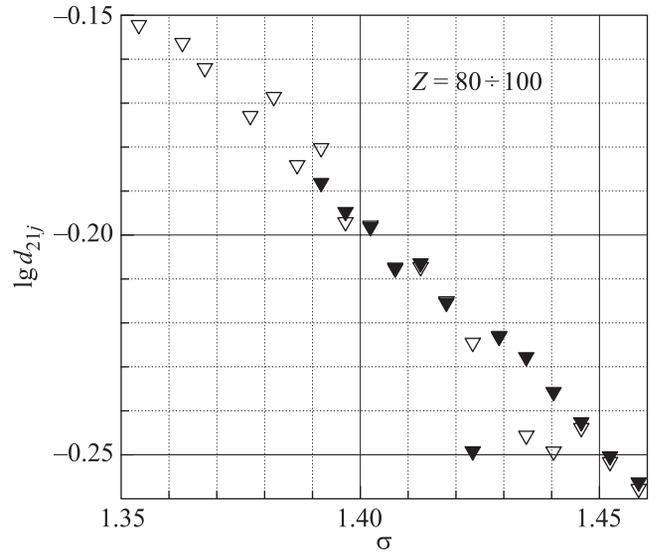


Рис. 4. Функция $d_{nlj}(\sigma)$ с $n = 2, l = 1, j = 1/2$, построенная согласно алгоритму (3) по данным для L_{II} из обзора [3] (символы ∇) и таблицы электронных энергий связи в [8] (символы \blacktriangledown) для элементов с атомными номерами в диапазоне $Z = 80 \div 100$

1. H. G. I. Moseley, *Phil. Mag.* **26**, 1024 (1913).
2. H. G. I. Moseley, *Phil. Mag.* **27**, 703 (1914).

3. R. D. Deslattes, E. G. Kessler, Jr, P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, and J. Anton, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 35 (2003).
4. G. V. Shpatakovskaya and V. Ya. Karpov, *J. Phys.: Conf. Ser.* **774**, 012002 (2016).
5. В. Я. Карпов, Г. В. Шпатаковская, *ЖЭТФ* **151**(3), 1 (2017).
6. G. V. Shpatakovskaya, *Keldysh Institute Preprints* **184**, 12 (2018). DOI: 10.20948/prepr-2018-184-e; URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-184>.
7. Г. В. Шпатаковская, *УФН* (в печати); doi.org/10.3367/UFNr.2018.02.038289.
8. *X-RAY DATA BOOKLET*, Center for X-ray Optics and Advanced Light Source Lawrence Berkeley National Laboratory, UPDATE October 2009; URL: <http://xdb.lbl.gov/>
9. Г. В. Шпатаковская, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 306 (2001).
10. Г. В. Шпатаковская, *УФН* **182** 457 (2012).