Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 11, с. 781 – 784 © 2018 г. 10 декабря

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

Г. В. Шпатаковская[1)]

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 проверки 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):

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

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:

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

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

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

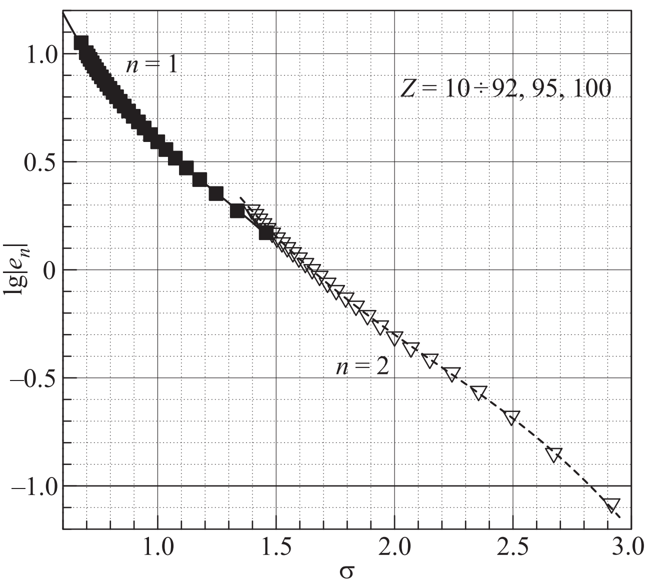


Рис. 1. Функция $e_n(\sigma)$, построенная для $n = 1$ (■), $n = 2$ ($\nabla$) согласно алгоритму (2) по данным $\{E_{n0}\}$ для элементов с атомными номерами $Z = 10 \div 92$, 95, 100 (символы показаны с шагом $\Delta Z = 3$). Линии – интерполяции кубическими полиномами (4) с коэффициентами $a_k^{(n)}$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

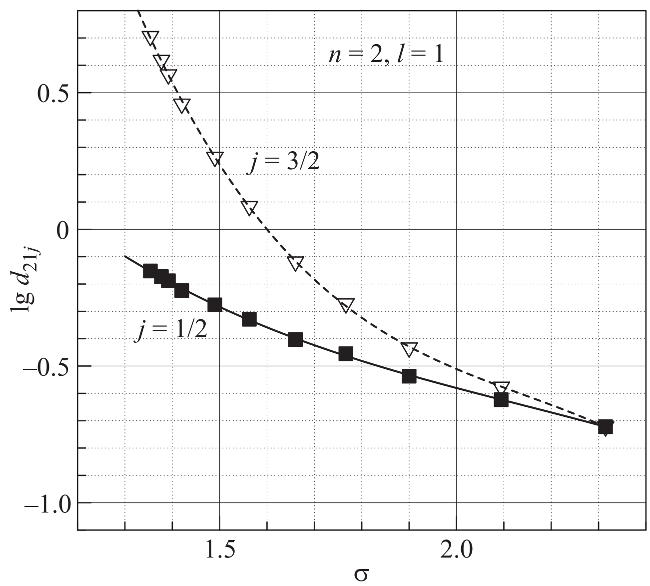


Рис. 2. Функция $d_{nlj}(\sigma)$, $n = 2$, $l = 1$, $j = 1/2$ (■), $j = 3/2$ ($\nabla$), построенная согласно алгоритму (3) по экспериментальным данным $\{E_{nl}\}$ из обзора [3] для элементов $Z = 20$, 27, 36, 45, 54, 65, 75, 86, 92, 95, 100. Линии – интерполяции кубическими полиномами (5) с коэффициентами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

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

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

с коэффициентами из табл. 1, позволяет восстанавливать значения $K$ и $L$ рентгеновских термов для атомов $20 \le Z \le 90$ 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 $10 \le Z \le 20$. 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 $20 \le Z \le 90$.

| $Z$ | 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 | | | | |
| $Z$ | | $L_I$ | | $Z$ | | $L_I$ | |
| 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 | | | | |
| $Z$ | | $L_{II}$ | | $Z$ | | $L_{II}$ | |
| 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 | | | | |
| $Z$ | | $L_{III}$ | | $Z$ | | $L_{III}$ | |
| 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].

**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 |

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

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

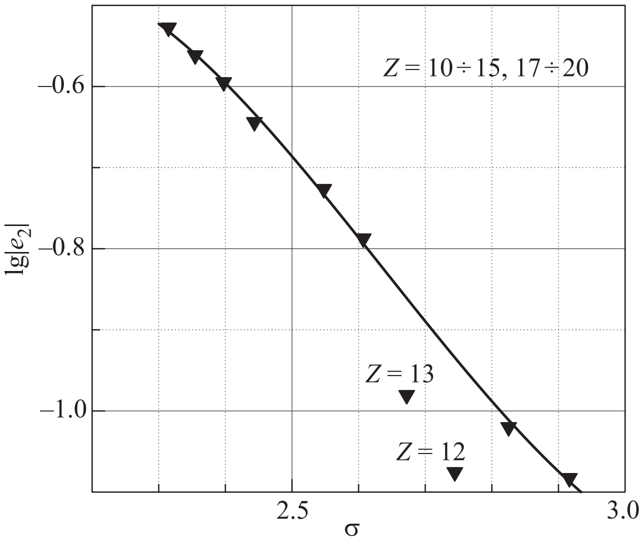


Рис. 3. Функция $e_2(\sigma)$, построенная согласно алгоритму (2) по данным для $L_I$ из обзора [3] для элементов с атомными номерами в диапазоне $Z = 10 \div 20$ (символы ▼). Линия – интерполяции кубическим полиномом (4) с коэффициентами из табл. 1

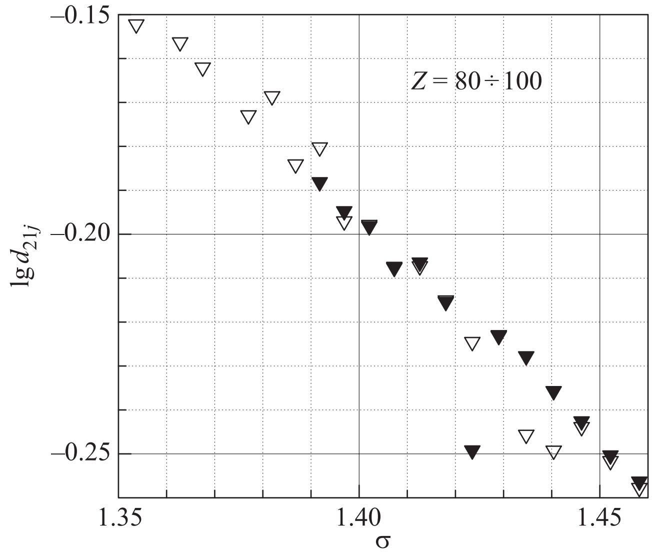


Рис. 4. Функция $d_{nlj}(\sigma)$ с $n = 2$, $l = 1$, $j = 1/2$, построенная согласно алгоритму (3) по данным для $L_{II}$ из обзора [3] (символы ▽) и таблицы электронных энергий связи в [8] (символы ▼) для элементов с атомными номерами в диапазоне $Z = 80 \div 100$

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 $(M, N, \ldots)$, причем не только в атомах, но и в положительных ионах [6, 7].

---


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).