

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
ННІ "Фізико-технічний факультет"
Кафедра фізики ядра та високих енергій імені О.І. Ахієзера

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

МАГІСТРА

на тему

укр. Поправки на екранування для електронних оболонок в атомі в
наближенні Томаса-Фермі.

англ. Atomic electron shell screening corrections in the Thomas-Fermi
approximation.

Виконав: студент 2-го курсу магістратури,
групи ТЯ-61

напрямок підготовки 105 "Прикладна фізика і
наноматеріали"

освітня програма: Експериментальна
ядерна фізика та фізика плазми

Москвітін М.С. _____
(особистий підпис)

Керівник д. ф.-м. н., ст. наук. співробітник
Бондаренко М. В. _____
(особистий підпис)

Рецензент д. ф.-м. н., старший дослідник
Трофименко С. В. _____
(особистий підпис)

Харків - 2025

АНОТАЦІЯ

В ряді досліджень демонструється розбіжність між результатами експериментів та теоретичними передбаченнями характеристичного рентгенівського випромінювання. Врахування екранування внутрішніх оболонок атома у відповідних дослідженнях, зазвичай, виконується спрощено, в рамках підходу Мозлі, а саме шляхом введення ефективного заряду ядра. В рамках цієї роботи розглядається використання методу Томаса-Фермі в рамках першого наближення теорії збурень для підвищення узгодженості теорії з результатами експериментів при збереженні простоти підходу Мозлі. Продемонстрована краща, ніж отримана в рамках підходу Мозлі, узгодженість між поліноміальною апроксимацією, отриманою методом Томаса-Фермі та експериментальними даними.

ABSTRACT

A number of studies demonstrate a discrepancy between the results of experiments and theoretical predictions of characteristic X-rays. Taking into account the screening of the inner shells of an atom in relevant studies is usually done in a simplified way, within the framework of the Moseley approach, namely by introducing an effective charge of the nucleus. Within the framework of this work, the use of the Thomas-Fermi method within the framework of the first approximation of the perturbation theory is considered to increase the consistency of the theory with the results of experiments while maintaining the simplicity of the Moseley approach. A better consistency between the polynomial approximation obtained by the Thomas-Fermi method and experimental data was demonstrated than obtained within the framework of the Moseley approach.

ЗМІСТ

Вступ	4
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури та постановка задачі	6
1.1 Врахування екранування для електронних оболонок в атомі	6
РОЗДІЛ 2. Основна частина	9
2.1 Метод Томаса-Фермі	9
2.2 Поправки до енергії зв'язку електрона	11
2.2.1 К оболонка	11
2.2.2 Оболонка L_I	15
2.2.3 Оболонки L_{II} та L_{III}	18
2.3 Поправки до хвильових функцій оболонок атома	21
2.3.1 Метод функції Гріна	21
2.3.2 Ортогоналізація	28
2.3.3 Апроксимація для хвильових функцій	31
2.3.4 Моменти	31
2.3.5 К оболонка	34
2.3.6 Оболонка L_{III}	39
2.4 Матричний елемент дипольного переходу	43
Висновки	48
Список використаних джерел	49

ВСТУП

Екранування кулонівського поля ядра атомними оболонками зустрічається в цілому ряді фізичних проблем, зокрема, воно є важливим при дослідженні спектрів випромінювання хімічних елементів. Метод Гартрі-Фока-Дірака дозволив отримати табульовані значення енергій зв'язку електронів в атомних оболонках. Відповідні таблиці набули широкого використання в сучасному програмному забезпеченні для чисельного симулювання атомних оболонок [1–4]. Разом з цим більшість зусиль в галузі чисельних розрахунків була зосереджена на d та f підоболонках. Для внутрішніх оболонок (K та L), навіть для методів Гартрі-Фока пробні функції зазвичай вибираються воднеподібними з введенням ефективного заряду ядра.

Введення поправки на екранування атомними оболонками до заряду ядра є популярним методом, який широко використовувався протягом минулого сторіччя [5–10]. Ефективний заряд у відповідних роботах, зазвичай, визначається шляхом використання правил, запропонованих Слейтером [11]. Слейтер у своїй роботі запропонував метод врахування екранування внутрішніми електронами, тобто електронами, що знаходяться ближче до ядра, за оболонку, для якої розраховується поправка. Разом з цим Слейтер у своєму методі ігнорує поправки на вплив зовнішніх електронів, електронів, що знаходяться далі від ядра, ніж досліджуваний. Вайтекер [12] у своїй роботі критикує такий підхід і демонструє необхідність врахування екранування зовнішніми електронами для узгодження отриманої теоретичної моделі з експериментальними даними.

Спостерігається ряд розходжень між теорією для рентгенівського характеристичного випромінювання та даними експериментів. Одним з таких розходжень, яке нещодавно отримало увагу, є, зокрема, розходження у випромінюванні Fe XVII [13, 14]. Неоноподібний Fe^{16+} домінує в діапазоні м'якого рентгенівського випромінювання космічних тіл між 10 та 17 Å. Разом з цим для опису інтенсивності випромінювання Fe XVII в дослідженнях Сонця довелося використовувати резонансне розсіювання, яке, однак, не може пояснити розходження, що спостерігаються при спостереженнях зоряних корон або центрів галактик. Наразі розходження спостерігається для резонансного переходу $1s^2 2s^2 2p_{1/2}^5 3d_{3/2}^1 {}^1P_1 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 {}^1S_0$ [15, 16]. Відповідні розходження можуть бути пов'язані зі спрощеним врахуванням екранування внутрішніх оболонок атома.

Використання ефективного заряду ядра для K оболонки не має приводити до помітних проблем, однак використання відповідного методу для L оболонок, радіус яких за $Z \lesssim 30$ порядку розміру Томаса-Фермі $a_B Z^{-1/3}$, є сумнівним. Особливо чутливими до форми хвильової функції є квантовий вихід рентгенівського флуоресцентного випромінювання; воно пропорційне четвертому ступеню матричного елемента.

В рамках цієї роботи пропонується альтернативний, до запропонованого Слейтером, метод врахування екранування внутрішніх оболонок атома, заснований на апроксимуванні функції екранування Томаса-Фермі. Він може стати компромісом між точністю і простотою у знаходженні поправок на екранування поля ядра атомними оболонками.

РОЗДІЛ 1. Огляд літератури та постановка задачі

1.1. Врахування екранування для електронних оболонок в атомі

У 1913 році Мозлі [17] провів вимірювання характеристичного рентгєнівського випромінювання для ряду хімічних елементів. Отримані експериментальні дані були апроксимовані формулою [18]:

$$\nu = A(Z - b)^2, \quad (1.1)$$

яка отримала назву закону Мозлі. Параметр A визначається як:

$$A = \nu_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad \nu_0 = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^3}. \quad (1.2)$$

Параметр A є залежним від головних квантових чисел (n_1 та n_2) рівнів, між якими відбувається перехід. Константа b враховує екранування ядра внутрішніми електронами; для переходу K_α дорівнює 1, для L_α $b = 7.4$ [18].

Закон Мозлі (1.1) використовує поправку, яка застосовується до переходу. Мозлі ніяк не описує вплив екранування на енергію зв'язку електрона в атомній оболонці. Вайтекер [12] у своїй публікації зауважує, що більш фізичним буде врахування екранування у вигляді:

$$\nu = \nu_0 \left[\frac{(Z - b_1)^2}{n_1^2} - \frac{(Z - b_2)^2}{n_2^2} \right], \quad (1.3)$$

який не зводиться до формули (1.1).

Широке використання отримала поправка на екранування, запропонована Слейтером [11]. В ній енергія зв'язку електрона в оболонці набуває вигляду:

$$E = - \left(\frac{Z - s}{n^*} \right)^2 \frac{e^4 m_e}{2\hbar^2}, \quad (1.4)$$

де s та n^* – параметр екранування та ефективне головне квантове число відповідно. Ефективне квантове число визначається у відповідності до головного

квантового числа за правилом:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, 5, 6 \\ n^* &= 1, 2, 3, 3.7, 4, 4.2 \end{aligned} \quad (1.5)$$

Оболонки розбиваються на групи за головним квантовим числом, параметр екранування для підоболонок групи з головним квантовим числом n визначається за наступним набором правил:

1. Електрони на оболонках з головним квантовим числом більшим за n не враховуються.

2. Додається по 0.35 за кожен електрон в тій же оболонці, крім оболонки $1S$ в якій електрони враховуються по 0.3.

3. При розгляді s та p підоболонок електрони враховуються по 0.85 для оболонок з головним квантовим числом на одиницю менше і по 1 для решти електронів. Для підоболонок d та f всі внутрішні електрони враховуються по 1.

В рамках такого наближення радіальна частина хвильової функції електрона в атомній оболонці приймає вигляд [11]:

$$R(r) = r^{n^*-1} e^{-((Z-s)/n^*)r}, \quad (1.6)$$

асимптотичної форми хвильової функції воднеподібного атома, в якій використані ефективне головне квантове число та заряд ядра.

Вайтекер в рамках своєї роботи критикує такий підхід [12]; він зауважує, що врахування екранування зовнішніми електронами є необхідним для побудови фізично коректної моделі екранування кулонівського потенціалу ядра атомними оболонками. Хвильові функції атомних електронів не є локалізованими на певних радіальних відстанях від ядра (див. рис. 1.1), це призводить до часткового перекриття хвильових функцій атомних оболонок з різними головними квантовими числами. Так, хвильова функція електрона, що знаходиться в оболонці $2p$, має ненульові значення на радіусах, характерних як для оболонки $1s$, так і для оболонки $3s$. Разом з цим, хвильова функція оболонки $3s$ має "хвіст", який поступово спадає з наближенням до нуля. Це призводить до того, що з погляду квантової механіки врахування цих хвостів хвильових функцій зовнішніх оболонок є необхідним для послідовного врахування екранування кулонівсько-

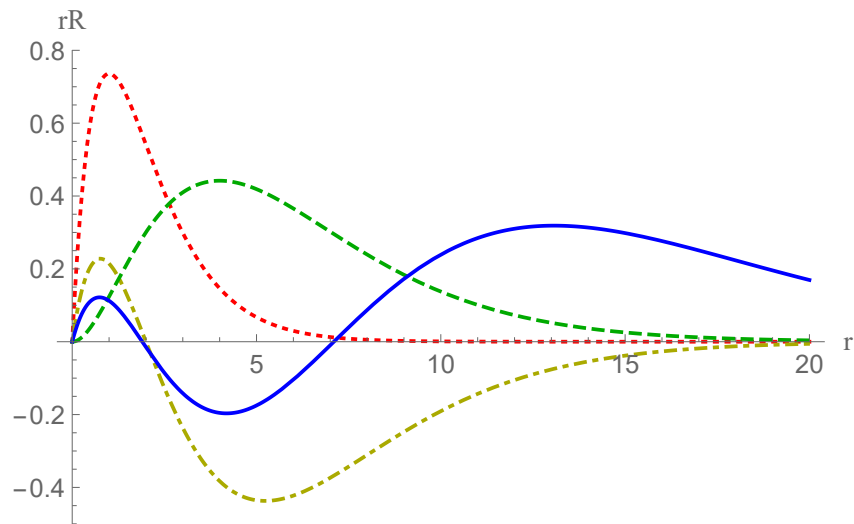


Рис. 1.1 – Залежність добутку нормованої радіальної хвильової функції $R(r)$ на радіус від радіальної координати для водню, в атомних одиницях. Криві: червона пунктирна – оболонка $1s$; жовта штрихпунктирна – оболонка $2s$; зелена штрихова – оболонка $2p$; синя суцільна – оболонка $3s$.

го поля ядра.

Навіть у квазікласичному наближенні, якщо ми допустимо, що електрони є локалізованими на певних радіальних відстанях, зовнішні електрони мають створювати поправку до потенціалу електричного поля, яке діє на внутрішні оболонки. Класичним аналогом буде задача про потенціал електростатичного поля всередині рівномірно зарядженої сфери. Навіть якщо всередині цієї кулі спостерігається нульова напруженість електричного поля, потенціал електростатичного поля є ненульовим. Відповідна поправка буде залежати від заряду зовнішніх оболонок, і в рамках методу, наведеного вище, вона не може бути врахована.

В рамках цієї роботи пропонується використати квазікласичний метод Томаса-Фермі для отримання поправок на екранування кулонівського поля ядра для внутрішніх оболонок. Відповідний метод був одночасно запропонований у 1927 році Енріко Фермі [20] та Люеліном Томасом [21]. В рамках методу Томаса-Фермі вводиться ефективне поле ядра, в якому відсутня інформація про оболонкову структуру атома. Разом із цим відповідний метод, як відомо, гарно узгоджується з експериментами та чисельними розв'язками, отриманими методом Гартрі-Фока. Метод Томаса-Фермі може стати компромісом між громіздкістю чисельних методів та простотою апроксимації Мозлі, одночасно покращуючи узгодженість теоретичних передбачень з результатами експериментів.

РОЗДІЛ 2. Основна частина

2.1. Метод Томаса-Фермі

Розглянемо екранування електростатичного поля ядра атома електронами за допомогою квазікласичного методу Томаса-Фермі [19,22]. Цей метод вводить функцію екранування ϕ_{TF} :

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} \phi_{TF} \left(\frac{r}{a_{TF}} \right) = \frac{Ze}{r} \phi_{TF}(\xi), \quad (2.1)$$

де $\varphi(r)$ – потенціал електростатичного поля ядра атома з урахуванням екранування, Ze – відповідно заряд ядра та елементарний електричний заряд, r – радіальна відстань від ядра, $a_{TF}(Z)$ – відстань Томаса-Фермі:

$$a_{TF}(Z) = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} Z^{-1/3} a_B = 0.885 Z^{-1/3} a_B, \quad (2.2)$$

де $a_B = \hbar^2/me^2 = 0.529\text{Å}$ – радіус Бора. Відстань Томаса-Фермі вводить залежну від заряду ядра просторову розмірність. У відповідній розмірності зручний вигляд має рівняння Томаса-Фермі, яке дозволяє знайти функцію екранування:

$$\xi^{1/2} \phi_{TF}''(\xi) = \phi_{TF}^{3/2}(\xi). \quad (2.3)$$

У випадку нейтрального атома до рівняння (2.3) додаються граничні умови:

$$\phi_{TF}(0) = 1; \quad \phi_{TF}(\infty) = 0. \quad (2.4)$$

Рівняння Томаса-Фермі (2.3) є нелінійним, через це функція ϕ_{TF} знаходиться за допомогою чисельних методів. Отримана таким чином інтерполяційна функція є громіздкою і незручною для обчислень. Функція екранування може бути апроксимована поліномом для малих ξ :

$$\phi_{TF}(\xi) \underset{\xi \leq 0.3a_{TF}}{\approx} 1 - 1.59\xi + \frac{4}{3}\xi^{3/2}. \quad (2.5)$$

Апроксимація (2.5) узгоджується з чисельним розв'язком рівняння Томаса-Фермі (2.3) в радіусі, що не перевищує $0.3a_{TF}$. У відповідний радіус

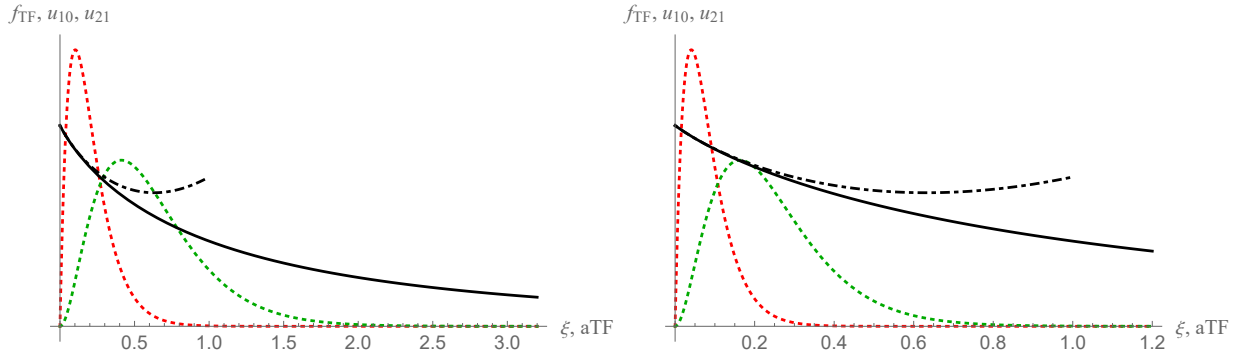


Рис. 2.1 – Порівняння залежності від радіальної координати функції екранування кулонівського поля (2.3) та хвильових функцій внутрішніх електронних оболонок силіцію ($Z = 14$) зліва та феруму ($Z = 56$) справа. Криві: функція екранування (2.3) – суцільна; апроксимація функції екранування (2.5) – штрихпунктирна; хвильові функції для станів $1S_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ – червона та зелена пунктирні криві відповідно [19].

узгодженості потрапляють лише хвильові функції внутрішніх електронних оболонок атома. На рис. 2.1 приведено порівняння залежностей хвильових функцій станів $1S_{1/2}$ і $2P_{3/2}$ та функції екранування Томаса-Фермі (2.1) і її апроксимації біля нуля (2.5) від радіальної координати. Як ми бачимо максимум хвильової функції оболонки L_{III} для легких елементів виходить за радіус узгодженості апроксимації функції екранування (2.5). Зі збільшенням заряду ядра Z максимуми хвильових функцій зміщуються до початку координат. Для феруму ($Z = 56$) максимум атомної оболонки L_{III} потрапляє всередину радіуса узгодженості апроксимації функції екранування поля ядра (2.5). З рис. 2.1 можна зробити висновки, що використання апроксимації (2.5) має сенс для атомних оболонок з головним квантовим числом $n \leq 2$.

Введемо, для зручності запису, функцію екранування залежну від радіальної координати в одиницях радіуса Бора:

$$\phi_{TF} \left(\frac{r}{a_{TF}} \right) = \phi_{TF}(\xi) = g \left(Z, \frac{r}{a_B} \right). \quad (2.6)$$

Розглянемо радіальну компоненту рівняння Шредінгера для електронних орбіталей атома в атомних одиницях ($e = m_e = \hbar = 1$):

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + 2 \left[E + \frac{Z}{r} g(Z, r) \right] R(r) = 0. \quad (2.7)$$

Проведемо типову підстановку $rR(r) = u(r)$ до рівняння (2.7):

$$u''(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}u(r) + 2 \left[E + \frac{Z}{r}g(Z, r) \right] u(r) = 0. \quad (2.8)$$

Інтерес представляє порівняння поправок для енергій електронів в атомних оболонках отриманих за допомогою функції екранування Томаса-Фермі та її апроксимацій. Для цього звернемось до бази даних енергетичних переходів в рентгенівському діапазоні [23]. В цьому діапазоні нас цікавлять енергії станів $1S_{1/2}$, $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$, відповідні електронні оболонки – K , L_I , L_{II} та L_{III} .

2.2. Поправки до енергії зв'язку електрона

2.2.1. K оболонка

Почнемо з розгляду стану $1S_{1/2}$ (K оболонка), з нульовим кутовим моментом ($l = 0$), у воднеподібному наближенні. В такому наближенні $g(Z, r) = 1$ і рівняння (2.8) приймає наступний вигляд [19]:

$$u''_K(r) + 2 \left[E + \frac{Z}{r} \right] u_K(r) = 0. \quad (2.9)$$

Розв'язки, що описують зв'язаний стан, можливі лише для дискретного набору значень $E < 0$. Наразі нас цікавить розв'язок рівняння (2.9) з мінімальною енергією:

$$u_K(r) = 2Z^{3/2}re^{-Zr}; \quad E_K = -\frac{Z^2}{2}, \quad (2.10)$$

де E_K – енергія Бора для електрона у стані $1S_{1/2}$. Варто зауважити, що в такому випадку радіальна компонента хвильової функції є нормованою:

$$\int_0^\infty r^2 R_K^2(r) dr = \int_0^\infty u_K^2(r) dr = 1. \quad (2.11)$$

Надалі аналогічна умова нормування буде застосовуватись до функцій $u(r)$ для решти станів і наближень, що розглядаються в рамках цієї роботи.

Глибина потенціальної ями для електрона в моделі воднеподібного атома помітно відрізняється від даних експериментів з дослідження власних частот

рентгенівського випромінювання в атомах (рис.2.2). В результаті відсутності врахування екранування, вплив кулонівської взаємодії зростає, і разом з ним потенціальна яма стає глибшою. Відмітимо те, що помітне відхилення спостерігається лише в середині діапазону хімічних елементів ($10 < Z < 90$). Зі збільшенням заряду енергія електрона зменшується внаслідок прояву релятивізму, внаслідок чого в районі актинію крива енергії передбачена воднеподібною моделлю гарно збігається з табличними даними.

Функція екранування для радіусів, що відповідають внутрішнім оболонкам атома, мало відрізняється від одиниці (рис. 2.1). Це наводить на ідею використання теорії збурень для врахування екранування кулонівської взаємодії в атомі. Для цього розіб'ємо гамільтоніан наступним чином:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}, \quad \hat{H}^{(1)} = \frac{Z [1 - g(Z, r)]}{r}, \quad (2.12)$$

де $\hat{H}^{(0)}$ – гамільтоніан неекранованого кулонівського поля, а $\hat{H}^{(1)}$ – гамільтоніан збурення.

Розглянемо збурення зв'язаного стану електрона в першому наближенні:

$$u_{nl}(r) = u_{nl}^{(0)}(r) + u_{nl}^{(1)}(r); \quad E_{nl} = E_{nl}^{(0)} + E_{nl}^{(1)}, \quad (2.13)$$

де $u_{nl}^{(1)} \ll u_{nl}^{(0)}$, $E_{nl}^{(1)} \ll E_{nl}^{(0)}$ – є малими збуреннями. На поправку $u_{nl}^{(1)}$ накладаються граничні умови:

$$u_{nl}^{(1)} \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0; \quad u_{nl}^{(1)} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0. \quad (2.14)$$

Розглянемо енергію стану $1S_{1/2}$ ($E_{10} = E_K$; $u_{10} = u_K$). З теорії збурень відомо, що $E_K^{(1)}$ можна отримати усередненням гамільтоніану збурення по незбуреному стану:

$$E_K^{(1)} = \langle \psi_0 | \frac{Z [1 - g(Z, r)]}{r} | \psi_0 \rangle = \int_0^\infty \frac{Z [1 - g(Z, r)]}{r} [u_K^{(0)}(r)]^2 dr. \quad (2.15)$$

З рис. 2.1 видно, що функція екранування $\phi_{TF}(\xi)$ повільно спадає поблизу ядра. Тому лінеаризуємо $g(Z, r)$ поблизу нуля :

$$g(Z, r) \approx 1 + g'_r(Z, 0)r; \quad g'_r(Z, 0) < 0, \quad (2.16)$$

де похідну $g'_r(Z, 0)$ можна отримати з (2.5) використовуючи (2.2). Підставимо отриману похідну до (2.15) для того, щоб отримати зручну в розрахунках аналітичну функцію енергії:

$$\begin{aligned} E_K &= E_K^{(0)} + E_K^{(1)} = E_K^{(0)} + Z \int_0^\infty 1.59a_{TF}^{-1}u_{0K}^2(r)dr \approx \\ &\approx -Z^2 (1 - 3.6Z^{-2/3}) Ry \end{aligned} \quad , \quad (2.17)$$

де $Ry = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6$ еВ – енергія Рідберга. Отримана поправка до енергії є простою, однак, погано узгоджується з експериментальними даними [23].

Використання третього доданка в апроксимації (2.5) дозволяє значно покращити згоду з експериментом. Відповідна поліноміальна апроксимація слабко відрізняється від чисельного розв'язку у радіусі $\xi < 0.3a_{TF}$ від ядра, в який потрапляють внутрішні електронні оболонки атома. Характерні радіуси оболонок спадають зі зростанням заряду ядра Z , що призводить до покращення збіжності апроксимації в разі розгляду важких елементів. Для хвильової функції (2.10), що відповідає K оболонці, спостерігається мале відхилення апроксимації навіть у випадку легких елементів, що демонструється на прикладі силіцію (див. рис. 2.1). Оболонка L_{III} для кремнію потрапляє за межі радіуса використання апроксимації, однак для важчих атомів, як, наприклад, атом феруму, оболонка зміщується ближче до ядра, і похибка у разі використання апроксимації спадає.

Розглянемо поправку для енергії електрона у випадку збурення, що задається апроксимацією (2.5):

$$\begin{aligned} E_K &= E_K^{(0)} + E_K^{(1)} \approx E_K^{(0)} + \int_0^\infty Z \left(\frac{1.59}{a_{TF}} - \frac{4r^{1/2}}{3a_{TF}^{3/2}} \right) u_{0K}^2(r)dr = \\ &= -Z^2 \left[1 - 3.6Z^{-2/3} + \frac{64Z}{9\pi} \int_0^\infty Z\sqrt{2Zr}u_{0K}^2(r)dr \right] Ry = \\ &= -Z^2 \left(1 - 3.6Z^{-2/3} + \frac{20}{3\sqrt{\pi}Z} \right) Ry \end{aligned} \quad . \quad (2.18)$$

Енергія зв'язку електрона в атомній оболонці може бути розрахована також за допомогою поправки, запропонованої Мозлі, а саме за допомогою введення ефективного заряду. Відповідний ефективний заряд вводиться шляхом заміни $Z \rightarrow (Z - \sigma)$, де постійна екранування σ була взята із роботи Слейте-

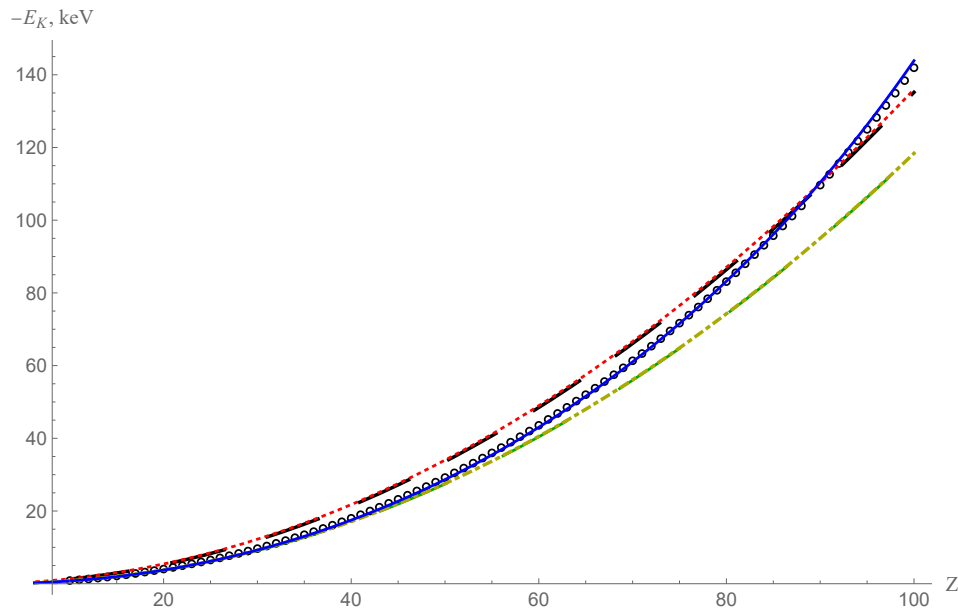


Рис. 2.2 – Залежність енергії зв’язку електрона K оболонки атома від порядкового номера елемента. Круглі маркери – табличні дані [23]; криві: червона пунктирна – енергія Бора (2.10); жовта штрихпунктирна – енергія з поліноміальною поправкою (2.18); зелена штрихова – енергія з інтегральною поправкою (2.15); чорна штрихова – енергія з поправкою Мозлі (2.19); синя суцільна – енергія з інтегральною та релятивістською поправками (2.20).

ра [11]:

$$E_K = -(Z - 0.3)^2 Ry. \quad (2.19)$$

Відповідна апроксимація майже не відрізняється від енергії зв’язку електрона, отриманої в воднеподібному наближенні, та погано узгоджується з експериментальними даними (див. рис. 2.2). Разом із цим варто зауважити, що вона відрізняється за ступенями, які входять до полінома в порівнянні з апроксимацією (2.18). В обох апроксимаціях є квадратичний та лінійний члени, однак при використанні поправки Мозлі залишається постійний за зарядом Z доданок, в той час як в апроксимації методу Томаса-Фермі виникає доданок, пропорційний $Z^{4/3}$. Це означає, що поліноміальна поправка, отримана в рамках методу Томаса-Фермі, не може бути зведена до популярної форми квадратичного полінома [5–10].

На рис. 2.2 поліноміальна апроксимація (2.18) збігається з результатами чисельного розрахунку функції екранування з рівняння (2.3) та підставлення отриманої функції до інтеграла (2.15). Отримана гарна узгодженість є очікуваною для K оболонки через гарну узгодженість між апроксимацією (2.5) та

отриманою чисельно функцією екранування поблизу нуля, зважаючи на малий радіус K оболонки. Разом з цим для важких ядер $Z > 50$ спостерігається значне відхилення отриманої апроксимації від табличних даних; це пояснюється необхідністю релятивістської поправки [24]:

$$E^{(0)} \rightarrow m_e c^2 \left[1 - \left(1 + \frac{\alpha^2}{(n_r + \sqrt{\kappa^2 - \alpha^2})^2} \right)^{-1/2} \right], \quad \alpha = \frac{Ze^2}{\hbar c}, \quad (2.20)$$

де κ – параметр, що задається умовою:

$$\kappa = -(j + \frac{1}{2}) \operatorname{sgn}(\vec{l} \cdot \vec{s}) = \begin{cases} l & \text{при } j = l - \frac{1}{2} \\ -(l + 1) & \text{при } j = l + \frac{1}{2} \end{cases}. \quad (2.21)$$

В наведеній вище умові l – орбітальне квантове число, $j = l \pm \frac{1}{2}$ – повний орбітальний момент. Параметр n_r задається умовою $n = n_r + |\kappa| = 1, 2, 3, \dots$. У випадку K оболонки (стан $1S$) ми маємо $\kappa = -1$ та $n_r = 0$. Підставляючи отримані параметри до рівняння (2.20) отримуємо заміну:

$$\operatorname{Ry}Z^2 \rightarrow m_e c^2 \left[1 - \sqrt{1 - (Ze^2/\hbar c)^2} \right]. \quad (2.22)$$

Використання заміни (2.22) разом зі збуренням (2.15) дає гарну узгодженість з табличними даними (див. рис. 2.2). Використання поліноміальної апроксимації (2.18) в комбінації з поправкою (2.22) очікувано також дає гарну узгодженість через високу точність апроксимації (2.5) для K оболонки.

2.2.2. Оболонка L_I

Перейдемо до оболонки L_I (стан $2S_{1/2}$). Їй відповідають орбітальні квантові числа $n = 2$ та $l = 0$, для яких рівняння Шредінгера в неекранованому кулонівському полі (2.8) ($g(Z, r) = 1$) приймає вигляд аналогічний отриманому для K оболонки (2.9). Нас цікавить другий за потенціальною енергією розв'язок відповідного рівняння, він є відомим [19]:

$$u_{20}^{(0)}(r) = u_{L_I}^{(0)}(r) = \frac{Z^{3/2}r}{\sqrt{2}} e^{-Zr/2} \left(1 - \frac{Zr}{2} \right); \quad E_{L_I}^{(0)} = -Z^2/8. \quad (2.23)$$

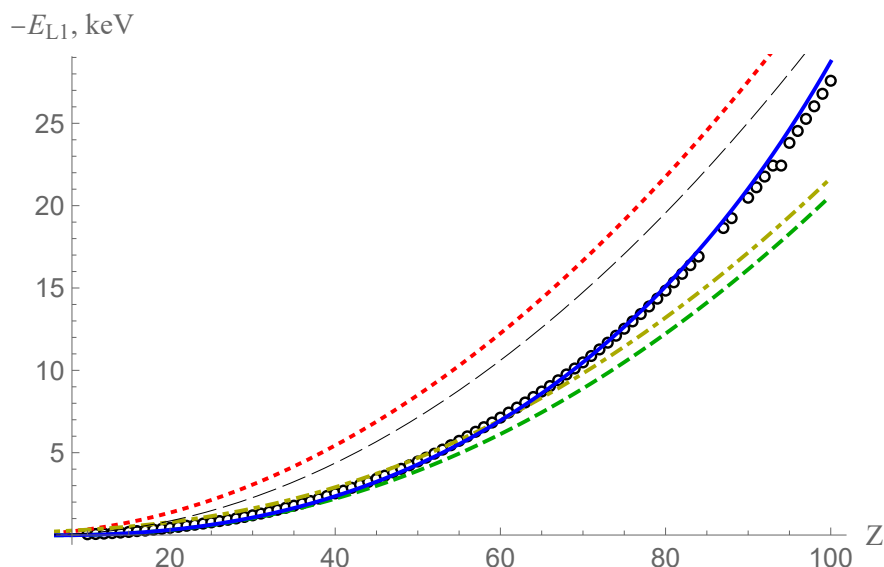


Рис. 2.3 – Залежність енергії зв'язку електрона L_I оболонки атома від порядкового номера елемента. Кружлі маркери – табличні дані [23]; криві: червона пунктирна – енергія Бора (2.10); жовта штрихпунктирна – енергія з поліноміальною поправкою (2.18); зелена штрихова – енергія з інтегральною поправкою (2.15); чорна штрихова – енергія з поправкою Мозлі (2.25); синя суцільна – енергія з інтегральною та релятивістською поправками (2.20).

Відповідно нормована (2.11) радіальна хвильова функція:

$$R_{L_I}^{(0)}(r) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{2}} e^{-Zr/2} \left(1 - \frac{Zr}{2}\right). \quad (2.24)$$

Отримана Борівська енергія сильно розходиться з результатами експериментів (див. рис. 2.3). Збільшення розбіжності для енергії отриманої в моделі воднеподібного атома зі зростанням головного квантового числа при переході від стану $1S_{1/2}$ є очікуваним, бо K оболонка є найближчою до ядра, отже для неї екранування є доволі слабким.

Врахування екранування в рамках методу запропонованого Мозлі [18], тобто введення ефективного заряду ядра, з використанням значень поправок отриманих Слейтером [11] дещо покращує узгодженість теорії з експериментом (див. рис. 2.3), однак розбіжність все ще залишається істотною:

$$E_L = -\frac{(Z - 4.15)^2}{4} Ry. \quad (2.25)$$

Відповідна апроксимація використовується для всіх оболонок з головним квантовим числом $n = 2$.

Перейдемо до теорії збурень. Гамільтоніан збурення (2.12) залишається незмінним, як і позначення для поправок (2.13). Інтегральна поправка до енергії визначається аналогічно такій для К оболонки (2.15):

$$E_{LI}^{(1)} = \int_0^\infty \frac{Z [1 - g(Z, r)]}{r} [u_{LI}^{(0)}(r)]^2 dr. \quad (2.26)$$

Лінеаризація $g(Z, r)$ на кшталт зробленої для К оболонки (2.17) зі збільшенням головного квантового числа сильно втрачає в точності, тому одразу перейдемо до використання апроксимації (2.5). Як зазначено вище, L оболонки важких елементів ($Z \gtrsim 30$) потрапляють в радіус узгодженості апроксимації функції екранування (2.5) з чисельним розв'язком рівняння Томаса-Фермі (2.1) (див. рис. 2.1). Відповідна поправка матиме вигляд:

$$\begin{aligned} E_{LI} &= E_{LI}^{(0)} + E_{LI}^{(1)} = E_{LI}^{(0)} + \int_0^\infty Z \left(\frac{1.59}{a_{TF}} - \frac{4r^{1/2}}{3a_{TF}^{3/2}} \right) u_{0LI}^2(r) dr \approx \\ &\approx -Z^2 \left(\frac{1}{4} - 3.6Z^{-2/3} + \frac{115}{6\sqrt{2\pi}Z} \right) \text{Ry}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Чисельний розрахунок інтегральної поправки (2.26) та поліноміальна апроксимація (2.27) (рис. 2.3, зелена пунктирна та жовта штрихпунктирна криві відповідно), обидві дають гарне наближення енергії зв'язку електрона у внутрішніх електронних оболонках атома для легких елементів ($Z < 50$). Для зменшення розбіжності для важких елементів необхідно врахувати релятивістську поправку (2.20). Параметри (2.21) для стану $2S_{1/2}$ мають значення:

$$\kappa = -1, \quad n_r = 1, \quad (2.28)$$

для яких ми отримуємо поправку:

$$\frac{Z^2}{4} \text{Ry} \rightarrow m_e c^2 \left[1 - \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - (Ze^2/\hbar c)^2}}{2}} \right]. \quad (2.29)$$

Використання відповідної релятивістської поправки в комбінації з поправкою, отриманою в рамках теорії збурень чисельними методами (2.26), призводить до гарної збіжності з табличними даними для будь-яких Z (див. рис. 2.3, синя крива). При використанні релятивістської поправки для стану $2S_{1/2}$,

на відміну від K оболонки (стан $1S_{1/2}$), чисельні методи дають помітно ближчі до експериментальних результати ніж поправка, отримана шляхом використання поліноміальної апроксимації (2.27).

2.2.3. Оболонки L_{II} та L_{III}

Перейдемо до розгляду решти станів з головним квантовим числом рівним двійці ($n = 2$). Такими станами є $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ (оболонки L_{II} та L_{III} відповідно), вони мають ненульовий орбітальний момент $l = 1$. Підставляючи відповідні квантові числа до рівняння Шредінгера в екранованому кулонівському полі (2.7) ми отримуємо:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r R(r) + 2 \left[E + \frac{Z}{r} g(r) - \frac{1}{r^2} \right] R(r) = 0. \quad (2.30)$$

Розв'язок цього рівняння є відомим для випадку неекранованого кулонівського поля [19], в якому $g(Z, r) = 1$:

$$u_L^{(0)}(r) = r R(r) = \frac{Z^{5/2} r^2}{2\sqrt{6}} e^{-Zr/2}; \quad E_L^{(0)} = -Z^2/8, \quad (2.31)$$

де функція $u_L^{(0)}(r)$ відповідає умові нормування (2.11). Варто зауважити, що в рамках моделі Бора ми не враховували спін-орбітальну взаємодію. Саме вона призводить до розщеплення одного енергетичного рівня на два різних стани. Спін-орбітальна взаємодія врахована лише в релятивістській поправці (2.20), через це розділяти оболонки L_{II} та L_{III} ми будемо тільки в релятивістському випадку. Це призводить до ідентичності поправок для станів $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ (оболонки L_{II} та L_{III} відповідно) в рамках нерелятивістського наближення.

Поправка для енергії отримується усередненням гамільтоніана збурення по незбуреному стану, як і у випадку K оболонки (2.15):

$$E_L^{(1)} = \int_0^\infty \frac{Z [1 - g(Z, r)]}{r} [u_L^{(0)}(r)]^2 dr. \quad (2.32)$$

Використання апроксимації (2.5) у відповідному інтегралі призводить до

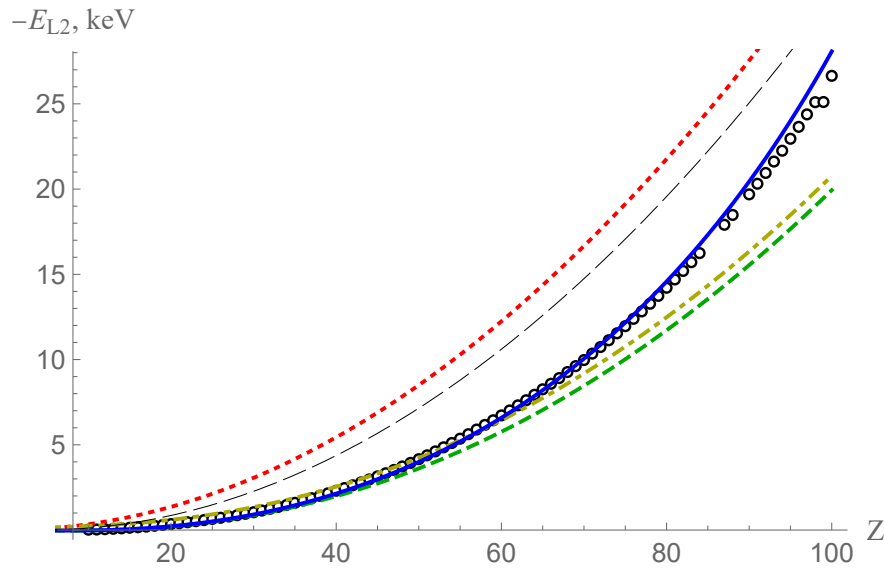


Рис. 2.4 – Залежність енергії зв’язку електрона L_{II} оболонки атома від порядкового номеру елемента. Круглі маркери – табличні дані [23]; криві: червона пунктирна – енергія Бора (2.10); жовта штрихпунктирна – енергія з поліноміальною поправкою (2.18); зелена штрихова – енергія з інтегральною поправкою (2.15); чорна штрихова – енергія з поправкою Мозлі (2.25); синя суцільна – енергія з інтегральною та релятивістською поправками (2.20).

поліноміальної апроксимації:

$$-E_L \approx Z^2 \left(\frac{1}{4} - 3.6Z^{-2/3} + \frac{35}{2\sqrt{2\pi}Z} \right) \text{Ry}. \quad (2.33)$$

Обидві оболонки (див. рис. 2.4 та рис. 2.5) демонструють гарну узгодженість між прямим чисельним інтегруванням – зелена штрихова крива (2.32) та використанням апроксимації – жовта штрихпунктирна крива (2.33). Обидва методи розрахунку енергії зв’язку електрона дають гарні результати для легких елементів ($Z < 50$), з повільнішим розходженням для важких елементів у випадку використання апроксимації. Цікавою є гарна узгодженість між нерелятивістським наближенням та табличними даними у випадку оболонки L_{III} .

Перейдемо до релятивістських поправок, почнемо з оболонки L_{II} , для неї параметри (2.21) мають вигляд:

$$\kappa = 1, \quad n_r = 1. \quad (2.34)$$

Підставляючи відповідні коефіцієнти до загальної формули (2.20) ми отримує-

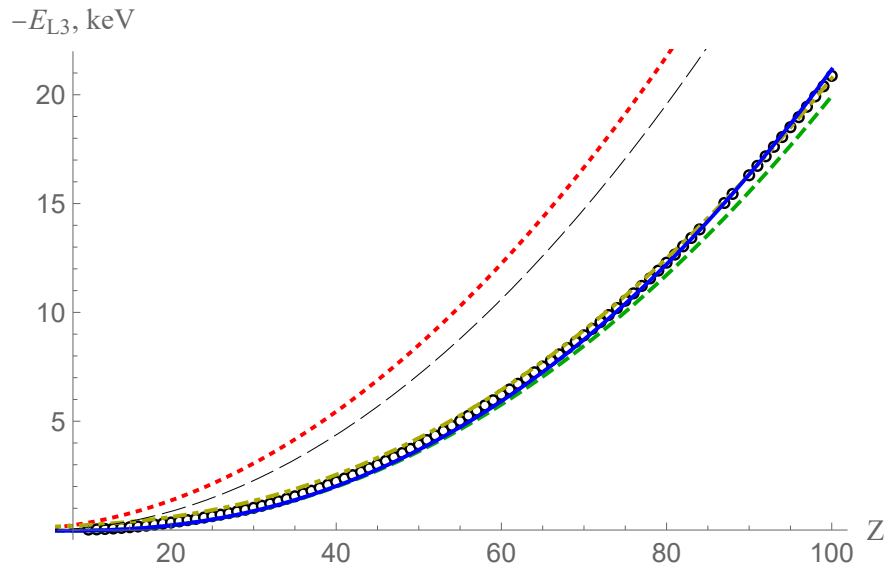


Рис. 2.5 – Залежність енергії зв’язку електрона L_{III} оболонки атома від порядкового номеру елемента. Круглі маркери – табличні дані [23]; криві: червона пунктирна – енергія Бора (2.10); жовта штрихпунктирна – енергія з поліноміальною поправкою (2.18); зелена штрихова – енергія з інтегральною поправкою (2.15); чорна штрихова – енергія з поправкою Мозлі (2.25); синя суцільна – енергія з інтегральною та релятивістською поправками (2.20).

мо:

$$\frac{Z^2}{4} \text{Ry} \rightarrow m_e c^2 \left[1 - \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - (Ze^2/\hbar c)^2}}{2}} \right]. \quad (2.35)$$

Для оболонки L_{III} параметри (2.21) відрізняються:

$$\kappa = -2, \quad n_r = 0, \quad (2.36)$$

відповідна релятивістська поправка має вигляд:

$$\frac{Z^2}{4} \text{Ry} \rightarrow m_e c^2 \left[1 - \frac{\sqrt{4 - (Ze^2/\hbar c)^2}}{2} \right]. \quad (2.37)$$

Релятивістські ефекти є незначними для оболонки L_{III} , однак для оболонки L_{II} їх врахування є необхідним для отримання точного наближення енергії зв’язку електрона для важких елементів.

На рис. 2.6 відмічені відхилення енергії зв’язку електрона в електронних оболонках атома, розходження поліноміальної апроксимації з чисельними роз-

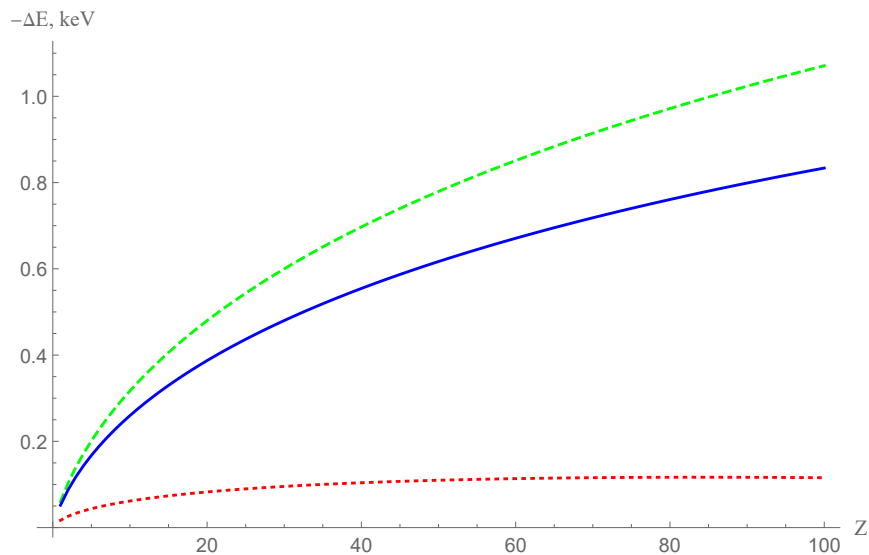


Рис. 2.6 – Відхилення енергії зв’язку електрона в полі ядра, обрхованої з використанням поліноміальної апроксимації функції екранування (2.5), від розрахунку чисельними методами (2.15). Криві: червона пунктирна – K оболонка ($1S_{1/2}$); зелена штрихова – оболонка L_I ($2S_{1/2}$); синя суцільна – оболонки L_{II} та L_{III} (стану $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ відповідно).

рахунками збільшується зі сповільненням асимптотичного спадання функцій на нескінченності. Хвильові функції $u_{nl}^{(0)}(r)$ мають відому асимптотичну поведінку на нескінченності:

$$u_{nl}^{(0)}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^n e^{-\lambda_n r}, \quad \lambda_n = \frac{Z}{n}. \quad (2.38)$$

Найкраща узгодженість спостерігається для стану $1S_{1/2}$ (2.10) ($n = 1$), відхилення значно зростає зі збільшенням головного квантового числа. Так для L оболонок вдвічі зменшується ступінь в експоненті. Стан $2S$ (2.23) має найгіршу абсолютну узгодженість з усіх розглянутих, що пояснюється більшим абсолютним значенням енергії для відповідного стану в нульовому наближенні. Використання апроксимації для оболонок з більшими головними квантовими числами є обмеженим зменшенням точності апроксимації.

2.3. Поправки до хвильових функцій оболонок атома

2.3.1. Метод функції Гріна

Перейдемо до розгляду поправок до хвильової функції $u_{nl}(r)$ в рамках теорії збурень. Підставимо загальний вигляд хвильової функції і енергії в пер-

шому наближенні (2.13) до рівняння (2.8):

$$\begin{aligned} \left[u_{nl}^{(1)}(r) \right]'' - \frac{l(l+1)}{r^2} u_{nl}^{(1)}(r) + 2 \left[E_{nl}^{(0)} + \frac{Z}{r} \right] u_{nl}^{(1)}(r) = \\ = 2 \left[Z \frac{1-g(Z,r)}{r} - E_{nl}^{(1)} \right] u_{nl}^{(0)}(r). \end{aligned} \quad (2.39)$$

де було використано те, що незбурена хвильова функція $u_{nl}^{(0)}(r)$ є розв'язком рівняння:

$$\left[u_{nl}^{(0)}(r) \right]'' - \frac{l(l+1)}{r^2} u_{nl}^{(0)}(r) + 2 \left[E_{nl}^{(0)} + \frac{Z}{r} \right] u_{nl}^{(0)}(r) = 0. \quad (2.40)$$

Отримане рівняння зручно розв'язувати за допомогою методу функції Гріна. В загальному випадку для рівняння виду:

$$\hat{L}_n u(x) = f(x), \quad (2.41)$$

визначеному на відрізку $[a, b]$, де \hat{L}_n – лінійний диференціальний оператор ступеня n , $u(x)$, $f(x)$ – деякі визначені та неперервні на $[a, b]$ функції, вводиться функція $G(x, x')$, яка відповідає умові:

$$\hat{L}_n G(x, x') = \delta(x - x'). \quad (2.42)$$

Разом з наведеною вище умовою вводяться умови на неперервність похідних функції $G(x, x')$, які ми наразі опустимо. Нехай є відомою $\phi_1(x), \dots, \phi_n(x)$ – фундаментальна система рішень однорідного диференціального рівняння $\hat{L}_n \phi(x) = 0$, тоді функція Гріна $G(x, x')$ в загальному випадку має вигляд:

$$G(x, x') = \begin{cases} \phi^*(x)b(x') & x \leq x' \\ \phi^*(x)(b(x') + \Phi^{-1}(x')e_n) & x > x' \end{cases}, \quad (2.43)$$

де $\phi^*(x) = (\phi_1(x), \dots, \phi_n(x))$, $b(x') = (b_1(x'), \dots, b_n(x'))$ – довільний вектор, $\Phi(x)$ – матриця Вронського функцій $\phi_1(x), \dots, \phi_n(x)$, $e_n = (0, 0, \dots, 1)$ – n -вимірний вектор. Для будь-якої неперервної функції $b(x')$ частинний розв'язок

рівняння (2.41) має вигляд:

$$u(x) = \int_a^b G(x, x') f(x') dx'. \quad (2.44)$$

В нашому випадку зручно прийняти довільну функцію $b(x')$ рівною нулю, що призводить до умови:

$$G(x \leq x', x') = 0, \quad (2.45)$$

що відповідає розповсюдженню збурення назовні від ядра. Варто зауважити також ще одну властивість функції Гріна, її похідна по x порядку $(n - 1)$ в точці $x = x'$ має стрибок рівний одиниці:

$$\frac{\partial^{n-1} G(x' + 0, x')}{\partial x^{n-1}} - \frac{\partial^{n-1} G(x' - 0, x')}{\partial x^{n-1}} = 1, \quad (2.46)$$

для рівняння (2.39) такий стрибок буде спостерігатись для першої похідної по r .

Перейдемо до розгляду функції Гріна для рівняння (2.39), з (2.43) та умови (2.45) вона матиме вигляд:

$$G(r, r') = \begin{cases} 0 & r \leq r' \\ (u_{nl}^{(0)}(r), \nu_{nl}^{(0)}(r)) \Phi^{-1}(r') (0, 1)^T & r > r' \end{cases}, \quad (2.47)$$

де $\nu_{nl}^{(0)}(r)$ – другий лінійно незалежний до $u_{nl}^{(0)}(r)$ розв'язок однорідного диференціального рівняння (2.40). Розглянемо матрицю Вронського для фундаментальної системи розв'язків рівняння (2.40):

$$\Phi(r) = \begin{pmatrix} u_{nl}^{(0)}(r) & \nu_{nl}^{(0)}(r) \\ u_{nl}^{(0)'}(r) & \nu_{nl}^{(0)'}(r) \end{pmatrix}, \quad (2.48)$$

та обернену до неї:

$$\Phi^{-1}(r) = \frac{1}{W_{nl}(r)} \begin{pmatrix} \nu_{nl}^{(0)'}(r) & -\nu_{nl}^{(0)}(r) \\ -u_{nl}^{(0)'}(r) & u_{nl}^{(0)}(r) \end{pmatrix}, \quad (2.49)$$

де $W_{nl}(r)$ – визначник матриці Вронського (вронскіан), який в нашому випадку

має вигляд:

$$W_{nl}(r') = \det [\Phi(r')] = u_{nl}^{(0)}(r')\nu_{nl}^{(0)'}(r') - \nu_{nl}^{(0)}(r')u_{nl}^{(0)'}(r'). \quad (2.50)$$

Відповідна функція Гріна (2.43) для рівняння (2.39) приймає вигляд:

$$G(r, r') = \theta(r - r')W_{nl}^{-1}(r') \left[\nu_{nl}^{(0)}(r)u_{nl}^{(0)}(r') - u_{nl}^{(0)}(r)\nu_{nl}^{(0)}(r') \right], \quad (2.51)$$

де

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}. \quad (2.52)$$

Перейдемо до розгляду останньої невідомої частини функції Гріна (2.51), другий лінійно незалежний розв'язок $\nu_{nl}^{(0)}(r)$ для однорідного диференціального рівняння ми будемо шукати у вигляді добутку:

$$\nu_{nl}^{(0)}(r) = u_{nl}^{(0)}(r)C_{nl}(r). \quad (2.53)$$

Підставляючи відповідний добуток до однорідного диференціального рівняння (2.40) ми отримуємо умову на $C_{nl}(r)$:

$$2u_{nl}^{(0)'}(r)C_{nl}'(r) + u_{nl}^{(0)}(r)C_{nl}''(r) = \frac{1}{u_{nl}^{(0)}(r)} \frac{d}{dr} \left\{ [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 \frac{dC_{nl}(r)}{dr} \right\} = 0. \quad (2.54)$$

Нехтуючи розв'язком $C_{nl}(r) = \text{const}$, з умови лінійної незалежності рішень у фундаментальній системі, інтегруванням ми легко отримуємо $\nu_{nl}^{(0)}(r)$:

$$\nu_{nl}^{(0)}(r) = u_{nl}^{(0)}(r)C_{nl}(r) = u_{nl}^{(0)}(r) \int \frac{dr}{[u_{nl}^{(0)}(r)]^2}. \quad (2.55)$$

Отримана фундаментальна система рішень однорідного диференціального рівняння (2.40) дозволяє знехтувати визначником Вронського (2.50) у функції

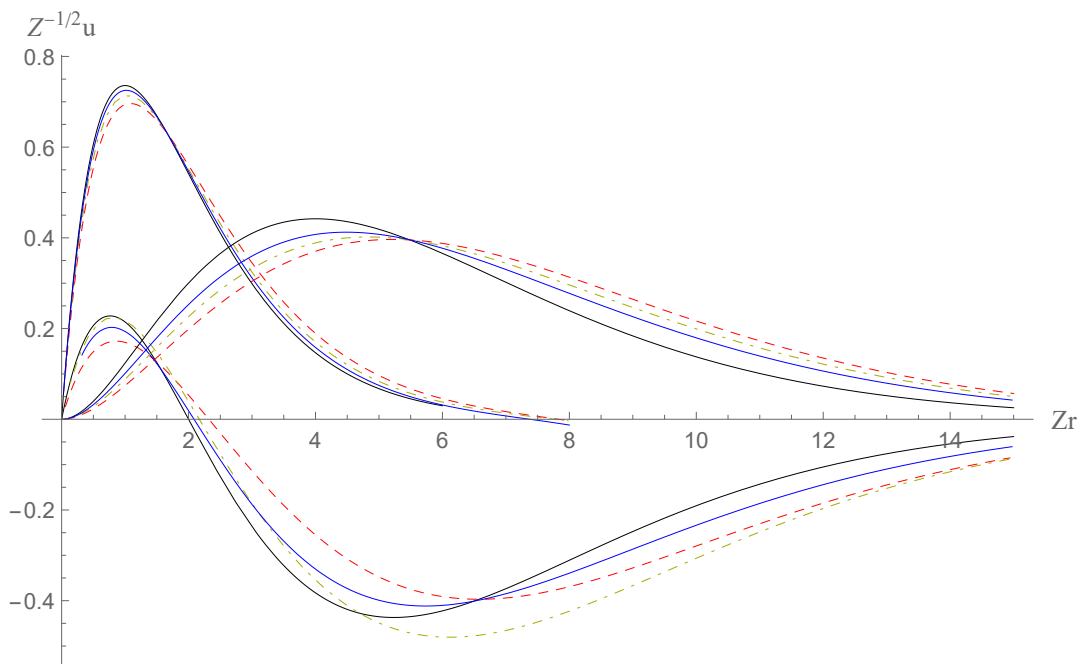


Рис. 2.7 – Нормовані (2.11) хвильові функції для K та L оболонок: чорні суцільні криві – хвильові функції в наближенні Бора; червона штрихова, жовта штрихпунктирна, синя суцільна криві – хвильові функції з поправкою (2.59) для $Z = 6, 14, 32$ відповідно. Невід’ємна функція з максимумом ближче до нуля – хвильова функція стану $1S_{1/2}$ (2.10), друга невід’ємна функція – хвильова функція станів $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ (2.31); хвильова функція з від’ємними значеннями відповідає стану $2S_{1/2}$ (2.23).

Гріна, бо він дорівнює одиниці:

$$\begin{aligned} W_{nl}(r') &= u_{nl}^{(0)}(r') \left[u_{nl}^{(0)}(r') C_{nl}(r') \right]' - u^{(0)}(r') C_{nl}(r') u_{nl}^{(0)'}(r') = \\ &= \left[u_{nl}^{(0)}(r') \right]^2 C_{nl}'(r') = 1 \end{aligned} \quad (2.56)$$

В результаті ми отримуємо функцію Гріна зручну, для розрахунку поправки до хвильової функції, в рамках першого наближення теорії збурень:

$$G(r, r') = \theta(r - r') [C_{nl}(r) - C_{nl}(r')] u_{nl}^{(0)}(r) u_{nl}^{(0)}(r'). \quad (2.57)$$

З відповідною поправкою, отриманою з неоднорідного диференціального рівняння (2.39):

$$u_{nl}^{(1)}(r) = 2 \int_0^r G(r, r') \left[Z \frac{1 - g(Z, r')}{r'} - E_{nl}^{(1)} \right] u_{nl}^{(0)}(r') dr'. \quad (2.58)$$

Використовуючи відому нам функцію Гріна (2.57) перепишемо отриману

поправку (2.58) в більш зручному вигляді:

$$u_{nl}^{(1)}(r) = \frac{1}{Z} u_{nl}^{(0)}(r) N_{nl}(Z, r), \quad (2.59)$$

де функція $N_{nl}(Z, r)$ має вигляд:

$$N_{nl}(Z, r) = 2Z \int_0^r [C_{nl}(r) - C_{nl}(r')] \left[Z \frac{1 - g(Z, r')}{r'} - E_{nl}^{(1)} \right] [u_{nl}^{(0)}(r')]^2 dr'. \quad (2.60)$$

Інтерес представляє також похідна функції (2.60). Вона не містить функції Гріна, завдяки чому є зручною для визначення асимптотичної поведінки хвильової функції:

$$\begin{aligned} N'_{nl}(Z, r) &= 2Z C'_{nl}(r) \int_0^r \left[Z \frac{1 - g(Z, r')}{r'} - E_{nl}^{(1)} \right] [u_{nl}^{(0)}(r')]^2 dr' = \\ &= \frac{2Z}{[u_{nl}^{(0)}(r)]^2} \int_0^r \left[Z \frac{1 - g(Z, r')}{r'} - E_{nl}^{(1)} \right] [u_{nl}^{(0)}(r')]^2 dr'. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Повертаючись до умови (2.14), вона вимагає, щоб для зв'язаного стану, $u_{nl}^{(1)}(r)$ прямувала до нуля при $r \rightarrow \infty$. Разом з поправкою до хвильової функції (2.59) до нуля має прямувати і її похідна, що призводить до умови:

$$\int_0^\infty \left[Z \frac{1 - g(Z, r')}{r'} - E_{nl}^{(1)} \right] [u_{nl}^{(0)}(r')]^2 dr' = 0. \quad (2.62)$$

Відповідна умова автоматично виконується через те, як була визначена $E_{nl}^{(1)}$ (2.15), що свідчить про правильну асимптотичну поведінку отриманої поправки.

Функція $N_{nl}(Z, r)$ (2.60) може бути представлена у вигляді, що не потребує знаходження другого лінійно незалежного розв'язку рівняння Шредінгера (2.8):

$$N_{nl}(Z, r) = \int_0^r N'_{nl}(Z, r') dr' = 2Z \int_0^r \frac{I(Z, r')}{[u_{nl}^{(0)}(r')]^2} dr', \quad (2.63)$$

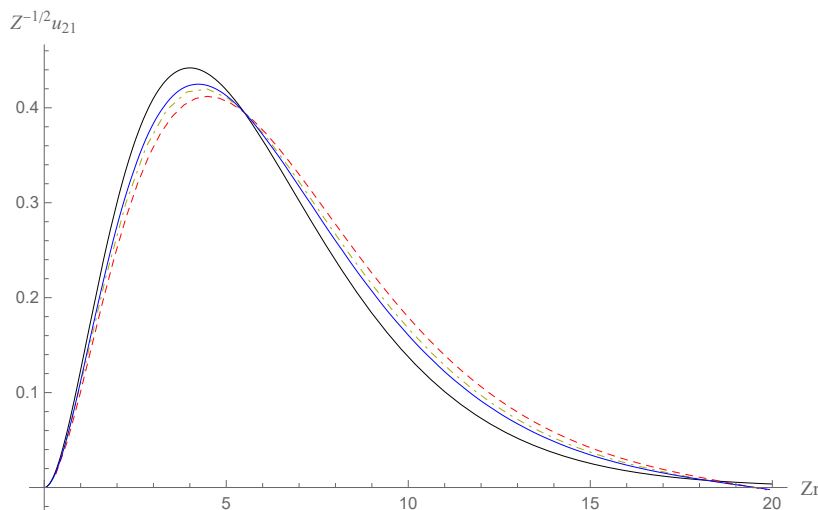


Рис. 2.8 – Нормовані (2.11) хвильові функції для оболонок L_{II} та L_{III} : чорна суцільна крива – хвильова функція в наближенні Бора (2.31); червона штрихова, жовта штрихпунктирна, синя суцільна криві – хвильові функції з поправкою (2.59) для $Z = 32, 56, 82$ відповідно.

де $I(Z, r')$ – є інтегралом з умови збіжності (2.62):

$$I(Z, r') = \int_0^{r'} \left[Z \frac{1 - g(Z, r_1)}{r_1} - E_{nl}^{(1)} \right] \left[u_{nl}^{(0)}(r_1) \right]^2 dr_1. \quad (2.64)$$

Інтеграл $I(Z, r')$ (2.60) також можна представити в альтернативному вигляді, використовуючи умову (2.62):

$$I(Z, r') = \int_{r'}^{\infty} \left[E_{nl}^{(1)} - Z \frac{1 - g(Z, r_1)}{r_1} \right] \left[u_{nl}^{(0)}(r_1) \right]^2 dr_1. \quad (2.65)$$

Отримане представлення поправки до хвильової функції дозволяє проаналізувати асимптотичну поведінку хвильової функції з урахуванням поправки на нескінченності. Для цього зручно проаналізувати поведінку функції $N_{nl}(Z, r)$ (2.63). Почнемо з аналізу інтегральної функції $I(Z, r')$ (2.65). В ній доданок $E_{nl}^{(1)}$ зі зростанням радіуса починає домінувати над доданком $Z \frac{1 - g(Z, r_1)}{r_1}$. Асимптотична поведінка хвильової функції $u_{nl}^{(0)}(r)$ на нескінченності є відомою (2.38), звідки ми можемо отримати асимптотику для $N_{nl}(Z, r)$:

$$N_{nl}(Z, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{2ZE_{nl}^{(1)}}{2\lambda_n} = nE_{nl}^{(1)}. \quad (2.66)$$

Отримана асимптотика відповідає очікуванням експоненційного спадан-

ня хвильової функції на відстанях, де поле ядра екранується повністю. Декремент спадання визначається коренем енергії E_{nl} (2.13), де $E_{nl}^{(0)} = -Z^2/2n^2$:

$$u_{nl}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} e^{-\sqrt{2E_{nl}}r} = e^{-\frac{Z}{n}\sqrt{1-2\frac{n^2}{Z^2}E_{nl}^{(1)}}r} \approx e^{-\left[\frac{Z}{n}-\frac{n}{Z}E_{nl}^{(1)}\right]r}. \quad (2.67)$$

Розкладаючи експоненту в ряд за малим параметром $E_{nl}^{(1)}$ та враховуючи (2.38) ми отримаємо асимптотичну поведінку (2.66).

На рис. 2.7 наведено порівняння поправок для хвильових функцій K та L оболонок за різних зарядових чисел. Розгляд функції $Z^{-1/2}u$ в координатах Zr був вибраний, щоб скасувати залежність хвильових функцій, отриманих в нульовому наближенні, від Z . Отримані результати демонструють, що поправки до хвильових функцій є помітними в першу чергу для легких елементів. Зі збільшенням атомного номера елемента поправки $u_{nl}^{(1)}(r)$ починають відігравати все меншу роль; разом з цим вплив поправок стає більш значним при переході до оболонок, більш віддалених від ядра.

Зменшення вкладу поправки $u_{nl}^{(1)}(r)$ до хвильової функції (2.13) спостерігається і для важчих елементів (див. рис. 2.8). Радіуси електронних оболонок спадають разом зі зростанням зарядового числа ядра, що призводить до меншого впливу екранування на хвильові функції.

2.3.2. Ортогоналізація

Отримана в першому наближенні теорії збурень хвильова функція (2.13) має очевидний недолік: поправка (2.59) має ненульове перекриття з незбуреною хвильовою функцією $u_{nl}^{(0)}(r)$, що призводить до порушення умови нормування (2.11):

$$\int_0^\infty u_{nl}^2(r)dr \approx 1 + 2 \int_0^\infty u_{nl}^{(0)}(r)u_{nl}^{(1)}(r)dr \neq 1, \quad (2.68)$$

де було знехтувано другим за порядком малості членом розкладення. Нормувати отриману хвильову функцію можливо, ділячи отриману хвильову функцію на корінь інтеграла (2.68), як було зроблено у випадку графіків, наведених на рис. 2.7.

Альтернативним методом нормування може слугувати використання принципу суперпозиції хвильової функції для ортогоналізації поправки $u_{nl}^{(1)}(r)$

до хвильової функції $u_{nl}^{(0)}(r)$. Щоб ортогоналізувати функцію $u_{nl}^{(1)}(r)$, необхідно знайти перекриття хвильової функції незбуреного стану з поправкою на збурення:

$$\delta_{nl} = Z \int_0^\infty u_{nl}^{(0)}(r)u_{nl}^{(1)}(r)dr = \int_0^\infty [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 N_{nl}(Z, r)dr. \quad (2.69)$$

Відповідна ортогоналізація є ідентичною використанню нормувального множника з точністю до першого порядку малості. Використовуючи розкладення для нормувального множника (2.68) ми отримуємо :

$$\frac{u_{nl}(r)}{\sqrt{\int_0^\infty u_{nl}^2(r_1)dr_1}} \approx (1 - \delta_{nl}/Z)u_{nl}(r) \approx u_{nl}^{(0)}(r) + u_{nl\perp}^{(1)}(r), \quad (2.70)$$

де $u_{nl\perp}^{(1)}(r)$ – ортогоналізована поправка до хвильової функції незбуреного стану. Вона визначається як:

$$u_{nl\perp}^{(1)}(r) = \frac{1}{Z}u_{nl}^{(0)}(r)N_{nl\perp}(Z, r), \quad (2.71)$$

де

$$N_{nl\perp}(Z, r) = N_{nl}(Z, r) - \delta_{nl}. \quad (2.72)$$

Отримана поправка призводить до нормованої хвильової функції (2.68) за рахунок нульового перекриття між отриманою поправкою і незбуреною хвильовою функцією:

$$\int_0^\infty u_{nl}^{(0)}(r)u_{nl\perp}^{(1)}(r)dr = 0. \quad (2.73)$$

Розрахувати перекриття між хвильовою функцією $u_{nl}^{(0)}(r)$ та поправкою $u_{nl}^{(1)}(r)$ зручно використовуючи інтегрування частинами, воно дозволяє використати вираз (2.61) і позбутись одного інтегралу від функцій, залежних від екранування:

$$\delta_{nl} = \int_0^\infty w_{nl}^{out}(r)N_{nl}'(Z, r)dr, \quad (2.74)$$

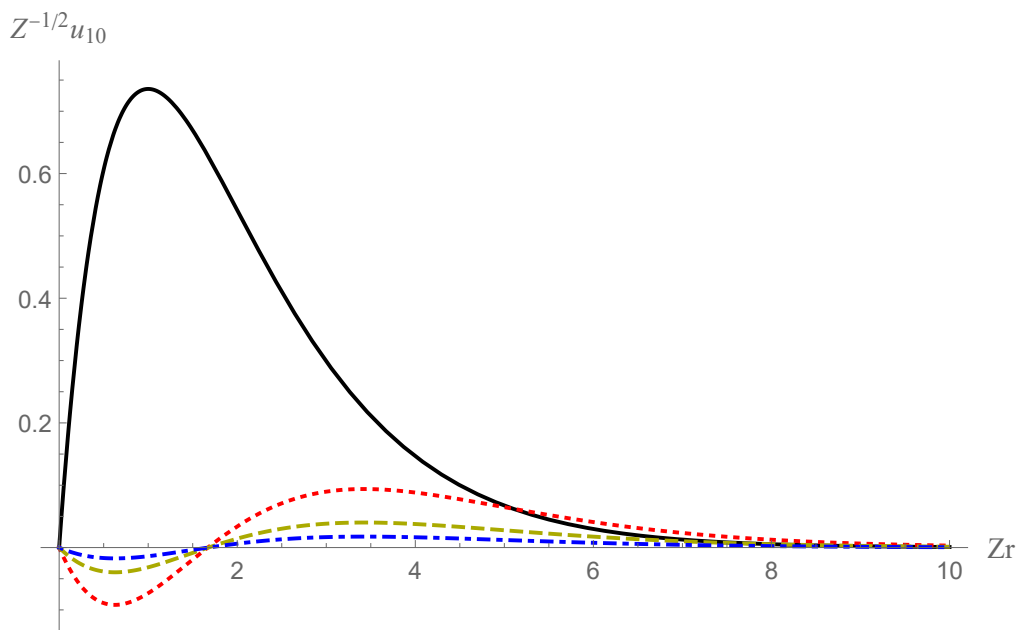


Рис. 2.9 – Чорна суцільна крива – хвильова функція в наближенні Бора (2.10) для K оболонки; червона пунктирна, жовта штрихова, синя штрихпунктирна криві – ортогоналізовані поправки до хвильової функції (2.71) для $Z = 6, 14, 32$ відповідно, з використанням апроксимації (2.78).

де $w_{nl}^{out}(r)$ – вірогідність знайти електрон на відстані більшій за r :

$$w_{nl}^{out}(r) = \int_r^\infty [u_{nl}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1. \quad (2.75)$$

Функція $w_{nl}^{out}(r)$ має вигляд полінома, помноженого на експоненційну функцію, як і хвильова функція незбуреного стану. Використовуючи інтегрування частинами вдруге, ми отримуємо:

$$\delta_{nl} = \int_0^\infty Q_{nl}^{(0)}(r) \left[\frac{E_{nl}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 dr, \quad (2.76)$$

де

$$Q_{nl}^{(0)}(r) = 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{w_{nl}^{out}(r)}{[u_{nl}^{(0)}(r_1)]^2} dr_1. \quad (2.77)$$

Інтегральна функція задана з точністю до константи через умову (2.62), що дозволяє вибрати нижню границю інтегрування і позбутися розбіжності в нулі.

2.3.3. Апроксимація для хвильових функцій

В рамках апроксимації (2.5) отримані поправки приймають зручніший вигляд. Для переходу до апроксимації достатньо провести заміну:

$$\left[\frac{1 - g(Z, r)}{r} - \frac{E_{nl}^{(1)}}{Z} \right] \rightarrow \left[\left(\frac{1.59}{a_{TF}} - \frac{4r^{1/2}}{3a_{TF}^{3/2}} \right) - \frac{E_{nl}^{(1)}}{Z} \right] =$$

$$= \frac{32}{9\pi} \left[\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{nl}^{(0)} - \sqrt{2Zr} \right], \quad (2.78)$$

де $\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{nl}^{(0)}$ – усереднена за незбуреною хвильовою функцією:

$$\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{nl}^{(0)} = \int_0^\infty \sqrt{2Zr} [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 dr. \quad (2.79)$$

В наведеній вище заміні доданок $\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{nl}^{(0)}$ можна взяти з поправок для енергії, розрахованих в рамках апроксимації (2.18) для стану $1S_{1/2}$ або з останніх доданків у (2.27) та (2.33) для L оболонок.

На рис. 2.10 представлено порівняння хвильових функцій з поправками в першому наближенні теорії збурень для вуглецю. З графіка видно, що у випадку легких елементів використання апроксимації показує гарну узгодженість з чисельним інтегруванням лише для K оболонки. Поправки для L оболонок зсунуті в бік великих радіусів через розходження апроксимації для $\xi > 0.3a_{TF}$. Апроксимація функції екранування (2.5) починає зростати на радіусах, що збігаються з піками хвильових функцій L оболонок. Хвильова функція для стану $1S_{1/2}$ майже повністю потрапляє в радіус збіжності апроксимації навіть для легких елементів, що було продемонстровано на рис. 2.1. Спостережуване відхилення виникає через вихід "хвосту" хвильової функції в зону розбіжності апроксимації. З ростом зарядового числа узгодженість апроксимації покращується для всіх оболонок, що продемонстровано на рис. 2.11, що співвідноситься з залежністю радіусів в просторовому масштабі, заданому радіусом Томаса-Фермі (2.2) від Z .

2.3.4. Моменти

Цікавими, з точки зору практичного використання поправок, є моменти хвильової функції, вони ж – усереднені по хвильовим функціям цілі ступені

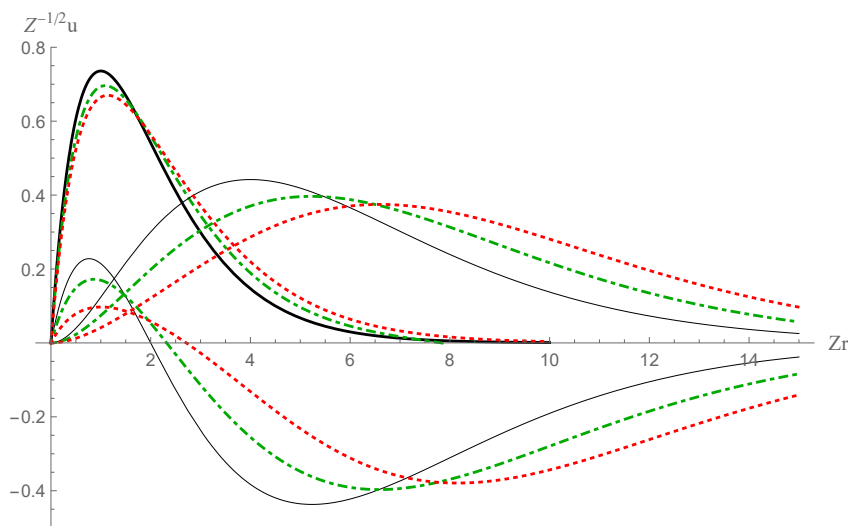


Рис. 2.10 – Нормовані (2.11) хвильові функції для K та L оболонок: чорні суцільні криві – хвильові функції в наближенні Бора; червона штрихова та зелена штрихпунктирна – хвильові функції з поправкою (2.59) отриманою з використанням апроксимації (2.78) та чисельним інтегруванням відповідно для $Z = 6$. Невід’ємна функція з максимумом ближче до нуля – хвильова функція стану $1S_{1/2}$ (2.10), друга невід’ємна функція – хвильова функція станів $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ (2.31); хвильова функція з від’ємними значеннями відповідає стану $2S_{1/2}$ (2.23).

радіусів:

$$\langle r^k \rangle_{nl}^{(0)} = \int_0^\infty r^k [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 dr. \quad (2.80)$$

Відповідні моменти є відомими для незбурених хвильових функцій, наприклад:

$$\langle r^2 \rangle_{nl}^{(0)} = \int_0^\infty r^2 [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 dr = \frac{n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \quad (2.81)$$

середньоквадратичний радіус який дозволяє оцінити просторову відстань на якій електронні хмари знаходяться від ядра або

$$\langle r^{-2} \rangle_{nl}^{(0)} = \int_0^\infty r^{-2} [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 dr = \frac{Z^2}{n^3(l+1/2)}, \quad (2.82)$$

який зустрічається в проблемах розсіяння на атомах за високих енергій [26].

Поправки до моментів хвильової функції, пов’язані з екрануванням поля ядра електронними хмарами, зручно врахувати в першому наближенні використовуючи отриману раніше ортогоналізовану поправку до хвильової функції

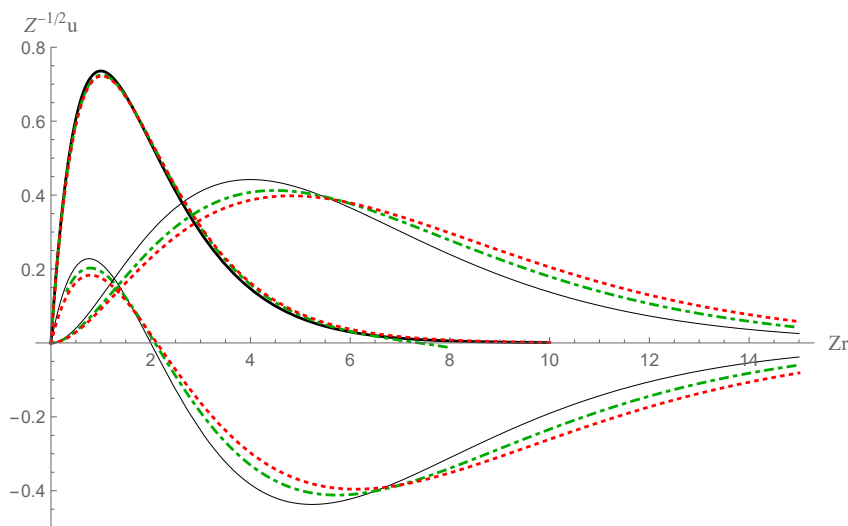


Рис. 2.11 – Нормовані (2.11) хвильові функції для K та L оболонок: чорні суцільні криві – хвильові функції в наближенні Бора; червона штрихова та зелена штрихпунктирна – хвильові функції з поправкою (2.59) отриманою з використанням апроксимації (2.78) та чисельним інтегруванням відповідно для $Z = 32$. Невід’ємна функція з максимумом ближче до нуля – хвильова функція стану $1S_{1/2}$ (2.10), друга невід’ємна функція – хвильова функція станів $2P_{1/2}$ та $2P_{3/2}$ (2.31); хвильова функція з від’ємними значеннями відповідає стану $2S_{1/2}$ (2.23).

(2.71):

$$\langle r^k \rangle_{nl} = \int_0^\infty r^k [u_{nl}(r)]^2 dr = \langle r^k \rangle_{nl}^{(0)} + \langle r^k \rangle_{nl}^{(1)}, \quad (2.83)$$

де

$$\begin{aligned} \langle r^k \rangle_{nl}^{(1)} &= 2 \int_0^\infty r^k u_{nl}^{(0)}(r) u_{nl\perp}^{(1)}(r) dr = \\ &= \frac{2}{Z} \left\{ \int_0^\infty r^k [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 N_{nl}(Z, r) dr - \delta_{nl} \langle r^k \rangle_{nl}^{(0)} \right\}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Відповідний інтеграл (2.84) зручно обрахувати подвійним інтегруванням части-

нами, як раніше було зроблено для обрахування δ_{nl} (2.76):

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty r^k [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 N_{nl}(Z, r) dr = \\
& = \int_0^\infty N'_{nl}(Z, r) \int_r^\infty r_1^k [u_{nl}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1 dr = \\
& = \int_0^\infty N'_{nl}(Z, r) [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 \frac{d}{dr} Q_{nl}^{(k)}(r) dr = \\
& = \int_0^\infty \left[\frac{E_{nl}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 Q_{nl}^{(k)}(r), \tag{2.85}
\end{aligned}$$

де було введено

$$Q_{nl}^{(k)}(r) = 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{\int_{r'}^\infty r_1^k [u_{nl}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1}{[u_{nl}^{(0)}(r')]^2} dr', \tag{2.86}$$

з довільним вибором нижньої границі інтегрування, як і для $Q_{nl}^{(0)}(r)$ (2.77). Підставляючи отримані вирази (2.77) та (2.76) до (2.84) ми отримуємо:

$$\langle r^k \rangle_{nl}^{(1)} = \frac{2}{Z} \int_0^\infty \left[\frac{E_{nl}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{nl}^{(0)}(r)]^2 \left[Q_{nl}^{(k)}(r) - Q_{nl}^{(0)}(r) \langle r^k \rangle_{nl}^{(0)} \right] dr. \tag{2.87}$$

2.3.5. *K оболонка*

Перейдемо до розгляду поправок на прикладі *K* оболонки, для цього почнемо з обрахування другого лінійно незалежного розв'язку до рівняння (2.9). Для чого знайдемо множник $C_{10}(r)$ (2.55):

$$C_{10}(r) = \int \frac{dr}{[u_{10}^{(0)}(r)]^2} = \frac{1}{4Z^3} \int \frac{dr}{r^2} e^{2Zr} = \frac{1}{4Z^3 r} [2Zr \text{Ei}(2Zr) - e^{2Zr}], \tag{2.88}$$

де

$$\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{dr}{r} e^r, \tag{2.89}$$

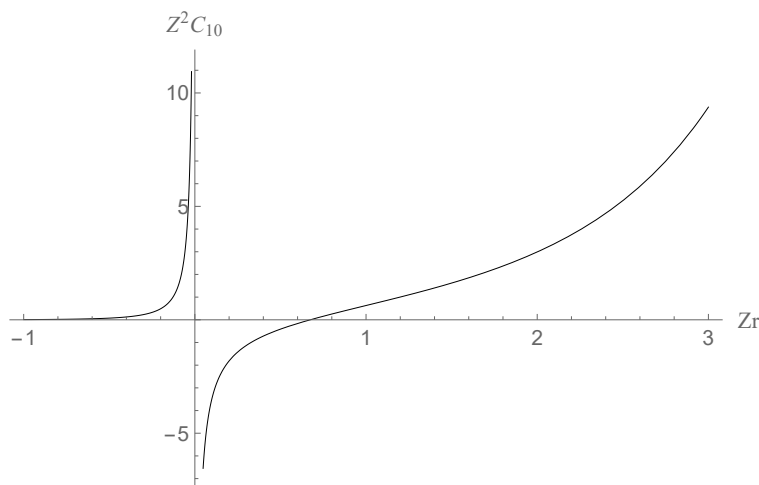


Рис. 2.12 – Функція $Z^2 C_{10}(Zr)$ (2.88).

є експоненційним інтегралом. Він є однозначно визначеним для $x < 0$, у випадку комплексних чисел через точки розгалуження в нулі та на нескінченності виникає необхідність фіксувати один з розв'язків. Відповідна функція входить до поправок у вигляді $C_{nl}(r) - C_{nl}(r')$, що дозволяє відкинути постійну уявну частину функції й використовувати лише її дійсну частину. Дійсна частина відповідної функції поширюється на додатні значення аргументу в сенсі головного значення інтеграла за Коші. Поправка до хвильової функції в нашому випадку визначається через функцію $N_{10}(Z, r)$ (2.59), шляхом прямої підстановки $C_{10}(r)$ (2.88).

Розглянемо ортогоналізацію хвильової функції, для цього розрахуємо $w_{10}^{out}(r)$ (2.75):

$$w_{10}^{out}(r) = \int_r^\infty [u_{10}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1 = [1 + 2rZ + 2(rZ)^2] e^{-2rZ}. \quad (2.90)$$

Отримана функція виражається у вигляді поліному, помноженого на експоненційний множник. Відповідно і її інтеграл $Q_{10}^{(0)}(r)$ (2.77) буде виражатись у вигляді поліному з додатковим логарифмічним членом, помноженим на експоненційний множник:

$$\begin{aligned} Q_{10}^{(0)}(r) &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{w_{10}^{out}(r)}{[u_{10}^{(0)}(r_1)]^2} dr_1 = \int_{r_0}^r \frac{[1 + 2rZ + 2(rZ)^2]}{2r^2 Z} dr_1 = \\ &= -\frac{1}{2Zr} + \ln(Zr) + Zr + \text{const} \end{aligned} \quad (2.91)$$

Отриманий інтеграл дозволяє отримати перекриття хвильової функції незбуреного стану з поправкою до нього (2.76):

$$\begin{aligned} \delta_{10}(Z) &= \int_0^\infty Q_{10}^{(0)}(r) \left[\frac{E_{10}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 dr = \\ &= 2Z \int_0^\infty \left[\frac{E_{10}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] e^{-2Zr} \\ &\quad \times [-Zr + 2(Zr)^2 \ln(Zr) + 2(Zr)^3] dr. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Розглянемо асимптотику $Z \rightarrow \infty$, як раніше було зазначено зі зростанням заряду ядра зростає точність використання апроксимації (2.5). Отже, підставимо до (2.92) заміну (2.78):

$$\begin{aligned} \delta_{10}(\infty) &\approx \frac{64Z}{9\pi} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \frac{\Gamma(7/2)}{\Gamma(3)} \right] e^{-2Zr} \\ &\quad \times [-Zr + 2(Zr)^2 \ln(Zr) + 2(Zr)^3] dr = \frac{5[23 - 24 \ln(2)]}{18\sqrt{\pi}} \approx 0.997, \end{aligned} \quad (2.93)$$

де був використаний результат:

$$\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{10}^{(0)} = 4Z^3 \int_0^\infty \sqrt{2Zr} r^2 e^{-2Zr} dr = \frac{\Gamma(7/2)}{\Gamma(3)}. \quad (2.94)$$

Обмеженість $\delta_{10}(\infty)$ призводить до асимптотичного спадання перекриття хвильової функції з поправкою (2.69) пропорційного $1/Z$ при $Z \rightarrow \infty$. Такий результат є очікуваним: зі зростанням заряду ядра радіуси оболонок в масштабі радіусів Томаса-Фермі (2.2) спадають, що продемонстровано на рис. 2.1. На нескінченності ми отримуємо хвильові функції, локалізовані поблизу ξ рівного нулю. На такій малій відстані функція екранування (2.1) змінюється дуже повільно і близька до одиниці, що свідчить про майже відсутній вплив екранування на внутрішні оболонки. Відповідно, поправки на екранування також повинні асимптотично наближуватись до нуля.

Розглянемо також поправки до моментів хвильової функції (2.84), вони

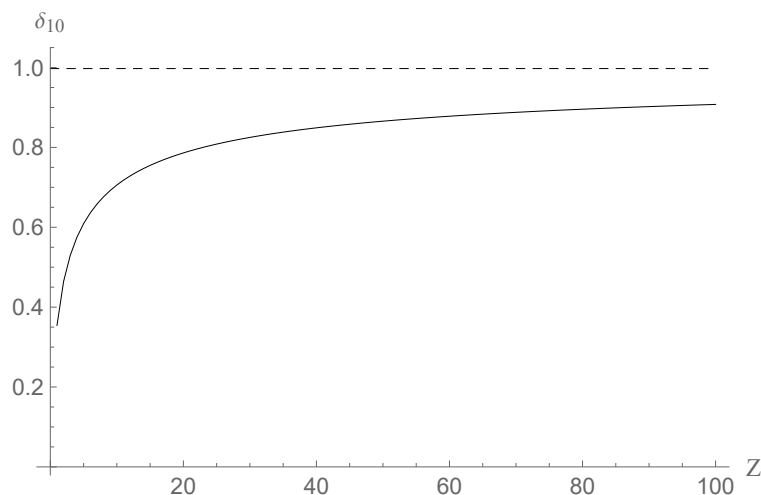


Рис. 2.13 – Перекриття хвильової функції незбуреного стану з поправкою в першому наближенні теорії збурень для K оболонки. Суцільна крива – чисельно розраховані значення (2.92), штрихова пряма – перекриття розраховане в граничному випадку нескінченного заряду (2.93).

приймають вигляд:

$$\begin{aligned} \langle r^k \rangle_{10}^{(1)} = \frac{2}{Z} \int_0^\infty \left[\frac{E_{10}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 \\ \times \left[Q_{10}^{(k)}(r) - Q_{10}^{(0)}(r) \langle r^k \rangle_{10}^{(0)} \right] dr. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Нас цікавитимуть моменти з $k = \pm 2$. Для $k = 2$ ми отримуємо:

$$\begin{aligned} Q_{10}^{(2)}(r) &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{\int_{r'}^\infty r_1^2 [u_{10}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1}{[u_{10}^{(0)}(r')]^2} dr' = \\ &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{4!}{(2Z)^3} \sum_{k=0}^4 \frac{(2Zr')^{k-2}}{k!} dr' = \\ &= \frac{3}{Z^2} \left[\sum_{k=0,2,3,4} \frac{(2Zr)^{k-1}}{k!(k-1)} + \ln(Zr) + \text{const} \right]. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Підставляючи отриману функцію до (2.95) отримуємо поправку до середньо-

квадратичного радіуса:

$$\begin{aligned}
\langle r^2 \rangle_{10}^{(1)} &= \frac{6}{Z^3} \int_0^\infty \left[\frac{E_{10}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 \\
&\times \left[\sum_{k=0,2,3,4} \frac{(2Zr)^{k-1}}{k!(k-1)} + \ln(Zr) - \left(\frac{1}{2Zr} + \ln(Zr) + Zr \right) \right] dr = \\
&= \frac{2}{Z} \int_0^\infty \left[\frac{E_{10}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 r^2 \left(1 + \frac{Zr}{3} \right) dr \quad , \quad (2.97)
\end{aligned}$$

де був використаний результат $\langle r^2 \rangle_{10}^{(0)} = 3Z^{-2}$, отриманий підставляючи відповідні квантові числа ($n = 1, l = 0$) до формули (2.81). Використовуючи апроксимацію функції екранування (2.5) робимо заміну (2.78):

$$\begin{aligned}
\langle r^2 \rangle_{10}^{(1)} &= \frac{64}{9\pi Z} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \frac{\Gamma(7/2)}{\Gamma(3)} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 r^2 \left(1 + \frac{Zr}{3} \right) dr = \\
&= \frac{655}{48\sqrt{\pi} Z^3} \approx \frac{7.7}{Z^3} \quad , \quad (2.98)
\end{aligned}$$

звідки ми отримуємо співвідношення:

$$\frac{\langle r^2 \rangle_{10}^{(1)}}{\langle r^2 \rangle_{10}^{(0)}} \approx \frac{2.57}{Z}. \quad (2.99)$$

Перейдемо до розгляду оберненого квадрата радіуса ($k = -2$). Відповідний момент для незбуреної хвильової функції обчислюється за формулою (2.82) $\langle r^{-2} \rangle_{10}^{(0)} = 2Z^2$. Обчислення поправки до відповідного моменту зручно почати з інтеграла:

$$\begin{aligned}
Q_{10}^{(-2)}(r) &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{\int_{r'}^\infty r_1^{-2} [u_{10}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1}{[u_{10}^{(0)}(r')]^2} dr' = \\
&= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{1}{Zr^2} = -\frac{Z}{r} + \text{const} \quad , \quad (2.100)
\end{aligned}$$

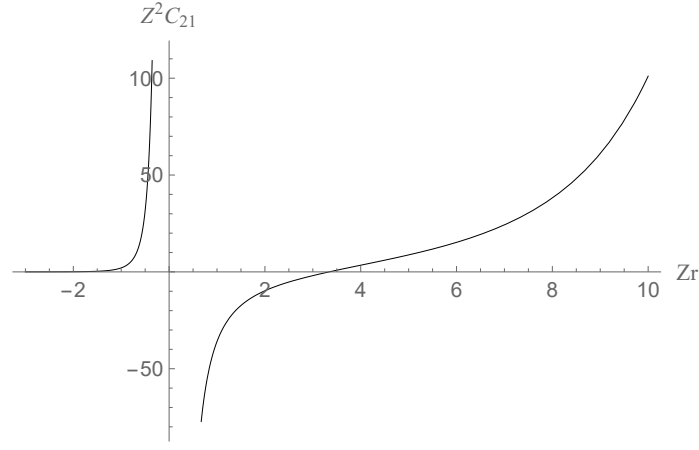


Рис. 2.14 – Функція $Z^2 C_{21}(Zr)$ (2.103).

підставляючи його до (2.95) отримуємо:

$$\begin{aligned} \langle r^{-2} \rangle_{10}^{(1)} = & -4Z^3 \int_0^\infty \left[\frac{E_{10}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] \\ & \times [u_{10}^{(0)}(r)]^2 [\ln(Zr) + Zr] dr. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Використання апроксимації (2.78) спрощує інтеграл і дозволяє отримати:

$$\begin{aligned} \langle r^{-2} \rangle_{10}^{(1)} = & -\frac{128Z^3}{9\pi} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \frac{\Gamma(7/2)}{\Gamma(3)} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 [\ln(Zr) + Zr] dr = \\ = & Z^3 \frac{240 \ln(2) - 218}{9\sqrt{\pi}} \approx 3.24Z^3 = 1.62Z \langle r^{-2} \rangle_{10}^{(0)}. \end{aligned} \quad (2.102)$$

2.3.6. Оболонка L_{III}

Стан $2P_{3/2}$ розглядається аналогічно наведеному вище розгляду K оболонки. Для знаходження поправки до хвильової функції незбуреного стану (2.31) необхідно знайти функцію $C_{21}(r)$ (2.59). Вона визначається другим лінійно незалежним розв'язком (2.55) рівняння Шредінгера в неекранованому кулонівському полі (2.30):

$$\begin{aligned} C_{21}(r) = & \int \frac{dr}{[u_{21}^{(0)}(r)]^2} = \frac{24}{Z^5} \int \frac{dr}{r^4} e^{Zr} = \\ = & \frac{4}{Z^2} \left[\text{Ei}(Zr) - e^{Zr} \frac{2 + Zr + (Zr)^2}{(Zr)^3} \right]. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Ортогоналізація для оболонки L_{III} враховується методом аналогічним то-

му, що був використаний для K оболонки. Функція $w_{21}^{out}(r)$ (2.75) для стану $2P_{3/2}$ приймає вигляд:

$$w_{21}^{out}(r) = \int_r^\infty [u_{21}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1 = e^{-Zr} \sum_{k=0}^4 \frac{(Zr)^k}{k!}. \quad (2.104)$$

Підставляємо отриману вірогідність до інтеграла $Q_{21}^{(0)}(r)$ (2.77) :

$$\begin{aligned} Q_{21}^{(0)}(r) &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{w_{21}^{out}(r)}{[u_{21}^{(0)}(r_1)]^2} dr_1 = 48Z \int_{r_0}^r \sum_{k=0}^4 \frac{(Zr)^{k-4}}{k!} dr_1 = \\ &= 48 \sum_{k=0,1,2,4} \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} + 8 \ln(Zr) + \text{const} \quad , \end{aligned} \quad (2.105)$$

що дозволяє отримати перекриття δ_{21} (2.76):

$$\begin{aligned} \delta_{21}(Z) &= \int_0^\infty Q_{21}^{(0)}(r) \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 dr = \\ &= 2Z \int_0^\infty \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] e^{-Zr} \\ &\quad \times \left[\sum_{k=0,1,2,4} \frac{(Zr)^{k+1}}{(k-3)k!} + \frac{(Zr)^4}{6} \ln(Zr) \right] dr. \end{aligned} \quad (2.106)$$

Розглянемо асимптотику $Z \rightarrow \infty$, підставляючи заміну (2.78):

$$\begin{aligned} \delta_{21}(\infty) &\approx \frac{64Z}{9\pi} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \sqrt{2} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(5)} \right] e^{-Zr} \\ &\quad \times \left[\sum_{k=0,1,2,4} \frac{(Zr)^{k+1}}{(k-3)k!} + \frac{(Zr)^4}{6} \ln(Zr) \right] dr = \\ &= \frac{35(43 - 24 \ln(4))}{12\sqrt{2\pi}} \approx 11.32 \quad , \end{aligned} \quad (2.107)$$

де був використаний результат:

$$\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{21}^{(0)} = \frac{Z^5}{24} \int_0^\infty \sqrt{2Zr} r^4 e^{-Zr} dr = \sqrt{2} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(5)}. \quad (2.108)$$

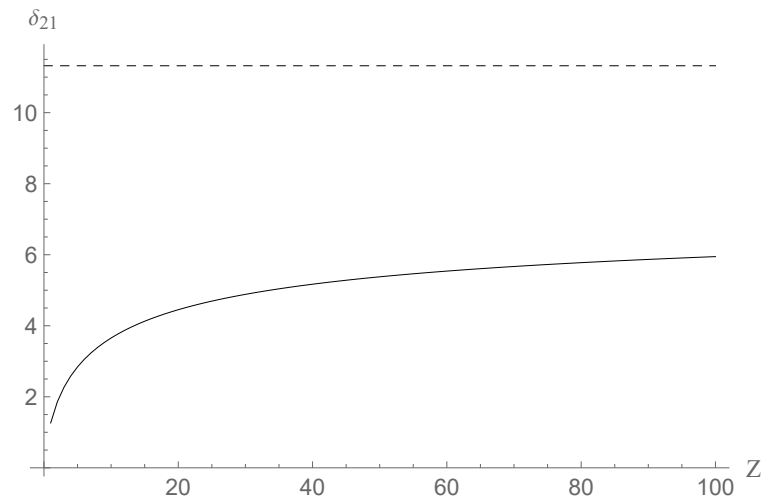


Рис. 2.15 – Перекриття хвильової функції незбуреного стану з поправкою в першому наближенні теорії збурень для оболонки L_{III} . Суцільна крива – чисельно розраховані значення (2.106), штрихова пряма – перекриття розраховане в граничному випадку нескінченного заряду (2.107).

Отримане перекриття $\delta_{21}(\infty)$ на порядок більше за відповідне перекриття для K оболонки (2.93), проте обмеженість отриманого перекриття свідчить про правильну поведінку поправок для хвильової функції в граничному випадку $Z \rightarrow \infty$.

Перейдемо до моментів хвильової функції, поправки (2.84) до них приймають вигляд:

$$\langle r^k \rangle_{21}^{(1)} = \frac{2}{Z} \int_0^\infty \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 \times [Q_{21}^{(k)}(r) - Q_{21}^{(0)}(r) \langle r^k \rangle_{21}^{(0)}] dr. \quad (2.109)$$

Почнемо з середньоквадратичного радіуса ($k = 2$), для нього $Q_{10}^{(k)}(r)$ приймає вигляд:

$$\begin{aligned} Q_{21}^{(2)}(r) &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{\int_{r'}^\infty r_1^2 [u_{21}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1}{[u_{21}^{(0)}(r')]^2} dr' = \\ &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{e^{Zr}}{r'^4} \int_{r'}^\infty r_1^6 e^{-Zr} dr_1 dr' = \frac{1440}{Z} \int_{r_0}^r \sum_{k=0}^6 \frac{(Zr')^{k-4}}{k!} dr' = \\ &= \frac{1440}{Z^2} \left[\sum_{0 \leq k \leq 6 \setminus 3} \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} + \frac{1}{6} \ln(Zr) \right] + \text{const}, \end{aligned} \quad (2.110)$$

підставляючи отриману функцію до (2.95), отримуємо поправку до середньо-квадратичного радіуса:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{21}^{(1)} &= \frac{2880}{Z^3} \int_0^\infty \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 \\ &\times \left[\sum_{0 \leq k \leq 6, 3} \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} + \frac{1}{6} \ln(Zr) - \sum_{k=0,1,2,4} \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} - \frac{1}{6} \ln(Zr) \right] dr = \\ &= \frac{2}{Z^3} \int_0^\infty \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1-g(Z,r)}{r} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 \left[6(Zr)^2 + \frac{2}{3}(Zr)^3 \right] dr, \quad (2.111) \end{aligned}$$

де був використаний результат $\langle r^2 \rangle_{21}^{(0)} = 30Z^{-2}$, отриманий підставляючи відповідні квантові числа ($n = 2, l = 1$) до формули (2.81). Використовуючи апроксимацію функції екранування (2.5), робимо заміну (2.78):

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle_{21}^{(1)} &= \frac{8Z^2}{27\pi} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \sqrt{2} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(5)} \right] r^4 e^{-Zr} \\ &\times \left[6(Zr)^2 + \frac{2}{3}(Zr)^3 \right] dr = \frac{10255}{8\sqrt{2\pi}Z^3} \approx \frac{511.4}{Z^3} \approx \frac{17}{Z} \langle r^2 \rangle_{21}^{(0)}. \quad (2.112) \end{aligned}$$

Обернений квадрат радіуса ($k = -2$) обчислюється за формулою (2.82) підставляючи $n = 2, l = 1$ $\langle r^{-2} \rangle_{10}^{(0)} = Z^2/12$, куди необхідно підставити інтеграл:

$$\begin{aligned} Q_{21}^{(-2)}(r) &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{\int_{r'}^\infty r_1^{-2} [u_{21}^{(0)}(r_1)]^2 dr_1}{[u_{21}^{(0)}(r')]^2} dr' = \\ &= 2Z^2 \int_{r_0}^r \frac{e^{Zr}}{r'^4} \int_{r'}^\infty r_1^2 e^{-Zr} dr_1 dr' = \\ &= 4Z^3 \int_{r_0}^r \sum_{k=0}^2 \frac{(Zr')^{k-4}}{k!} dr' = 4Z^2 \sum_{k=0}^2 \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} + \text{const}, \quad (2.113) \end{aligned}$$

в результаті чого отримуємо:

$$\begin{aligned}
\langle r^{-2} \rangle_{21}^{(1)} &= 8Z \int_0^\infty \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 \\
&\quad \times \left[\sum_{k=0}^2 \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} - \sum_{k=0,1,2,4} \frac{(Zr)^{k-3}}{(k-3)k!} - \frac{1}{6} \ln(Zr) \right] dr = \\
&= -\frac{Z}{3} \int_0^\infty \left[\frac{E_{21}^{(1)}}{Z} - \frac{1 - g(Z, r)}{r} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 [Zr + 4 \ln(Zr)] dr. \quad (2.114)
\end{aligned}$$

Використання апроксимації (2.78) дозволяє отримати:

$$\begin{aligned}
\langle r^{-2} \rangle_{21}^{(1)} &= -\frac{32Z}{27\pi} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \sqrt{2} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(5)} \right] [u_{21}^{(0)}(r)]^2 \\
&\quad \times [Zr + 4 \ln(Zr)] dr = Z \frac{5040 \ln(2) - 4037}{216\sqrt{2\pi}} \approx \\
&\approx -1.07Z = -\frac{12.8}{Z} \langle r^{-2} \rangle_{21}^{(0)}. \quad (2.115)
\end{aligned}$$

2.4. Матричний елемент дипольного переходу

Перейдемо до застосування отриманих результатів до дипольних переходів в електронних оболонках атомів. Нас цікавитиме перехід $L_{III} \rightarrow K$, це перехід між станами $2P_{3/2}$ та $1S_{1/2}$ відповідно. Для обрахування відповідного матричного елемента необхідно обрахувати інтеграл:

$$\langle 21|\hat{r}|10 \rangle = \int_0^\infty ru_{10}(r)u_{21}(r)dr. \quad (2.116)$$

В нульовому наближенні, тобто для незбурених екрануванням хвильових функцій (2.10) та (2.31), ми отримуємо:

$$\langle 21|\hat{r}|10 \rangle^{(0)} = \int_0^\infty ru_{10}^{(0)}(r)u_{21}^{(0)}(r)dr = \frac{128\sqrt{2}}{81\sqrt{3}Z} \approx \frac{1.29}{Z}. \quad (2.117)$$

Перейдемо до першого наближення в рамках теорії збурень (2.13). Відповідна поправка матиме вигляд:

$$\langle 21||r||10 \rangle^{(1)} = \int_0^\infty ru_{10}^{(1)}(r)u_{21}^{(0)}(r)dr + \int_0^\infty ru_{10}^{(0)}(r)u_{21}^{(1)}(r)dr. \quad (2.118)$$

Почнемо з обрахунку першого з двох інтегралів. Підставимо поправку (2.59) і за рахунок інтегрування частинами позбудемось функцій $C_{nl}(r)$ (2.61):

$$\begin{aligned} Z \int_0^\infty r u_{10}^{(1)}(r) u_{21}^{(0)}(r) dr &= \int_0^\infty r u_{10}^{(0)}(r) u_{21}^{(0)}(r) N_{10}(Z, r) dr = \\ &= \int_0^\infty N_{10}'(Z, r) dr \int_r^\infty r_1 u_{10}^{(0)}(r_1) u_{21}^{(0)}(r_1) dr_1. \end{aligned} \quad (2.119)$$

Розглянемо внутрішній інтеграл в (2.119) окремо:

$$\begin{aligned} \int_r^\infty r_1 u_{10}^{(0)}(r_1) u_{21}^{(0)}(r_1) dr_1 &= \frac{Z^4}{\sqrt{6}} \int_r^\infty r_1^4 e^{-3Zr_1/2} dr_1 = \\ &= \frac{8}{Z} e^{-3Zr/2} \sum_{k=0}^4 \left(\frac{2}{3}\right)^{4.5-k} \frac{(Zr)^k}{k!}. \end{aligned} \quad (2.120)$$

Підставимо $N_{10}'(Z, r)$ (2.61) і проінтегруємо частинами повторно:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{2Z}{[u_{10}^{(0)}(r)]^2} \int_0^r \left[Z \frac{1-g(Z, r')}{r'} - E_{10}^{(1)} \right] [u_{10}^{(0)}(r')]^2 dr' \\ \times \frac{8}{Z} e^{-3Zr/2} \sum_{k=0}^4 \left(\frac{2}{3}\right)^{4.5-k} \frac{(Zr)^k}{k!} dr = \\ = - \int_0^\infty \left[Z \frac{1-g(Z, r)}{r} - E_{10}^{(1)} \right] [u_{10}^{(0)}(r)]^2 \\ \times \int_0^r \frac{16}{[u_{10}^{(0)}(r_1)]^2} e^{-3Zr_1/2} \sum_{k=0}^4 \left(\frac{2}{3}\right)^{4.5-k} \frac{(Zr_1)^k}{k!} dr_1 dr, \end{aligned} \quad (2.121)$$

після чого використовуючи умову (2.62) і явний вигляд хвильової функції $u_{10}^{(0)}(r)$

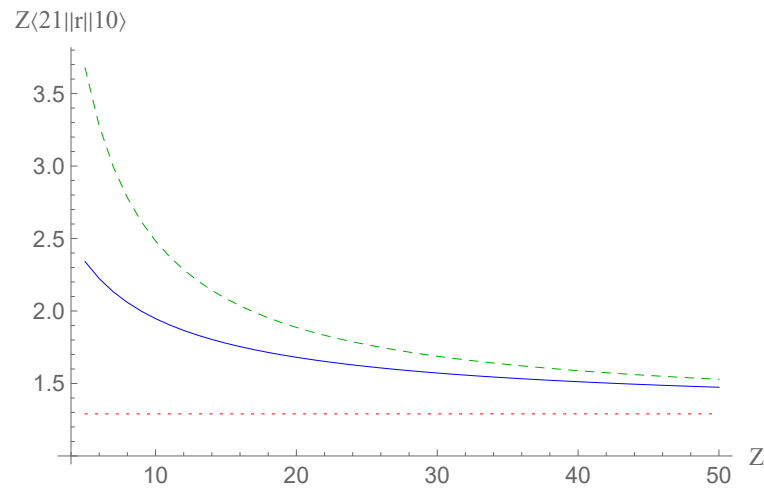


Рис. 2.16 – Добуток інтеграла (2.116) та заряду ядра. Криві: червона пунктирна – значення отримане без врахування екранування поля ядра атомними оболонками; синя суцільна – значення розраховане в першому наближенні теорії збурень (2.118) чисельним розрахунком (2.118); зелена штрихова – значення розраховане в першому наближенні теорії збурень з використанням апроксимації функції екранування (2.5), (2.126).

(2.10) отримаємо:

$$\begin{aligned}
 & -64Z\sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^\infty \left[\frac{1-g(Z,r)}{r} - \frac{E_{10}^{(1)}}{Z} \right] e^{-2Zr}(Zr)^2 \\
 & \quad \times \int_{r_0}^r e^{Zr_1/2} \sum_{k=0}^4 \frac{(Zr_1/2)^{k-2}}{3^{4-k}k!} dr_1 dr = \\
 & = -\frac{32\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} \int_0^\infty \left[\frac{1-g(Z,r)}{r} - \frac{E_{10}^{(1)}}{Z} \right] e^{-2Zr}(Zr)^2 \\
 & \quad \times \left\{ e^{Zr/2} \left[\frac{2}{9} \sum_{k=-1,1,2} \left(\frac{-3Zr}{4} \right)^k + 1 \right] + \frac{16}{27} \text{Ei}(Zr/2) \right\} dr. \quad (2.122)
 \end{aligned}$$

В рамках апроксимації (2.5) інтеграл (2.121) значно спрощується і може бути розрахованим аналітично. Перехід до апроксимації здійснюється підстав-

ленням заміни (2.78) з відомим значенням $\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{10}^{(0)}$ (2.94):

$$\begin{aligned} \int_0^\infty ru_{10}^{(1)}(r)u_{21}^{(0)}(r)dr &= \frac{1024\sqrt{2}}{27\sqrt{3\pi}Z} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \frac{\Gamma(7/2)}{\Gamma(3)} \right] e^{-2Zr} (Zr)^2 \\ &\times \left\{ e^{Zr/2} \left[\frac{2}{9} \sum_{k=-1,1,2} \left(\frac{-3Zr}{4} \right)^k + 1 \right] + \frac{16}{27} \text{Ei}(Zr/2) \right\} dr = \\ &= \frac{1280\sqrt{2}}{2187\sqrt{3\pi}Z^2} \left(-60 + 53\sqrt{3} - 18\text{arch}(2) + 9\ln(3) \right) \approx \frac{4.85}{Z^2}. \end{aligned} \quad (2.123)$$

Другий інтеграл з (2.118) обчислюється аналогічно першому:

$$\begin{aligned} Z \int_0^\infty ru_{10}^{(0)}(r)u_{21}^{(1)}(r)dr &= \int_0^\infty ru_{10}^{(0)}(r)u_{21}^{(0)}(r)N_{21}(Z,r)dr = \\ &= \int_0^\infty N_{21}'(Z,r)dr \int_r^\infty r_1 u_{10}^{(0)}(r_1)u_{21}^{(0)}(r_1)dr_1 = \\ &= -16Z\sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^\infty \left[\frac{1-g(Z,r)}{r} - \frac{E_{10}^{(1)}}{Z} \right] e^{-Zr} (Zr)^4 \\ &\quad \times \int_{r_0}^r e^{-Zr_1/2} \sum_{k=0}^4 \frac{(Zr_1/2)^{k-4}}{3^{4-k}k!} dr_1 dr = \\ &= -\frac{2^{4.5}}{3^{5.5}} \int_0^\infty \left[\frac{1-g(Z,r)}{r} - \frac{E_{10}^{(1)}}{Z} \right] e^{-Zr} (Zr)^4 \\ &\quad \times \left\{ -e^{-Zr/2} \left[\frac{16}{(Zr)^3} + \frac{32}{(Zr)^2} + \frac{38}{Zr} + \frac{81}{4} \right] + 8\text{Ei}(-Zr/2) \right\} dr. \end{aligned} \quad (2.124)$$

Аналітичний розв'язок в рамках апроксимації (2.5) приймає вигляд:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty ru_{10}^{(0)}(r)u_{21}^{(1)}(r)dr &= \\ &= \frac{32}{9\pi Z} \left(\frac{2}{3} \right)^{5.5} \int_0^\infty \left[\sqrt{2Zr} - \sqrt{2} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(5)} \right] e^{-Zr} (Zr)^4 \\ &\quad \times \left\{ -e^{-Zr/2} \left[\frac{16}{(Zr)^3} + \frac{32}{(Zr)^2} + \frac{38}{Zr} + \frac{81}{4} \right] + 8\text{Ei}(-Zr/2) \right\} dr = \\ &= \frac{8960(-9 + 19\sqrt{6} - 54\text{arsh}(\sqrt{2}) + 27\ln(3))}{2187\sqrt{3\pi}Z^2} \approx \frac{7.08}{Z^2}, \end{aligned} \quad (2.125)$$

де було використано відоме значення $\langle \sqrt{2Zr} \rangle_{21}^{(0)}$ (2.108).

Другий інтеграл з (2.118) дає більший вклад до поправки, ніж перший. Отриманий результат збігається з поведінкою поправок до хвильових функцій, яку ми спостерігали раніше (див. рис. 2.7). Поправки до хвильових функцій зростають з віддаленням оболонок від ядра, відповідно, вклад поправки до хвильової функції стану $2P_{3/2}$ також буде більшим за вклад стану $1S_{1/2}$. Остаточне значення поправки в наближенні (2.5) дорівнює:

$$\begin{aligned} \langle 21|\hat{r}|10\rangle^{(1)} &= \int_0^\infty ru_{10}^{(1)}(r)u_{21}^{(0)}(r)dr + \int_0^\infty ru_{10}^{(0)}(r)u_{21}^{(1)}(r)dr = \\ &= \frac{4.85}{Z^2} + \frac{7.08}{Z^2} \approx \frac{11.93}{Z^2} \end{aligned} \quad (2.126)$$

На рис. 2.16 відображена залежність інтеграла (2.116) від заряду ядра Z . Поправки, що враховують екранування поля ядра атомними оболонками в першому наближенні теорії збурень (2.118), спадають швидше за значення в нульовому наближенні в Z разів. Швидке спадання поправок свідчить про менший вплив екранування на дипольний перехід $L_{III} \rightarrow K$ у випадку важких елементів, що співвідноситься з поведінкою поправок, отриманою раніше для асимптотики $Z \rightarrow \infty$. Як було зазначено у вступі, для ряду задач, зокрема при описі флуоресцентного випромінювання, спостерігається залежність від більших за перший ступенів матричного елемента дипольного переходу. Відповідні проблеми є чутливішими як до поправок дипольного елемента (2.118), так і до форми хвильової функції. Апроксимація (2.5) погано узгоджується з чисельним розрахунком для легких елементів, що свідчить про обмежену діапазоном важких елементів $Z \geq 50$, застосовність відповідної апроксимації для розрахунків матричних елементів дипольних переходів. Слід зауважити, що застосовність теорії збурень для легких елементів $Z \leq 10$ є обмеженою; отримана чисельно поправка одного порядку зі значенням величини в нульовому наближенні.

ВИСНОВКИ

В рамках цієї дипломної роботи було розглянуто використання методу Томаса-Фермі для отримання поправок на екранування кулонівського поля ядра електронними оболонками атома в рамках першого наближення теорії збурень. Відповідні поправки були отримані як чисельно, так і у вигляді поліноміальної апроксимації для атомних оболонок з головним квантовим числом $n \leq 2$. В обох випадках метод Томаса-Фермі продемонстрував ряд переваг над поправкою на екранування у вигляді ефективного заряду ядра, запропонованою Мозлі. Чисельні значення екранування заряду ядра для ефективного заряду були взяті з роботи Слейтера [11].

Поправка для енергії зв'язку електрона в атомній оболонці, при розгляді в рамках апроксимації функції екранування Томаса-Фермі, прийняла поліноміальний вигляд. Відповідний поліном складніший за квадратичний поліном, отриманий в рамках наближення Мозлі, тільки тим, що один зі степенів в доданках має дробне значення. Разом з цим спостерігається помітно краща узгодженість з експериментальними даними для легких атомів ($Z \leq 60$). Важчі атоми для всіх оболонок, окрім оболонки L_{III} , потребують використання релятивістської поправки. Чисельний розрахунок та апроксимація функції екранування в рамках методу Томаса-Фермі виявились близькими для внутрішніх оболонок атома.

Були отримані поправки на екранування для хвильових функцій внутрішніх оболонок. Слід зазначити, що використання апроксимації методу Томаса-Фермі добре узгоджується з чисельним розв'язком лише для K оболонки. Нормування отриманих хвильових функцій з поправками зручно проводити шляхом ортогоналізації поправки.

Крім цього, були отримані моменти скоректованих хвильових функцій, а також матричний елемент дипольного переходу $Ly - \alpha (2P_{3/2} \rightarrow 1S_{1/2})$. У випадку матричного елемента використання апроксимації призводить до помітного розходження з чисельними методами у діапазоні легких елементів ($Z \leq 40$). Разом з цим поправки для матричного елемента спадають пропорційно Z^{-1} відносно нульового наближення. Аналогічна поведінка спостерігається і для решти поправок в рамках методу Томаса-Фермі. Граничний перехід $Z \rightarrow \infty$ дозволяє перейти до неекранованих рівнянь.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A. Bar-Shalom, M. Klapisch, and J. Oreg. HULLAC, an integrated computer package for atomic processes in plasmas. *J. Quantit. Spectr. Rad. Transf.* 71, 169 (2001).
2. Chung et al. FLYCHK – Generalized population kinetics and spectral model for rapid spectroscopic analysis for all elements. *High En. Dens. Phys.* 1, 3 (2005).
3. M. F. Gu. The flexible atomic code. *Can. J. Phys.* 86, 675 (2008).
4. M. Ya. Amusia, L. V. Chernysheva. *Computation of Atomic and Molecular Processes – Introducing the ATOM-M Software Suite*, Springer, 2021. HF
5. J. Bang and J. M. Hansteen. Coulomb deflection effects on ionization and pair-production phenomena. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* 31, 1 (1959).
6. H. S. Perlman. The Relativistic Theory of K Ionization by Electrons. *Proc. Phys. Soc.* 76, 623 (1960).
7. S. C. McFarlane. The polarization of characteristic x radiation excited by electron impact. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 5, 1906 (1972).
8. H. Kolbenstvedt. Asymptotic expression for K-shell ionization cross section with electrons. *J. Appl. Phys.* 46, 2771 (1975).
9. L. Kocbach. The semiclassical approximation for L-and M-shell Coulomb ionization by heavy charged particles. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 9, 2269 (1976).
10. E. H. S. Burhop. Inner-shell ionization. *Adv. At. Mol. Phys.* 15, 329 (1979).
11. J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Phys. Rev.* 36, 57 (1930)
12. Whitaker M. A. B. The Bohr–Moseley synthesis and a simple model for atomic x-ray energies. *Eur. J. Phys.* 20, 213–220 (1999), PII: S0143-0807(99)95214-5
13. Brown et al. Energy-Dependent Excitation Cross Section Measurements of the Diagnostic Lines of Fe XVII. *Phys. Rev. Lett.* 96, 253201 (2006).

14. S. Bernitt et al. An unexpectedly low oscillator strength as the origin of the Fe XVII emission problem. *Nature* 492, 225 (2012)
15. Shah et al. Revisiting the Fe XVII Line Emission Problem – Laboratory Measurements of the 3s-2p and 3d-2p Line-formation Channels. *Astrophys. J.* 881, 100 (2019).
16. Kuhn et al. High Resolution Photoexcitation Measurements Exacerbate the Long-Standing Fe XVII Oscillator Strength Problem. *Phys. Rev. Lett.* 124, 225001 (2020).
17. H.G.J. Moseley M.A. (1913) XCIII. The high-frequency spectra of the elements. , *Philosophical Magazine Series 6*, 26:23, 1024-1035
18. H.G.J. Moseley M.A. (1914) LXXX. The high-frequency spectra of the elements. Part II , *Philosophical Magazine Series 6*, 27:160, 703-713, DOI: 10.1080/14786440408635141
19. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Nonrelativistic Theory*, 2nd ed. (Pergamon Press, London, UK, 1965).
20. Fermi E. “Un metodo statistico per la determinazione di alcune propriet‘a dell’atomo,” *Rend. Lincei* 6, 602–607 (1927)
21. Thomas L.H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1927;23(5):542-548. doi:10.1017/S0305004100011683
22. B.K. Agarwal. *X-Ray Spectroscopy*, 2nd ed. Springer, 1991
23. <https://www.nist.gov/pml/x-ray-transition-energies-database>
24. Lifshitz E. M., Pitaevskii L.P., Berestetskii V. B., *Quantum electrodynamics*, 2nd ed., (Pergamon Press, London, UK, 1982), ISBN 0-08-026503-0
25. M. V. Bondarenko, *Phys. Rev. A* 108, 032813 (2023).