

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ СОСТОЯНИЙ
МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ И ИОНОВ

Б.А. Надыкто

(Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной
физики (ВНИИЭФ), г. Арзамас-16, Нижегородская обл.)

(Статья поступила 17.07.92 г., после переработки 25.05.93 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение (37).

1. Уровни энергии свободных атомов и ионов (41). 1.1. Водородоподобные ионы. 1.2. Основное состояние гелиеподобных ионов. 1.3. Литиеподобные ионы. 1.4. Состояния $1s^2nl$ гелиеподобных ионов. 1.5. Состояния бериллиепоподобных и бороподобных ионов с эквивалентными электронами. 1.6. Энергия ридберговских состояний ионов. 1.7. Общее выражение для энергии ионов с тремя электронными оболочками. 1.8. Состояния $1s^22nl'$ бериллиепоподобных ионов. 1.9. Состояния $1s^22l^2nl'$ бороподобных ионов. 1.10. Квартетные $1s2s(^3S)nl$ - и $1s2p(^3P)nl$ -состояния литиеподобных ионов. 1.11. Расчет энергии возбужденных состояний молекулы водорода.
2. Состояния атомов при фиксированном атомном объеме. Полуэмпирическое уравнение состояния твердых тел (57). 2.1. Энергия атомных состояний при фиксированном объеме атома. 2.2. Энергия атома в твердом теле. Металлический литий. 2.3. Полуэмпирическое уравнение состояния. 2.4. Ударное сжатие веществ. 2.5. Об энергии состояний атомной ячейки и фазах твердых тел. 2.6. О влиянии электронных фаз на ударные адиабаты веществ.

Заключение (71).

Список литературы (72).

Введение. Созданная Н. Бором в 1913 г. квантовая модель атома сыграла исключительно важную роль в развитии науки. С одной стороны она как бы подвела итог более чем 50-летним экспериментальным и теоретическим исследованиям атомных спектров. С другой знаменовала начало того фундаментального изменения взгляда на микромир, которое завершилось созданием волновой квантовой механики.

Спектральный анализ как метод исследования веществ был предложен и введен в практику Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом в 1859 г. Первые закономерности в спектре атома водорода обнаружил в 1885 г. для серии линий в видимой области спектра И. Бальмер, который показал, что их длины волн с высокой точностью описываются единой формулой, оперирующей с квадратами целых чисел. Большой материал

по спектроскопии атомов был получен и обобщен Й. Ридбергом. Основной закономерностью в атомной спектроскопии, установленной эмпирически в 1908 г., является комбинационный принцип Ритца, согласно которому все многообразие спектральных линий атома может быть получено путем попарных комбинаций гораздо меньшего числа величин, называемых спектральными термами. Представление о том, что энергия может передаваться дискретными порциями, возникло при объяснении закономерностей излучения абсолютно черного тела (М. Планк, 1900 г.). Квантовый характер излучения был подтвержден исследованием фотоэффекта и комптоновского рассеяния.

Важным шагом в изучении свойств атомов стали планетарная модель атома и доказательство Э. Резерфордом на основании опытных данных по рассеянию α -частиц на большие углы того факта, что вся масса атома сосредоточена в его центре в положительно заряженном ядре. Система, состоящая из ядра и вращающегося вокруг него электрона, с точки зрения классической электродинамики является неустойчивой. Непрерывное излучение энергии электроном должно привести к падению его на ядро, чего на самом деле не происходит. Н. Бор сформулировал постулаты, которые устраняют это противоречие, и построил первую квантовую теорию атома [1, 2].

Теория Бора атома водорода дала наглядное и исключительно точное описание уровней энергии одноэлектронных ионов. Она позволила получить вывод спектральных закономерностей, открытых ранее (серии Бальмера и другие), предсказать новые спектральные серии, определить постоянную Ридберга, исходя из известных элементарных констант. На ее основе достигнуто понимание изотопического смещения спектральных линий. Теория объяснила

комбинационной принцип Ритца, раскрыла физический смысл спектральных термов, которые, как оказалось, определяются энергетическими уровнями атома. Обобщение теории Бора на случай эллиптических орбит электронов и объяснение тонкого расщепления спектральных линий было дано А. Зоммерфельдом в 1916 г. (см. [3]).

Теория Бора в ее первоначальной формулировке [1, 2] не ограничивалась атомом водорода и водородоподобными ионами. В работах [1, 2] Бором, кроме того, рассматривались модели состояний атомов гелия, лития, бериллия, предложена модель электронного строения молекулы и молекулярного иона водорода, дана общая картина строения сложных атомов. Однако для сложных атомных систем тогда не удалось получить того впечатляющего совпадения с экспериментальными данными, которое было обнаружено для одноэлектронных ионов в момент создания теории и подтверждено в дальнейшем.

Значение теории Бора далеко выходит за рамки вычисления длин волн спектральных линий. Она способствовала развитию физических представлений об атомных явлениях в целом и, в конечном счете, привела к созданию волновой квантовой механики. Гипотеза де Бройля, матричная механика Гейзенберга и волновая механика Шрёдингера явились основой нового понимания явлений микромира. Тогда же П. Дираком было получено релятивистское уравнение, учитывающее также спин электрона.

В последнее время значительное внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию ионов высокой кратности ионизации с большим зарядом ядра Z . В этом случае в расчетах требуется аккуратный учет релятивистских и радиационных эффектов. Уравнение Шрёдингера, будучи нерелятивистским, требует учета релятивистских эффектов в виде поправок. Для спектроскопических расчетов многозарядных ионов более пригодно уравнение Дирака. И в том, и в другом случае необходим также учет радиационных эффектов квантовой электродинамики.

По квантовомеханическим методам расчета атомных характеристик существует богатая литература, как отражающая общетеоретический подход [4—8], так и посвященная конкретным методам расчета многоэлектронных многозарядных ионов [9—14]. Имеются также упрощенные методы [15, 16]. С развитием машинных методов численного счета квантовомеханические расчеты стали доступны для достаточно сложных многоэлектронных систем (см., например, [17—19]), Большое практическое значение имеют по-прежнему и эмпирические методы расчета [20—22].

В то же время успехи точных квантовомеханических расчетов и первые неудачи применения модели Бора к многоэлектронным атомам и ионам способствовали выработке мнения о неприменимости модели Бора к таким системам. Более того, точное описание теорией Бора спектров атома водорода нередко воспринимается как случайное. В последнее время можно отметить, однако, определенный интерес к полуклассическим и классическим методам в атомных расчетах. Так, в работах [23—25] проводится расчет энергии основного состояния гелиеподобных ионов с помощью методов, являющихся модификацией модели Бора. В работе [26] дан квазиклассический метод расчета энергии состояний гелиеподобных и литиеподобных ионов. Имеется также классическая модель молекулярного иона водорода [27].

Классические представления о движении атомных электронов успешно используются для расчета сечений взаимодействия быстрых электронов с атомами. Примером может служить полученная еще в доквантовую эпоху формула Томсона [28] и ее более современные модификации [29—31]. В численных расчетах ионизации атома водорода электронами [32], в которых решалась классическая задача трех тел, получено хорошее описание экспериментальных данных. Классический и квазиклассический подходы к задачам, связанным с эффектами Штарка и Зеемана, подробно обсуждаются в обзоре [33], при этом делается вывод, что возможности классических методов в атомных расчетах далеко не исчерпаны.

Ниже приводится обзор методов расчета энергии состояний многоэлектронных многозарядных ионов, основанных на усовершенствованной модели атома Бора. Использование модели Бора для решения этих задач отражено в литературе, пожалуй, в наименьшей степени. Оказывается, что этим методом в рамках единого подхода удастся рассмотреть энергию свободных атомов и ионов (для которых доступен бесконечный объем) [34—36], энергию состояний в условиях ограниченного объема (например, для атомов в составе твердого тела) [37—39], а также электронные уровни энергии молекул [40]. Таким способом удастся получить ряд новых результатов.

Используемый подход опирается на развитие идей Н. Бора, связанных с описанием атома на основе планетарных орбит электронов в совокупности с соответствующими правилами квантования. Основой квантования является квантование (целочисленность в единицах \hbar) момента количества движения электронов. Энергия в этом случае оказывается многопараметрической функцией координат, отвечающих различным атомным оболочкам, Квантова-

ние (дискретность) энергии получается как следствие квантования момента количества движения. Такая точка зрения на квантование энергии, пожалуй, наиболее четко сформулирована в [41].

Достаточно точный расчет энергии многоэлектронных атомов и ионов оказывается возможным только при полуэмпирическом подходе. По сравнению с работой Н. Бора [1,2] при расчете многоэлектронных атомов, кроме электростатического кулоновского взаимодействия, учитывается дополнительное взаимодействие электронов в форме взаимодействия электрических токов [34–36]. Константы этого дополнительного взаимодействия подбираются эмпирически. Оставляя неизменным целочисленность квантования момента количества движения, такой подход переносит трудности в область описания взаимодействия атомных частиц. Можно сказать, что если теория Бора атома водорода постулировала неприменимость классической электродинамики к процессам излучения энергии из атома (оставляя без изменения кулоновское взаимодействие), то для многоэлектронных атомов, кроме того, необходимо использовать взаимодействие электрических токов в атоме с константой, отличной от получаемой в классической электродинамике.

В модели используются только круговые орбиты электронов. Это не означает, однако, что в расчетах игнорируется зависимость энергии от орбитального квантового числа. От него, как и от спина, зависят величины эмпирических параметров. Качество полуэмпирической теории определяется количеством используемых эмпирических констант. В рассматриваемой модели для каждого типа состояний с данным L и S используются две эмпирические константы, которые не зависят от Z , n , j и позволяют получить большой массив расчетных значений для ионов с различным зарядом ядра Z в различных возбужденных состояниях. В отличие от ряда упрощенных классических и квазиклассических расчетов, оперирующих либо с одним типом состояния [23–25], либо не различающих состояния с различным значением спина [26], излагаемый ниже полуэмпирический метод позволяет рассчитать энергию состояний довольно сложных многозарядных ионов с точностью, достаточной для сравнения со спектроскопическими данными. Сравнение рассчитанных величин в обзоре проводится как с экспериментальными данными, так и, по возможности, с результатами наиболее современных точных квантовомеханических расчетов. Расчеты энергии являются релятивистскими, что позволяет получать результаты и проводить сравнение для ионов с большими значениями заряда ядра Z .

Может возникнуть вопрос: в чем смысл таких по-

луэмпирических расчетов при наличии разработанной более точной теории? Достоинством рассматриваемой модели, как и в свое время модели Бора, является простота и наглядность используемых физических представлений и минимальный объем необходимых вычислений. В ряде случаев удастся получить аналитические выражения для энергии состояний, в частности для энергии основного состояния гелиеподобных ионов, учитывающее релятивистские эффекты и применимое к ионам с большим Z [36], аналитические выражения для энергии высоковозбужденных ридберговских состояний гелиеподобных и литиеподобных ионов [34].

Разработанный для атома и атомных ионов метод расчета энергии оказался применим к расчету энергии возбужденных электронных состояний молекул [40]. Используя для молекулы водорода ту же электронную конфигурацию, что и для атома гелия, удастся расчетно получить уровни энергии молекулы H_2 в одноэлектронных возбужденных состояниях и установить их соответствие с экспериментальными величинами. Отличие от атома гелия проявляется в том, что электроны находятся в поле не одного точечного заряда с $Z = 2$, а двух ядер с $Z = 1$, разведенных на определенное расстояние. Это приводит к заметному увеличению радиуса орбиты внутреннего электрона и некоторому изменению энергии взаимодействия внешнего электрона с внутренним при тех же значениях эмпирических констант дополнительного взаимодействия, что и в атоме гелия.

Другим достаточно успешным применением используемого метода является исследование сильно сжатого вещества. Таким способом удастся довольно просто рассмотреть энергетические состояния атома в условиях ограниченного конечного объема, приходящегося на атом, и представить сжатие твердого тела как сжатие электронейтральной ячейки, содержащей один или несколько атомов. При этом давление в твердом теле, возникающее при сжатии, определяется радиусом внешней электронной оболочки. Из условия квантования момента количества движения энергия многоэлектронного атома представляется многопараметрической функцией координат. Стационарные состояния свободных атомов определяются минимизацией этой функции. В сжатом атоме значение энергии отвечает конкретному значению радиуса внешней электронной оболочки и не равно минимальному значению. Таким образом, в сжатом атоме рассматриваются неравновесные состояния. При этом при фиксированном квантовом состоянии происходит плавное, непрерывное изменение энергии атома в процессе сжатия. Это является другим отличием используемого метода расчета но

сравнению с первоначальной формулировкой модели Н. Бора, рассматривающей только равновесные состояния, отвечающие минимуму энергии.

Атомы, занимающие ограниченный объем, привлекают к себе внимание исследователей как модель для оценки влияния окружения на свойства атомов в реальных телах [42, 43]. Рассматриваются частицы внутри непроницаемой сферической полости. В таких условиях рассчитывались энергии атомарного водорода [42], атомов He, Li, Be, B, C, Ne [43], двухэлектронных ионов (H^+ , He, Li^+) [42]. Одним из методов исследования таких систем, принятым в [42], является метод квантового Монте-Карло [44, 45], используется также [43] метод Хартри—Фока. При уменьшении размера полости энергия атомного состояния резко возрастает. В модели атома Бора это объясняется возрастанием кинетической энергии при уменьшении радиуса орбиты электрона при неизменном моменте количества движения. Интересные замечания о влиянии конечного объема на состояния атомов имеются в книге [46].

В модели Бора удалось получить приближенные аналитические выражения для упругой энергии и давления, которые можно использовать в качестве полуэмпирического уравнения состояния твердых тел с параметрами E_n (энергия внешних электронов атомной ячейки) и ρ_n (плотность) в равновесных условиях [37, 38]. Упругое давление оказалось возможным записать как через макроскопическую B_0 (модуль объемного сжатия), так и микроскопическую E_n (эффективная энергия ячейки) величины. Это позволило при известном значении модуля объемного сжатия определить эффективную энергию состояния атомной ячейки в составе твердого тела для многих элементов и соединений и установить, что различные фазы твердых тел отличаются не только кристаллическим строением, но, как правило, и различным электронным состоянием атомов (различной эффективной энергией атомной ячейки твердого тела) [39].

Полученное таким способом уравнение состояния дополняет существующие методы расчетов. Знание уравнения состояния веществ требуется в различных областях исследований. Диапазон изменения параметров очень широкий и для каждой области существуют свои экспериментальные и теоретические методы. Сжатие твердых тел при высоком давлении исследуются как в статических, так и в динамических экспериментах. В данном обзоре нет возможности отразить сколько-нибудь подробно экспериментальные и теоретические работы по уравнениям состояний в различных областях параметров. Он посвящен различным применениям модели атома

Бора, в частности, к расчету сжимаемости веществ. Поэтому в тексте данные по уравнению состояния (как экспериментальные, так и расчетные) используются в основном для сравнения с результатами, получаемыми по модели Бора. Поскольку по уравнению состояния существует большое число специальных обзоров и монографий [47—70], то остановимся кратко на некоторых из них и отошлем читателя к содержащейся в них литературе.

Статические исследования, широко проводившиеся П. Бриджменом в области давлений по 10 ГПа [47], в дальнейшем с изобретением техники алмазных наковален [см. обзор 48] были расширены по давлению. Исследования проводятся уже при давлениях 250 ГПа [49], 400 ГПа [50] и имеется перспектива получения давлений 1000 ГПа [50]. Еще большие значения давлений достигаются в удароволновых экспериментах [51—62].

Результаты измерений статической сжимаемости большого числа веществ (в значительной степени по данным П. Бриджмена) приведены в справочнике [63]. Очень важными являются рентгеноструктурные исследования сжатых веществ [64]. Различные особенности поведения конденсированных веществ и плазмы при динамических ударноволновых воздействиях отражены в [51—62]. Недавно появилась книга [61], в которой собраны работы по исследованию сжатия веществ ударными волнами, выполненные в основном Л.В. Альтшулером и его учениками. Сравнительный анализ различных термодинамических моделей уравнений состояния и обсуждение пределов их применимости в широком диапазоне параметров дано в обзоре [57]. Там же приводятся ссылки на опубликованные работы по этой теме. Теоретические модели уравнения состояния отражены в работах [65—75]. Значительное внимание уделяется исследованию влияния электронных оболочек атомов на сжимаемость веществ при сверхвысоких давлениях [62, 70—75].

Много работ посвящено исследованию фазовых переходов в веществах в ударных волнах и особенностей ударных адиабат $D(u)$, связанных с такими переходами [51—53, 76—83]. Модель атома Бора позволяет количественно определить параметры электронных фаз твердых тел и провести анализ хода кривых $D(u)$ для многих элементов и соединений, исходя из предположения, что различные участки кривой $D(u)$ могут отвечать различным фазам твердого тела с различной равновесной плотностью и модулем объемного сжатия [84].

В данном обзоре не рассматриваются вопросы истории развития теории атома Бора (на эту тему см. [85—90]). Целью его является попытка показать мо-

дель Бора не как исторический феномен, а как действующую физическую теорию.

1. Уровни энергии свободных атомов и ионов.

1.1. Водородоподобные ионы. Как известно, значения энергии водородоподобных ионов описываются формулой Дирака—Зоммерфельда [3, 6]

$$E(n, k) = mc^2 \left\{ \left[1 + \left[\frac{\alpha Z}{n - k + (k^2 - \alpha^2 Z^2)^{1/2}} \right]^2 \right]^{-1/2} - 1 \right\}, \quad (1)$$

где n — главное квантовое число, $k = j + (1/2)$, j — квантовое число полного момента (суммы орбитального момента и спина), α — постоянная тонкой структуры, m — масса электрона, c — скорость света, Z — заряд ядра иона. При $k = n$

$$E = mc^2 \{ [1 - (\alpha^2 Z^2 / n^2)]^{1/2} - 1 \}. \quad (2)$$

Приведем вывод формулы (2) как результат решения релятивистской задачи в модели Бора — Зоммерфельда для круговых орбит. С учетом движения ядра значение энергии равно

$$E = mc^2 \{ [1 - (v^2/c^2)]^{-1/2} - 1 \} + (MV^2/2) - (Ze^2/r), \quad (3)$$

где M , V — масса и скорость ядра, e — заряд электрона, r — радиус его орбиты. Из условия квантования момента количества движения электрона $mvr[1 - (v^2/c^2)]^{-1/2} = n\hbar$ получаем

$$[1 - (v^2/c^2)]^{-1/2} = [1 + (\alpha^2 n^2 / x^2)]^{1/2},$$

где $x = r/a_0$; a_0 — боровский радиус. При этом энергия равна (в ат. ед.)

$$E(x) = \frac{1 + (m/M)}{\alpha^2} \times \{ [1 + (\alpha^2 n^2 / x^2)]^{1/2} - 1 \} - (Z/x). \quad (4)$$

Стационарное состояние определяется из условия минимума энергии $\partial E / \partial x = 0$. Отсюда получаем радиус стационарной орбиты

$$x = \frac{n^2 [1 + (m/M)]}{Z} \times \left\{ 1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{[1 + (m/M)]^2 n^2} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

и значение энергии

$$E = \frac{1 + (m/M)}{\alpha^2} \times \left\{ \left[1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{[1 + (m/M)]^2 n^2} \right]^{1/2} - 1 \right\}. \quad (6)$$

Выражение (6) при $m/M \ll 1$ совпадает с (2), атомная единица энергии $\alpha^2 mc^2$. Скорость электрона при

движении по орбите такая же, как в нерелятивистском случае: $v = Z\alpha c/n$. Из выражения (5) получаем

$$Z = \frac{n^2 [1 + (m/M)]}{x [1 + (\alpha^2 n^2 / x^2)]^{1/2}}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (4), получаем

$$E = \frac{1 + (m/M)}{\alpha^2} \times \left\{ \frac{1}{[1 + \alpha^2 n^2 / x^2]^{1/2}} - 1 \right\}. \quad (8)$$

В формуле (6) нет зависимости от величины полного момента j , которая имеется в теории Дирака. Подставляя в формулу Дирака (1) значение Z из (7), получим значения энергии при различных j , выраженные через значения радиуса орбиты электрона. Разность этого значения и выражения (8) определяет мультиплетный сдвиг уровней энергии $\Delta E_M = D(x, n, j)$:

$$D(x, n, j) = \frac{1}{\alpha^2} \left(\left[1 + \left\{ \frac{\alpha \Phi(x, n)}{n - k + [k^2 - (\alpha^2 \Phi^2(x, n))]^{1/2}} \right\}^2 \right]^{-1/2} - \frac{x \Phi(x, n)}{n^2} \right), \quad (9)$$

где $k = j + (1/2)$; функция $\Phi(x, n) = n^2/(x^2 + \alpha^2 n^2)^{1/2}$.

Сделанный переход к зависимости энергии от радиуса орбиты электрона, а не от заряда ядра Z , естественно, не дает ничего нового для водородоподобных ионов, однако оказывается удобным при расчете атомных систем с числом электронов, большим одного. Мультиплетное расщепление, известное под названием тонкой структуры уровней, впервые было теоретически объяснено А. Зоммерфельдом в 1916 г., исходя из представления об эллиптических орбитах. Ниже при расчетах многоэлектронных ионов мы не будем пользоваться эллиптическими орбитами, а все рассмотрение будем проводить для круговых орбит, вводя для мультиплетного расщепления поправку (9).

Начиная с $Z = 10$, становится заметным отклонение экспериментальных величин от значений, получаемых по формуле (1), в связи с влиянием радиационных эффектов. Уточнение расчетных значений энергии водородоподобных ионов в последние годы было связано с совершенствованием их метода в расчетах [91—94]. На основании данных [91] Эриксоном были рассчитаны подробные таблицы энергетических уровней одноэлектронных ионов с зарядом ядра $Z = 1—105$ [93]. Измерения величины лэмбовского сдвига уровней водородоподобных ионов фосфора [95], хлора [96], аргона [97] и никеля [98]

показывают более близкое совпадение с результатами расчетов Мора [92, 94] и подтверждаются результатами Джонсона и Зофа [99]. В расчетах [93] величина лэмбовского сдвига завышена.

Приведем интерполяционную зависимость для радиационной поправки для s -состояний $\Delta E_{\text{рад}} = L(x, n)$:

$$L(x, n) = \frac{3,375\alpha^3 n(n/x)^4}{1 + (0,114n^2/x)} - 0,0637\alpha^3(n/x)^4, \quad (10)$$

где x из (5). Рассчитанные по зависимости (10) значения радиационного сдвига энергии $1s$ -состояний отличаются для $Z < 70$ от данных [94, 99] не более чем на 0,06 эВ. Экспериментальные значения лэмбовского сдвига состояний $2s^2S_{1/2}$, $2p^2P_{1/2}$ для элементов с $Z = 15, 17$ и 8 описываются зависимостью (10) с точностью 2 %.

1.2. Основное состояние гелиеподобных ионов. Согласно Бору основное состояние гелиеподобных ионов описывается системой двух электронов, вращающихся по одной круговой орбите (и с одинаковыми скоростями) вокруг ядра. С учетом условия квантования $mvr[1 - (v^2/c^2)]^{-1/2} = \hbar$ энергия основного состояния равна

$$E(x) = \frac{2}{\alpha^2} \{ [1 + (\alpha^2/x^2)]^{1/2} - 1 \} - (2Z/x) + (1/2x). \quad (11)$$

В этой модели центр тяжести трех частиц (ядра и двух электронов) совпадает с ядром, и энергия не зависит от массы изотопа. Их условия $\partial E/\partial x = 0$ — радиус стационарной орбиты

$$x = \frac{[1 - \alpha^2(Z - 0,25)^2]^{1/2}}{Z - 0,25}.$$

Энергия основного состояния гелиеподобных ионов равна (в атомных единицах):

$$E(Z) = \frac{2}{\alpha^2} \{ [1 - \alpha^2(Z - 0,25)^2]^{1/2} - 1 \}. \quad (12)$$

Потенциал ионизации таких ионов равен разности энергии (12) и энергии водородоподобных ионов. Потенциал ионизации атома гелия, полученный в этой расчетной схеме Н. Бором [1], составляет 28,9 эВ вместо экспериментального значения 24,59 эВ [100]. С увеличением Z относительная ошибка расчетного значения потенциала ионизации снижается. Разность между расчетным и экспериментальным значениями потенциалов ионизации зависит от Z линейно:

$$I_{\text{расч}} - I_{\text{эксп}} = (Z - 0,75)/8.$$

Такая зависимость может быть получена при введении в расчет кроме электростатического кулоновско-

го взаимодействия дополнительного взаимодействия между электронами в виде $A/2x$. Из сравнения с экспериментальными данными $A = 0,25$. Функциональную зависимость $1/x$ можно понять на основе аналогии с энергией кольцевого электрического тока.

Обратим внимание, что приведенную линейную зависимость можно обнаружить лишь при релятивистской записи кинетической энергии электронов. Нерелятивистский расчет дает для разности экспериментальной и расчетной энергии основного состояния гелиеподобных ионов кривую с максимумом при $Z=14$.

Часто используют понятие экранировки заряда ядра за счет взаимодействия электронов между собой. За счет кулоновского взаимодействия электронов в гелиеподобных ионах коэффициент экранировки (по Бору) равен $\sigma_B = 0,25$, дополнительное взаимодействие дает $\Delta\sigma = 0,0625$, полный коэффициент экранировки $\sigma = 0,3125$. С учетом этой поправки энергия основного состояния гелиеподобных ионов равна

$$E(Z) = 2mc^2 \{ [1 - \alpha^2(Z - 0,3125)^2]^{1/2} - 1 \} - K, \quad (13)$$

где $K = 1,52$ эВ — постоянный член. При $\alpha Z \ll 1$ выражение (13) превращается в хорошо известное выражение (см., например, [5])

$$E(Z) = -\alpha^2 mc^2 (Z - 0,3125)^2 - K. \quad (14)$$

Таким образом, выражение (13) является естественным обобщением формулы (14) на релятивистский случай. Поправка за счет релятивистской зависимости массы электрона от скорости равна

$$E_{\text{рел}} = mc^2 [2 \{ [1 - \alpha^2(Z - 0,3125)^2]^{1/2} - 1 \} + \alpha^2(Z - 0,3125)^2]. \quad (15)$$

При больших Z , как и в случае водородоподобных ионов, необходим учет радиационных эффектов. Расчет радиационных эффектов является трудной самостоятельной задачей. В работе [36] они учтены эффективно, используя функциональную зависимость, как для водородоподобных ионов (т. е. в форме (10)), и, подбирая коэффициент таким, чтобы получить наилучшее расчетное описание имеющихся экспериментальных значений. Исходя из этого, для радиационной поправки к энергии основного состояния гелиеподобных ионов было взято выражение

$$E_{\text{рад}} = 2,828L(x, n), \quad (16)$$

где

$$L(x, n) \text{ из (10),}$$

$$x = [1 - \alpha^2(Z - 0,3125)^2]^{1/2} / (Z - 0,3125).$$

Энергия основного состояния гелиеподобных ионов является суммой значений, полученных по

формулам (13) и (16). Рассчитанные таким способом значения энергий и потенциалов ионизации ионов с $Z = 1-90$ приведены в [36]. Отличие расчетных значений энергии от экспериментальных данных [100] (для $Z < 20$) не превышает 0,03 эВ (относительная точность $10^{-4}-10^{-6}$). Отметим, что при $Z = 20$ релятивистская поправка (15) составляет 55 эВ, радиационная поправка (16) — 4,5 эВ. Высокая точность совпадения расчетных и экспериментальных значений позволяет с большой долей уверенности использовать расчетные величины при больших Z , когда нет надежных экспериментальных данных. Расчетные значения [19] потенциалов ионизации основного состояния гелиеподобных ионов несколько хуже описывают эксперимент, но отличие их от данных [36] при $Z < 45$ не превышает 1,5 эВ (относительная разница меньше 10^{-4}).

1.3. Литиеподобные ионы. Образование основного состояния литиеподобных ионов и их состояний с возбуждением внешнего электрона можно представить как присоединение к гелиеподобному иону в основном состоянии электрона с моментом количества движения $n\hbar$ (n — главное квантовое число внешнего электрона). Энергия таких систем включает в себя энергию гелиеподобного иона

$$\frac{2}{\alpha^2} \{ [1 + (\alpha^2/x^2)]^{1/2} - 1 \} - [2(Z - 0,3125)/x] - K, \quad (17)$$

кинетическую энергию внешнего электрона

$$\frac{1}{\alpha^2} \{ [1 + (\alpha^2 n^2/y^2)]^{1/2} - 1 \}, \quad (18)$$

энергию электростатического взаимодействия внешнего электрона с внутренним ионом

$$-(Z - 2)/y; \quad (19)$$

здесь $x = r_1/a_0, y = r_2/a_0$, r_1, r_2 — радиусы внутренней и внешней орбит, a_0 — радиус Бора, энергия в атомных единицах. Выражения для энергии записаны с учетом квантования момента количества движения электронов:

$$mvr_1 [1 - (v_1^2/c^2)]^{-1/2} = \hbar,$$

$$mvr_2 [1 - (v_2^2/c^2)]^{-1/2} = n\hbar.$$

Для нахождения поправки к энергии взаимодействия внешнего электрона с внутренними воспользуемся, как и в случае основного состояния атома гелия, аналогией с взаимодействием электрических токов. Энергия такого взаимодействия будет положительной или отрицательной в зависимости от направления движения электронов во взаимодействующих кольцах (в одном направлении или противоположных). Энергия взаимодействия токов равна

[101]:

$$E_{вз} \sim i_1 i_2 \int \frac{ds_1 ds_2}{r_{12}}. \quad (20)$$

Для коаксиальных колец с током радиусом x и y :

$$E_{вз} \sim i_1 i_2 \int_0^{2\pi} (x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{-1/2} d\varphi. \quad (21)$$

Электрический ток

$$i_{1,2} \sim ev_{1,2} [1 - (v_{1,2}^2/c^2)]^{1/2}.$$

Выражая $v_{1,2}$ через x, y из условий квантования, получаем: $i_1 \sim e\alpha c/x, i_2 \sim e\alpha en/y$. В результате энергию взаимодействия можно записать в виде

$$E_{вз} = -2AnF(x, y), \quad (22)$$

где

$$F(x, y) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}}, \quad (23)$$

A — константа, определяемая из сопоставления с экспериментальными данными. Для более полного согласования расчетных значений с экспериментом (в особенности при малых Z) учтем в энергии еще один поправочный член

$$-2Bx/ny, \quad (24)$$

где B — эмпирическая константа. Эта поправка по величине составляет 0,5—1,0 эВ и при больших Z постоянна (равна B/n^3). Стационарные состояния определяются из условий минимума энергии:

$$\partial E/\partial x = 0, \quad \partial E/\partial y = 0.$$

Из этих условий получаем следующие уравнения:

$$-\frac{1}{x^3 [1 + (\alpha^2/x^2)]^{1/2}} + \frac{Z - 0,3125}{x^2} - \frac{B}{ny} + AnF_1(x, y) = 0, \quad (25)$$

$$-\frac{n^2}{y^3 [1 + (\alpha^2 n^2/y^2)]^{1/2}} + \frac{Z - 2}{y^2} + \frac{2Bx}{ny^2} + 2AnF_2(x, y) = 0, \quad (26)$$

где

$$F_1(x, y) = -\partial F(x, y)/\partial x = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(x - y \cos \varphi) \cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}}, \quad (27)$$

$$F_2(x, y) = -\partial F(x, y)/\partial y = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(y - x \cos \varphi) \cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}}. \quad (28)$$

После несложных преобразований получаем, что

энергия стационарных состояний равна

$$E(x, y) = \frac{2}{\alpha^2} \left[\frac{1}{1 + (\alpha^2/x^2)^{1/2}} - 1 \right] + \frac{1}{\alpha^2} \left\{ \frac{1}{[1 + (\alpha^2 n^2/y^2)^{1/2}]^{1/2}} - 1 \right\} - \frac{2Bx}{ny}. \quad (29)$$

Таким образом, задача определения уровней энергии сводится к нахождению x, y в результате решения системы уравнений (25), (26). Решение этой системы возможно простым итерационным методом. Отметим, что при $x < y$

$$F(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{y^{n+1}} \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos \varphi \cdot P_n(\cos \varphi) d\varphi, \quad (30)$$

где $P_n(\cos \varphi)$ — функция Лежандра. Использование разложения (30) значительно увеличивает скорость численного счета.

Расчетное описание энергии $1s^2nl$ -состояний литиеподобных ионов достигается при значениях параметров A, B , приведенных в табл. I. Эти два параметра подбираются для каждого типа состояний атомов с данным значением l , при этом они не зависят от Z, n, j . Относительная точность описания энергии $10^{-3} - 10^{-4}$ [35]. При больших Z необходим учет сдвига уровней энергии в зависимости от полного момента j . Оказалось возможным рассчитать этот сдвиг аналогично расчету для водородоподобных ионов, исходя из выражения

$$\Delta E_M = D(y, n, j), \quad (31)$$

где $D(y, n, j)$ — функция (9). Значения y определяются из решения системы уравнений (25), (26). В случае, когда взаимодействие (22), (24) отсутствует, выражение (31) дает значение сдвига уровней, совпадающее со сдвигом уровней в теории Дирака для водородоподобных ионов с $Z^* = Z - 2$. Таким образом, при использовании значений радиусов орбит электронов из решения системы (25), (26) энергия каждого электрона описывается формулой Дирака, записанной в зависимости от радиуса орбиты электрона.

Таблица I. Параметры $1s^2nl$ -состояний литиеподобных ионов

Состояние	A	B
$1s^2ns$	0,8045	0,150
$1s^2np$	0,2455	-0,084
$1s^2nd$	0,0105	-0,003
$1s^2nf$	0,0012	-0,00027
$1s^2ng$	0,000169	0
$1s^2nh$	0,00005	0

При расчете энергии $1s^2ns$ состояний учтен поправочный член

$$\Delta E = -L(y, n), \quad (32)$$

где $L(y, n)$ взят в форме (10), интерполирующей лэмбовский сдвиг ns состояний водородоподобных ионов. Кроме того, использовалась еще поправка для $1s^2ns$ -состояний

$$\Delta E = \frac{0,48\alpha}{y^2} \left(\frac{n}{2} - 1 \right), \quad (33)$$

для $1s^2np$ -состояний

$$\Delta E = -\frac{0,68\alpha}{y^2} \left(\frac{n}{2} - 1 \right). \quad (34)$$

При $j = n - (1/2)$ мультиплетный сдвиг равен нулю и, следовательно, для состояний $2p^2P_{3/2}, 3d^2D_{5/2}, 4f^2F_{7/2}, 5g^2G_{9/2}$ релятивистские эффекты полностью учитываются релятивистской формой записи кинетической энергии. В соответствии с выражением (31) дублетное расщепление равно

$$\Delta E(^2L_{l+(1/2)} - ^2L_{l-(1/2)}) = D(y, n, l+(1/2)) - D(y, n, l-(1/2)). \quad (35)$$

В табл. II приведено сравнение полученных этим методом расчетных значений потенциалов ионизации основного состояния литиеподобных ионов с экспериментальными данными [100] и результатами других расчетов [19, 102, 103]. Расчетные значения [35] описывают данные [100] для ионов с $Z = 3-17$ с точностью лучше 0,03—0,06 эВ. Для $Z = 18-20$ в таблицах [100] приводятся приближенные оценочные значения. Изоэлектронная экстраполяция потенциалов ионизации методом работы [104] дает значения для иона $AgXVI$ $918,61 \pm 0,01$ эВ, для иона $KXVII$ $1034,81 \pm 0,04$ эВ, для иона $CaXVIII$ $1157,97 \pm 0,02$ эВ, которые мало отличаются от значений [35]. В этой же таблице приведены расчетные значения работы [102], которые близки к расчетным величинам [35] для ионов с Z до 25.

Расчет [19] очень хорошо передает потенциалы ионизации при $Z = 6-11$, при больших Z можно отметить систематическое занижение расчетных величин [19] по сравнению с данными [100], расчетными значениями [35] и тем более результатами расчетов [102]. К данным [19] близки расчетные значения работы [103] для ионов с $Z = 3-20$.

Результаты расчетов позволяют обнаружить явно ошибочные значения потенциалов ионизации ионов $CuXXVII$ и $ZnXXVIII$, приведенные в справочнике [105]: 2560 и 2730 эВ. Правильные величины — 2587,5 и 2782,6 эВ соответственно для Cu и Zn .

В табл. III дано сравнение расчетных значений [19, 35, 102, 106] разности энергий состояний

Таблица II. Сравнение расчетных значений [35], [19], [102], [103] потенциалов ионизации основного состояния литиеподобных ионов с экспериментальными данными из [100]

Z	I [100]	I [35]	I [19]	I [102]	I [103]
3	5,3918	5,4401	—	5,3900	5,3917
4	18,2113	18,2041	—	18,2098	18,2112
5	37,9309	37,9038	—	37,9300	37,9304
6	64,4944	64,4636	64,4951	64,4947	64,4939
7	97,8909	97,8637	97,8940	97,8928	97,8902
8	138,1205	138,1010	138,1241	138,1242	138,1194
9	185,1879	138,1787	185,1912	185,1947	185,1866
10	239,1007	239,1040	239,1037	239,1113	239,0990
11	299,8830	299,8865	299,8716	299,8858	299,8679
12	367,5417	367,5377	367,5069	—	367,5034
13	442,0816	442,0710	442,0229	442,0553	442,0202
14	523,5151	523,5014	523,4345	—	523,4321
15	611,8670	611,8453	611,7585	611,8187	611,7567
16	707,1620	707,1209	707,0127	—	707,0102
17	809,4126	809,3478	809,2164	809,3162	809,2133
18	—	918,5472	918,3907	—	918,3865
19	—	1034,742	1034,558	—	1034,549
20	—	1157,955	1157,743	1157,931	1157,727
22	—	1425,545	1425,267	1425,539	—
24	—	1721,541	1721,186	1721,563	—
26	—	2046,196	2045,749	2046,259	—
28	—	2399,785	2399,233	2399,906	—
30	—	2782,617	2781,939	2782,813	—
33	—	3412,430	3411,527	3412,781	—
36	—	4110,054	4108,870	4110,616	—
41	—	5427,389	5425,581	5428,471	—
54	—	9812,675	—	9816,698	—

Таблица III. Расчетные и экспериментальные значения энергии литиеподобных ионов (в эВ)

Z	Экспери- мент	Расчет			
		[35]	[19, 14]	[106]	[102]
$1s^2 2p^2 P_{3/2} - 1s^2 2p^2 P_{1/2}$					
12	0,494	0,496	0,502	0,494	—
14	1,014	1,017	1,026	1,014	—
18	3,171	3,176	3,190	3,171	—
20	5,066	5,070	5,087	5,064	5,052
26	15,962	15,970	15,997	15,965	15,930
29	25,609	25,609	25,640	25,608	—
32	39,142	39,131	39,164	39,140	—
36	64,932	64,899	64,929	64,932	64,798
42	125,84	125,76	125,77	125,87	—
54	372,38	371,78	371,61	372,36	371,72
74	—	1498,1	1496,9	1502,6	—
92	—	4159,0	4155,7	4178,4	4176,3
$1s^2 2p^2 P_{1/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$					
12	19,839	19,866	19,839	19,839	—
14	23,813	23,858	23,812	23,812	—
18	31,867	31,935	31,861	31,866	—
20	35,963	36,032	35,952	35,961	36,154
26	48,604	48,638	48,565	48,597	49,092
29	55,155	55,157	55,099	55,155	—
32	61,901	61,847	61,811	61,902	—
36	71,241	71,074	71,075	71,238	72,787
42	86,102	85,680	85,747	86,102	—
54	119,97	118,39	118,62	119,82	126,13
74	—	187,86	189,23	193,43	212,43
92	280,72	275,26	285,35	280,68	323,15

$1s^2 2p^2 P_{3/2} - 1s^2 2p^2 P_{1/2}$, $1s^2 2p^2 P_{1/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$ с экспериментальными данными [107—110]. При больших Z экспериментальные данные ограничены [111—115]. Как видно из таблицы, расчетные значения [35] тонкого расщепления энергии $2p$ -состояний очень близко совпадают с экспериментальными величинами. Отличие от недавних измерений этого интервала [115] для ионов с $Z = 26, 29$ и 32 не превышает $0,01$ эВ. Для ионов с $Z = 36, 42$ и 54 отличие расчетных значений от опытных данных находится в пределах экспериментальных ошибок. При $Z = 92$ отличие [35] от расчетного значения [106] составляет $0,4\%$.

Интервал $1s^2 2p^2 P_{1/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$ наиболее точно передается расчетом [106]. Расчетные значения [35] и [19] отличаются на несколько сотых долей эВ при $Z < 32$ и при больших Z ниже, чем данные [106]. Отметим, что новые расчетные значения [106] существенно понижены по сравнению со старыми расчетами [18] тех же авторов. Последний столбец табл. III демонстрирует, насколько грубо описывается расчетом [102] энергия возбужденных $1s^2 2p$ -состояний при достаточно хорошем описании энергии основного состояния и интервала тонкого расщепления. Правильные значения, как отмечается в [116] авторами работы [102], получаются при вычислении экранированного лэмбовского сдвига. Для переходов $2s-3p$, $2s-4p$, $2p-3s$, $2p-4s$ полученные в [35] расчетные значения близки (в пределах $0,1$ эВ) к эмпирическим данным Эдлена [20].

В качестве примера использования расчетных значений энергии состояний литиеподобных ионов приведем в табл. IV сравнение с экспериментальными данными [117], [118] длин волн переходов в спектре CIV. Расчетные длины волн из табл. IV описывают эксперимент с относительной точностью лучшей $5 \cdot 10^{-4}$.

В случае, если нужно возможно более точно рассчитать длинную (по n) цепочку возбужденных со-

Таблица IV. Сравнение расчетных и наблюдаемых [117], [118] длин волн линий (в нм) в спектре CIV

Переход	$\lambda_{\text{набл}}$	$\lambda_{\text{расч}}$
4d—6p	165,44	165,47
4p—6s	165,39	165,46
4d—6f	163,77	163,80
4s—6p	144,01	144,00
4f—7g	135,30	135,30
4d—7f	135,14	135,15
4p—7d	131,56	131,61
4d—8f	121,38	121,38
4s—7p	121,06	121,04
4p—8d	118,44	118,50
3p—4d	110,8	110,88
3d—4f	116,9	116,88
4f—5g	253,0	253,08

стояний с данным Z , это можно сделать, выбрав параметры A и B для данного ядра, а не из условия описания всей совокупности Z .

Проведенный анализ результатов расчетов показывает, что при $Z < 10$ релятивистские эффекты малы, и основной является поправка к энергии взаимодействия электронов различных оболочек, описываемая выражением (22). За счет этого взаимодействия в 1,6 раза увеличивается энергия основного состояния атома лития и во столько же раз уменьшается его размер. Величина этой поправки для $1s^2 2s$ состояния при $Z = 10$ равна 21 эВ, при $Z = 50$ она составляет 138 эВ и при больших Z линейно зависит от Z . Уменьшение радиуса орбиты внешнего электрона за счет взаимодействия (22) приводит к увеличению расщепления по полному моменту j . Еще более существенно сказывается взаимодействие (22) на мультиплетный сдвиг уровня $1s^2 2s$. Для лития значение этого сдвига в 5 раз превышает водородоподобное значение, при $Z = 30$ величина дополнительного сдвига составляет 3,5 эВ. Величины поправок большие, поэтому высокая точность совпадения расчетных данных с экспериментальными результатами свидетельствует, что взаимодействие частиц в рассматриваемой методике отражено в основном правильно. По сравнению с полуэмпирическим подходом, использующим квантовый дефект [119], рассматриваемый метод оставляет вне сомнения целочисленное квантование момента количества движения электронов, перенося трудности в область описания взаимодействия частиц.

Использование функции Дирака (9), записанной в зависимости не от Z , а от радиуса орбиты электрона, позволяет получить точное значение интервала тонкого расщепления, не прибегая к экранированному заряду ядра, обычно подбираемому эмпирически с использованием нескольких констант [19, 20].

1.4. Состояния $1snl$ гелиеподобных ионов. Гелиеподобный ион в $1snl$ -состоянии включает в себя водородоподобный ион в основном состоянии, к которому присоединяется внешний электрон с моментом количества движения $n\hbar$. Система возбужденных $1snl$ -состояний гелиеподобных ионов сложнее, чем $1s^2 nl$ -состояний литиеподобных ионов из-за нескомпенсированного спинового момента $1s$ -электрона. В результате для гелиеподобных ионов характерно наличие синглетных и триплетных термов. Энергия $1snl$ -состояний гелиеподобных ионов равна

$$E(x, y) = \frac{2}{\alpha^2} \{ [1 + (\alpha^2/x^2)]^{1/2} - 1 \} - (Z/x) + \\ + \frac{1}{\alpha^2} \{ [1 + (\alpha^2 n^2/y^2)]^{1/2} - 1 \} - \\ - [(Z-1)/y] - AnF(x, y) - (Bx/ny), \quad (36)$$

где $F(x, y)$ — функция (22), A, B — эмпирические параметры. Стационарные состояния определяются из условия минимума энергии

$$\partial E/\partial x = 0, \quad \partial E/\partial y = 0. \quad (37)$$

Из этих условий получается система уравнений, аналогичная (23), (26), решение которой определяет радиусы стационарных орбит x, y и энергию системы (36). Значения параметров A, B для различных состояний гелиеподобных ионов приведены в табл. V.

Таблица V. Параметры $1snl$ -состояний гелиеподобных ионов

Состояние	A	B
$1sns \ ^1S_0$	0,306	0,140
$1snp \ ^1P_1$	-0,143	0,05
$1snp \ ^1D_2$	0,0017	0
$1sns \ ^3S_1$	0,974	0,104
$1snp \ ^3P$	0,3775	-0,06
$1snd \ ^3D$	0,016	0

Сравнение расчетных значений разности энергий состояний $1s^2 S_{1/2} - 1snp \ ^3P_2$ с экспериментальными данными [107], [109] дано в табл. VI. Аналогичные результаты получаются для других $1snl$ -состояний. При малых Z высокая точность описания эксперимента получается при использовании двух эмпирических параметров. При больших Z существенны релятивистские эффекты. В выражении (36) используется релятивистская запись кинетической энергии. Основную часть мультиплетного сдвига уровней энергии удастся описать с помощью поправки (9) $D(y, n, j')$, где y — радиус орбиты внешнего электрона, j' — момент внешнего электрона (сумма его орбитального момента и собственного спина). Для 3P_2 - и 1P_1 -состояний $j' = 3/2$, для $^3P_0, ^3P_1, ^3S_1, ^1S_0$ -состояний $j' = 1/2$. Между собой эти состояния отличаются взаимодействием с внутренним электроном. Необходимо также учесть спин-спиновое взаимодействие и (спин—чужая орбита)-взаимодействие. Учтем эти взаимодействия эмпирически, подбирая такую зависимость от радиуса орбиты внешнего электрона y , чтобы описать экспериментальные данные для ионов по возможности с наибольшим Z . Подобранные интерполяционные зависимости для мультиплетного сдвига энергии $1snl$ -состояний гелиеподобных ионов приведены в табл. VII. Для состояний $1s2p \ ^3P_2$ поправочные члены из табл. VII равны нулю и релятивистские эффекты полностью определяются релятивистской зависимостью массы электрона от скорости. Разность энергии состояний 3P_2 и 3P_0 равна

$$D(y, n, 3/2) - D(y, n, 1/2) = 0,66 \alpha^2 (n/y)^3. \quad (38)$$

Основной вклад при больших Z дает расщепление уровня энергии внешнего электрона, следующее из формулы Дирака.

Таблица VI. Сравнение расчетных значений [34] разности энергий состояний $1s^2S_{1/2}$ и $1snr^3P_2$ (в эВ) с данными работ [107, 109]. Верхнее число — расчетное значение [34], нижнее — из [107, 109]

n	Заряд ядра Z					
	2	4	6	11	19	28
2	3,6471	33,9953	87,6831	346,1276	1114,3160	2502,522
	3,6239	33,9724	87,6714	346,1340	1114,3250	2502,521
3	1,5811	14,0009	38,5536	152,9204	493,6567	1110,400
	1,5810	14,0031	38,5566	152,9159	493,6590	1110,413
4	0,8790	7,8178	21,5763	85,7708	277,1943	623,7641
	0,8802	7,8194	21,5779	85,7671	277,1954	623,7705
5	0,5587	4,9818	13,7674	54,7991	177,2066	398,8196
	0,5599	4,9812	13,7702	54,7971	177,2086	398,8610
6	0,3863	3,4497	9,5417	38,0114	122,9654	276,7576
	0,3876	—	9,5419	—	—	—
7	0,2829	2,5293	7,0003	27,9039	90,2910	203,2198
	0,2838	—	7,0005	—	—	—

Таблица VII. Мультиплетный сдвиг энергии $1snl$ -состояний гелиеподобных ионов

Состояние	j'	Сдвиг энергии состояния
3P_2	3/2	$D(y, n, 3/2) + 0,001225[(n/2) - 1]/y^2$
3P_0	1/2	$D(y, n, 1/2) + \{0,001225[(n/2) - 1]/y^2\} + 0,67\alpha^2(n/y)^3$
3P_1	1/2	$D(y, n, 1/2) + \{0,001225[(n/2) - 1]/y^2\} + 0,67\alpha^2(n/y)^3 + 0,67\alpha^2[(n/y)^3 - (11,6/y^2)]$
3S_1	1/2	$D(y, n, 1/2) + \{0,0025[(n/2) - 1]/y^2\} - 0,054\alpha^2(n/y)^3$
1S_0	1/2	$D(y, n, 1/2) - \{0,0035[(n/2) - 1]/y^2\} + 0,67\alpha^2(n/y)^3$
1P_1	3/2	$D(y, n, 3/2) - \{0,0016[(n/2) - 1]/y^2\} + 1,33\alpha^2[(n/y)^3 - (11,6/y^2)]$

Таблица VIII. Сравнение расчетных значений длин волн переходов $1s2l - 1s^2$ (в Å) с экспериментальными данными

Ион	Переход	$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{теор}}$		
ArXVII	$1s2p\ ^1P_1 - 1s^2$	3,9491 ^a	3,9486 ^a	3,9492 ^c	3,9490 ^a
	$1s2p\ ^3P_2 - 1s^2$	3,9657 ^a	3,9656 ^a	3,9660 ^c	3,9659 ^a
	$1s2p\ ^3P_1 - 1s^2$	3,9693 ^a	3,9694 ^a	3,9695 ^c	3,9693 ^a
CrXXIII	$1s2s\ ^3S_1 - 1s^2$	—	3,9938 ^a	3,9943 ^c	—
	$1s2p\ ^1P_1 - 1s^2$	2,1818 ^b	2,1817 ^c	2,1821 ^c	2,1826 [*]
	$1s2p\ ^3P_2 - 1s^2$	2,1886 ^b	2,1884 ^a	2,1886 ^c	2,1895 [*]
	$1s2p\ ^3P_1 - 1s^2$	2,1927 ^b	2,1925 ^a	2,1926 ^c	2,1934 [*]
FeXXV	$1s2s\ ^3P_1 - 1s^2$	2,2035 ^b	2,2032 ^a	2,2035 ^c	2,2044 [*]
	$1s2p\ ^1P_1 - 1s^2$	1,8500 ^b	1,8501 ^a	1,8504 ^c	1,8508 [*]
	$1s2p\ ^3P_2 - 1s^2$	1,8552 ^b	1,8552 ^a	1,8555 ^c	1,8561 [*]
	$1s2p\ ^3P_1 - 1s^2$	1,8592 ^b	1,8588 ^a	1,8596 ^c	1,8602 [*]
GeXXXI	$1s2s\ ^3P_1 - 1s^2$	1,8681 ^b	1,8680 ^a	1,8682 ^c	1,8689 [*]
	$1s2p\ ^1P_1 - 1s^2$	1,20599 ^r	1,20605 ^d	1,20608 ^c	1,20603 ³
	$1s2p\ ^3P_2 - 1s^2$	1,20848 ^r	1,20845 ^d	1,20859 ^c	1,20847 ³
	$1s2p\ ^3P_1 - 1s^2$	1,21294 ^r	1,21288 ^d	1,21309 ^c	1,21290 ³
	$1s2s\ ^3P_1 - 1s^2$	1,21776 ^r	1,21776 ^d	1,21790 ^c	1,21778 ³

^a [120], ^b [121], ^c [123], ^r [124], ^a [34], ^e [19], ^{*} [125], ³ [127]

Используя расчетные значения энергий $1snl$ -состояний гелиеподобных ионов [34] и энергий гелиеподобных ионов в основном состоянии [36], можно вычислить энергии и длины волн переходов между любыми из 1P_1 -, 1S_0 -, $^3P_{0,1,2}$ - и 3S_1 -состояний гелиеподобных ионов с $Z = 2 - 50$, $n = 2 - 9$. В табл. VIII

для ионов аргона, хрома, железа и германия дается сопоставление с прецизионными измерениями [120—124] расчетных значений [34, 19, 125, 127] длин волн переходов $1s2p - 1s^2$. Расчетные значения [34] наиболее точно описывают экспериментальные длины волн. Достаточно близки к ним результаты

расчетов [19]. Заметное отличие от эксперимента результатов расчетов [125], по-видимому, связано с недостаточно корректным расчетом энергии основного состояния гелиеподобных ионов. Расчетная разница энергий состояний $1s2p\ ^3P_2 - 1s2s\ ^3S_1$ описывается расчетом [126] этого же автора с точностью 0,01 эВ, в то время как разница расчетного значения [125] и эксперимента для переходов $1s2l - 1s^2$ составляет при $Z = 24 - 27$ примерно 2–3 эВ. В работе [127] исправление результатов расчетов [19] также касается основного состояния гелиеподобно иона (энергия для Ge увеличена на 0,98 эВ).

В табл. IX показаны наши расчетные значения длин волн резонансных переходов $1snr\ ^1P_1 - 1s^2\ ^1S_0$ иона FeXXV (в ангстремах) и экспериментальные данные работы [128]. Экспериментальная неопределенность λ оценивается в [128] величиной 0,0006 Å. Как правило, разность расчетных и опытных величин не выходит за пределы экспериментальной погрешности.

Таблица IX. Длины волн переходов $1snr\ ^1P_1 - 1s^2\ ^1S_0$ иона FeXXV

n	$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{расч}}$	n	$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{расч}}$
2	1,8504	1,8501	7	—	1,4325
3	1,5738	1,5730	8	—	1,4258
4	1,4948	1,4945	9	—	1,4212
5	1,4605	1,4607	10	—	1,4180
6	1,4433	1,4430	∞	—	1,4043

В табл. X приведено сравнение экспериментальных значений длин волн переходов $1s2p\ ^3P_2 - 1s2s\ ^3S_1$ ионов с $Z = 10-36$ [129–133] с расчетными данными [34], с результатами расчетов работы [19] и с расчетами Дрейка, приведенными в [129–133]. Относительная точность совпадения 10^{-3} и лучше. Это хорошая точность, учитывая то, что переходы происходят между состояниями с одинаковыми значениями n . В табл. X дано также для иона U^{90+} сравнение расчетного значения [34] с расчетными значениями работ [134] и [14]. С высокой точностью (10^{-4}) совпадает интервал $1s2p\ ^3P_2 - ^3P_0$ для U^{90+} в расчете [34] (4256,55 эВ) и в работе [134] (4256, 05 эВ).

Таблица X. Сравнение длин волн (в ангстремах) переходов $1s2p\ ^3P_2 - 1s2s\ ^3S_1$

Z	Эксперимент	Расчет		
		[34]	[19, 14]	Дрейк
10	$1248,11 \pm 0,03$ [129]	1247,71	1247,72	1248,09
20	$466,8 \pm 0,1$ [130]	466,64	466,82	466,90
22	$389,49 \pm 0,07$ [131]	389,47	389,55	389,57
29	$206,65 \pm 0,08$ [132]	206,85	206,83	206,75
36	$111,15 \pm 0,08$ [133]	111,20	111,22	—
92	—	2,7434	2,7435	2,7463

1.5. Состояния бериллиеподобных и бороподобных ионов с эквивалентными электронами. Рассмотрим состояния $1s^2s^2$, $1s^2p^2$, $1s^2p^3$. Общим для этих состояний является наличие во второй оболочке эквивалентных электронов. В теории Бора эквивалентными (неразличимыми) называются электроны, вращающиеся вокруг ядра по одной круговой орбите и расположенные на равных угловых интервалах, т.е. в углах правильных многоугольников. Взаимодействие таких электронов между собой уменьшает энергию связи электронов с ядром, что эквивалентно частичной экранировке заряда ядра. Общая формула для коэффициента экранировки σ при электростатическом взаимодействии N эквивалентных электронов получена Бором [1]:

$$\sigma = \frac{1}{4} \sum_{s=1}^{N-1} \frac{1}{\sin(s\pi/N)}. \quad (39)$$

В табл. XI воспроизведена часть значений $\sigma(N)$, рассчитанных Бором.

Таблица XI. Коэффициенты экранировки по Бору [1]

N	2	3	4	5	6
$\sigma(N)$	0,25	0,577	0,957	1,376	1,827

При вычислении энергии $1s^2l^N$ -состояний будем исходить из того, что взаимодействие $2l$ -электронов с ядром и двумя внутренними $1s$ электронами такое же, как в состояниях $1s^2l$ литиеподобных ионов. Кроме того, необходимо учесть энергию взаимодействия $2l$ -электронов между собой. Как и в основном состоянии гелиеподобных ионов это взаимодействие не ограничивается электростатическим взаимодействием. В табл. XII приведены полученные эмпирически коэффициенты экранировки заряда ядра за счет взаимодействия между собой эквивалентных электронов в конфигурациях $1s^2l^N$. Эти коэффициенты экранировки достаточно хорошо отражают общую зависимость от числа электронов, которая следует из теории Бора. В то же время имеется заметное отличие коэффициентов экранировки для одной и той же электронной конфигурации в зависимости от типа терма.

При больших Z существенным является мультиплетный сдвиг энергии состояний. Интерполяционные зависимости для мультиплетного сдвига энергии $1s^2l^N$ состояний приведены также в табл. XII.

Рассчитанные таким способом значения энергий состояний бериллиеподобных и бороподобных ионов с $Z = 4-90$ получены в работе [135]. Там же дано сравнение с имеющимися экспериментальными данными [100, 110] и результатами расчетов [136]. От-

метим достаточно высокую точность описания в работе [135] энергии $1s^2 2s^2 {}^1S_0$ - и $1s^2 2p^2 {}^3P_{0,2}$ -состояний бериллиепоподобных ионов (как правило, отклонение не превышает сотых долей электронвольта). Разность энергий состояний $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ (крайних в мультиплете) описывается функцией $D(y, 2, 1/2)$ с точностью 1 % (см. ниже табл. XIII). Для состояний $1s^2 2p^2 {}^1D_2$, 1S_0 получаются не очень точные результаты для ионов с малым $Z = 4-9$. Значения энергий состояний $1s^2 2p^3$ описываются расчетом [135] в основном с точностью 0,1 эВ.

Таблица XII. Коэффициенты экранировки аза счет взаимодействия электронов в конфигурациях $1s^2 2p^n$ и мультиплетный сдвиг уровней энергии

Состояние	σ	σ_B	Сдвиг энергии
$1s^2 2s^2 {}^1S_0$	0,2757	0,25	$1,75D(y, 2, 1/2)$
$1s^2 2p^2 {}^3P_2$	0,329	0,25	$0,25D(y, 2, 1/2)$
$1s^2 2p^2 {}^3P_{1,0}$	0,329	0,25	$1,25D(y, 2, 1/2)$
$1s^2 2p^2 {}^1D_2$	0,3637	0,25	
$1s^2 2p^2 {}^1S_0$	0,447	0,25	
$1s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}$	0,66	0,577	$D(y, 2, 1/2)$
$1s^2 2p^3 {}^2D_{5/2}$	0,702	0,577	$D(y, 2, 1/2)$
$1s^2 2p^3 {}^2P_{3/2}$	0,743	0,577	$D(y, 2, 1/2)$

Состояния с эквивалентными электронами встречаются также у ионов последовательности гелия и лития, в которых в возбужденном состоянии находятся одновременно два электрона. Такие ионы наблюдаются в плазме многозарядных ионов благодаря линиям, которые являются сателлитными к резонансным линиям соответственно водородоподобных и гелиеподобных ионов.

Энергия состояний $2p^2$ гелиеподобных ионов может быть представлена в аналитическом виде аналогично энергии основного состояния гелиеподобных ионов (13)

$$E(Z) = \frac{2}{\alpha^2} \{ [1 - [\alpha^2(Z - \sigma)^2/4]]^{1/2} - 1 \} - K. \quad (40)$$

Радиус орбиты, по которой движутся электроны, равен

$$x = \frac{4\{1 - [\alpha^2(Z - \sigma)^2/4]\}^{1/2}}{Z - \sigma}. \quad (41)$$

Коэффициент экранировки σ и параметр K подбираются на основании экспериментальных данных. Наилучшее согласие для $2p^2 {}^3P$, 1D -состояний получается при значениях σ , совпадающих с коэффициентами взаимной экранировки $2p^2$ -электронов в состояниях $1s^2 2p^3 {}^3P$, 1D бериллиепоподобных ионов (см. табл. X). Это означает, что наличие $1s$ электронов не влияет на закон взаимодействия $2p^2$ -электронов между собой. Параметр K для $2p^2 {}^3P$ -состояний

равен 0,38 эВ, для $2p^2 {}^1D$ -состояний — 0,76 эВ. При больших Z в расчетах приняты те же зависимости для мультиплетных сдвигов, что и для соответствующих состояний бериллиепоподобных ионов из табл. X. Расчетные значения энергий дважды возбужденных состояний гелиеподобных ионов получены таким способом в [137]. При $Z = 6-12$ совпадение данных [137] и [19] с точностью 0,1 эВ. При больших Z расчет [19] дает несколько большее значение энергии, при $Z = 26$ отличие составляет 5 эВ (относительное отличие 10^{-3}). Значения длин волн переходов $2p^2 {}^3P_0 - 1s2p {}^1P_1$, $2p^2 {}^1D_2 - 1s2p {}^1P_1$ рассчитанные с использованием значений энергии $2p^2$ -состояний из [137] и значений энергии $1s2p {}^1P_1$ -состояний из [34], меньше, чем по расчету [19], на примерно один миллиангстрем. В табл. XIII дано сравнение расчетных значений для интервалов $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ [135] и $2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ [137] с результатами расчетов [19], [136] и экспериментальными данными, приведенными в работе [110]. При $Z < 17$ результаты расчетов [135] для интервала $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ отличаются от данных работы [110] на 0,2—2 %. Отличие результатов расчетов работы [136] от данных [110] в 2—3 раза больше. При $Z = 26$ значение [135] интервала $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ на 0,70 эВ больше, чем в работе [136]. При больших Z различие возрастает и при $Z = 45$ достигает 6,88 эВ. Расчетные данные для $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ [135] и $2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ [137] следуют закономерности: интервал $2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ для гелиеподобного иона с данным Z несколько меньше интервала $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ для бериллиепоподобного иона с зарядом ядра на две единицы большим.

Таблица XIII. Сравнение с экспериментальными данными [110] расчетных значений [135] и [136] интервалов $1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ бериллиепоподобных ионов и расчетных значений [19] и [137] интервалов $2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$ гелиеподобных ионов (в см⁻¹)

Z	$1s^2 2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$			$2p^2 {}^3P_2 - {}^3P_0$	
	[135]	[136]	[110]	[137]	[19]
4	3,63	—	3,43	66,4	—
5	22,7	—	22,4	174	—
6	78,5	83	76,5	378	410
7	201,2	209	198	724	621
8	429,5	441	424,5	1267	1336
9	811	828	804	2070	2119
10	1403	1426	1394	3205	3245
11	2271	2300	2248	4754	4772
12	3489	3527	3467	6807	6511
13	5141	5189	5113	9466	9000
14	7321	7377	7306	12837	12140
15	10130	10192	10091	17042	16044
16	13680	13739	13631	22208	20823
17	18093	18131	18060	28474	26050
20	37863	37523	—	55399	48551
22	58016	56834	—	81833	71362
25	102228	98108	—	138105	113322
28	168146	158655	—	219732	176836

Рассчитанное таким способом тонкое расщепление состояний $2p^2 3P_2 - 3P_0$ при $Z < 13$ хорошо согласуется с результатами расчетов [19]. При больших Z данные работы [19] для тонкого расщепления $2p^2 3P$ -состояний ниже расчетных значений [137], при $Z = 28$ ниже в 1,24 раза. При сравнении полученных тем же способом, что и в [137], расчетных значений [34—36, 135] с экспериментальными результатами для других состояний многоэлектронных ионов различие в тонком расщеплении обычно меньше 1 %, а для ионов с $Z > 20$ меньше 0,1 %. С такой же точностью совпадают с результатами [35] и расчетные значения работы [19] для интервалов $1s^2 2p^2 3P_{3/2} - 2P_{1/2}$ литиеподобных ионов. Столь большое отличие значений [137] интервалов $2p^2 3P_2 - 3P_0$ от расчетных значений работы [19] может быть связано с более грубым по сравнению, например, с состояниями литиеподобных ионов, описанием энергии двукратно возбужденных состояний в работе [19].

Значения энергии дважды возбужденных состояний $1s2p^2 3P$ литиеподобных ионов были определены, исходя из того, что закон взаимодействия $2p$ -электронов с $1s$ -электроном такой же, как для состояний $1s2p^3 P$ гелиеподобных ионов (с теми же параметрами). Взаимодействие $2p$ -электронов между собой описывается с использованием тех же параметров (коэффициент экранирования σ), что и для состояний $2p^2 3P$ гелиеподобных ионов и $1s^2 2p^2 3P$ бериллиеподобных ионов.

Значения разности энергии состояний $1s^2 S_{1/2} - 1s2p^2 3P_{3/2}$ получены для ионов с $Z = 2 - 100$ в результате такого рода расчетов в работе [137]. Сравнение этих данных с результатами расчетов работы [19] показало очень хорошее совпадение результатов расчетов [137] и данных работы [19] имеется для $Z < 12$, при больших Z значения [137] энергии несколько меньше. Отличие при $Z = 26$ составляет 5 эВ. Тонкое расщепление состояний $1s2p^2 4P_{3/2}, 4P_{1/2}$ рассчитывалось таким же образом, как и тонкое расщепление состояний $1s2p^3 P_2 - 3P_0$ гелиеподобных ионов.

1.6. Энергия ридберговских состояний ионов. Ридберговскими называются состояния сложных ионов с высоким значением возбуждения n . При больших n энергия переходов между состояниями с различными n приближается к значению энергии в водородоподобных ионах. Переходы между состояниями с одинаковыми значениями n не могут быть описаны водородоподобным приближением и даже при очень больших n состояния ионов сохраняют свою индивидуальность.

В соответствии с разложением (30)

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}} = \frac{x}{2y^2} + \frac{3x^3}{16y^4} + \dots \quad (42)$$

При $x/y \ll 1$ в выражении (42) можно оставить только один первый член. Тогда в нерелятивистском приближении энергия состояний $1s^c n l$ (где C — количество электронов в $1s$ -состоянии) равна

$$E(x, y) = C \left(\frac{1}{2x^2} - \frac{Z - \sigma}{x} \right) + \frac{n^2}{2y^2} - \frac{Z - C}{y} - \frac{CAnx}{2y^2} - \frac{CBx}{ny} \quad (43)$$

Это выражение описывает энергию высоковозбужденных состояний гелиеподобных ($C = 1$; $\sigma = 0$) и литиеподобных ($C = 2$, $\sigma = 0,3125$) ионов.

Условия минимума энергии дают

$$-\frac{1}{x^3} + \frac{Z - \sigma}{x^2} - \frac{An}{2y^2} - \frac{B}{ny} = 0, \quad (44)$$

$$-\frac{n^2}{y^3} + \frac{Z - C}{y^2} + \frac{CAnx}{y^3} + \frac{CBx}{ny^2} = 0. \quad (45)$$

Пренебрегая влияниями внешнего электрона на радиус внутренней орбиты ($x = 1/(Z - \sigma)$), из уравнения (45) получаем

$$y = \frac{n^2 - [CAn/(Z - \sigma)]}{Z - C + [CB/n(Z - \sigma)]} \quad (46)$$

Разность энергии состояний $1s^c$ и $1s^c n l$ равна

$$E = - \frac{\{Z - C + [CB/n(Z - \sigma)]\}^2}{2\{n^2 - [CAn/(Z - \sigma)]\}} \quad (47)$$

Более точное решение уравнений (44), (45) и использование большего числа членов в разложении (42) при получении приближенного решения большого смысла не имеет, так как легко получить точное численное решение (как это и делается). Ценность выражений (46), (47) в их наглядности, а область применимости определяется сравнением с точным решением.

Высокая точность описания формулой (47) энергии высоковозбужденных состояний гелиеподобных ионов показана в работе [34].

Из сравнения с численным решением следует, что формула (47) является хорошим приближением и при малых n в случае, когда несущественны релятивистские эффекты.

При описании энергии возбужденных состояний часто используется понятие квантового дефекта. Энергия возбужденных состояний представляется в виде:

$$E_n = - \frac{(Z - C)^2}{2(n - \delta(Z))^2} \quad (48)$$

Формула (47) позволяет получить аналитическую зависимость квантового дефекта от Z :

$$\delta(Z) = \frac{CA}{2(Z - \sigma)} + \frac{CB}{(Z - \sigma)(Z - C)}. \quad (49)$$

Другой формой представления энергии сложных ионов является использование коэффициентов экранирования σ :

$$E_n = -\frac{(Z - \Sigma)^2}{2n^2}. \quad (50)$$

Из формулы (47) можно получить зависимость коэффициента экранирования Σ от заряда ядра Z и главного квантового числа n для каждого типа состояний гелиеподобных и литиеподобных ионов:

$$\Sigma(Z, n) = C - \frac{CA(Z - C)}{2n(Z - \sigma)} - \frac{CB}{n(Z - \sigma)}. \quad (51)$$

1.7. Общее выражение для энергии ионов с тремя электронными оболочками. Ионы с тремя электронными оболочками образуют большой класс состояний типа $1s^2mnl'$, $1s^22l^2nl'$, $1s^22lnl'^2$ и другие, а также аналогичных состояний для ионов с одним электроном в $1s$ -состоянии. При расчете энергии таких систем будем исходить из того, что закон взаимодействия электронов в любых двух электронных оболочках не зависит от наличия и количества электронов на третьей оболочке. Это предположение аналогично принципу линейности (или суперпозиции) в электрических и волновых явлениях.

Пусть x, y, u — радиусы (в единицах a_0) первой, второй и третьей электронных оболочек, C_1, C_2, C_3 — количество электронов на этих оболочках, $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ — коэффициенты экранировки за счет взаимодействия эквивалентных электронов в данной оболочке, A_{ik}, B_{ik} — константы взаимодействия в формулах (22), (24) электронов разных оболочек (с номерами i и k).

Энергия системы с тремя электронными оболочками равна

$$\begin{aligned} E(x, y, u) = & \frac{C_1}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{\alpha^2}{x^2} \right)^{1/2} - 1 \right] - \\ & - \frac{C_1(Z - \sigma_1)}{x} + \frac{C_2}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{4\alpha^2}{y^2} \right)^{1/2} - 1 \right] - \\ & - \frac{C_2(Z - C_1 - \sigma_2)}{y} - 2A_{12}C_1C_2F(x, y) - \\ & - \frac{C_1C_2B_{12}x}{2y} + \frac{C_3}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{\alpha^2n^2}{u^2} \right)^{1/2} - 1 \right] - \\ & - \frac{C_3(Z - C_1 - C_2 - \sigma_3)}{u} - \\ & - A_{13}C_1C_3nF(x, u) - A_{23}C_2C_3nF(y, u) - \\ & - \frac{C_1C_3B_{13}x}{nu} - \frac{C_2C_3B_{23}y}{nu}; \end{aligned} \quad (52)$$

здесь функция $F(x, y)$ определяется выражением (23). Стационарные состояния находятся из условия минимума энергии

$$\partial E / \partial x = 0, \quad \partial E / \partial y = 0, \quad \partial E / \partial u = 0. \quad (53)$$

Из этих условий получается система трех уравнений, решение которой определяет x, y, u , а затем и энергию состояния

$$\begin{aligned} E(x, y, u) = & \frac{C_1}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{\alpha^2}{x^2} \right)^{-1/2} - 1 \right] + \\ & + \frac{C_2}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{4\alpha^2}{y^2} \right)^{-1/2} - 1 \right] + \\ & + \frac{C_3}{\alpha^2} \left[\left(1 + \frac{\alpha^2n^2}{u^2} \right)^{-1/2} - 1 \right] - \\ & - \frac{C_1C_2B_{12}x}{2y} - \frac{C_1C_3B_{13}x}{nu} - \frac{C_2C_3B_{23}y}{nu}. \end{aligned} \quad (54)$$

Выражение (52) записано с учетом квантования момента количества движения электронов на каждой орбите, в ней также учтена релятивистская зависимость массы электронов от их скорости. Кроме того, необходимо учесть мультиплетный сдвиг энергии и радиационные эффекты.

1.8. Состояния $1s^22lnl'$ бериллиеподобных ионов. Состояния бериллиеподобных ионов $1s^22lnl'$ могут быть типа $1s^22snl'$ с возбуждением одного внешнего электрона, либо типа $1s^22pnl'$, когда возбуждаются оба внешних электрона. Взаимодействие электронов остова ($1s^22s$ или $1s^22p$) такое же, как в соответствующих состояниях литиеподобных ионов. Энергия взаимодействия внешнего электрона с внутренними $1s$ -электронами записывается так же (и с теми же константами), как и в литиеподобных ионах. Из сопоставления с экспериментальными данными подбираются константы взаимодействия внешнего электрона с электроном второй оболочки. Параметры A_{23}, B_{23} ряда таких состояний бериллиеподобных ионов приведены в табл. XIV. Рассчитанные таким способом значения разности энергий состояний $1s^22l$ и $1s^22lnl'$ ионов с $Z = 4-50$, $n = 3-6$ приведены в работе [138]. Экспериментальные данные для энергии возбужденных состояний бериллиеподобных ионов имеются для ионов со сравнительно малым Z . В табл. XV приводится сравнение значений разности энергий состояний $1s^22l$ и $1s^22l3l'$ [138], рассчитанных с параметрами из табл. XIV с данными работ [107, 109]. Совпадение в большинстве случаев лучше 0,1 эВ.

Энергия возбужденных состояний с большими значениями n известна для ряда бериллиеподобных ионов азота [108]. Сравнение этих данных со значениями, рассчитанными приведенным выше спосо-

бом, показывает, что расчет [138] довольно хорошо воспроизводит значения работы [108].

Таблица XIV. Параметры A_{23} , B_{23} состояний бериллиепоподобных ионов

Состояние	A_{23}	B_{23}
$1s^2 2sns \ ^3S_1$	0,460	0,085
$1s^2 2sns \ ^1S_0$	0,310	0,095
$1s^2 2snr \ ^3P_{0,1,2}$	0,321	0,070
$1s^2 2pns \ ^3P_{0,1,2}$	0,346	0,039
$1s^2 2pnr \ ^3P_{0,1,2}$	0,190	0,039
$1s^2 2pnr \ ^1P_1$	0,376	0,040
$1s^2 2pnr \ ^3D_{1,2,3}$	0,326	0,040
$1s^2 2pnr \ ^3S_1$	0,223	0,066
$1s^2 2pnd \ ^1D_2$	0,043	0,136
$1s^2 2snd \ ^3D_{1,2,3}$	0,190	0

Таблица XV. Сравнение расчетных значений энергии (в эВ) состояний $1s^2 2nl'$ [138] бериллиепоподобных ионов с данными работ [107] и [109]

Z	$E[138]$	$E[107, 109]$	$E[138]$	$E[107, 109]$
	$1s^2 2s \ ^2S_{1/2} - 1s^2 2s 3s \ ^3S_1$		$1s^2 2s \ ^2S_{1/2} - 1s^2 2s 3p \ ^3P_2$	
4	2,8630	2,8653	1,9965	2,0191
5	9,0260	9,0661	7,2627	7,3025
6	18,2979	18,3497	15,6411	15,6885
7	30,6337	30,6964	27,0866	27,1397
8	46,0184	46,0670	41,5810	41,6101
9	64,4463	64,5075	59,1156	59,1593
10	85,9159	—	79,6863	79,7271
11	110,4280	110,4566	103,2907	103,2969
12	137,9849	137,9579	129,9280	129,7877
	$1s^2 2p 3s \ ^3P_2 - 1s^2 2s^2 \ ^1S_0$		$1s^2 2s \ ^2S_{1/2} - 1s^2 2s 3d \ ^3D_3$	
4	10,6828	—	1,6812	1,6290
5	22,5293	22,5253	6,5243	6,4767
6	38,2055	38,2143	14,4399	14,4103
7	57,6934	57,7196	25,4034	25,3932
8	80,9935	81,0144	39,4046	39,4126
9	108,1137	108,1248	56,4383	56,4646
10	139,0658	139,0841	76,5020	76,5462
11	174,0552	173,8566	99,5941	99,6496
12	212,5277	212,4917	125,7139	125,6969

Мультиплетный сдвиг энергии, в основном, определяется функцией $D(u, n, j')$ (см. выражение (9)), где j' — сумма орбитального момента и спина внешнего электрона, u — радиус орбиты внешнего электрона. Тонкое расщепление состояний $1s^2 2snr \ ^3P_2, \ ^3P_0$ описывается аналогично расщепле-

нию состояний $1snr \ ^3P_2, \ ^3P_0$ гелиепоподобных ионов:

$$\Delta E(^3P_2 - ^3P_0) = D(u, n, 3/2) - D(u, n, 1/2) + 0,185\alpha^2(n/u)^3.$$

Разница энергий между крайними компонентами тонкой структуры состояний $1s^2 2snd \ ^3D_3, \ ^3D_1$ равна

$$\Delta E(^3D_2 - ^3D_0) = D(u, n, 5/2) - D(u, n, 3/2) + 0,033\alpha^2(n/u)^3.$$

В табл. XVI приводится сравнение расчетных значений тонкого расщепления состояний $1s^2 2s 3p \ ^3P_2 - ^3P_0$ и $1s^2 2s 3d \ ^3D_3 - ^3D_1$ бериллиепоподобных ионов с данными работ [107, 109]. Совпадение хорошее, при больших Z можно отметить некоторую немонотонность экспериментальных значений.

Расстояние между крайними компонентами триплета состояния $1s^2 2pns \ ^3P_2 - ^3P_0$ очень близко к расщеплению состояний $1s^2 2p^2 \ ^3P_{3/2}, \ ^2P_{1/2}$ литиепоподобных ионов. В табл. XVII дается сравнение значений этих интервалов для $3s$ -состояний на основании опытных данных, приведенных в [107]. По-видимому, это расщепление, в основном, обязано взаимодействию $2p$ -электрона, т. е. это разница значений энергии состояний $1s^2 2p(^2P_{3/2})3s$ и $1s^2 2p(^2P_{1/2})3s$:

$$\Delta E(^3P_2 - ^3P_0) = D(y, 2, 3/2) - D(y, 2, 1/2),$$

где y — радиус орбиты $2p$ -электрона. Рассчитанные таким способом значения интервала $^3P_2 - ^3P_0$ также приведены в табл. XVII.

Расщепление $1s^2 2pns \ ^3P_2 - ^3P_0$ необычным образом зависит от квантового числа n внешнего электрона, оно является еще одним свидетельством влияния на тонкое расщепление взаимодействия (22). В случае состояний $1s^2 nr$ притяжение внутренней оболочкой уменьшает радиус орбиты $2p$ -электрона и увеличивает тонкое расщепление $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$. В состоянии $1s^2 2pns$ притяжение внешней ns оболочкой увеличивает радиус орбиты $2p$ -электрона по сравнению со случаем $1s^2 2p$ -состояний, что в соответствии с выражением (9) приводит к уменьшению его тонкого расщепления. Влияние внешнего ns -электрона падает с ростом n . Поэтому с ростом n

Таблица XVI. Сравнение расчетных значений [138] с данными [107, 109] тонкого расщепления энергии состояний $1s^2 2s 3p \ ^3P_2, \ ^3P_0$ и $1s^2 2s 3d \ ^3D_3, \ ^3D_1$ бериллиепоподобных ионов (в см⁻¹). Верхнее число из [138], нижнее — из [107, 109]

Z	5	6	7	8	10	11	12	13
$^3D_3 - ^3D_1$	4,72	18,79	51,54	114,2	387,8	635	983	1453
	4,74	18,75	51,20	113,6	388,2	600	1000	1400
$^3D_3 - ^3D_1$	0,93	4,22	12,4	29,0	104,8	175	276	416
	—	3,91	12,2	30,3	—	158	265	424

Таблица XVII. Экспериментальные [107] и расчетные [138] значения интервалов $1s^2 2p 3s^3 P_2 - ^3P_0$ и $1s^2 2p^2 P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ (в см^{-1})

Интервал	Атомный номер Z					
	4	5	6	7	8	9
Эксперимент: $^3P_2 - ^3P_0$ $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	5,97	30,7	101,9	244,8	505,3	918
	6,6	34,1	107,1	258,7	532,5	977
Расчет: $^3P_2 - ^3P_0$ $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$	5,98	30,1	97,2	237,8	493,0	912
	7,5	36,0	110,6	263,8	537,2	982

тонкое расщепление состояний $1s^2 2p ns^3 P_2, ^3P_0$ увеличивается, приближаясь к значению для состояний $1s^2 2p$. Такое поведение тонкого расщепления видно из табл. XVIII, в которой приведены экспериментальные данные для азота [108] и расчетные значения [138].

Таблица XVIII. Интервалы $1s^2 2p ns^3 P_2 - ^3P_0$ бериллиепоподобного иона азота (см^{-1})

n	$E_{\text{эксп}}$ [107]	$E_{\text{расч}}$ [138]
3	244,8	237,8
4	252,8	256,1
5	256,9	260,4
6	269,8	262,1

Существует большой класс возбужденных состояний с такого типа поведением тонкого расщепления. Расстояние между крайними компонентами мультиплета состояний $1s^2 2p^2 (^3P) ns^4 P$ близко к разнице энергий состояний $1s^2 2p^2 ^3P_2, ^3P_0$, состояний $1s^2 2s 2p (^3P) ns^4 P^0$ к $1s^2 2s 2p^3 P_2 - ^3P_0$. Аналогичное положение для состояний $1s^2 2s^2 2p ns^3 P$, $1s^2 2s^2 2p^2 ns^4 P$ и $1s^2 2s 2p^2 (^3P) ns^5 P$, ряда состояний магниеподобных, алюминииподобных и других ионов. Необычное поведение тонкого расщепления с n может служить хорошим отличительным признаком таких состояний и получаемые расчетные величины полезны при расшифровке экспериментальных спектров, особенно ионов с большим Z .

1.9. Состояния $1s^2 2l^2 nl'$ бороподобных ионов. Экспериментальные данные по уровням энергии бороподобных ионов весьма ограничены как по кратности ионизации, так и по степени возбуждения. Для возбужденных состояний $1s^2 2l^2 nl'$ в работах [107, 109] имеются данные для ионов с $Z < 10$ —15 при $n = 3$, для больших n есть результаты только для ионов с $Z = 6, 7$. В значительной степени это объясняется отсутствием надежных значений, которые давали бы возможность идентифицировать соответствующие линии в измеренных спектрах. Приведенный выше способ расчета (формулы (52) — (54)) позволяет получить расчетные значения энергии $1s^2 2l^2 nl'$ состояний бороподобных ионов. Взаимодействие электронов остова $1s^2 2s^2, 1s^2 2p^2$ такое же, как для соответствующих состояний бериллиепоподобных

ионов. Энергия взаимодействия внешнего электрона с внутренними $1s$ -электронами записывается так же (и с теми же константами), как в литиеподобных ионах. Из сопоставления с экспериментальными данными подбираются константы взаимодействия внешнего электрона с электронами второй оболочки. Параметры A_{23}, B_{23} для таких состояний бороподобных ионов приведены в табл. XIX.

Таблица XIX. Параметры A_{23}, B_{23} $1s^2 2l^2 nl'$ -состояний бороподобных ионов

Состояние	A_{23}	B_{23}
$1s^2 2s^2 ns^2 S$	0,405	0,10
$1s^2 2s^2 ns^2 P$	0,317	0,06
$1s^2 2s^2 np^2 D$	0,148	-0,8
$1s^2 2p^2 (^3P) ns^4 P$	0,363	0
$1s^2 2p^2 (^3P) np^4 P$	0,254	0,076
$1s^2 2p^2 (^3P) np^4 D$	0,282	0,081
$1s^2 2p^2 (^3P) np^4 S$	0,1855	0,059
$1s^2 2p^2 (^3P) nd^4 P$	0,05	0,024

Мультиплетный сдвиг уровней энергии состояний $1s^2 2s^2 nl$ с данным значением полного момента j описывается функцией $D(u, n, j)$ (см. (9)). Тонкое расщепление энергии состояний $1s^2 2s^2 np^2 P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ равно

$$\Delta E(^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}) = D(u, n, 3/2) - D(u, n, 1/2).$$

Для состояний $1s^2 2s^2 nd$

$$\Delta E(^2D_{5/2} - ^2D_{3/2}) = D(u, n, 5/2) - D(u, n, 3/2).$$

Расчитанные таким образом значения энергии ряда $1s^2 2s^2 nl$ -состояний бороподобных ионов с $Z = 5$ —50, $n = 3$ —6 приведены в [139]. В табл. XX дано сравнение полученных расчетных значений разности энергий состояний $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2s^3$ с данными работ [107, 109]. Отличие расчетных значений от экспериментальных в пределах сотых долей электронвольта.

Расстояние между крайними компонентами мультиплетов состояний $1s^2 2p^2 (^3P) ns^4 P_{5/2}, ^4P_{1/2}$ и $1s^2 2p^2 (^3P) np^4 D_{7/2}, ^4D_{1/2}$ вычислялись, исходя из того, что это есть интервал $1s^2 2p^3 P_2 - ^3P_0$, искаженный влиянием внешнего электрона ns или np , т.е.

$$\Delta E = D(y, 2, 3/2) - D(y, 2, 1/2).$$

Таблица XX. Сравнение расчетных значений [139] энергии (в эВ) $1s^2 2s^2 3l$ -состояний бороподобных ионов с [107, 109]

Z	$1s^2 2s^2 {}^1S_0 - 1s^2 2s^2 3s {}^2S_{1/2}$		$1s^2 2s^2 {}^1S_0 - 1s^2 2s^2 3p {}^2P_{3/2}$		$1s^2 2s^2 {}^1S_0 - 1s^2 2s^2 3d {}^2D_{5/2}$	
	E [139]	E [107, 109]	E [139]	E [107, 109]	E [139]	E [107, 109]
5	3,3346	3,3340	2,2875	2,2707	1,5053	1,5077
6	10,1238	9,9338	8,0349	8,0509	6,3410	6,3373
7	20,0818	20,0017	16,9712	16,9810	14,3312	14,3056
8	33,1300	33,0770	29,0136	29,0417	25,4133	25,3963
9	49,2415	49,1949	44,1275	44,1491	39,5596	39,5406
10	68,4056	68,3643	62,2959	62,2707	56,7559	56,7102
11	90,6180	90,5505	83,5097	83,4745	76,9941	76,9923
12	115,878	115,925	107,764	—	100,269	100,263
13	144,187	144,111	135,056	134,945	126,578	126,591
14	175,547	175,538	165,383	—	155,919	155,982
15	209,962	210,036	198,747	—	188,291	188,454

Влияние внешнего $ns(np)$ -электрона входит через значение радиуса орбиты $2p$ -электронов u , который несколько уменьшается с увеличением степени возбуждения внешнего электрона n , приближаясь к значению радиуса для бериллиеподобного иона $1s^2 2p^2 {}^3P$. Расчетное значение интервала $1s^2 2p^2 ({}^3P) 3s {}^4P_{5/2} - {}^4P_{1/2}$ для азота 182 см^{-1} близко к значению 166 см^{-1} , приведенному в [109]. Для интервалов $1s^2 2p^2 ({}^3P) 3p {}^4D_{1/2} - {}^4D_{1/2}$ и $1s^2 2p^2 ({}^3P) 4p {}^4D_{7/2} - {}^4D_{1/2}$ получаются расчетные значения $189,6$ и $197,5 \text{ см}^{-1}$ вместо $171,4$ и $192,7 \text{ см}^{-1}$ из [109]. Видно, что расчет качественно правильно передает влияние внешнего электрона. При более сильной связи в случае $3s$ -электрона величина интервала несколько меньше, чем в случае $3p$ -электрона, с увеличением n связь внешнего электрона уменьшается, а интервал увеличивается.

Интервал $1s^2 2p^2 ({}^3P) ns {}^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$ так же, как интервал $1s^2 2p ns {}^3P_1 - {}^3P_0$, по-видимому, связан с взаимодействием внешнего электрона, т.е. его значение равно

$$\Delta E = D(u, n, 3/2) - D(u, n, 1/2),$$

где u — радиус орбиты внешнего электрона, n — его главное квантовое число. В табл. XXI приведено сравнение рассчитанных таким образом значений интервалов $1s^2 2p^2 ({}^3P) 3s {}^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$ и $1s^2 2p 3s {}^3P_1 - {}^3P_0$ с данными из работ [107, 109]. Если значения интервалов ${}^4P_{5/2} - {}^4P_{1/2}$, ${}^3P_2 - {}^3P_0$ слабо возрастают с ростом n , то интервалы ${}^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$, ${}^3P_1 - {}^3P_0$ уменьшаются с ростом n (при больших n как $1/n^3$). Поэтому при больших n при практически неизменном интервале между крайними компонентами мультиплета интервалы ${}^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$, ${}^3P_1 - {}^3P_0$ стремятся к нулю.

1.10. Квартетные $1s2s({}^3S)nl$ - и $1s2p({}^3P)nl$ -состояния литиеподобных ионов. Литиеподобные ионы с вакансией на К-оболочке недостаточно изучены как экспериментально, так и теоретически, в особенности в случае высоких воз-

буждений ($n > 3$). Более полные данные имеются для легких ионов: лития [140], бериллия [141], бора [142], углерода [143]. Наиболее подробно, по-видимому, изучены квартетные состояния иона CIV [143]. Для $Z > 6$ экспериментальные данные имеются только для отдельных ионов изоэлектронной последовательности, например, для иона TiXX в работе [144]. Расчетные значения для энергий переходов $1s2/3l' - 1s^2/1$ и $1s2/3l' - 1s^2/3l'$ для ионов с $Z = 6 - 33$ получены в работе [145]. Отметим также расчетные данные работы [146] для иона ArXVI с $n = 2 - 4$.

Таблица XXI. Сравнение расчетных значений (в см^{-1}) интервалов $1s^2 2p 3s {}^3P_1 - {}^3P_0$ и $1s^2 2p^2 3s {}^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$ с данными работ [107, 109]

Z	$1s^2 2p 3s {}^3P_1 - {}^3P_0$		$1s^2 2p^2 3s {}^4P_{3/2} - {}^4P_{1/2}$	
	$E_{\text{расч}}$	E [107, 109]	$E_{\text{расч}}$	E [107, 109]
4	1,67	2,0	—	—
5	10,2	9,8	2,5	—
6	32,8	33,3	17,3	—
7	79,5	79,2	54,9	66,7
8	163,1	162,1	129,5	144
9	298,4	281	259,1	261
10	504,2	495	465,3	—
11	800,3	805	772,9	—
12	1210,2	1094	1210,7	1228

Литиеподобные ионы с электронной конфигурацией $1s2nl'$ ($n > 3$) наряду с возбужденными состояниями бериллиеподобных и бороподобных ионов — это ионы с тремя электронными оболочками. В расчетах принимается, что взаимодействие электронов остова ($1s2s$ или $1s2p$) такое же, как в соответствующих состояниях гелиеподобных ионов. Энергия взаимодействия внешнего электрона с внутренним $1s$ электроном записывается так же (и с теми же константами), как и в гелиеподобных ионах. Константы взаимодействия электронов второй и третьей оболочек были подобраны при расчетах энергии $1s^2 2nl'$ -состояний бериллиеподобных ионов. Таким образом, при расчете энергии квартетных $1s2nl'$ -состояний литиеподобных ионов ни одна из констант, ис-

пользуемых в расчете, не подбирались по экспериментальным данным по этим ионам. Параметры A_{23} , B_{23} $1s^2 2lnl'$ состояний бериллиеподобных ионов и соответствующих им квартетных $1s2lnl'$ состояний литиеподобных ионов приведены в табл. XXII. Разница энергии между крайними компонентами тонкой структуры состояний $1s2snp$ $^4P_{5/2}$, $^4P_{1/2}$ и $1s2snd$ $^4D_{7/2}$, $^4D_{5/2}$ описывается так же, как для аналогичных состояний бериллиеподобных ионов.

Таблица XXII. Параметры A_{23} , B_{23} состояний бериллиеподобных и бороподобных ионов

Состояние		Параметр	
Бериллиеподобный ион	Литиеподобный ион	A_{23}	B_{23}
$1s^2 2sns$ 3S	$1s2s(^3S)ns$ 4S	0,460	0,085
$1s^2 2snp$ 3P	$1s2s(^3S)np$ 4P	0,321	0,070
$1s^2 2pnp$ 3S	$1s2p(^3P)np$ 4S	0,223	0,066
$1s^2 2pnp$ 3P	$1s2p(^3P)np$ 4P	0,190	0,039
$1s^2 2pnp$ 3D	$1s2p(^3P)np$ 4D	0,326	0,040
$1s^2 2pns$ 3P	$1s2p(^3P)ns$ 4P	0,346	0,039
$1s^2 2snd$ 3D	$1s2p(^3P)nd$ 4D	0,190	0

Значения разности энергий состояний $1s2l-1s2lnl'$ с $Z = 3-50$, $n = 3-6$ получены в [147]. В табл. XXIII дается сравнение расчетных значений энергии квартетных состояний лития и литиеподобных ионов углерода с данными работ [140, 143]. В большинстве случаев отличие не превышает сотых долей электрон-вольта. В работе [147] исследуется также влияние внешнего электрона на тонкое расщепление $1s2p$ -состояний. Хорошая точность расчетного описания энергии квартетных состояний литиеподобных ионов свидетельствует о больших предсказательных возможностях используемого метода расчета.

Таблица XXIII. Сравнение расчетных значений энергии (в эВ) квартетных состояний лития и литиеподобного иона углерода [147] с данными работ [140, 143]

Переход	$Z = 3$		$Z = 6$	
	E [147]	E [140]	E [147]	E [143]
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)3s$ 4S	2,738	2,776	29,769	30,006
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)4s$ 4S	1,277	—	15,741	15,758
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)3p$ 4P	2,077	2,083	27,200	27,319
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)4p$ 4P	1,068	1,061	14,796	—
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)5p$ 4P	0,651	0,646	9,302	—
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)3p$ 4P	1,876	1,880	26,194	26,187
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)4p$ 4P	0,994	0,990	14,410	14,458
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)5p$ 4P	0,616	0,612	9,112	9,162
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)3p$ 4S	1,993	—	26,545	26,513
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)3p$ 4D	2,109	—	27,322	27,256
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)4p$ 4D	1,075	—	14,832	14,864
$1s2p$ $^3P_2 - 1s2p(^3P_2)3s$ 4P	2,462	2,498	27,737	27,834
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)3d$ 4D	1,695	1,696	25,450	25,722
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)4d$ 4D	0,924	0,923	14,113	14,181
$1s2s$ $^3S_1 - 1s2s(^3S_1)5d$ 4D	0,581	0,584	8,963	8,988

1.11. Расчет энергии возбужденных состояний молекулы водорода. Спектры излучения и поглощения электромагнитных волн молекулами являются богатым источником информации о свойствах сложных веществ. Молекулярные спектры отличаются от атомных спектров гораздо большим количеством линий. Это связано с тем, что помимо переходов между различными электронными состояниями (аналогичных переходам в атомах) в молекулах возможно поглощение и излучение энергии в связи с колебаниями ядер относительно положения равновесия (колебательные уровни энергии) и с вращением молекулы как целого (вращательные уровни энергии).

Простейшими молекулярными системами являются молекулярный ион H_2^+ и молекула H_2 водорода. Они широко исследованы как экспериментально, так и теоретически. Квантовомеханические методы расчета их основного состояния можно найти во многих монографиях (см., например, [148]). Параметры энергетических характеристик молекул (энергии электронных состояний, колебательные и вращательные константы) собраны в [149]. Значительно менее изучены, особенно расчетно-теоретически, возбужденные электронные состояния молекул.

Наиболее простая и наглядная модель электронных конфигураций молекулы водорода H_2 была предложена Н. Бором [1, 2]. В этой модели молекула водорода в основном состоянии представляет собой систему из двух ядер водорода, на равном расстоянии от которых в плоскости, перпендикулярной к линии, соединяющей ядра, по одной круговой орбите вращаются два электрона. Момент количества движения каждого электрона $mv r = \hbar$. Электронная конфигурация такая же, как в атоме гелия в основном состоянии. Аналогичная модель основного состояния иона H_2^+ , только с одним электроном на орбите.

Расчет энергии возбужденных электронных состояний на основе метода Бора приведен в работе [40]. В модели Бора молекулу водорода в возбужденных электронных состояниях можно представить как систему, состоящую из внутреннего иона H_2^+ в основном состоянии и внешнего электрона в различных возбужденных состояниях, вращающегося по круговой орбите в той же плоскости, что и внутренний электрон. С точки зрения взаимодействия электронов система аналогична атому гелия в одноэлектронных возбужденных состояниях. Орбитальный момент внешнего электрона принимает квантованные значения $n\hbar$ ($n = 2, 3, \dots$). В отсутствие вращения молекулы как целого орбитальный момент электрона (совпадающий с проекцией на ось молекулы) сохраняется.

Приведем расчет энергии основного состояния иона H_2^+ . Пусть x — радиус электронного кольца, r — расстояние между ядрами (в единицах a_0). Тогда при условии квантования орбитального момента электрона энергия системы равна (в атомных единицах):

$$E(x, r) = -2/[x^2 + (r^2/4)]^{1/2} + (1/r) + (1/2x^2). \quad (55)$$

Условия минимума энергии $\partial E/\partial x = 0$, $\partial E/\partial r = 0$ дают систему уравнений для нахождения x , r .

$$\frac{2x}{(x^2 + r^2)^{3/2}} - \frac{1}{x^3} = 0,$$

$$\frac{2r}{(x^2 + r^2)^{3/2}} - \frac{1}{2r^2} = 0.$$

Из решения этой системы следует

$$x/r = 2(4^{2/3} - 1)^{1/2},$$

$$x = 2/(4^{2/3} - 1)^{2/3}, \quad r = 4/(4^{2/3} - 1)^2.$$

Полученное значение энергии основного состояния иона H_2^+ равно $E = -0,43884$ а.е. вместо опытного значения $E_{\text{оп}} = -0,59739$ а.е. [151]. Очевидно, что при расчете энергии иона H_2^+ методом Бора нет той степени совпадения с экспериментом, как в случае атома водорода. Тем не менее подождем его выбрасывать. Метод Бора в своем первоначальном виде не применим и к ионам с числом электронов большим одного, однако, как показано выше, на его основе удалось построить наглядную полуэмпирическую модель, которая позволяет описывать с высокой точностью энергию многоэлектронных ионов.

Введем в выражение для энергии системы (55) дополнительный член $-D/r$ с такой эмпирической константой D , чтобы получить экспериментальное значение энергии основного состояния иона H_2^+ . В этом случае

$$E(x, r) = -\frac{2}{[x^2 + (r^2/4)]^{1/2}} + \frac{1-D}{r} + \frac{1}{2x^2}. \quad (56)$$

Экспериментальное значение энергии получается при $D = 0,2364$. При этом $x = 0,91487$. Близкие значения x получаются при одинаковой энергии состояния и в случае расположения плоскости орбиты электрона на произвольном расстоянии от ядер. Введенная таким способом поправка соответствует как бы уменьшению взаимодействия ядер в узкой области в направлении соединяющей их оси, оставляя неизменным кулоновское взаимодействие ядер с электроном (т.е. в остальной части телесного угла). Отметим, что модели с эффективным зарядом ядер используются в теории молекулярных спектров [150].

Энергию возбужденных состояний молекулы H_2

можно записать в том же виде, как для атома гелия;

$$E(x, y, r) = -\frac{2}{[x^2 + (r^2/4)]^{1/2}} + \frac{1-D}{r} + \frac{1}{2x^2} -$$

$$-\frac{2}{[y^2 + (r^2/4)]^{1/2}} + \frac{1}{y} + \frac{n^2}{2y^2} -$$

$$-\frac{An}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}} - \frac{Bx}{ny}, \quad (57)$$

здесь x , y — радиусы орбит внутреннего и внешнего электронов, r — междядерное расстояние (в единицах a_0), A , B — эмпирические константы. Для одноэлектронных возбужденных состояний молекулы водорода будем использовать те же численные значения A и B , что и для аналогичных состояний гелие-подобных ионов [34]. Эти параметры зависят от L и S и не зависят от n и j , т.е. описывают всю серию возбужденных состояний с различными n .

Стационарные состояния определяются из условий минимума энергии

$$\partial E/\partial x = 0, \quad \partial E/\partial y = 0, \quad \partial E/\partial r = 0. \quad (58)$$

Решение системы уравнений (58) дает значения x , y , r в точке минимума энергии при данном значении n . При фиксированном значении междядерного расстояния r условия $\partial E/\partial x = 0$, $\partial E/\partial y = 0$ определяют кривую зависимости от r энергии системы $E_n(r)$.

При больших n значения x , r стремятся к значениям для свободного иона H_2^+ . В этом случае $x/y \ll 1$ ($r/y \ll 1$) и подынтегральное выражение в формуле (3) можно разложить в ряд. В результате выражение для энергии внешнего электрона $E(y)$ принимает вид

$$E(y) = -\frac{2}{[y^2 + (r^2/4)]^{1/2}} +$$

$$+ \frac{1}{y} + \frac{n^2}{2y^2} - \frac{Anx}{2y^2} - \frac{Bx}{ny}. \quad (59)$$

Уравнение для нахождения y получается из условия $\partial E/\partial y = 0$. При $r/y \ll 1$ можно получить аналитическое выражение для y . Однако, поскольку численное решение системы (58) затруднений не вызывает, ниже приводятся результаты численных расчетов.

Расчетная энергия внешнего электрона равна сумме его кинетической энергии и энергии взаимодействия с ядрами и внутренним электроном. При этом энергия связанного состояния отрицательна, а равная нулю энергия отвечает разведенным на бесконечность внешнему электрону и иону. В спектроскопии за нуль принимается обычно энергия основного состояния. Энергия разведенной на бесконечность системы электрон—ион равна потенциалу ионизации основного состояния. Приводимая в [151] энергия возбужденных состояний представляет со-

бой энергию возбуждения данного состояния из основного состояния, причем величины T_c относятся к минимуму энергии. За потенциал ионизации в [149] принимается разность энергий нижнего колебательного состояния основного электронного состояния иона и нижнего колебательного состояния основного электронного состояния молекулы. Поэтому, получаемое на основании [149], отвечающее расчету значение энергии состояния внешнего электрона, равно разности энергии T_c возбужденного состояния и потенциала ионизации основного состояния молекулы (с учетом поправки на энергию нижних колебательных состояний). Эта величина с обратным знаком представляет собой потенциал ионизации возбужденного состояния.

Сравнение экспериментальных значений потенциалов ионизации одноэлектронных возбужденных состояний атома He [107] и соответствующих им возбужденных состояний молекулы H_2 [149], а также расчетных значений потенциалов ионизации возбужденных состояний молекулы H_2 , полученных исходя из той же классификации состояний, что и в атоме гелия, показывает, что можно установить соответствие уровней энергии в молекулярной классификации и уровней энергии одноэлектронных возбужденных состояний молекулы водорода в классификации аналогичных состояний атома гелия. Оказывается, что молекулярные состояния $np\sigma^1\Sigma_u^+$ довольно близко совпадают с состояниями $1sns^1S_0$ этой же молекулы, рассчитанными в гелиеподобном приближении. Аналогично можно установить соответствие состояний npl^1P_u и $1snr^1P_1$, $np\sigma^3\Sigma_u^+$ и $1ns^3S_1$, npl^3P_u и $1snr^3P$, $nd\sigma^3\Sigma_g^+$ и $1snd^3D$. Для большинства состояний значения энергии связи внешнего электрона, рассчитанные в гелиеподобном приближении, согласуются с экспериментальными данными [149] в пределах 0,05 эВ. Отметим, что расчетные значения энергии возбужденных состояний молекулы H_2 , полученные другими методами, отличаются от эксперимента заметно больше (0,15–0,25 эВ) [151]. Из работы [40] видна близость энергии возбужденных состояний молекулы водорода и атома гелия. Расчетное отличие энергий состояний H_2 и He проявляется в том, что поправка к энергии атома водорода, выражаемая двумя последними членами в формуле (5), пропорциональна радиусу орбиты внутреннего электрона x . Если для иона He^+ этот радиус равен 0,5, то для молекулярного иона H_2^+ он составляет 0,915. В соответствии с увеличением отношения этих радиусов увеличивается поправка к энергии возбужденных состояний для H_2 по сравнению с He.

Не приводя результатов расчетов, отметим также близость (с точностью 0,1 эВ) энергий возбужденных

состояний атома бериллия и изоэлектронной с ним молекулы He_2 : $ns\sigma^3\Sigma_u^+$ молекулы He_2 и $1s^22snr^3P$ атома Be; $np\sigma^3\Sigma_g^+$ и $1s^22sns^3S$; npl^3P_g и $1s^22snd^3D$. Подчеркнем еще раз, что сравниваются потенциалы ионизации возбужденных состояний. Энергии возбуждения этих состояний отличаются значительно из-за различия энергии основного состояния изоэлектронных атома и молекулы.

2. Состояния атомов при фиксированном атомном объеме. Полуэмпирическое уравнение состояний твердых тел.

2.1. Энергия атомных состояний при фиксированном объеме атома.

Выше методом Бора исследовались состояния свободных многоэлектронных многозарядных ионов. Этот же метод позволяет рассмотреть состояния атомов при ограниченном объеме [38]. Значения энергии состояний свободных атомов (занимающих неограниченный объем в пространстве) являются результатом взаимодействия электронов с ядром и между собой при квантованных (целочисленных в единицах \hbar) значениях момента количества движения каждого электрона. Такие состояния реализуются в разреженном газе, когда взаимодействием атомов можно пренебречь. Присутствие соседних атомов существенно меняет характер взаимодействия частиц в атоме. В твердом теле каждый атом окружен большим количеством соседей и на каждый атом приходится ограниченный объем пространства. Для свободного атома возможен перевод его в возбужденное состояние или ионизация, в результате чего электрон оказывается на большом расстоянии от ядра или вообще удаляется на бесконечность (при ионизации). В твердом теле атом может перейти в возбужденное состояние в составе одной электронейтральной ячейки или возможен переход в состояние положительно-го иона в данной ячейке и отрицательного иона в какой-либо соседней ячейке. В любом случае электрон находится при этом на расстоянии от ядра, не превышающем радиус элементарной атомной ячейки твердого тела.

Рассмотрим некоторые особенности возбуждения атомов и ионов, связанные с ограничением объема, приходящегося на один атом. Обратимся сначала к наиболее простому случаю атомарного водорода. Значения энергии состояний атома водорода, разрешенные по условиям квантования момента количества движения $mvr = n\hbar$, определяются выражением

$$E_n = \frac{n^2}{2x^2} - \frac{1}{x}, \quad (60)$$

где $x = r/a_0$, a_0 — радиус Бора, E_n — в атомных единицах.

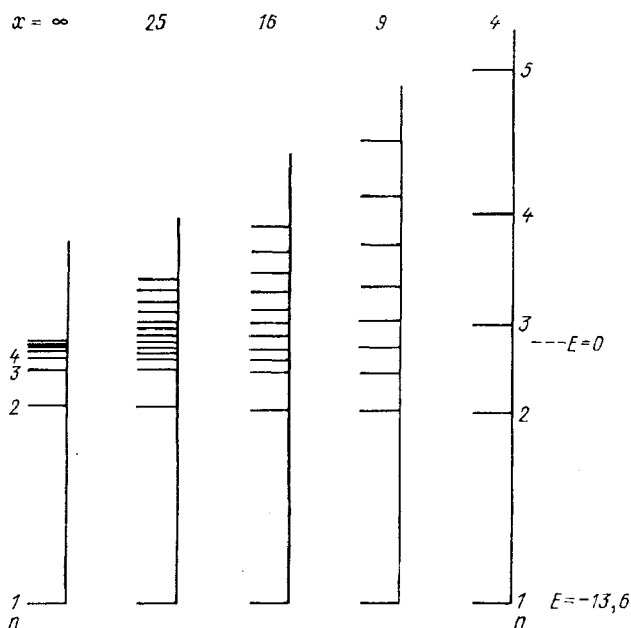


Рис. 1. Уровни энергии атомарного водорода при различных значениях радиуса атомной ячейки x

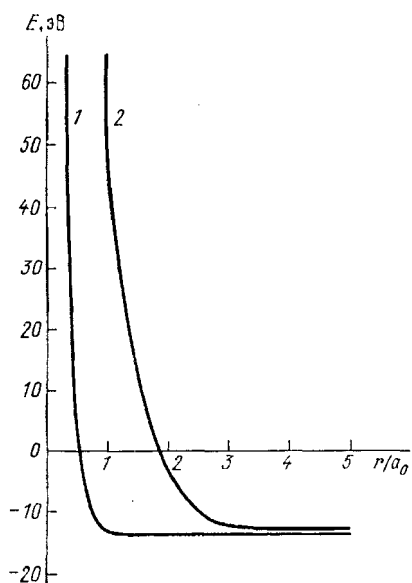


Рис. 2. Зависимость от радиуса атомной ячейки энергии основного состояния атома водорода. 1 — расчет на основе модели атома Бора [38], 2 — расчет методом квантового Монте-Карло [42]

Для свободного атома водорода $r_n = n^2 a_0$, $E_n = -1/2n^2$, $E_{кин} = 1/2n^2$. При фиксированном объеме (x — постоянно) E_n определяется выражением (60), $E_{кин} = n^2/2x^2$ растет с увеличением n . Это является причиной резкого изменения положения уровней энергии по сравнению со свободным атомом.

Положение уровней энергии атомарного водорода при разных значениях объема атома (разных x) приведено на рис. 1. Если размер возбужденного атома $x_n < x$, то в разреженном атомарном водороде возбуждаются уровни энергии свободного атома, при

больших n происходит возбуждение уровней энергии при фиксированном атомном объеме. Выражение для энергии переходов $\Delta E_{mn} = (m^2 - n^2)/2x^2$ аналогично квантовомеханическому решению задачи о частице в прямоугольной потенциальной яме.

Квантовомеханические методы расчета [42] дают качественно близкую картину (расчет относится к основному состоянию атома водорода): при уменьшении размера сферической полости, внутри которой помещен атом, значение энергии возрастает. Отличие заключается в том, что это возрастание начинается при значениях радиуса полости, значительно превышающих средний радиус электронного распределения. На рис. 2 показана зависимость от радиуса атома энергии основного состояния атома водорода, полученная в модели атома Бора [38] и методом квантового Монте-Карло в работе [42]. Модель Бора при ее применении к атомам в составе твердого тела дает более близкие значения давления при сжатии атома (см. ниже), чем, например, при использовании метода Хартри—Фока [43].

2.2. Энергия атома в твердом теле. Металлический литий [37, 38]. Будем считать, что атомы в твердом теле (в том числе в металлах) сохраняют свою индивидуальность. Остановимся сначала на случае, когда взаимодействие с соседними атомами отсутствует, и рассмотрим эффекты, связанные с ограничением объема, приходящегося на атом. Используя приведенную выше модель атома, рассмотрим металлический литий, как совокупность элементарных атомных ячеек, содержащих атом лития в основном состоянии.

Энергия свободного атома лития в состоянии с главным квантовым числом n внешнего электрона определяется выражением

$$E(x, y) = (2/\alpha^2) \{ [1 + (\alpha^2/x^2)]^{1/2} - 1 \} - (5,375/x) + \\ + (1/\alpha^2) \{ [1 + (\alpha^2 n^2/y^2)]^{1/2} - 1 \} - 1/y - \\ - \frac{An}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{1/2}} - \frac{2Bx}{ny} \quad (61)$$

при условии $\partial E/\partial x = 0$, $\partial E/\partial y = 0$. В случае, когда объем атома ограничен (т.е. задано конкретное значение радиуса орбиты внешнего электрона y), значение энергии вычисляется из выражения (61) при выполнении только одного условия $\partial E/\partial x = 0$.

Давление при сжатии элементарной атомной ячейки равно

$$P = - \frac{\partial E}{\partial V} = - \frac{\partial E}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial V}$$

Объем элементарной ячейки $V = 4\pi k y^3 a_0^3/3$, где k — коэффициент заполнения. Пусть равновесное значение радиуса атома в составе атомной ячейки твердого

тела равно y_0 . Тогда

$$P = -\frac{1}{4\pi k y_0^2 a_0^3} \frac{\partial E}{\partial y} = -\frac{y_0^3}{3V_0 y^2} \frac{\partial E}{\partial y} = -\frac{\rho_0 N_A}{3A} \frac{y_0^3}{y^2} \frac{\partial E}{\partial y}, \quad (62)$$

где $V_0 = 4\pi k y_0^3 a_0^3 / 3 = A / \rho_0 N_A$, A — атомная масса, ρ_0 — плотность вещества при равновесных условиях, N_A — число Авогадро. Будем считать, что сжатие электронного кольца происходит подобно сжатию твердого тела, т.е. $y_0/y = \sigma^{1/3}$, где $\sigma = V_0/V$. В этом случае

$$P = \frac{\rho_0 N_A}{A} \sigma^2 \frac{\partial E}{\partial \sigma}. \quad (63)$$

Из выражения (61) получаем

$$\frac{\partial E}{\partial y} = -\frac{n^2}{y^3 [1 + (\alpha^2 n^2 / y^2)]^{1/2}} + \frac{1}{y^2} + \frac{2Bx}{ny^2} + \frac{An}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(y - x \cos \varphi) \cos \varphi d\varphi}{(x^2 + y^2 - 2xy \cos \varphi)^{3/2}}. \quad (64)$$

Численное решение сводится при заданном y к нахождению значения x из уравнения $\partial E(x, y) / \partial x = 0$, а затем при найденном значении x к определению энергии и давления из выражений (61), (62).

Можно получить приближенное решение, используя разложение (42) в ряд по полиномам Лежандра подынтегральной функции, входящей в выражение для энергии (61). В этом случае в нерелятивистском приближении энергия свободного атома лития выражается следующим образом:

$$E(x, y) = \frac{1}{x^2} - \frac{5,375}{x} + \frac{n^2}{2y^2} - \frac{1}{y} - \frac{Anx}{y^2} - \frac{2Bx}{ny}.$$

Энергия внешнего электрона, включающая его кинетическую энергию и энергию взаимодействия с атомным остатком, содержащим ядро и два электрона на К-оболочке, равна

$$E(y) = [(n^2 - 2Anx) / 2y^2] - \{ [1 + (2Bx/n)] / y \}. \quad (65)$$

Из результатов численных расчетов следует, что при не слишком больших сжатиях взаимодействие с внешним электроном мало влияет на радиус орбиты внутренних электронов и их энергию. Поэтому в приближенном решении будем считать, что радиус орбиты внутренних электронов равен радиусу орбиты этих электронов в гелиеподобном ионе лития $x = 1/2,6875 = 0,3721$. В этом случае радиус орбиты свободного атома лития (при условии $\partial E / \partial y = 0$) равен

$$y_n = (n^2 - 2Anx) / [1 + (2Bx/n)]. \quad (66)$$

Выражение для энергии (65) можно переписать в виде

$$E = \left(1 + \frac{2Bx}{n}\right) \left(\frac{y_n}{2y^2} - \frac{1}{y}\right) = 2E_n \left(\frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3}\right), \quad (67)$$

где y_n — равновесный радиус свободного атома (66), $E_n = (1 + 2Bx/n) / 2y_n$ — энергия связи внешней электрона в свободном атоме, $\sigma = (y_n/y)^3$.

Значение энергии единицы массы вещества отличается от (67) множителем N_A/A

$$E = \frac{2E_n N_A}{A} \left(\frac{\sigma^{2/3}}{2} - \sigma^{1/3}\right). \quad (68)$$

Подставляя выражение (67) для $E(\sigma)$ в формулу (63), получаем значение давления

$$P(\sigma) = \frac{2E_n N_A \rho_n}{3A} (\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}). \quad (69)$$

Сравнение значений энергии и давления, рассчитанных по приближенным формулам (68), (69) и полученных в результате численного решения из выражения (61), (62), показывает, что при $\sigma < 2$ различие меньше 1 %, при $\sigma < 3$ меньше 2 %, при $\sigma < 10$ меньше 7 %. Это означает возможность использования простой формы уравнения состояния (68), (69) в практических расчетах в широкой области сжатий. Естественное ограничение связано с электронными фазовыми переходами, при которых изменяются параметры E_n , y_n , ρ_0 .

Расчет с использованием энергии свободного атома лития в основном состоянии дает значение давления при одинаковой степени сжатия σ в 1,42 раза меньшее, чем экспериментальное значение для металлического лития. Постоянство этого отношения в зависимости от σ позволяет использовать величину энергии состояния атома в твердом теле как эмпирический параметр. Можно считать, что новое значение энергии эффективно учитывает взаимодействие с соседними атомами.

Мы рассматривали случай, когда система выводится из положения равновесия в результате сжатия орбиты внешнего электрона при сохранении данного квантового состояния. Возбуждение состояний электронов с другими значениями n и l в атомах твердого тела при фиксированном объеме, приходящемся на атом, означает создание состояний, далеких от положения равновесия. Если в веществе при нормальной плотности создаются возбужденные состояния, то такая возбужденная ячейка может рассматриваться как возбужденная ячейка свободного атома, сжатая внешним давлением до размера, меньшего равновесного значения при данном возбуждении.

Значения давлений (в гигапаскалях), возникающих в ячейке металлического лития при нормальной плотности при возбуждении состояний $1s^2nl$, приведены в табл. XXIV (без учета влияния соседей).

Таблица XXIV. Значение давлений (в ГПа) в ячейке металлического лития при нормальной плотности при возбуждении состояний $1s^2nl$

n	2	3	4	5
$1s^2ns$	0	46	112	198
$1s^2np$	11	61	130	220

2.3. Полуэмпирическое уравнение состояния. Выражение для внутренней энергии (68) и давления (69) на нулевой изотерме можно использовать для твердых тел в качестве полуэмпирического уравнения состояния с параметрами E_n , ρ_n , определяемыми из сравнения с экспериментом.

Для квадрата скорости звука получаем

$$c^2 = \frac{dP}{d\rho} = \frac{1}{\rho_n} \frac{dP}{d\sigma} = c_0^2(5\sigma^{2/3} - 4\sigma^{1/3}),$$

где

$$c_0^2 = \frac{2E_n N_A}{9A}$$

— квадрат скорости звука при $\sigma = 1$.

Объемный модуль упругости определяется выражением

$$B = -V \frac{dP}{dV} = \sigma \frac{dP}{d\sigma} = \rho c^2 = B_0(5\sigma^{5/3} - 4\sigma^{4/3}); \quad (70)$$

здесь $B_0 = \rho_n c_0^2$ — значение модуля упругости при $\sigma = 1$.

Принимая за начало отсчета энергии ее значение при $\sigma = 1$, выражения для давления (69) и энергии (68) можно переписать в виде

$$P(\sigma) = 3B_0(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}), \quad (71)$$

$$E(\sigma) = \frac{9B_0}{2\rho_n}(\sigma^{1/3} - 1)^2.$$

Для производной объемного модуля B по давлению получаем выражение

$$B' = \frac{dB}{dP} = \frac{25\sigma^{1/3} - 16}{3(5\sigma^{1/3} - 4)}$$

При $\sigma = 1$ значение $B' = 3$, при $\sigma > 1$ B' уменьшается ($\sigma = 2,0$, $B' = 2,25$), при $\sigma < 1$ — растет ($\sigma = 0,9$, $B' = 3,27$). В отличие от уравнения состояния Мур-нагана—Берча [66] в данном случае B' не является параметром уравнения состояния.

Различные участки кривой $P(\rho)$, полученной в эксперименте, могут отвечать разным фазам вещества. Параметры каждой фазы можно определить по двум экспериментальным точкам $P_1(\rho_1)$, $P_2(\rho_2)$ на

соответствующем участке

$$\rho_n^{1/3} = \frac{P_2 \rho_1^{5/3} - P_1 \rho_2^{5/3}}{P_2 \rho_1^{4/3} - P_1 \rho_2^{4/3}}, \quad (72)$$

$$3B_0 = \frac{P_2}{(\rho_2/\rho_n)^{5/3} - (\rho_2/\rho_n)^{4/3}}.$$

В форме Ми—Грюнайзена тепловая составляющая давления $P_t = \Gamma \rho E_t$. Коэффициент Грюнайзена Γ расчетно определяется на основании зависимости (71). В приближении Дугдейла—Макдональда [66]

$$\Gamma = \frac{2\sigma^{1/3} - 1}{3\sigma^{1/3} - 2}. \quad (73)$$

Параметры $\rho_{0K} = \rho_n$, B_0 для ряда веществ приведены в работах [37—39], ρ_{0K} — плотность сплошного вещества при нулевой температуре. Для веществ, у которых эти параметры не изменяются в процессе сжатия, можно использовать справочные значения (например, [152]). Обычно равновесная плотность вещества при нулевой температуре считается известной и не входит в число эмпирических параметров уравнения состояния. Однако, как будет показано ниже, для многих веществ при сжатии происходит изменение фазового состояния (электронной структуры), при которых изменяются параметры уравнения состояния. Поэтому представляется оправданным считать плотность ρ_n и объемный модуль B_0 эмпирическими параметрами уравнения состояния (71).

Сравним полученные расчетные значения давления на нормальных изотермах ряда веществ с данными работы [153]. При таком сравнении существенным является учет отличия плотности при нормальных условиях ($T = 300$ К) от плотности при $T = 0$ К и наличие при этом тепловой составляющей давления. В наибольшей степени это относится к малым степеням сжатия.

Для металлического лития в диапазоне давлений 1—50 ГПа отличие 1 %. Для натрия до $\sigma = 1,5$ отличие 2 %, при больших σ наши расчетные значения ниже, чем в [153] (на 20 % при $P = 50$ ГПа), при этом они довольно близко совпадают с данными по статическому сжатию [154]. Для бериллия отличие 1,5 % при $P = 1$ —50 ГПа. Для ванадия, ниобия, молибдена, вольфрама до давления 100 ГПа отличие несколько процентов, при $P = 400$ ГПа 20 %. В работе [155] рассчитаны значения давления в литии при температуре $T = 0$ К до сжатий $\sigma = 100$. При $P < 50$ ГПа они превышают значения работы [153] и наши [37, 38] в 1,1—1,25 раза, при $\sigma = 10$ — наши значения в 1,1 раза, а при $\sigma = 100$ — в 1,5 раза. До плотности лития 10^4 г/см³ имеются расчетные значения [156], полученные методом Томаса—Ферми. Наши

расчетные значения отличаются от данных [156] при $P > 1000$ ГПа не более чем на 30 %.

2.4. Ударное сжатие веществ. С использованием полученного уравнения состояния рассмотрим сжатие веществ ударными волнами. Пусть плотность, давление и внутренняя энергия вещества перед фронтом ударной волны ρ_{00} , P_0 , E_0 , за фронтом — ρ , P_H , E . Уравнение ударной адиабаты имеет вид

$$E - E_0 = \frac{P_H + P_0}{2} \left(\frac{1}{\rho_{00}} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (74)$$

Запишем значение энергии E в виде суммы холодной E_x и тепловой E_T составляющих

$$E = E_x + E_T, \quad E_T = \frac{P_H - P_x}{\Gamma \rho}; \quad (75)$$

здесь P_x — значение давления при нулевой температуре, Γ — коэффициент Грюнрайзена. В этом случае связь между плотностью и давлением за фронтом ударной волны определяется выражением

$$P_H = \{P_x - \Gamma \rho [E_x - E_x^0 - (P_0/2)(\rho_{00}^{-1} - \rho^{-1})]\} \times \\ \times [1 - (\Gamma \rho/2)(\rho_{00}^{-1} - \rho^{-1})]^{-1}. \quad (76)$$

Для случая, когда P_x , E_x заданы соотношениями (71), выражение (76) преобразуется к виду

$$P_H = [3B_0\{(\sigma^{5/3} - \sigma_1^{4/3}) - \\ - 1,5\Gamma\sigma[(\sigma^{1/3} - 1)^2 - (\sigma_1^{1/3} - 1)^2]\} + \\ + \Gamma\rho_0\sigma E_T^0 + (\Gamma P_0/2)(\sigma\sigma_1^{-1} - 1)] \times \\ \times \{1 - (\Gamma/2)[(\sigma/\sigma_1) - 1]\}^{-1},$$

где $\sigma = \rho/\rho_0$, $\sigma_1 = \rho_{00}/\rho_0$. Приведенное выражение определяет давление на первой ударной волне (в этом случае $P_x = 0$, $E_x = 0$), либо давление при последующих ударных нагружениях, когда в качестве начальных значений плотности, давления и энергии берутся значения, полученные на предыдущей ударной волне.

В расчетах при сжатии за фронтом ударной волны $\sigma < 2,4$ использовалось значение коэффициента Грюнрайзена (73), полученное в приближении Дугдейла—Макдональда [66]. При коэффициенте Грюнрайзена (73) предельное сжатие вещества в ударной волне $\sigma_{пр} = 3,5$. Реально сжатие веществ в ударной волне происходит до $\sigma = 5$ [63, 157—159]. Различие, по-видимому, объясняется электронными возбуждениями атомов в твердом теле при высоких нагревах в ударной волне. Чтобы описать более высокие плотности в ударной волне, при $\sigma > 2,4$ для коэффициента Грюнрайзена была подобрана следующая интерполя-

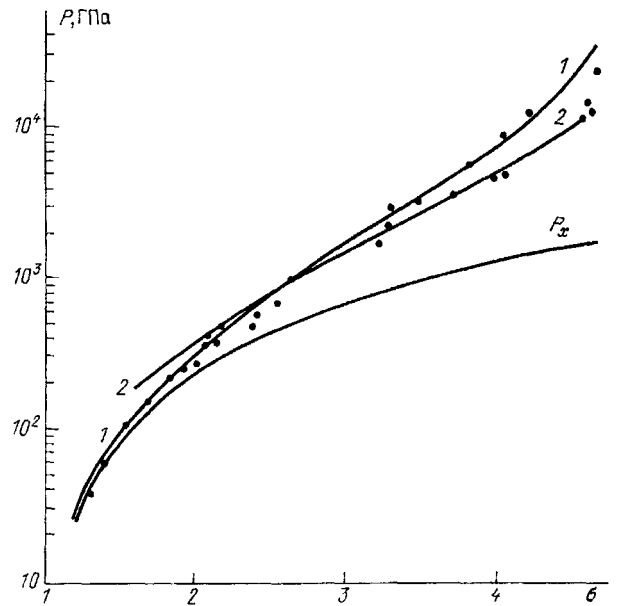


Рис. 3. Значения давления на ударной адиабате сплошного алюминия. 1 — расчет на основе модели атома Бора [38], 2 — расчет на основе модифицированной модели Хартри—Фока—Слэтера

ционная зависимость:

$$\Gamma = \frac{\sigma^{1/3}}{\sigma^{1/3} - (2/3)} - 1,16. \quad (77)$$

Используя полученное значение P_H , из выражения (75) определяем при данном ρ (или σ) тепловую энергию E_T за фронтом волны. Из записи тепловой энергии в приближении Дебая

$$E_T = \frac{3RT}{A} \cdot 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (78)$$

по значению E_T можно определить температуру T за фронтом ударной волны; здесь T_D — дебаевская температура, R — газовая постоянная.

При высоких давлениях наиболее богатая экспериментальная информация по сжатию ударными волнами имеется для алюминия. Подробная подборка этих данных приведена в работе [74]. На рис. 3 дается сравнение значений давлений на ударной адиабате сплошного алюминия, рассчитанных приведенным выше способом (кривая 1), с экспериментальными данными [59, 61, 157, 158, 164, 178] и расчетными значениями работы [74] (кривая 2), полученными усовершенствованным методом Хартри—Фока—Слэтера. Нижняя кривая на рис. 3 отвечает расчетной зависимости $P_x(\sigma)$ по формуле (71). Согласие с экспериментом в среднем лучше, чем в [74]. Расчет хорошо описывает измерения при умеренных степенях сжатия, для которых в работе [74] получаются завышенные значения. При больших сжатиях расчет на основе модели атома Бора дает значения давления близкие к экспериментальным

данным [157, 178] и более высокие значения по сравнению с измерениями [158] и расчетом [74]. При этих сжатиях он проходит ближе к результатам расчетов по квазизонной модели [73]. Расчет описывает также данные измерений [58, 160] для пористого алюминия.

Сравнение расчетных значений давлений на второй ударной адиабате в алюминии, проведенной из состояния $P = 150$ ГПа, $\sigma = 1,5$, с экспериментальными данными работы [161] показывает их хорошее согласие (с той точностью, с которой об этом можно судить по рисунку в работе [161]). Отметим также хорошее согласие полученной в таком расчете температуры на первой ударной адиабате в алюминии с расчетными данными работы [161]. Аналогичные результаты дает сравнение температуры T_n для натрия с данными работы [162] и для молибдена с данными работы [163].

Изучение в рамках единого численного расчета всех стадий действия ударной волны, начиная со сжатия и до разлета сильно разогретого в ударной волне вещества, требует применения широкодиапазонного уравнения состояния, справедливого в широком интервале изменения параметров и позволяющего описать различные физические эффекты. Такие уравнения состояния были созданы и достаточно широко используются в практике расчетов [57]. Эти уравнения состояния являются с неизбежностью довольно сложными, содержащими большое число подгоночных параметров, необходимых для описания различных физических явлений. Так, в работе [56] для описания процессов разгрузки после действия ударной волны в уравнении состояния меди и свинца содержится свыше 40 параметров, из которых 26 подгоночные. Отдельные стадии процесса (например, сжатие и не очень глубокая разгрузка) могут исследоваться с применением более простых уравнений состояния, преимуществом которых является их наглядность и ясность физических предпосылок. Именно с этой точки зрения нужно рассматривать уравнение состояния (71).

2.5. Об энергии состояний атомной ячейки и фазах твердых тел. Данные по сжимаемости веществ, получаемые как в статических, так и в динамических опытах, дают богатую информацию о свойствах веществ. Скачки параметров и изменение наклона кривой зависимости давления от плотности (или удельного объема) позволяют определить фазовые переходы веществ в новое кристаллическое состояние. Наиболее прямую информацию по этому вопросу дают рентгеноструктурные исследования сжатых веществ (см., например, [65]).

В динамических опытах фазовые переходы обна-

руживаются по изломам ударных адиабат. Эти явления широко обсуждаются в научной литературе (отметим работы Л.В. Альтшулера, в частности, обзоры [52, 53, 78]). Имеется справочник по фазовым диаграммам элементов [166] и соединений [167] при высоком давлении, в котором обобщены результаты как статических, так и динамических экспериментов. Подробный анализ работ, касающихся структурных и электронных фазовых переходов содержится в обзоре [57].

В работах [168, 169] обращается внимание, что сжимаемость веществ определяется не только их кристаллической структурой, но и электронным строением. Идея о возможности фазовых переходов при изменении распределения электронов по оболочкам принадлежит Э. Ферми (см. [170]).

В работе [39], исходя из представлений модели атома Бора, сделана попытка определить энергию атомных состояний элементарной ячейки твердых тел на основании данных по их сжимаемости, а также сопоставить эти данные по электронной структуре для различных фаз твердых тел.

Выражения (69), (71) для упругого давления в твердом теле записаны как через макроскопическую (модуль объемного сжатия B_0), так и через микроскопическую (эффективную энергию элементарной ячейки твердого тела E_n) величины:

$$P(\sigma) = 3B_0(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}) = \frac{2E_n N_A \rho_n}{3A} (\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}); \quad (79)$$

здесь A — атомная масса, ρ_n — плотность вещества при равновесных условиях, N_A — число Авогадро, $\sigma = \rho/\rho_n$. Из выражения (79) при известном значении модуля объемного модуля сжатия B_0 можно определить эффективную энергию состояния атомной ячейки в составе твердого тела:

$$E_n = \frac{9AB_0}{2N_A \rho_n}. \quad (80)$$

Если E_n — в электрон-вольтах, B_0 — в ГПа, ρ_n — в г/см³, то

$$E_n = \frac{3B_0 A}{64,3 \rho_n}.$$

Значения объемного модуля сжатия для простых веществ (элементов) при нормальных условиях собраны в работе [152]. Для получения значения B_0 при нулевой температуре необходимо учесть влияние теплового расширения при нагреве. Уменьшение плотности вещества при нагреве приводит в соответствии с (70) к снижению модуля объемного сжатия ($\sigma < 1$). Для ряда веществ это снижение при нормальных условиях ($T = 300$ К) может быть значительным (15—20 %).

Значения B_0 , ρ_n для многих элементов и рассчитанные для них по формуле (80) значения эффективной энергии атомной ячейки в составе твердого тела E_n приведены в [39].

Полученная по формуле (80) энергия представляет собой энергию внешнего электронного кольца атома, содержащего N эквивалентных электронов (в модели Бора, вращающихся по одной орбите и с одинаковыми скоростями). Эта энергия включает в себя сумму кинетических энергий электронов, энергию взаимодействия их с атомным остовом и между собой, а также энергию взаимодействия с другими атомными ячейками.

Для щелочных металлов эту энергию можно рассматривать как энергию основного состояния свободного атома, искаженную влиянием соседних атомов в твердом теле. В твердом бериллии полученное значение энергии почти совпадает со значением энергии основного состояния свободного атома, но вполне возможно, что в металлическом бериллии атомную ячейку образует атом бериллия не в основном $1s^2 2s^2$, а в возбужденном $1s^2 2p^2$ состоянии (его энергия для свободного атома равна 20,5 эВ). Аналогичное положение для других щелочноземельных элементов, имеющих два электрона во внешнем электронном кольце, для которых получается значение E_n , близкое к энергии основного состояния свободного атома. Для твердого бора энергию атомной ячейки $E_n = 30,7$ эВ можно сопоставить с энергией двух внешних электронов в состояниях $1s^2 2s 2p^2$ свободного атома бора ($E_n = 29,9—24,5$ эВ в зависимости от типа терма). Для твердых Al, Ga, In, Tl при нормальных условиях энергия атомной ячейки также ближе к значению для двухэлектронной конфигурации (например, $5s 5p^2$ для индия).

Высокая энергия атомной ячейки углерода в составе алмаза $E_n = 79$ эВ свидетельствует в пользу трехэлектронного внешнего кольца. Энергия $1s^2 2s 2p^3$ состояний свободного атома углерода находится в интервале 79,3—70,4 эВ в зависимости от типа терма. Энергия атома углерода в составе графита $E_n = 18$ эВ может отвечать одноэлектронной внешней конфигурации.

Ряд углерода характерен наличием различных кристаллических фаз одного и того же элемента. Пример графита и алмаза показывает, что разные фазы могут отличаться не только расположением атомов в кристаллической решетке, но и различным электронным состоянием атомов. Как правило, атомным состояниям с большей энергией отвечает большая плотность вещества и малая сжимаемость (большое значение объемного модуля). Ряд углерода демонстрирует и все другие возможности. Фаза вы-

сокого давления германия [171] может быть описана параметрами $\rho_n = 6,6$ г/см³, $3B_0 = 320$ ГПа, отвечающими энергии атомного состояния $E_n = 54,9$ эВ, близкой к энергии фазы низкого давления $E_n = 52,2$ эВ. В данном случае полиморфные модификации, по-видимому, отличаются только расположением атомов в кристалле. Такое же положение с фазой высокого давления кремния [49]. Параметры $\rho_n = 3,57$ г/см³, $3B_0 = 440$ ГПа, описывающие давление в этой фазе, дают энергию атомного состояния $E_n = 54,0$ эВ, совпадающую с энергией для фазы низкого давления.

Серое олово, имея меньшую плотность по сравнению с белым оловом, в то же время обладает большим значением объемного модуля и в два раза большей энергией атомного состояния. Если для атомной ячейки белого олова можно ожидать состояние с тремя эквивалентными внешними электронами типа $5s 5p^3$ (его энергия для свободного атома равна 47,5—45,4 эВ [107]), то для серого олова больше подходят четырехэлектронная конфигурация $5p^4$.

Известны так называемые изоморфные фазовые переходы, когда скачкообразное изменение объема происходит без изменения кристаллической структуры вещества (см., например, [64]). Такие переходы объясняются перестройкой электронной структуры вещества. Логически кажется вполне естественным, чтобы электронные фазовые переходы происходили также и при одновременном изменении кристаллической структуры.

Интересны полиморфные модификации фосфора. Белый фосфор имеет, пожалуй, наименьшую энергию состояния атомной ячейки твердого тела ($E_n = 3,6$ эВ). С этой энергией сопоставима энергия внешнего электрона свободного атома фосфора в состоянии $3s^2 3p^2 4s$ или $3s^2 3p^2 4p$ ($E_n = 3—4$ эВ). Малые значения энергии, соответствующие одному внешнему электрону, характерны также для селена.

Из редкоземельных элементов двухэлектронная конфигурация внешнего электронного кольца достаточно определена для европия и иттербия. Для остальных лантаноидов можно ожидать главным образом состояния атомной ячейки с тремя эквивалентными внешними электронами.

В тяжелых металлах (W, Ir, Re и др.) внешнее электронное кольцо может содержать до пяти электронов, а энергия атомной ячейки достигать 150—170 эВ.

У многих элементов и соединений фазовые переходы обнаруживаются в ударно-волновых экспериментах по изломам ударных адиабат [52, 53, 73]. Параметры фаз высокого давления, определенные в результате обработки ударных адиабат, приведены в

[39] (фазы высокого давления отмечены звездочкой). У сурьмы, висмута, индия и таллия фазы высокого давления имеют плотность на 20–25 % выше плотности фазы низкого давления, а энергию атомного состояния (100 эВ) в 3 раза большую, т. е. соответствующую большему числу внешних электронов. Наблюдаемая в ударноволновых экспериментах фаза высокого давления в германии, совпадает с фазой, определенной при статическом сжатии [171]. Сильному изменению энергии атомного состояния отвечают фазовые переходы в редкоземельных элементах.

Для сложных многоэлектронных атомов трудно провести сопоставление состояний в элементарной ячейке твердого тела с состояниями свободного атома. Можно сравнить энергию состояний в твердом теле с энергией основного состояния свободного атома, равной сумме последовательных потенциалов ионизации. Во многих случаях энергия возбужденных состояний (без изменения главного квантового числа) не сильно отличается от энергии основного состояния (например, состояния $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2p^2$ бериллия). Использование энергии атомной ячейки в виде суммы последовательных потенциалов ионизации позволяет получить лучшее согласие с экспериментальными значениями модуля объемного сжатия [152], чем, например, расчет методом псевдопотенциала для f-элементов [172].

Для соединений элементов элементарная ячейка твердого тела может содержать несколько атомов. Наиболее простой расчет возможен в случае, когда размер внешней электронной оболочки одного из атомов или ионов значительно превосходит размеры электронных оболочек других атомов. Внешнее электронное кольцо находится при этом в электрическом поле ионных остатков других атомов ячейки, оно испытывает определенное влияние соседних ячеек. В этом случае давление определяется в основном сжатием электронного кольца, имеющего наибольший размер.

В галогенидах щелочных металлов перенос заряда от атома щелочного элемента к галогену приводит к созданию замкнутой электронной конфигурации инертного газа. В ячейке LiF при этом создается состояние, которое из-за влияния положительного заряда иона Li^+ ближе к состояниям атома неона, чем к состояниям отрицательного иона F^- . Аналогично в оксидах щелочноземельных элементов происходит перенос к атому кислорода двух электронов от щелочноземельного атома с образованием тех же состояний благородных газов. Возможен перенос электронов от одного атома, например, щелочноземельного элемента к двум атомам галогена, а также более

сложные случаи образования внешнего кольца электронов, определяющего сжимаемость вещества.

Большое число кристаллических модификаций (полиморфных фаз) имеет двуокись кремния, из которых наиболее известны кварц (α, β), коэсит и стишовит. Можно рассматривать, что в результате переноса четырех зарядов электрона от атома кремния к кислороду (по два электрона к каждому атому кислорода) образуются неоноподобные состояния двух ионов кислорода, находящихся в электрическом поле иона Si^{4+} . Сильное различие энергии атомной ячейки в случае кварца, коэсита и стишовита можно рассматривать как следствие образования в элементарной ячейке внешнего электронного кольца неоноподобного иона, содержащего разное количество электронов в каждой фазе. Энергия, приходящаяся на один неоноподобный атом 20, 50, 110 эВ соответственно в α -кварце, коэсите и стишовите отвечает одному, двум и трем эквивалентным электронам во внешнем электронном кольце.

Данные по сжимаемости большого числа твердых соединений элементов (горных пород) собраны в справочнике [63]. Полученные на основании этих данных (с использованием выражения (80)) значения энергии состояния атомной ячейки твердых тел приведены в [39]. Для ряда соединений использованы параметры, приведенные в книге [173]. Параметры веществ уточнялись также по данным других публикаций, например, плотности некоторых соединений были взяты из справочника [174].

Одним из выводов, следующих из проведенного анализа [39], является наличие у многих сложных соединений различных полиморфных модификаций, отличающихся, как правило, также энергией атомного состояния элементарной ячейки твердого тела.

Обращает на себя внимание то, что окислы многих элементов имеют энергию атомного состояния в расчете на один атом кислорода 100 эВ, характерную для стишовита ($BeO, MgO, CaO, SnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, UO_2, ZnO$ и др.). Для всех этих соединений можно ожидать наличие неоноподобных состояний ионов кислорода в ячейке твердого тела. Такое же значение энергии наблюдается в фазах высокого давления CaF_2, NaF и близкое значение в MgF_2 . В этих соединениях можно ожидать неоноподобные состояния ионов фтора.

Энергия атомного состояния 50 эВ (на один неоноподобный ион) помимо коэсита встречается у фторидов редкоземельных элементов (CaF_2, SrF_2, BaF_2), куприта CuO , фазы высокого давления фторида лития LiF , в силикатах ($Fe_2SiO_4, ZrSiO_4, Mg_2SiO_4$). Энергия атомной ячейки сульфатов и карбонатов от-

вечает 30—35 эВ на один ион кислорода, что близко к значению для β -кварца.

Аналогичное положение для соединений серы, для которых характерна аргоноподобная структура иона серы в элементарной ячейке твердого тела. Энергия, приходящаяся на один ион серы в составе вюртцита (ZnS), марказита (FeS_2), пирита (FeS_2), стибнита (Sb_2S_3), галенита (PbS) составляет 80 эВ. Энергию 50 эВ на один аргоноподобный ион имеют соединения Ag_2S , AgCl , энергию 30 эВ — соединения CaCl_2 , PbCl_2 , Bi_2S_3 .

При давлении до 35—40 ГПа параметры уравнения состояния NaCl отвечают энергии атомной ячейки 42 эВ, для $P > 40$ ГПа фазе высокого давления с $\rho_n = 3,24 \text{ г/см}^3$, $E_n = 126 \text{ эВ}$. Эта фаза описывает поведение NaCl в ударноволновых экспериментах при $P = 40$ —90 ГПа. Значения давления при $T = 0$, рассчитанное для этой фазы по зависимости (71) с точностью до 3—5 % совпадают до $P = 700$ ГПа с давлением в В2 структуре NaCl , рассчитанным в работе [175]. В этой работе делается оценка металлизации NaCl .

При ударном сжатии андалузита (Al_2SiO_5) часть кривой, относящаяся к величинам сжатия $\sigma > 1,3$, хорошо описывается параметрами кианита с пористостью $m = 1,2$.

Параметры ρ_n , B_0 описывают сжимаемость веществ в области существования данного фазового состояния. Для расчета сжимаемости новой фазы необходима смена параметров в уравнения состояния (71). Некоторые вещества претерпевают фазовые переходы при низких давлениях (например, KCl при 2 ГПа) и поэтому ход сжимаемости их не определяется значением объемного модуля сжатия при нормальных условиях. Возможность нескольких фазовых переходов в свинце с ростом давления отмечается в [161].

Для многих соединений, в том числе и довольно сложных, полученные значения энергии состояний атомной ячейки твердого тела дают основание рассматривать их, исходя из электронной конфигурации инертных газов. Реализация в этой конфигурации состояний, содержащих различное количество электронов во внешнем кольце, наряду с кристаллической структурой определяет сжимаемость данного вещества в той или иной фазе.

Среди фаз высокого давления, определяемых по результатам ударноволновых экспериментов, нельзя исключить существования метастабильных фаз, которые можно выделить после воздействия ударных волн при условии сохранения образцов после взрыва. Фазы двуокиси кремния коэсит и стишовит были обнаружены подобным образом в начале 60-х годов в песчаниках Аризонского метеоритного кратера.

2.6. О влиянии электронных фаз на ударные адиабаты веществ. Зависимость $D(u)$ скорости ударной волны D от массовой скорости u за фронтом волны для разных веществ имеет разный характер. Экспериментально установлено, что для многих материалов имеет место линейная связь $D = a + su$. Однако для широкого класса веществ характерна более сложная нелинейная зависимость [52—61]. Отклонения от линейности обычно связывают с пористостью образцов, упругими волнами или фазовыми переходами [52, 58].

В работе [79] классификация поведения веществ при импульсном ударном нагружении производится по величине наклона кривой $D(u)$. К первой группе относятся вещества, для которых наклон $s = dD/du = 1 - 1,3$ сохраняется на значительном интервале u (т.е. зависимость имеет линейный характер). Для этих веществ зависимость $D(u)$ характеризует сжатие исходной фазы (или одной и той же фазы) во всем исследуемом интервале u . При $S > 1,5$ характерны выпуклые адиабаты с уменьшением наклона при больших u . Еще одну группу образуют щелочноземельные и редкоземельные элементы, для которых обнаружены ударные адиабаты с изломами. Эти изломы объясняются электронными фазовыми переходами, возникающими при сжатии в ударной волне [53].

Анализ данных как статических, так и динамических экспериментов показывает, что многие материалы могут находиться в различных фазовых состояниях [53, 78]. Как отмечено выше (см. п. 2.5), многие фазы твердых тел отличаются не только кристаллическим строением, но, как правило, и различной электронной структурой. В [39] для ряда веществ определена энергия внешних электронов в атомной ячейке твердого тела, ответственных за сжимаемость вещества, в каждом фазовом состоянии.

Анализ хода ударных адиабат можно провести, исходя из представления о том, что различные участки кривой $D(u)$ отвечают сжатию разных фаз вещества. Используя уравнение состояния (71) и коэффициент Грюнайзена (73), (77), можно получить зависимость давления P_H от плотности ρ за фронтом ударной волны. По найденному значению P_H на основании законов сохранения массы и импульса при прохождении вещества через фронт ударной волны определяется массовая скорость

$$u = \left(\frac{P_H(\sigma - 1)}{\rho_{00}\sigma} \right)^{1/2}$$

и скорость ударной волны $D = \sigma u / (\sigma - 1)$ и, таким образом, расчетная зависимость $D(u)$ ($\sigma = \rho / \rho_{00}$). Такой анализ проведен в [84].

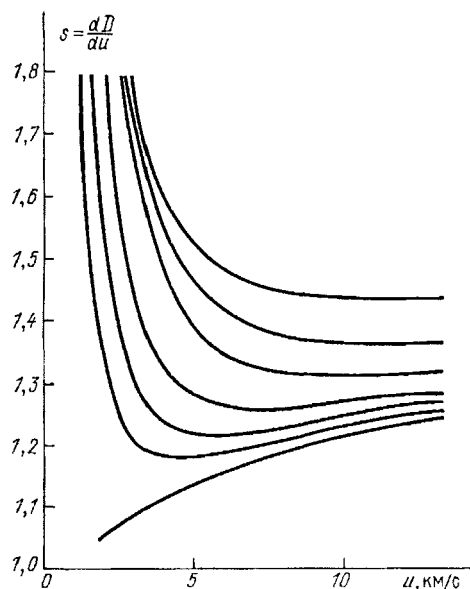


Рис. 4. Зависимости наклона $s = dD/du$ от массовой скорости u при пористостях, увеличивающихся от нижней кривой к верхней

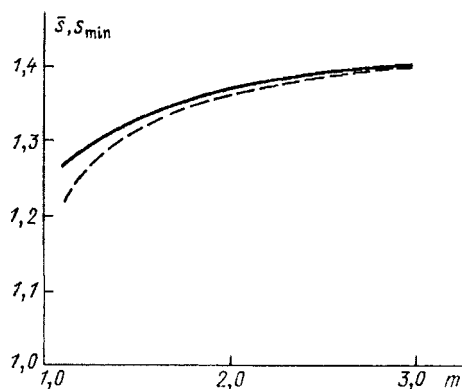


Рис. 5. Зависимость асимптотического наклона \bar{s} (сплошная линия) и минимального наклона (штриховая линия) от пористости образцов m

Прежде всего расчетно исследуем влияние пористости веществ на ход ударных адиабат. На рис. 4 приведена зависимость наклона $s = dD/du$ кривой $D(u)$ от массовой скорости u для вещества с параметрами $\rho_n = 2,76 \text{ г/см}^3$, $B_0 = 120 \text{ ГПа}$ при различных значениях пористости $m = \rho_0/\rho_{00}$ (где ρ_{00} — плотность вещества перед фронтом ударной волны, ρ_0 — кристаллическая плотность при $T = 0$). Расчетная зависимость $D(u)$ в общем случае не является линейной даже для сплошных образцов, однако можно выделить интервал массовой скорости u , на котором аппроксимацию линейной зависимостью можно считать разумной, в особенности, учитывая конечную точность экспериментальных величин.

Для пористых образцов можно отметить следующую закономерность: для малых u характерен большой наклон $s = dD/du$, который с увеличением u падает, достигая почти постоянного значения \bar{s} . Некоторое увеличение наклона $D(u)$ расчетно получа-

ется при больших значениях u для сплошных и пористых образцов. На значительном интервале u зависимость $D(u)$ для пористого вещества может быть примерно линейной. Это постоянное значение \bar{s} увеличивается с увеличением пористости вещества m . Зависимость \bar{s} от m приведена на рис. 5. Очень близкая зависимость получается и с другими параметрами веществ. Наибольшее изменение асимптотического наклона \bar{s} происходит при малых величинах пористости m .

В рассматриваемой модели наклон зависимости $D(u)$ для веществ с малой пористостью $m = 1,01 - 1,05$ составляет $s = 1,1 - 1,2$. В то же время для реальных веществ он может находиться в достаточно широких пределах. Объяснение этого факта заключается в следующем. Во-первых, как уже отмечалось выше, сжимаемая фаза вещества за фронтом ударной волны может отличаться от исходной фазы (т.е. иметь другую равновесную плотность и другой модуль объемного сжатия). При этом сжатие фазы с большей, чем в исходной фазе кристаллической плотностью, может рассматриваться как сжатие пористого вещества со своей нелинейной зависимостью $D(u)$ и большим значением асимптотического наклона \bar{s} . Выбором величины пористости можно описать практически любой наблюдаемый наклон кривой $D(u)$, в особенности в достаточно узком интервале массовой скорости u .

Другим механизмом, в некоторой степени меняющим наклон кривой $D(u)$, является тепловое расширение тела от $T = 0$ до температуры, при которой производится эксперимент. Это тепловое расширение приводит к тому, что по отношению к $T = 0$ вещество в условиях опыта необходимо рассматривать как пористое. Равновесное значение радиуса атомной ячейке в составе твердого тела реализуется при нулевой температуре. Тепловое движение выводит систему из положения равновесия. Плотность тела при внешнем давлении P_0 определяется из условия:

$$P_x + P_T = P_0.$$

Обычно в условиях опыта $P_0 = 1 \text{ атм} \ll |P_x| = P_T$. Тогда, подставляя значение P_x из (71) и $P_T = \Gamma \rho E_T$, получаем

$$3B_0(\sigma^{5/3} - \sigma^{4/3}) + \Gamma \rho_n \sigma E_T = 0.$$

При постоянном значении Γ

$$\sigma^{1/3} = \frac{1}{2} \{1 + [1 - (4\Gamma \rho_n E_T / 3B_0)]^{1/2}\}.$$

Для случая Γ , зависящего от σ , решение можно найти с помощью итераций.

Для многих веществ уменьшение плотности из-за теплового расширения от $T = 0 \text{ К}$ до нормальных условий опыта не превышает 1–2 %. Для щелочных

металлов Na, K, Rb оно составляет соответственно 4,8 %, 5,5 % и 6,0 % [176]. При большом коэффициенте теплового расширения (например, для полиэтилена) изменение плотности по сравнению с нулевой температурой может превышать 10 %. За счет этого наклон $D(u)$ на асимптотическом участке может достигать $\bar{s} = 1,25—1,30$.

Когда при определенной интенсивности ударной волны происходит переход в новую фазу с равновесной кристаллической плотностью большей, чем в исходной фазе, $D-u$ -диаграмма имеет начальный линейный участок, отвечающий сжатию исходной фазы, а затем направленную выпуклостью вверх ветвь кривой, соответствующую сжатию пористой новой фазы, в которую происходит переход при ударном воздействии. Участок кривой $D(u)$, отвечающий фазе высокого давления, описывается нелинейной зависимостью, т.е. изменение наклона отдельного участка $D(u)$ не может однозначно служить свидетельством изменения фазового состояния. В условиях конечной точности экспериментальных данных начальный нелинейный участок, отвечающий новой фазе, и участок, относящийся к исходной фазе вещества, могут интерполироваться линейной зависимостью с наклоном, отличным от асимптотического наклона $D(u)$ для новой фазы. При этом излом $D(u)$, часто отождествляемый с фазовым переходом, может происходить при параметрах, существенно отличных от значений D , u для действительного фазового перехода.

Часто используется квадратичная интерполяция экспериментальных данных $D(u) = a + su + hu^2$ с отрицательным коэффициентом h . Такая интерполяция предполагает линейную зависимость при малых u и отклонение от линейности при больших u . Расчетно получается обратная картина: явно нелинейная зависимость при малых u и близкая к линейной зависимость при больших u . Поэтому квадратичная интерполяция, которая может быть выбрана для узкого интервала u , для широкого интервала u окажется незаконной.

На рис. 6 приведены зависимости $D(u)$ для элементов Li, Be, Na, которые описывают сжатие исходной фазы вещества во всем диапазоне массовых скоростей u . Для них характерен малый наклон $\bar{s} = 1,1—1,15$. Расчетное описание [84] экспериментальных точек достаточно хорошее, в том числе и для Be при больших значениях u ($u = 25$ км/с) [177].

Для большинства веществ лучшее описание экспериментальных данных при больших давлениях получается в предположении, что происходит сжатие фазы, отличной от исходной. На рис. 7 приведена зависимость $D(u)$ для алюминия. Пунктиром прове-

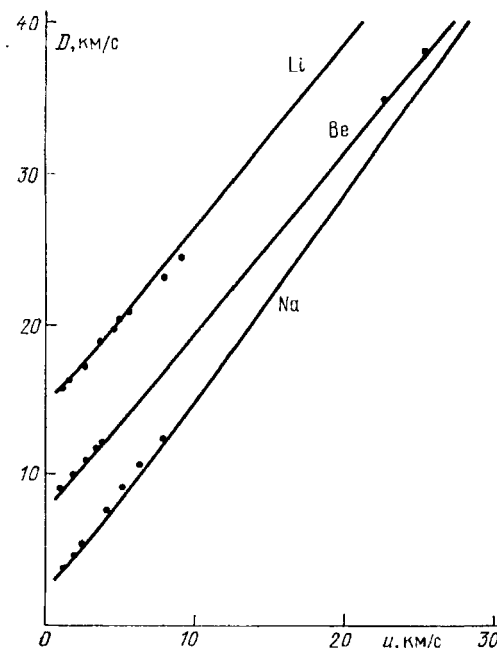


Рис. 6. Ударные адиабаты бериллия, натрия $D(u)$ и лития $D(u) + 10$. Точки — эксперимент, линии — расчет [84]

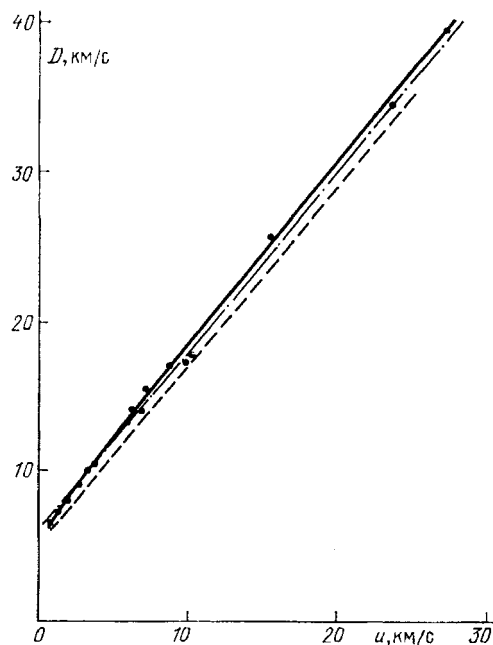


Рис. 7. Ударная адиабата алюминия. Точки — эксперимент; штриховая линия — расчет с $\rho_0 = 2,71$ г/см³, $B_0 = 78,6$ ГПа, $m = 1,0$; штрихпунктир — расчет с $\rho_0 = 2,76$ г/см³, $B_0 = 120$ ГПа, $m = 1,02$; сплошная линия — расчет с $\rho_0 = 2,85$ г/см³, $B_0 = 135$ ГПа, $m = 1,05$

дена кривая, отвечающая значению модуля объемного сжатия при $T = 0$ К $B_0 = 78,6$ ГПа [153], полученному с учетом поправки на тепловое расширение к экспериментальному значению [152]. Штрихпунктир соответствует параметрам $\rho_n = 2,76$ г/см³ ($m = 1,02$), $B_0 = 120$ ГПа, сплошная линия — $\rho_n = 2,85$ г/см³ ($m = 1,05$), $B_0 = 135$ ГПа. Видно, что

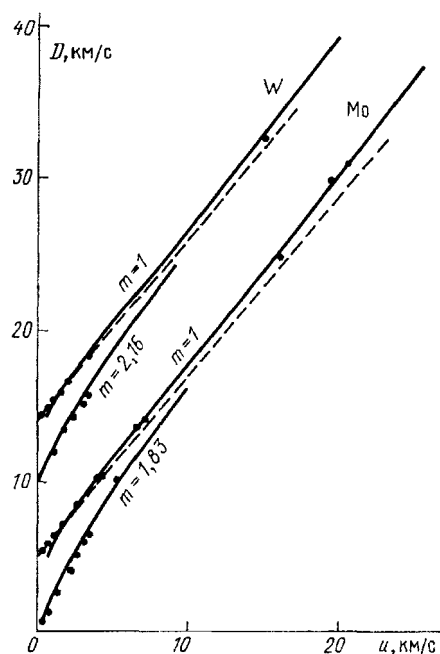


Рис. 8. Ударные адиабаты молибдена $D(u)$ и вольфрама $D(u) + 10$. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет с параметрами фазы высокого давления, штриховые линии — с параметрами исходной фазы

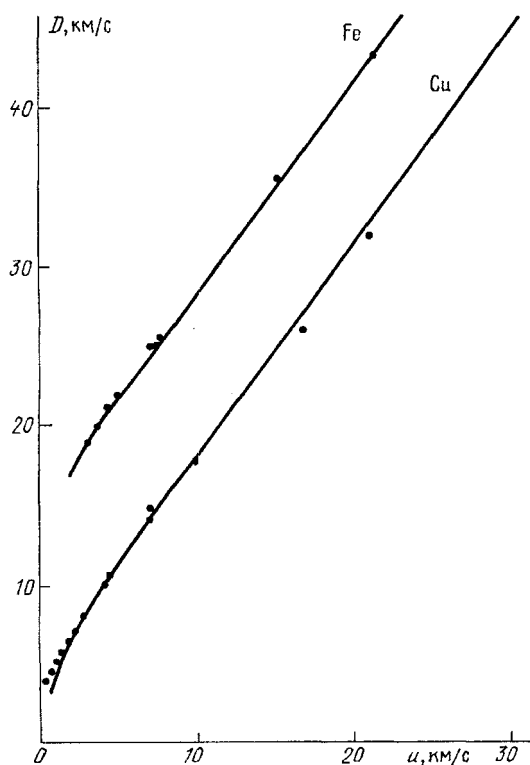


Рис. 9. Ударные адиабаты меди $D(u)$ и железа $D(u) + 10$. Точки — эксперимент, линии — расчет [84] с параметрами фазы высокого давления

экспериментальное значение $B_0 = 78,6$ ГПа не описывает ход зависимости $D(u)$ при сколько-нибудь высоких давлениях. Лучшее описание получается при пористости $m = 1,05$ и $\rho_n = 2,85$ г/см³, $B_0 = 135$ ГПа.

Для молибдена и вольфрама описание зависимости $D(u)$ в широком интервале u достигается с параметрами $\rho_n = 11,06$ г/см³ ($m = 1,08$), $B_0 = 445$ ГПа для Мо и $\rho_n = 20,78$ г/см³ ($m = 1,08$), $B_0 = 510$ ГПа для W. Справочные значения B_0 [152], относящиеся к исходному фазовому состоянию, достаточно хорошо передают эксперимент до давлений 150 ГПа. При больших сжатиях расчет с такими параметрами дает заниженные значения давления. Упругое давление в молибдене и вольфраме в интервале $P = 150\text{--}400$ ГПа, рассчитанное с приведенными выше параметрами, с точностью 1—2 % согласуется с результатами работы [153]. Расчетная зависимость для Мо и W показана на рис. 8. Точками отмечены экспериментальные величины из [58—61, 79, 177, 178]. На рис. 8 приведены также расчетные зависимости и экспериментальные точки [179] для пористых Мо ($m' = 1,83$) и W ($m' = 2,16$), где m' — пористость по отношению к плотности исходной фазы. Расчетное описание как сплошных, так и пористых образцов Мо и W хорошее. Эти элементы, как и предыдущие (Li, Be, Na), относятся к первой группе веществ по классификации [79].

Ко второй группе элементов [79], для которых характерным является большой наклон $D(u)$ с тенденцией уменьшения его при больших значениях u , относятся, в частности, железо и медь. Описание такой зависимости возможно в предположении, что она отвечает сжатию новой фазы с равновесной плотностью ρ_n в 1,35 и 1,3 раза большей плотности исходной фазы для Fe и Cu соответственно. Известно, что железо при давлении 13,5 ГПа переходит в новое фазовое состояние. Фаза высокого давления железа, описывающая эксперименты с ударными волнами при больших давлениях, отличается, однако, от этой фазы $\rho_n = 10,6$ г/см³, $m = 1,35$, $B_0 = 750$ ГПа. Для фазы высокого давления меди $\rho_n = 11,6$ г/см³, $m = 1,30$, $B_0 = 680$ ГПа. Расчетные зависимости и экспериментальные точки для сплошных образцов Fe и Cu показаны на рис. 9. Расчет достаточно близко описывает экспериментальные данные в широком интервале параметров. Нормальная изотерма меди от давления 95 ГПа до 1000 ГПа, полученная в результате обработки ударных адиабат, приведена в работе [161]. Фаза высокого давления меди описывает ее при давлениях более 220 ГПа.

К третьей группе [79] относятся элементы, для которых характерны зависимости $D(u)$ с явными изломами. Такая картина $D-u$ -диаграммы наблюдается практически у всех редкоземельных элементов, у щелочноземельных элементов и многих соединений. Расчетное описание хода ударных адиабат с использованием многофазного анализа показано для

таких веществ на рис. 10 на примере лантана и висмута. Кривая $D(u)$ описывается двумя участками. Первый практически линейный участок относится к сжатию исходной фазы вещества. Изменение наклона $D(u)$ связано с переходом на фронте ударной волны в новую фазу с плотностью, большей плотности исходной фазы и с большим значением энергии электронного состояния. Нелинейная зависимость, характерная для пористой (по отношению к своей равновесной плотности) фазы высокого давления, описывает второй участок кривой $D(u)$ лучше, чем прямолинейная зависимость с наклоном, отличным от наклона $D(u)$ для исходной фазы.

Заслуживает внимания тот факт, что многофазное описание ударных адиабат получается во многих случаях при отсутствии сколько-нибудь заметной области сосуществования фаз, т.е. при достижении определенных параметров ударной волны как бы происходит полный переход в новое фазовое состояние (перестройка электронной структуры).

В 1964 г. С.Б. Кормером с сотрудниками [180] при исследовании ударной сжимаемости щелочно-галогидных кристаллов был обнаружен для них аномальный ход ударных адиабат в области высоких давлений. Исследования в [180] были проведены до давлений $P = 400\text{--}500$ ГПа. Можно дать объяснение результатов этих опытов, исходя из многофазного описания ударных адиабат. На рис. 11 показаны экспериментальные точки $D(u)$ для NaCl, а также расчетные кривые для двух фаз NaCl с параметрами, приведенными в [39]. Имеется начальный линейный участок $D(u)$ для исходной фазы (до $u = 2,8$ км/с), затем ход кривой $D(u)$ сплошных образцов NaCl отвечает пористой фазе высокого давления. При этом зависимость $D(u)$ для NaCl похожа на зависимости для лантана, висмута (см. рис. 10) и других веществ.

Фазовый переход в NaCl при давлении $P > 30$ ГПа хорошо известен [167]. Однако при $u > 7$ км/с экспериментальные точки снова ложатся на расчетную ударную адиабату исходной фазы. Подчеркнем, что это не есть линейное продолжение начального участка, а — расчетная зависимость с параметрами ρ_r , B_0 первой фазы. Аналогичная картина наблюдается [180] для KBr, LiF и других соединений. Таким образом, в точках аномалии зависимости $D(u)$, обнаруженных в работе [180] для щелочно-галогидных соединений, происходит не фазовый переход, а наоборот пропадает фазовый переход, который наблюдается, например, в NaCl в интервале массовых скоростей u от 2,8 км/с до 7,0 км/с. Вещество при больших значениях давления снова сжимается как исходная фаза. Предположение [175] о резком уменьшении в

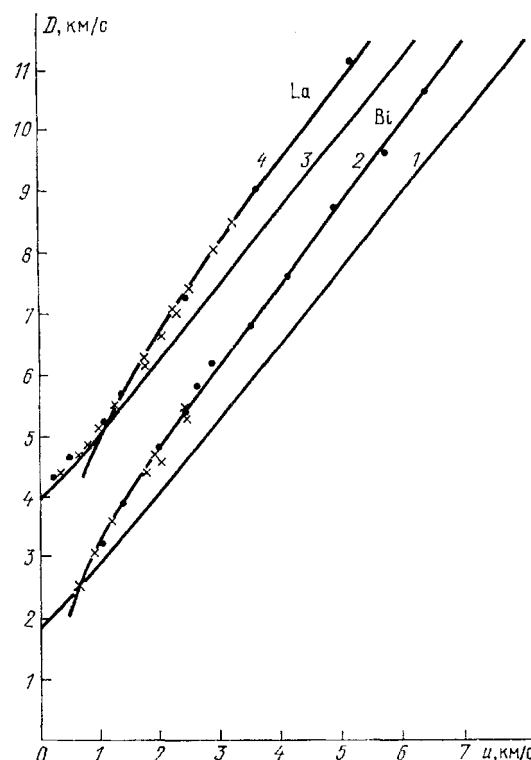


Рис. 10. Ударные адиабаты висмута $D(u)$ и лантана $D(u) + 2$. Точки — эксперимент, линии 1 и 3 — расчет [84] с параметрами исходной фазы, 2 и 4 — с параметрами фазы высокого давления

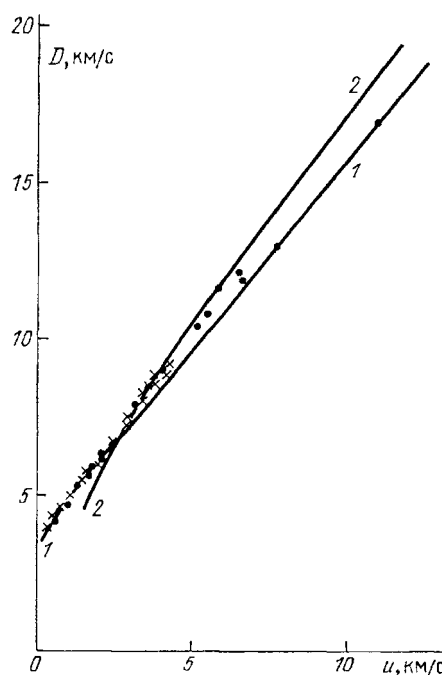


Рис. 11. Ударная адиабата NaCl $D(u)$. Точки — эксперимент, линия 1 — расчет [84] с параметрами исходной фазы, 2 — с параметрами фазы высокого давления

точке аномалии коэффициента Грюнайзена (до 0,10) представляется более искусственным.

Энергия упругого сжатия (67), являясь энергией внешних электронов, должна быть дополнена энер-

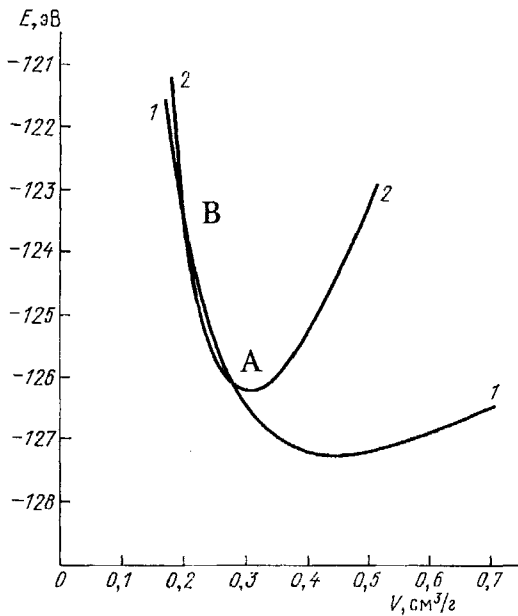


Рис. 12. Энергия элементарной атомной ячейки NaCl E в зависимости от удельного объема. Линия 1 — расчет [84] с параметрами исходной фазы, 2 — с параметрами фазы высокого давления

гий внутренних электронов атомного остова. Эта энергия слабо изменяется при сжатии атома и несущественна при вычислении упругого давления. Она, однако, существенна при сравнении энергии различных электронных фаз твердых тел с целью определения области устойчивости каждой фазы. В условиях равновесия должна реализовываться фаза, обеспечивающая меньшее значение свободной энергии. Если известно значение плотности, при которой энергии обеих фаз одинаковы, то в этом случае, зная уравнение состояния фаз в форме (71), можно построить ход кривой $E(\rho)$ и определить область существования фаз.

Для NaCl точка на D - u -диаграмме, в которой происходит пересечение кривых $D(u)$ двух фаз вещества, отвечает плотности $\rho = 3,56 \text{ г/см}^3$. Если считать, что при этой плотности равны энергии фаз $E_I = E_{II}$ то получим для NaCl картину $E(V)$, приведенную на рис. 12. В точке пересечения кривых $D(u)$ равны давления на ударной волне в первой и второй фазе, при этом упругое давление имеет разрыв. До точки A ($\rho < 3,56 \text{ г/см}^3$) существует исходная фаза I. В интервале плотностей $3,56 \text{ г/см}^3 < \rho < 5,0 \text{ г/см}^3$ меньшей энергией обладает фаза II. Однако из-за более резкого возрастания при сжатии энергии фазы II по сравнению с фазой I при плотности $\rho = 5,0 \text{ г/см}^3$ (точка B) снова происходит пересечение E_I и E_{II} и при больших сжатиях меньшую энергию снова имеет фаза I. Это и наблюдается на экспериментальных кривых $D(u)$ для NaCl, когда в интервале $2,8 < u < 7,0 \text{ км/с}$ имеет место переход в

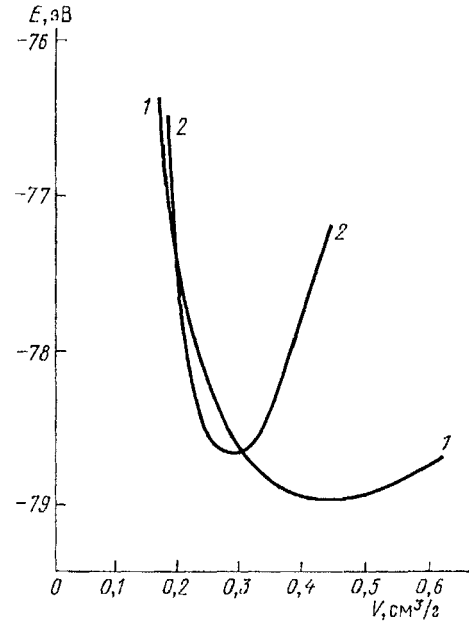


Рис. 13. Энергия элементарной атомной ячейки углерода E в зависимости от удельного объема. Линия 1 — расчет [84] для графита, 2 — для алмаза

новую фазу, а при $u < 2,8 \text{ км/с}$ и $u > 7,0 \text{ км/с}$ реализуются состояния исходной фазы.

Приведенная на рис. 12 зависимость отвечает случаю фазы высокого давления, которая не может существовать как метастабильная фаза при снятии давления. Условием существования метастабильной фазы является наличие у кривой $E_n(V)$ двух минимумов, как, например, у углерода (фазы графит и алмаз). Расчетная зависимость упругой энергии $E(V)$ (71) для фаз углерода приведена на рис. 13. Графит имеет меньшую плотность и меньшую по абсолютной величине энергию внешних электронов, чем алмаз, но более глубокий минимум с учетом внутренних электронов.

Существует большое разнообразие взаимного расположения кривых упругой энергии различных фаз веществ. В случае, если энергия фаз отвечает энергии разного числа внешних электронов, пересечение кривых $E(\rho)$ происходит в двух точках, либо пересечения вообще нет. При одинаковой энергии внешних электронов существует одна точка пересечения. Это следует из того, что равенство упругих энергий фаз дает уравнение

$$(9B_{01}/\rho_{n1})[(\rho^{2/3}/2\rho_{n1}^{2/3}) - (\rho^{1/3}/\rho_{n1}^{1/3})] + \\ + E_{01} = (9B_{02}/\rho_{n2})[(\rho^{2/3}/2\rho_{n2}^{2/3}) - \\ - (\rho^{1/3}/\rho_{n2}^{1/3})] + E_{02},$$

которое является квадратичным относительно $\rho^{1/3}$ при различных энергиях внутренних электронов $E_{01} \neq E_{02}$ и линейным при равных, т.е. при измене-

нии только кристаллической структуры в случае одного и того же электронного состояния атомов. Возможны также случаи, когда обе точки пересечения располагаются на левой ветви кривой $E(\rho)$, соответствующей растяжению образца. По-видимому, фазовый переход возможен как при сжатии, так и при растяжении образцов.

Проследим расчетно за ходом зависимости $D(u)$ в случае, когда в процессе фазового перехода на фронте ударной волны образуется фаза, имеющая начальную кристаллическую плотность меньшую, чем начальная плотность исходной фазы. В расчете получается зависимость $D(u)$ в виде кривой, направленной выпуклостью вниз, в отличие от ударных адиабат пористых материалов, имеющих выпуклость вверх. Среди экспериментальных данных [59, 61] легко найти зависимости $D(u)$, имеющие такую форму, например В, BeO, SiC. Наиболее ярко такая необычная картина $D-u$ диаграммы с падением D при малых значениях u была продемонстрирована для нитрида алюминия AlN в работе [181]. Исследуем расчетно изменение хода ударных адиабат в случае такого фазового перехода при изменении начальной плотности исходной фазы. При плотности исходной фазы, равной плотности сплошного вещества этой фазы, имеется линейный участок $D(u)$, отвечающий сжатию исходной фазы, и нелинейная зависимость с выпуклостью кривой вниз, описывающей сжатие "рыхлой" фазы, т.е. имеющей меньшую равновесную плотность, чем в исходной фазе. Если взять плотность исходной фазы (пористой) равной кристаллической плотности "рыхлой" фазы, то расчетно имеем нелинейный начальный участок зависимости $D(u)$ с выпуклостью кривой вверх, а после фазового перехода линейный участок $D(u)$, отвечающий новой фазе со своей равновесной начальной плотностью. При еще большей пористости получается зависимость $D(u)$, характерная для обычных пористых образцов.

Близкая к описанной картина показана на рис. 14 на примере BeO с плотностью 2,99, 2,86 и 2,45 г/см³. На рис. 14 представлены экспериментальные данные [182] и расчет с параметрами уравнения состояния BeO: $\rho_n = 2,93$ г/см³, $B_0 = 207$ ГПа.

Заключение. Приведенное рассмотрение показывает, что модель атома Бора, исходящая из круговых орбит электронов при соответствующих правилах квантования, позволяет при ее полуэмпирическом усовершенствовании количественно описать широкий круг физических явлений в атомах, молекулах и твердых телах.

Таким способом удается с точностью, достаточ-

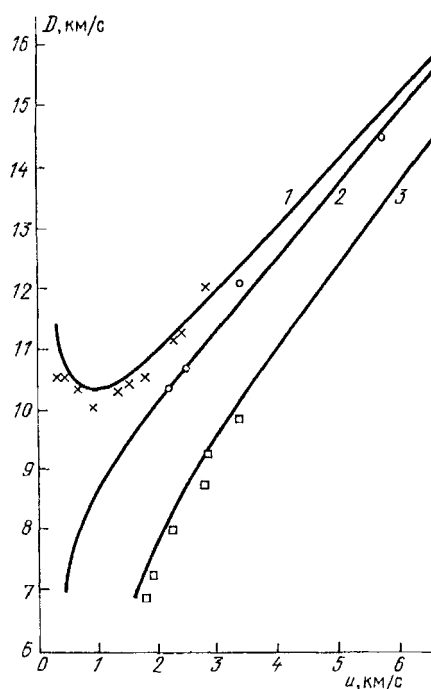


Рис. 14. Ударная адиабата BeO $D(u)$. Точки — эксперимент, линия 1 — расчет [84] для $\rho_{00} = 2,99$ г/см³, 2 — $\rho_{00} = 2,86$ г/см³, 3 — $\rho_{00} = 2,45$ г/см³

ной для спектроскопии, получить значения энергии различных состояний свободных многоэлектронных многозарядных ионов. Для энергии основного состояния гелиеподобных ионов получено аналитическое выражение, учитывающее релятивистские эффекты, которое с высокой точностью описывает эксперимент и которое можно использовать для ионов с большим зарядом ядра Z .

Рассчитаны энергии различных состояний He-, Li-, Be- и В-подобных ионов, которые сравниваются с экспериментальными данными и результатами точных квантовомеханических расчетов. Получены интервалы тонкого расщепления энергии этих состояний, хорошо передающие опытные значения. Обращается внимание на влияние внешних электронов на величину тонкого расщепления энергии состояний внутренних электронов. Для состояний $1s^2 2lnl'$, $1s^2 2l^2 nl'$, $1s 2lnl'$ с увеличением степени возбуждения внешнего электрона (ростом n) разность энергии между крайними компонентами мультиплета увеличивается и стремится к значению для иона, в котором этот внешний электрон отсутствует.

Используя модель атома Бора, удалось получить аналитические выражения для энергии высоковозбужденных (ридберговских) состояний гелиеподобных и литиеподобных ионов и аналитические зависимости от Z квантового дефекта и от Z и n коэффициента экранировки для тех же ионов для состояний с данным l . При этом с достаточной точностью по-

лучаются значения энергии переходов между состояниями с одинаковыми n .

Разработанный для атомов и атомных ионов метод применен к расчету энергии возбужденных электронных состояний молекулы водорода. Сравнение экспериментальных и рассчитанных таким образом потенциалов ионизации возбужденных состояний позволяет установить соответствие уровней энергии в молекулярной классификации и уровней энергии одноэлектронных возбужденных состояний молекулы водорода в классификации аналогичных состояний атома гелия. Возможно описание энергии электронных возбужденных состояний других молекул на основе классификации уровней энергии изоэлектронных или изостерных им атомов.

Достаточно успешным явилось применение модели атома Бора к расчету уровней энергии неравновесных атомных систем при постоянном объеме атома. Такая модель была использована для расчета энергии сжатого атома и получения на ее основе полумпирического уравнения состояния твердых тел. На основе этой модели получены аналитические выражения для зависимости упругой энергии и упругого давления от степени сжатия, хорошо описывающие эксперимент для многих веществ,

Используемый метод позволяет связать изменение энергии при сжатии вещества с равновесной энергией внешних электронов в атомной ячейке твердого тела и дает возможность определить эффективную энергию атомного состояния по известному значению модуля объемного сжатия. Таким способом определена эффективная энергия элементарных атомных ячеек твердых тел для более чем 100 элементов и соединений. Из результатов этих расчетов обращает на себя внимание тот факт, что различные фазы твердых тел отличаются не только кристаллической структурой, но и, как правило, электронным строением (эффективной энергией атомной ячейки твердого тела).

Рассматриваемая модель вещества во многих случаях дает объяснение сложного поведения ударных адиабат $D(u)$, исходя из представления, что различные участки этой кривой отвечают сжатию различных фаз (в том числе и электронных) вещества. Явно нелинейный участок зависимости $D(u)$ оказалось возможным отождествить со сжатием фазы вещества, отличной от исходной (т.е. имеющей другую равновесную кристаллическую плотность и другой модуль объемного сжатия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bohr N. Phil. Mag. 1913. 26, 1, 476, 857.
2. Бор Н. Избранные научные труды. М., Наука, 1970, Т. 1.
3. Зоммерфельд А. Строение атомов и спектры. Т. 1. М., ГИТТЛ, 1956.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., Наука, 1974.
5. Бете Г., Солтпер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М., ГИФМЛ, 1960.
6. Дирак П. Принципы квантовой механики. М., ГИФМЛ, 1960.
7. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М., ИИЛ, 1949.
8. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., Наука, 1977.
9. Froese-Fischer C. The Hartree — Fock Method for Atoms. New York, Wiley, 1977.
10. Cowan R.D. The theory of atomic structure and spectra. Los-Alamos series in bases and applied sciences, 1981.
11. Никитин А.А., Рудзикас З.Б., Основы теории спектров атомов и ионов. М., Наука, 1983.
12. Сафронова У.Я., Сенашенко В.С. Теория спектров многозарядных ионов. М., Энергоатомиздат, 1984.
13. Браун М.А., Гурчумелия А.Д., Сафронова У.И. Релятивистская теория атома. М., Наука, 1984.
14. Вайнштейн Л.А., Шевелько В.П. Структура и характеристики ионов в горячей плазме. М., Наука, 1986.
15. Pauling L. Proc. Roy. Soc. London 1927, **A114**, 181.
16. Slater J.C. Phys. Rev, 1930, **36**, 57.
17. Accad Y., Pekeris C.L., Schiff B. Phys. Rev. 1971, **A4**: 2, 516.
18. Cheng K.T., Kim Y.-K., Desclaux J.P. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979, **24**:2, 111.
19. Вайнштейн Л.А., Сафронова У.И. Препринт ИСАН N 2. Троицк, Московская обл., 1985.
20. Edlen B. Phys. Scripta. 1979, **19**, 255.
21. Edlen B. Phys. Scripta. 1979, **20**, 129.
22. Edlen B. Phys. Scripta. 1981, **23**, 1079.
23. Leopold J.G., Persival J.C. J. Phys. B: At. and Mol. Phys. 1980, **13**, 1037.
24. Kregar M., Welsskopf V.F. Am. J. Phys. 1982, **50**, 213.
25. Harcourt R.D. J. Phys. B: At. and Mol. Phys. 1983, **16**, 2647.
26. Надеждин Б.Б., Окс Е.А. Опт. и спектр. 1990, 68: 1, **22**.
27. Gryzinski M. Phys. Lett. 1987, **A123**: 4, 170.
28. Thomson J. Phil. Mag. 1912, **23**, 449.
29. Gryzinski M. Phys. Rev. 1965, **A138**, 336.
30. Burgess A., Percival I.C. — Advances in Atomic and Molecular Physics. New York, London, 1968, V. 4. P. 109.
31. Ожур В.И. — Вопросы теории атомных столкновений. Л., Изд-во ЛГУ. 1975. Вып. 1. С. 42.
32. Abrines R., Percival L.C., Valentine N.A. Proc. Phys. Soc. 1966, **89**, 515.
33. Лисица В.С. УФН. 1987, **153**, 379.
34. Надыкто Б.А. ВАНТ Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1984, **2**, 6.
35. Надыкто Б.А. ДАН СССР, 1985, **283**: 6, 1355.
36. Надыкто Б.А. ВАНТ Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1985, **1**, 29.
37. Надыкто Б.А. Ibidem. 1990, 3, 36.
38. Надыкто Б.А. ДАН СССР, 1991, **316**: 6, 1389.
39. Надыкто Б.А. ВАНТ Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1991, **3**, 21.
40. Надыкто Б.А. Докл. РАН. 1993, **328**: 1, 53.
41. Содди Ф. История атомной энергии. М., Атомиздат, 1979. С. 154.
42. Joslin C.G., Goldman S. J. Phys. B: At. and Mol. Phys. 1992, **25**, 1965.
43. Ludena E.V. J. Chem. Phys. 1978, **69**, 1770.
44. Ceperley D., Alder B. Science, 1986, **231**, 555.
45. Lester W.A., Hammond B.L. Ann. Rev. Phys. Chem. 1990, **41**, 283.
46. Пайерлс Р. Сюрпризы в теоретической физике. М., Наука, 1988. С. 62.
47. Бриджмен П. Физика высоких давлений. М., Наука, 1974.
48. Jayaraman A. Rev. Mod. Phys. 1983, **55**, 65.
49. Ducfos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. Phys. Rev. 1990, **B41**: 17, 12021.
50. Ruoff A. L. High Pressure Res. 1992, **8**, 639.

51. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., ГИФМЛ, 1963.
52. Альтишулер Л.В. УФН. 1965, **85**, 197.
53. Альтишулер Л.В., Баканова А.А. УФН. 1969, **96**, 193.
54. Корнер С.Б. УФН. 1968, **94**, 641.
55. Фортвов В.Е. УФН. 1982, **138**, 361.
56. Альтишулер Л.В., Бушман А.В., Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Леонтьев А.А., Фортвов В.Е. ЖЭТФ. 1980, **78**: 2, 741.
57. Бушман А.В., Фортвов В.Е. УФН. 1983, **140**, 177.
58. Мак-Куин Р., Марш С., Тейлор Дж., Фритц Дж., Картер У. — Высокоскоростные ударные явления. М., Мир, 1973. С. 299.
59. LASL Shock Hugoniot Data (Los Alamos Series on Dynamic Properties). Ed. S.P. Marsh. Berkeley, Los Angeles, London, University of California Press, 1980.
60. Godwal B.K., Sikka S.K., Chidambaram R. Phys. Rept. 1983, **102**:3, 121.
61. Свойства конденсированных веществ при высоких давлениях и температурах. Под ред. Р.Ф. Трунина. Арзамас-16, ВНИИЭФ, 1992.
62. Аврорин Е.Н., Водолага Б.К., Волошин Н.П., Коваленко Г.В., Куропатенко В.Ф., Симоненко В.А., Черноволук Б.Т. ЖЭТФ. 1987, **93**, 613.
63. Справочник физических констант горных пород. Под ред. С. Кларка. М., Мир, 1969.
64. Верещагин Л.Ф., Кабалкина С.С. Рентгеноструктурные исследования при высоких давлениях. М., Наука, 1979.
65. Зельдович Я.Б., Новиков И.Д. Релятивистская астрофизика. М., Наука, 1967.
66. Жарков В.И., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М., Наука, 1968.
67. Дмитриев Н.А. ЖЭТФ. 1962, **42**: 3, 772.
68. Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г. УФН. 1970, **100**, 193.
69. Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Препринт ИПМ АН СССР N35. Москва. 1975.
70. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. УФН. 1975, **117**, 3.
71. Синько Г.В. Численные методы механики сплошных сред. 1979, **10**, 124.
72. Симоненко В.А. ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1984, **1**, 3.
73. Калиткин Н.Н. Мат. моделирование. 1989, **1**: 2, 64.
74. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Труханов С.К., Уваров В.Б. Препринт ИПМ АН СССР N 137. Москва, 1989.
75. Математическое моделирование. Физико-химические свойства веществ. Под ред. А.А. Самарского, Н.Н. Калиткина. М., Наука, 1989.
76. Стишов С.М. УФН. 1974, 114, 3.
77. Альтишулер Л.В., Павловский М.Н., Дракин В.П. ЖЭТФ. 1967, **52**:2, 400.
78. Альтишулер Л.В. ПМТФ. 1978, 4, 93.
79. Альтишулер Л.В., Баканова А.А., Дудолов И.П., Дынин Е.А., Трунин Р.Ф., Чекин Б.С. ПМТФ. 1981, **2**, 3.
80. Подурец М.А., Симаков В.Г., Трунин Р.Ф. Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1976, **7**, 3.
81. Подурец М.А., Симаков В.Г., Трунин Р.Ф. Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1990, **4**, 30.
82. Иванов А.Г., Новиков С.А. ПМТФ. 1985, 6, 142.
83. Батюков Ю.В., Иванов А.Г., Новиков С.А. ФГВ. 1986, **3**, 91.
84. Надикто Б.А. ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1993, **2**, 3.
85. Вайскопф В. Физика в двадцатом столетии. М., Атомиздат, 1977.
86. Ельяшевич М.А. УФН. 1977, **122**, 673; 1985, **147**, 253.
87. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики. М., Наука, 1985.
88. Ансельм А.И. Очерки развития физической теории в первой трети XX века. М., Наука, 1986.
89. Борн М. Атомная физика. М., Мир, 1965.
90. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 1. М., Наука, 1974.
91. Erickson G. W. Phys. Rev. Lett. 1971, **27**: 12, 780.
92. Mohr P.J. Phys. Rev. Lett. 1975, **34**: 16, 1050.
93. Erickson G.W. J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1977, **6**: 3, 831.
94. Mohr P.J. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1983, **29**, 453.
95. Pelegrin P., Masri Y.E.L., Palfy L., Pricels R. Phys. Rev. Lett. 1982, **49**:24, 1762.
96. Wood O.R., Patel C.K.N., Murnick D.E. et al. Phys. Rev. Lett. 1982, **48**:6, 398.
97. Gould H., Marrus R. Phys. Rev. 1983, **A28**: 4, 2001.
98. Beyer H.F., Indelicato P., Finlayson K.D., Liesen D., Deslattes R.D. Phys. Rev. 1991, **A43**: 1, 223.
99. Johnson W.R., Soff G. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985, **33**, 405.
100. Moore C.E. Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra. NSRDS-NBS, 34, Washington, 1970.
101. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М., Наука, 1976.
102. Johnson W.R., Blundell S.A., Sapirstein J. Phys. Rev. 1988, **A37**: 8, 2764.
103. Chutig K.T. Phys. Rev. 1992, **A45**: 11, 7766.
104. Goruganthu R.R., Bonham R.A. Phys. Rev. 1982, **A26**: 1, 1.
105. Аллен К.У. Астрофизические величины. М., Мир, 1977.
106. Kirn Y.-K., Balk D.H., Indelicato P., Desdauz J.P. Phys. Rev. 1991, **A44**: 1, 148.
107. Moore C.E. Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand. US. Circ. 461, V. I. 1949; V. III. 1958.
108. Moore C.E. Selected Tables of Atomic Spectra. 1970. NSRDS-NBS 3, Sec. 3; 1971, NSRDS-NBS 3, Sec. 4.
109. Bashkin S., Stoner J, Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams. New York, NHP. 1975. V. 1.
110. Fawcett B.C. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1975, **16**:2, 135.
111. Hinnov E., Suckewer S., Cohen S., Sato K. Phys. Rev. 1982, **A25**: 4, 2293.
112. Dietrich D. D., Leavitt J.A., Gould H., Marrus R. Phys. Rev. 1980, **A22**: 3, 1109.
113. Hinnov E. and the TRTR Operating Team, Dewie B. and the JET Operating Team Phys. Rev. 1989, **A40**, 4357.
114. Martin S., Buchet J.P., Buchet-Poulizac M.C. et al. Europhys. Lett 1989, **10**, 645.
115. Knize R.J. Rev. 1991, A43: 3, 1637.
116. Cheng K.T., Johnson W.R., Sapirstein J. Phys. Rev. Lett. 1991, **66**: 23, 2960.
117. Dumont P.D., Garnir H.P., Baundinet-Robinet Y., Chung K.T. Phys. Rev. 1985, **A32**: 1, 229.
118. Botcher F., Musielok J., Kuize H.J. Phys. Rev. 1987, **A36**: 5, 2265.
119. Goy P., Liang J., Gross M., Haroche S. Phys. Rev. 1986, **A34**: 4, 2889.
120. Briand J.P., Mosse J.P. Indelicato P. et al. Phys. Rev. 1983, **A28**: 3, 1413.
121. TFR Group, Dubau J., Loulergue M.J. Phys. 1982, **B15**, 1007.
122. Briand J.P., Tavernier M., Marrus R., Desdauz J.P. Phys. Re r. 1984, **A29**: 6, 3143.
123. Bitter M., Hill K.W., Sauthoff N.R. et al. Phys. Rev. Lett. 1979, **43**, 129.
124. MacLaren S., Beiersdorfer P., Vogel D.A. et al. Phys. Rev. 1992, **A45**: 1, 329.
125. Grant I.P. Nucl. Instr. and Meth. 1985, **B9**: 4, 471.
126. Hata J., Grant I.P. J. Phys. B: At. and Mol. Phys. 1983, **16**, 523.
127. Aglitsky E. V., Antsiferov P.S., Mandelstam S.L et al. Phys. Scripta. 1988, **38**, 136.
128. Morita S., Fujita J. Nucl. Instr. and Meth. 1985, **B9**: 4, 713.
129. Berry H.G., Hardis J.S. Phys. Rev. 1986, **A33**: 4, 2778.
130. Hinterlong S.J., Livingston A.E. Phys. Rev. 1986, **A33**: 6, 4378.
131. Galvez E.J., Livingston A.E., Mazure A.J. et al. Phys. Rev. 1986, **A33**: 6, 3667.
132. Buchet J.P., Buchet-Poulizac M.C., Denis A. et al. Nucl. Instr. and Meth. 1985, **B9**: 4, 645.
133. Martin S., Buchet J.P., Buchet-Poulizac M.C. et al. Phys. Rev. 1987, **A35**: 5, 2327.
134. Drake G.W.F. Nucl. Inst. and Meth. 1985, **B9**: 4, 465.
135. Надикто Б.А. ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1985, **2**, 41.

136. Вайнштейн Л.А., Сафронова У.И. Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986, **50:7**, 1322.
137. Надыкто Б.А. ВАНТ, Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1989, **2**, 10.
138. Надыкто Б.А. ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1986, **2**, 21.
139. Надыкто Б.А. ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1986, **3**, 38.
140. Bunge C.F. Phys. Rev. 1981, **A23**: 4, 2060.
141. Froese-Fischer C, Phys. Rev. 1982, **A26**: 5, 2627.
142. Mannervik S., Cederquist H., Martinson I. Phys. Rev. 1986, **A34**: 1, 231.
143. Dimont P.D., Garnir K.T. Phys. Rev. 1986, **A32**: 1, 229.
144. Bely-Dubau F., Faucher P., Steenman-Clark L. et al. Phys. Rev. 1982, **A26**: 6, 3459.
145. Вайнштейн Л.А., Сафронова У.И. Препринт ИСАН N 9, Троицк, Московская обл., 1983.
146. Bhalla C.P., Tunnell T. W. J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer. 1984, **32:2**, 141.
147. Надыкто Б.А. ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1987, **2**, 33.
148. Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. М., Наука, 1980.
149. Хьюбер К.-Л., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М., Мир, 1984.
150. Ohwada K. J. Chem. Phys. 1982, **76**: 5, 2565.
151. Borondo R, Martin F., Yanez M. J. Chem. Phys. 1987, **86**: 9, 4982.
152. Gslmeidner K.A. Sol. State Phys. 1964, **16**, 275.
153. Альтишлер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменков Е.А. ПМТФ. 1987, **1**, 134.
154. Александров И.В., Качинский В.Н., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Письма ЖЭТФ. 1982, **36**: 9, 336.
155. Boettger J.C., Albers R.C. Phys. Rev. 1989, **B39**: 5, 3090.
156. Zink J.W. Phys. Rev. 1968, **176**: 1, 279.
157. Модель И.Ш., Нарожный А.Т., Харченко А.И. и др. Письма ЖЭТФ. 1985, **41:6**, 270.
158. Аврорин Е.Н., Водолага Б.К., Волошин Н.П. и др. Письма ЖЭТФ. 1985, **43:5**, 241.
159. Математическое моделирование. Физико-химические свойства веществ. Под ред. Л.Л. Самарского, Н.Н. Калиткина. М., Наука, 1989.
160. Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.Н. ЖЭТФ. 1962, **42**: 3, 686.
161. Nellis W.J., Moriarty J.A., Mitdiell A.C. et al. Phys. Rev. Lett. 1988, **60**: 14, 1414.
162. Firtz J.N., Olinger B, J. Chem. Phys. 1984, **80**: 6, 2864.
163. Godwal B.K., Jeanloz R. Phys. Rev. 1990, **B41**: 11, 7440.
164. Волков Л.П., Волошин Я.Я., Владимиров А.С. и др. Письма ЖЭТФ. 1930, **31**: 1, 14, 623.
165. Симоненко В.А., Волошин Н.П., Владимиров А.С. и др. ЖЭТФ. 1985, **88:4**, 1452.
166. Тонкое Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., Наука, 1979.
167. Тонкое Е.Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М., Наука, 1983.
168. Лишиц И.М. ЖЭТФ. 1960, **38**: 5, 1569.
169. Гандельман Г.М. ЖЭТФ. 1962, **43**: 1, 131.
170. Steinlommer R. Phys. Rev. 1950, **78**: 3, 235.
171. Menoni C. S., Hu J.Z., Spain I. L. Phys. Rev. 1986, **B34**: 1, 362.
172. Harhson W.A. Phys. Rev. 1983, **B28**: 2, 550.
173. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 2. М., Мир. 1983.
174. Справочник химика. Под ред. Б.Н. Никольского. Т. 2. М., Л., Химия, 1964.
175. Feldman J.L., Klein B.M., Mehl M.J., Krakauer H. Phys. Rev. 1990, **B42:5**, 2752.
176. Anderson M.S., Swenson C.A. Phys. Rev. 1983, **B28**: 10, 5395.
177. Ragan C.E. III. Phys. Rev. 1982, **A25**, 3360.
178. Ragan C.E. III. Phys. Rev. 1984, **A29**, 1391.
179. Трушин Р.Ф., Медведев А.Б., Фунтиков А.И., Подурец М.А., Симаков Г.В., Севастьянов А.Г. ЖЭТФ. 1989, **95**: 2, 631.
180. Кормер С.Б., Сеницын М.В., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Блинов А.В. ЖЭТФ. 1964, **47**: 4, 1202.
181. Kondo K., Sawaoka A., Sato K., Ando M. Proceeding of Conference on Shock Waves in Condensed Matter. Ed. W.J. Nellis. AIP. Conf. Proc. N 78, New York, AIP, 1981. P. 325.
182. Marsh S.P. High Temperatures-High Pressure. 1973, **5**: 5, 503.