

# 01 Поляризационное взаимодействие ридберговского электрона с атомным остовом в модели Томаса–Ферми–Патила

© А.С. Корнев

Воронежский государственный университет,  
394018 Воронеж, Россия  
e-mail: a-kornev@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.09.2023 г.

В окончательной редакции 25.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Методом Томаса–Ферми–Патила получен модельный потенциал ридберговского электрона, движущегося в поле атомного остова с замкнутыми оболочками. В квазиклассическом приближении вычислены квантовые дефекты ридберговских состояний. Продемонстрирована необходимость совместного учета экранированной и поляризационной компонент модельного потенциала. Найдены значения радиуса „обрезания“ в формуле поляризационного потенциала для ридберговского электрона. Уточнены границы применимости метода Томаса–Ферми–Патила для расчета квантовых дефектов: остовы щелочных атомов K, Rb, Cs подгруппы IA и подобных им однозарядных щелочноземельных ионов  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}^+$  подгруппы IIA Периодической системы, где существенно проникающие  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояния ридберговского электрона имеют квантовый дефект, превышающий единицу. Предложенный подход может найти применение в тестировании точности различных функционалов плотности и модельных потенциалов.

**Ключевые слова:** проникающие ридберговские состояния, квантовые дефекты, поляризационное взаимодействие, модель Томаса–Ферми–Патила.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56883.5553-23

## Введение

Ридберговскими атомами (ионами) называются возбужденные атомы (ионы), в которых один или несколько электронов имеют большое главное квантовое число (вплоть до  $n \sim 1000$ ) [1]. Несмотря на открытие ридберговских серий в атомных спектрах И. Я. Бальмером в 1885 г., интерес к ридберговским состояниям в последние два десятилетия лишь возрастает [2]. Такие атомы обладают специфическими свойствами, в частности, аномально сильным откликом на воздействие внешних электромагнитных полей и большим временем жизни.

Ридберговские атомы (РА) важны для фундаментальной физики. Например, радиационные времена жизни атомов в метастабильных ридберговских состояниях в оптических ловушках [3] требуются и для понимания данных, получаемых в астрофизических наблюдениях межзвездного пространства, и для тестирования Стандартной Модели [4]. Диамагнитные восприимчивости в РА достигают аномально высоких значений  $\sim n^4$  [5]. Большие размеры ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) и высокие восприимчивости РА определяют важнейшие свойства плазмы [6]. Как следствие — проявление новых нелинейных свойств ридберговской материи, например, дипольной блокады [7], электроиндуцированной прозрачности [8] и существенно нелинейного поведения взаимодействующих РА на уровне отдельных оптических фотонов [9–13]. Среди многочисленных прикладных областей при-

менения РА можно отметить высокоточные измерения [14,15].

Спектр РА подобен водородному с заменой  $n \rightarrow n - \mu$ , где  $\mu$  — квантовый дефект (КД), являющийся основной характеристикой ридберговских состояний. Поэтому РА удобны для теоретического исследования. Однако получение радиальной волновой функции ридберговского электрона (РЭ) затруднено ввиду большого числа осцилляций ( $\sim n$ ). Таким образом, возникает проблема получения значений КД и понимания механизмов его возникновения. Первые точные расчеты ридберговского спектра магния выполнены в работе [16] методом сильной связи, учитывающим кулоновское, мультипольное и поляризационное взаимодействия. Аналогичные результаты для неона получены в работе [17] с использованием функционала Кона–Шэма. Ридберговский спектр кальция был вычислен в работе [18] методом самосогласованного поля. В работе [19] атомы группы углерода исследовались с использованием  $R$ -матричного подхода. Наконец, в последнее время в расчетах ридберговских спектров получило распространение использование различных модельных потенциалов [20]. Существенным недостатком перечисленных методов является их применимость только к конкретному атому.

Модельный потенциал РЭ было бы удобно получать численно методом Томаса–Ферми (ТФ). Данный статистический метод можно рассматривать в качестве квазиклассического предела уравнений Хартри–Фока. В последнее десятилетие метод ТФ нашел успешное

применение в исследовании свойств нагретой плазмы в присутствии внешних электромагнитных полей [21,22]. Однако метод ТФ плохо воспроизводит электронную плотность возле ядра и на периферии остова остаточного иона. Именно эти области важны в расчетах спектров РЭ. Попытки улучшения метода ТФ предпринимались неоднократно [23–26]. Наиболее удобным вариантом для практического использования является, по-видимому, модификация модели ТФ, предложенная С. Патилом [27,28]. Данная реализация метода ТФ будет называться в дальнейшем моделью Томаса–Ферми–Патила.

Поляризационный потенциал остова оказывает заметное влияние на движение РЭ [29]. Его аналитическое выражение, как правило, содержит свободные параметры. Корреляционный поляризационный потенциал, не содержащий свободных параметров, для рассеяния электронов на атомах был получен в [30]. Однако авторы [30] ограничились лишь атомом гелия.

Первые успешные расчеты КД в рамках модели Томаса–Ферми–Патила были сделаны автором для некоторых атомов и ионов в работе [31]. Однако появившиеся к настоящему времени новые данные по ридберговским уровням в базе [32] позволяют провести более детальное изучение КД и поляризационного взаимодействия РЭ с остовом, существенно расширив набор исследуемых атомов и ионов.

Целью работы является развитие простого одночастичного метода модельного потенциала для вычисления КД ридберговских состояний единственного электрона, движущегося над остовом, состоящим из замкнутых оболочек. Примером таких систем являются атомы группы I, а также ионы элементов группы II Периодической системы. Эти атомы и ионы часто используются в физике ридберговских состояний [12,33]. В основу будет положен метод Томаса–Ферми–Патила. После сопоставления результатов с референтными данными предполагается вычисление и анализ параметров поляризационного взаимодействия РЭ с остовом. В результате в дополнение к [31] будут уточнены границы применимости метода Томаса–Ферми–Патила.

Необходимые формулы выведены в разд. 1. В разд. 1.1 описана общая структура модельного потенциала РЭ и перечислены свойства поляризационной компоненты. В разд. 1.2 излагается метод Томаса–Ферми–Патила для вычисления экранированной и поляризационной компонент потенциала РЭ. В разд. 1.3 выведена квазиклассическая формула квантового дефекта РЭ в модельном потенциале. Численные результаты приводятся и обсуждаются в разд. 2. Квантовые дефекты анализируются в разд. 2.1, радиусы «обрезания» поляризационного потенциала — в разд. 2.2. Основные выводы даются в Заключение. Громоздкие промежуточные выкладки, использованные при выводе формулы квантового дефекта, приведены в приложении. Всюду, где не оговорено особо, используется атомная система единиц ( $\hbar = e = m_e = 1$ ).

## 1. Теоретическая модель для расчета квантовых дефектов

В данной работе рассматривается движение РЭ в нейтральном атоме щелочного элемента, в однократно заряженном катионе щелочноземельного элемента и т.д. В этом случае на РЭ действует кулоновское поле точечного ядра с зарядовым числом  $Z$  и электростатическое поле  $N_c$ -электронного остова остаточного иона, состоящего только из замкнутых оболочек. Поэтому нелокальное обменное взаимодействие в гамильтониане РЭ отсутствует, что позволяет ограничиться потенциальным подходом в описании движения РЭ. Это означает, что электрон будет двигаться в некотором центральном поле  $V_{\text{Ryd}}(r)$ , не содержащем мультипольных компонент и удовлетворяющем условию

$$V_{\text{Ryd}}(r) \rightarrow \begin{cases} -Z/r, & \text{при } r \rightarrow 0, \\ -z/r, & \text{при } r \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $z = Z - N_c$  — заряд остаточного иона. Для нейтрального атома  $z = 1$ , для однократно иона  $z = 2$  и т.д.

### 1.1. Модельный потенциал ридберговского электрона

В данном подразделе анализируется структура модельного потенциала  $V_{\text{Ryd}}(r)$ . Можно предположить, что потенциал РЭ в атоме (или ионе) состоит из двух слагаемых:

$$V_{\text{Ryd}}(r) = -\phi_{\text{scr}}(r) - \phi_{\text{polar}}(r). \quad (2)$$

Здесь  $\phi_{\text{scr}}(r)$  — потенциал остаточного иона. Он представляет собой потенциал ядра, частично экранированного оболочками остова, и поэтому подчиняется граничным условиям:

$$r\phi_{\text{scr}}(r) \approx \begin{cases} Z, & \text{при } r \rightarrow 0, \\ z + h(r)e^{-qr}, & \text{при } r \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (3)$$

где  $q > 0$  — некоторая константа экранировки, функция  $h(r)$  может возрастать не быстрее экспоненты. Потенциал  $\phi_{\text{scr}}(r)$  не содержит мультипольных компонент вследствие сферической симметрии остова.

Слагаемое  $\phi_{\text{polar}}(r)$  обусловлено обратным воздействием РЭ на остов остаточного иона. Между РЭ и остовом действуют электростатические силы отталкивания и поэтому остов несколько деформируется (рис. 1). Другими словами, кулоновское поле РЭ вызывает деформацию (или поляризацию) остова. Деформация остова приводит к появлению в потенциале дополнительного слагаемого  $\phi_{\text{polar}}(r)$ , которое оказывает добавочное воздействие на РЭ.

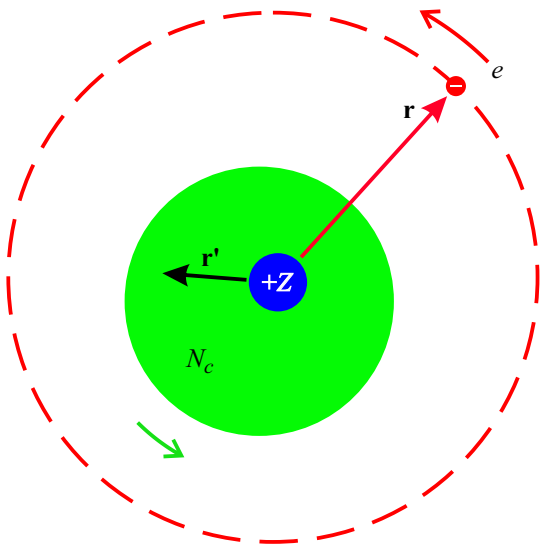


Рис. 1. Поляризация остова ридберговским электроном.

Для получения явного вида  $\phi_{\text{polar}}(r)$  необходимо в первую очередь исследовать отклик остова на постоянное внешнее электростатическое поле с потенциалом  $V(\mathbf{r})$ . Его  $2^L$ -польная компонента  $V_L$  имеет вид:

$$V_L(\mathbf{r}) = -\xi_L \sum_{i=1}^{N_c} r_i^L P_L(\cos \theta_i), \quad (4)$$

где угол  $\theta_i$  задает ориентацию радиус-вектора  $i$ -го электрона  $\mathbf{r}_i$  относительно электрического вектора дипольной компоненты,  $P_L$  — полином Лежандра,  $\xi_L$  — малый параметр.

Если напряженность поля (4) много меньше внутриатомной, то потенциал остова получит малую добавку

$$\delta\phi_L(\mathbf{r}) = \xi_L \eta_L(r) P_L(\cos \theta) = \xi_L \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \eta_L(r) Y_{L0}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (5)$$

где  $\hat{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{r}/r$ ,  $Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}})$  — сферическая функция, а функция  $\eta_L(r)$  удовлетворяет граничным условиям:

$$\eta_L(r) \approx \begin{cases} a_L r^L, & \text{при } r \rightarrow 0, \\ r^L - \alpha_L / r^{L+1}, & \text{при } r \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (6)$$

где  $a_L$  и  $\alpha_L$  — подлежащие определению константы.

Электронная плотность  $\rho(\mathbf{r}) > 0$  связана с электростатическим потенциалом  $\phi(\mathbf{r})$  в любой точке пространства уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}).$$

Вне области распределения заряда уравнение Пуассона становится однородным и превращается в уравнение Лапласа. Шаровые функции  $r^L Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}})$  и  $r^{-L-1} Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}})$  удовлетворяют уравнению Лапласа, поэтому в соответствии с (5), (6)

$$\nabla^2 \delta\phi_L(\mathbf{r}) \approx 0, \quad r \rightarrow 0, \infty.$$

На следующем шаге необходимо вычислить поправку к энергии кулоновского взаимодействия РЭ с остовом, обусловленную поляризацией. Для этого следует воспользоваться мультипольным разложением кулоновского потенциала, созданного РЭ:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} P_L(\cos \theta), \quad (7)$$

где  $\mathbf{r}$  — координата РЭ,  $\mathbf{r}'$  — координата точки наблюдения электрического поля РЭ (рис. 1),  $r_{<} = \min(r, r')$ ,  $r_{>} = \max(r, r')$ ,  $\theta = (\widehat{\mathbf{r}, \mathbf{r}'})$ .

Классическая скорость РЭ на боровской орбите много меньше скоростей электронов внутри остова, поэтому можно заключить, что конфигурация остова успевает «следовать» за ридберговским электроном. Данная ситуация отчасти аналогична условию применимости приближения Борна–Оппенгеймера в молекуле. Таким образом, можно пренебречь эффектами запаздывания у электромагнитного поля атома и ограничиться учетом электростатических эффектов. Поскольку радиус классической ридберговской орбиты существенно превосходит радиус остова, то в разложении (7) достаточно полагать  $r_{<} = r'$ ,  $r_{>} = r$ . После этого разложение (7) примет вид, аналогичный (4) с малым параметром  $\xi_L = -r^{-L-1}$ . Малость поляризационного взаимодействия позволяет рассматривать вклад каждой мультипольной компоненты независимо.

Поправка  $\delta\phi_L$  содержит в себе не только изменение потенциала, созданного деформацией остова, но и вынуждающий потенциал (см. граничное условие (6) при  $r \rightarrow \infty$ ), создаваемый РЭ. Поэтому для получения  $\phi_{\text{polar}}$  необходимо исключить это самодействие из  $\eta_L$ . В результате

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{1}{2} \sum_{L=1}^{\infty} \frac{r^L - \eta_L(r)}{r^{L+1}}. \quad (8)$$

Аналитическое выражение для  $\eta_L(r)$  не существует. Тем не менее, в соответствии с (6) асимптотическая поправка к потенциалу РЭ, обусловленная дипольной компонентой, дается сравнительно простой модельной формулой

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{\alpha_1}{2r^4}, \quad r \rightarrow \infty \quad (9)$$

[34], где  $\alpha_1$  — дипольная поляризуемость остова. В выражении (9) пренебрегается вкладом высших мультиполей, т.е. учитывается вклад лишь дальнедействующей компоненты. Следует заметить, что в случае незамкнутого остова с ненулевым полным орбитальным моментом поляризационный потенциал на бесконечности спадал бы медленнее:  $\phi_{\text{polar}}(r) \sim r^{-3}$ .

Непосредственное использование модельной формулы (9) вместо (8) в расчете спектра РЭ невозможно по причине падения электрона на центр в поле  $\sim r^{-4}$  при

$r \rightarrow 0$ . Поэтому на практике выражение (9) «обрезается» в окрестности нуля, т.е. заменяется регулярным в нуле выражением

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{\alpha_1}{2r^4} \left(1 - e^{-r^6/r_c^6}\right), \quad (10)$$

содержащим свободный параметр  $r_c$ . Данный параметр (радиус «обрезания») подбирается эмпирически, например, таким образом, чтобы результат был устойчив к его вариациям, и имеет порядок размера остова. Выражение (10) часто используется для описания взаимодействия атома с медленными заряженными частицами. Наряду с (10) встречаются и другие формы регуляризации  $\phi_{\text{polar}}(r)$ , например:

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{\alpha_1 r^2}{2(r_c^2 + r^2)^3}, \quad (11)$$

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{\alpha_1}{2(r_c^2 + r^2)^2}. \quad (12)$$

Следует отметить, что «точное» выражение (8) тоже требует регуляризации в нуле, поскольку оно было получено в приближении  $r \gg r'$ . Вне этого приближения пертурбативный подход неприменим. О регуляризации (8) говорится подробнее в следующем подразделе.

Таким образом, для практических расчётов спектров РЭ в потенциальном подходе необходимо использовать экранированный потенциал ядра  $\phi_{\text{scr}}(r)$  и дипольную поляризуемость остова  $\alpha_1$ .

## 1.2. Метод Томаса–Ферми–Патила

В настоящем подразделе излагается современная модификация статистического метода ТФ для вычисления экранированной  $\phi_{\text{scr}}$  и поляризационной  $\phi_{\text{polar}}$  компонент потенциала (2).

**1.2.1. Экранированный потенциал** Метод ТФ является одним из способов получения потенциала  $\phi_{\text{scr}}$ , создаваемого ядром с зарядом  $Z$  и остовом с  $N_c$  электронами в ридберговском атоме или ионе. Данный метод требует решения единственного дифференциального уравнения вместо системы уравнений Хартри–Фока.

Как известно, в основе метода ТФ лежит уравнение Пуассона, которое для сферически симметричного распределения экранирующего заряда имеет вид

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [\phi_{\text{scr}}(r)] = 4\pi\rho_0(r), \quad (13)$$

где  $\rho_0(r)$  — локальная электронная плотность в остове. В модели ТФ электроны представляются полностью вырожденным идеальным газом, подчиняющимся статистике Ферми–Дирака и находящимся в поле атомного ядра. Тогда плотность  $\rho_0$  и потенциал  $\phi_{\text{scr}}$  будут связаны соотношением:

$$\rho_0(r) = \frac{1}{3\pi^2} \{2[\phi_{\text{scr}}(r) - E_c]\}^{3/2} + \frac{11}{9\pi^3} \{2[\phi_{\text{scr}}(r) - E_c]\}, \quad (14)$$

где  $E_c$  — энергия ионизации остова.

Первое слагаемое в (14) имеет статистическую природу. Оно было получено Томасом [35] и Ферми [36]. Второе слагаемое учитывает обменные (дираковские) [37] и квантовые (швингеровские) [38] поправки. Поэтому электронную плотность в форме (14) иногда называют моделью Томаса–Ферми–Дирака–Швингера (ТФДШ). Следует отметить, что выражение (14) является частным случаем функционала плотности.

Модель ТФДШ (14) применима в классически доступной области, т.е. при выполнении условия

$$E_c < \phi_{\text{scr}}(r). \quad (15)$$

Другими словами, модель ТФДШ может быть использована в интервале

$$Z^{-1} \lesssim r \lesssim (Z - N_c + 1)^{-1}, \quad (16)$$

где применимо квазиклассическое приближение для электронов остова.

Однако формула (14) дает неверный результат вблизи ядра и на далеких расстояниях, т.е. при нарушении (16). Дело в том, что наряду с неприменимостью квазиклассического приближения в этих областях электронная плотность мала, и поэтому законы статистической физики не выполняются. Модификация метода ТФДШ, позволяющая обойти указанную трудность, была предложена С. Патилом в работах [27,28]:

$$\begin{aligned} \rho_0(r) = & \left\{ \frac{1}{3\pi^2} \left[ \frac{2r(\phi_{\text{scr}} - E_c)}{r + c_1} \right]^{3/2} + \frac{11}{9\pi^3} \left[ \frac{2r(\phi_{\text{scr}} - E_c)}{r + c_1} \right] \right\} \theta(\phi_{\text{scr}} - E_c) \\ & + \frac{A}{4\pi} \left( \frac{2\kappa r}{2\kappa r + 1} \right)^v \left( r + \frac{1}{2\kappa} \right)^{-2\beta} \\ & \times \left( 1 - \frac{\kappa c_2}{2\kappa r + 1} \right)^2 e^{-2\kappa r}. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь

$$\kappa = \sqrt{2E_c}, \quad \beta = 1 - z/\kappa, \quad z = Z - N_c + 1$$

— заряд остаточного иона. Функция Хевисайда  $\theta(\phi_{\text{scr}} - E_c)$  обеспечивает выполнение условия (15), и поэтому первое слагаемое в (17) описывает локальную электронную плотность в классически доступной области движения электронов. Константа  $c_1$  вводится для описания зарядовой плотности вблизи ядра. Ее значение может быть получено численным решением уравнения

$$\begin{aligned} & \left[ 3 \left( \frac{2Z}{c_1} \right)^{1/2} + \frac{22}{3\pi} \right] \left[ g'(0) - E_c - \frac{Z}{c_1} \right] \\ & = -(2Z)^2 \left[ \left( \frac{2Z}{c_1} \right)^{1/2} + \frac{11}{3\pi} \right], \end{aligned} \quad (18)$$

$$g(r) = r\phi_{scr}(r)$$

методом итераций, выбирая в качестве нулевого приближения  $c_1 \simeq 0.95Z^{-1.05}$ . А именно вначале уравнение (13) решается с правой частью в виде (17) и с величиной  $c_1$  нулевого приближения; затем из уравнения (18) получается первое приближение для  $c_1$ . Далее цикл повторяется до тех пор, пока различие между последовательными значениями  $c_1$  не станет меньше заданной величины. Различие между точным и начальным значениями  $c_1$  может достигать 10%. Таким образом, метод Томаса–Ферми–Патила содержит в себе элементы метода самосогласованного поля. Множитель  $r/(r + c_1)$  вводится для устранения сингулярности в нуле.

Второе слагаемое в (17) описывает асимптотический вид электронной плотности вдали от ядра в классически недоступной области движения. Для больших и малых значений  $N_c$

$$v = \begin{cases} 2, & \text{при } 2 \leq N_c \leq 17, \\ 4, & \text{при } N_c \geq 18. \end{cases}$$

Константа  $c_2$  определяется орбитальным квантовым числом электрона на внешней оболочке остова  $l_c$  соотношением

$$c_2 = \frac{1}{\kappa} (\beta + l_c)(\beta - l_c - 1) - \frac{1}{2\kappa} (v + 2\beta). \quad (19)$$

Значение константы  $A$  может быть найдено из первого граничного условия (3) к уравнению (13):

$$r\phi_{scr}(r) \rightarrow Z, \quad r \rightarrow 0. \quad (20)$$

В практических вычислениях вместо нуля можно использовать малое расстояние до ядра, например,  $\sim 10^{-6}$  Bohr.

Второе граничное условие следует из (3). Оно обусловлено поведением электронной плотности на бесконечности и в рамках модели Томаса–Ферми–Патила [28] принимает вид:

$$r\phi_{scr}(r) \rightarrow Z - N_c + A \left[ f(v + 2\beta) - c_2 f(v + 2\beta + 1) + \frac{1}{4} c_2^2 f(v + 2\beta + 2) \right], \quad (21)$$

$$r \rightarrow \infty,$$

где

$$f(a) \rightarrow \left\{ \frac{1}{(2\kappa)^2} + \frac{2}{(2\kappa)^3} \left[ \frac{v+1}{r} - \frac{2\kappa a}{2\kappa r + 1} \right] + \frac{3}{(2\kappa)^4} \left[ \frac{v+1}{r} + \frac{4\kappa^2 a(a+1)}{(2\kappa r + 1)^2} - \frac{4\kappa a(v+1)}{r(2\kappa r + 1)} \right] + \dots \right\} \times \frac{r^{v+1}}{(r + 1/2\kappa)^a} e^{-2\kappa r}.$$

На практике вместо бесконечности в настоящей работе используется расстояние  $\sim 4N_c^{1/3}$  Bohr, существенно превосходящее радиус остова.

Уравнение Пуассона (13) с учетом (17) становится нелинейным.

Таким образом, модификация, предложенная Патилом, вводит в традиционную модель ТФДШ, содержащую только параметры  $Z$  и  $N_c$ , два дополнительных параметра:  $l_c$  и  $E_c$ . В отличие от модели ТФДШ модель Томаса–Ферми–Патила формально снимает ограничения (15) и (16). В частности, модель Томаса–Ферми–Патила корректно воспроизводит электронную плотность на периферии остова и может быть использована для решения задач, в которых требуются волновые функции в асимптотически далекой области, например, в исследовании взаимодействия атомов с оптическим излучением. Однако, фактическая применимость модели Томаса–Ферми–Патила требует дополнительного исследования.

**1.2.2. Поляризационные поправки** Если остаточный ион подвергается воздействию  $2^L$ -польного потенциала (4), то его электронная конфигурация деформируется, приводя к поляризации. Если потенциал (4) мал по сравнению с полем внутри остова, то его влияние можно рассматривать как возмущение и учитывать соответствующей поправкой к локальной электронной плотности в модели Томаса–Ферми–Патила:

$$\phi \rightarrow \phi_{scr} + \delta\phi_L = \phi_{scr} + \eta_L(r)P_L(\cos\theta).$$

Функция  $\eta_L(r)$  может быть получена из решения нелинейного уравнения [28]:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\eta_L) - \frac{L(L+1)}{r^2} \eta_L = 4\pi \left\{ \frac{1}{2\pi^2} \left[ \frac{2r}{r+c_1} \right]^{3/2} \times (\phi_{scr} - E_c)^{1/2} + \frac{11}{9\pi^3} \left[ \frac{2r}{r+c_1} \right] \right\} \theta(\phi_{scr} - E_c) \eta_L + \frac{2Ar^{L+1}}{\kappa(L+1)} \left( \frac{2\kappa r}{2\kappa r + 1} \right)^v (r + 1/2\kappa)^{-2\beta} \times \left[ 1 - \frac{\kappa c_3}{2\kappa r + 1} \right]^2 e^{-2\kappa r}. \quad (22)$$

Здесь константа  $c_3$  определяется по аналогии с  $c_2$  (19):

$$c_3 = -(v + 2\beta)/2\kappa.$$

Выбираются только те решения (22), которые удовлетворяют граничным условиям (6). Константы  $a_L$  и  $\alpha_L$  определяются из уравнений

$$\eta_L(R_0) = R_0^L - \frac{\alpha_L}{R_0^{L+1}}, \quad \eta'_L(R_0) = LR_0^{L-1} + (L+1) \frac{\alpha_L}{R_0^{L+2}}, \quad (23)$$

откуда

$$\alpha_L = \frac{R_0^{L+1}}{L+1} [R_0 \eta'_L(R_0) - LR_0^L]. \quad (24)$$

Константа  $\alpha_L$  входит в (23) неявно через  $\eta_L$ . Расстояние  $R_0$  выбирается большим по сравнению с радиусом остова (как сказано выше, в настоящей работе полагается  $R_0 \approx 4N_c^{1/3}$ ). Константа  $\alpha_L$  названа в [28]  $2^L$ -полной поляризуемостью (при  $L = 1$  она совпадает с обычной дипольной поляризуемостью  $\alpha$ ; при  $L = 2$  она отличается от обычной гиперполяризуемости  $\gamma$  постоянным множителем:  $\alpha_2 = \gamma/48$ ).

Поляризационное взаимодействие (8) в модели Томаса – Ферми – Патила регуляризируется тем же способом, что и плотность (17):

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{1}{2} \left( \frac{r}{r+c_1} \right)^v \sum_{L=1}^{\infty} \frac{r^L - \eta_L(r)}{r^{L+1}}. \quad (25)$$

Как показывают расчеты, основной вклад в поляризационные поправки вносит только дипольная компонента  $\phi_{\text{polar}}$ , т.е. достаточно учитывать лишь  $V_L(r)$  с  $L = 1$ . Вклад недипольных слагаемых  $V_L(r)$  в  $\phi_{\text{polar}}$  обычно не превышает  $\sim 0.1\%$ .

### 1.3. Квазиклассическая формула квантового дефекта

Энергетический спектр РЭ вследствие кулоновской асимптотики потенциала  $V_{\text{Ryd}}(r)$  при  $r \rightarrow \infty$  удобно описывать выражением

$$E_{nl} = -\frac{z^2}{2v_{nl}^2}, \quad (26)$$

где  $n$  и  $l$  — соответственно главное и орбитальное квантовые числа,

$$v_{nl} = n - \mu_{nl}$$

— эффективное главное квантовое число (нецелое),  $\mu_{nl}$  — квантовый дефект, который при выполнении условия

$$n \gg \max(l, 1) \quad (27)$$

перестает зависеть от  $n$ :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_{nl} = \mu_l. \quad (28)$$

Вычисление КД  $\mu_l$  является основной целью данного подраздела.

Без учета спина волновая функция РЭ в состояниях с определенными значениями квадрата орбитального момента и его проекции факторизуется на радиальную и угловую части:

$$\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\hat{\mathbf{r}}),$$

где  $m_l$  — магнитное квантовое число.

Радиальная волновая функция  $R_{nl}(r)$  удовлетворяет радиальному уравнению Шрёдингера с учетом (26)

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 R_{nl}}{dr^2} + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{\text{Ryd}}(r) \right] R_{nl} = -\frac{z^2}{2v_{nl}^2} R_{nl} \quad (29)$$

и нормирована на единицу условием

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) dr = 1.$$

Возбужденные состояния щелочных атомов исследовались в модельном потенциале в пионерской работе [39]. Потенциал  $V_{\text{Ryd}}(r)$  был получен методом Томаса–Ферми с поправкой Амальди [40]. Для исправления влияния некорректного вида  $V_{\text{Ryd}}(r)$  на периферии остова авторы [39] использовали специфические схемы решения радиального уравнения Шрёдингера (29). В настоящей работе будет использован потенциал  $V_{\text{Ryd}}(r)$ , найденный методом Томаса–Ферми–Патила. Уравнение (29) будет решаться в квазиклассическом приближении. Такой подход является более простым по сравнению с [39].

Как известно, для высоковозбужденных состояний в потенциале с кулоновской асимптотикой квазиклассическое приближение всегда применимо. Ридберговские состояния удовлетворяют данному условию (см. (1) и (27), а также [41]). Однако для центрального поля квазиклассические формулы несколько отличаются от случая одномерного движения. В частности, формула Бора–Зоммерфельда имеет вид [42]:

$$\int_{r_1}^{r_2} p_{nl}(r) dr = \pi(n - \mathcal{L}_l), \quad n = l + 1, l + 2, \dots \quad (30)$$

Здесь классический импульс дается выражением

$$p_{nl}(r) = \sqrt{2} \left[ -\frac{z^2}{2v_{nl}^2} - V_{\text{Ryd}}(r) - \frac{\mathcal{L}_l^2}{2r^2} \right]^{1/2},$$

$r_{1,2}$  — классические точки поворота, в которых  $p_{nl}$  обращается в нуль (в  $s$ -состояниях полагается  $r_1 = 0$ ),

$$\mathcal{L}_l = (1 - \delta_{l0}) \left( l + \frac{1}{2} \right). \quad (31)$$

В состояниях с  $l > 0$  величина  $\mathcal{L}_l$  отличается от точного значения  $\sqrt{l(l+1)}$ , что приводит к появлению в центробежном потенциале дополнительного слагаемого  $1/(8r^2)$ . Тем не менее выбор  $\mathcal{L}_l$  в виде (31) дает точные значения как для энергий связанных состояний, так и для фаз рассеяния при движении электрона в чисто кулоновском поле притяжения.

Уравнение (30) малоприспособно для численных расчетов КД. С ростом  $n$  классическая точка поворота сдвигается на бесконечность по закону  $r_2 \sim n^2/z$ , в то время как подынтегральная функция  $p_{nl}(r)$  остается величиной ограниченной, вследствие асимптотического вида (1). Таким образом, значение интеграла неограниченно и

монотонно возрастает с увеличением  $n$ . Правая часть уравнения (30) зависит от  $n$  линейно. Поэтому при численном решении уравнения (30) на ЭВМ для случая неограниченно больших значений  $n$  может произойти как потеря точности, так и переполнение разрядов.

Данная проблема решается достаточно просто, если в соответствии с (1) потенциал  $V_{\text{Ryd}}(r)$  представить в виде

$$V_{\text{Ryd}}(r) = v_{\text{Ryd}}(r) - \frac{z}{r},$$

где  $v_{\text{Ryd}}(r)$  — короткодействующая компонента, которая на больших расстояниях спадает быстрее, чем  $\sim r^{-2}$ .

Пусть  $r_1 < R < r_2$  — конечный радиус действия компоненты  $v_{\text{Ryd}}(r)$ , начиная с которого ею можно пренебречь и преобразовать интеграл в уравнении (30) к виду:

$$\int_{r_1}^{r_2} p_{nl}(r) dr = \int_{r_1}^R p_{nl}(r) dr + \int_R^{r_2} p_{nl}^{(0)}(r) dr, \quad (32)$$

где  $p_{nl}^{(0)}(r)$  — классический импульс электрона в чисто кулоновском потенциале, который отличается от  $p_{nl}(r)$  заменой

$$V_{\text{Ryd}}(r) \rightarrow -z/r.$$

Второй интеграл в (32) может быть вычислен аналитически посредством замены

$$r = r(\varphi) = a_{nl}(1 - \epsilon_{nl} \cos \varphi), \quad (33)$$

где

$$a_{nl} = \frac{v_{nl}^2}{z}, \quad \epsilon_{nl} = \sqrt{1 - \frac{M_l^2}{v_{nl}^2}}$$

— соответственно параметр и эксцентриситет классической орбиты электрона. Такая замена используется в [43] при решении классической задачи Кеплера. После выполнения (33) пределы интегрирования преобразуются к виду:

$$R \rightarrow \varphi_{nl} = \arccos \left[ \frac{1}{\epsilon_{nl}} \left( 1 - \frac{R}{a_{nl}} \right) \right], \quad r_2 \rightarrow \pi.$$

Окончательное аналитическое выражение для второго интеграла в (32) имеет достаточно громоздкий, но элементарный вид (Приложение):

$$\int_R^{r_2} p_{nl}^{(0)}(r) dr = \pi(v_{nl} - M_l) - v_{nl}(\varphi_{nl} + \epsilon_{nl} \sin \varphi_{nl}) + 2\mathcal{L}_l \arctan \left[ \frac{\mathcal{L}_l}{v_{nl}(1 - \epsilon_{nl})} \tan \frac{\varphi_{nl}}{2} \right]. \quad (34)$$

При условии (27) выражение (34) можно упростить, раскладывая правую часть в ряд Тейлора по степеням малых параметров  $\mathcal{L}_l/v_{nl}$  и  $zR/v_{nl}^2$  и пренебрегая слагаемыми  $O(v_{nl}^{-1})$  (Приложение):

$$\int_R^{r_2} p_{nl}^{(0)}(r) dr \approx \pi(n - \mu_{nl} - \mathcal{L}_l) - 2\mathcal{L}_l(\Xi_l - \arctan \Xi_l), \quad (35)$$

где

$$\Xi_l = \sqrt{\frac{2zR}{\mathcal{L}_l^2} - 1}. \quad (36)$$

Из (35) видно, что с увеличением  $n$  интеграл будет неограниченно возрастать исключительно за счет слагаемого  $\pi n$ . Остальные слагаемые, кроме  $\mu_{nl}$ , не будут зависеть от  $n$  вообще.

После подстановки (35) в (32) слагаемые  $\pi n$  в уравнении Бора–Зоммерфельда (30) взаимно уничтожаются. В пределе  $n \rightarrow \infty$  уравнение Бора–Зоммерфельда дает явное выражение для КД, который перестает зависеть от  $n$  в соответствии с (28):

$$\pi\mu_l = \int_{r_1}^R p_l(r) dr - 2\mathcal{L}_l(\Xi_l - \arctan \Xi_l). \quad (37)$$

Здесь

$$p_l(r) = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{nl}(r) = \sqrt{2} \left[ -V_{\text{Ryd}}(r) - \frac{\mathcal{L}_l^2}{2r^2} \right]^{1/2},$$

величина  $\Xi_l$  определяется соотношением (36).

В случае  $s$ -состояний ( $l = 0$ ) в выражении (37) необходимо формально сделать предельный переход  $\mathcal{L}_l \rightarrow 0$ :

$$\pi\mu_s = \int_{r_1}^R p_s(r) dr - \sqrt{8zR}, \quad (38)$$

где

$$p_s(r) = \sqrt{-2V_{\text{Ryd}}(r)}.$$

Формулы (37) решают поставленную задачу нахождения КД в квазиклассическом приближении. Они требуют численного интегрирования классического импульса по области действия ионного остова. Другими словами, КД выражается в квадратурах. Радиус  $R$  выбирается так, чтобы при его незначительном варьировании результат изменялся пренебрежимо мало.

Нетрудно убедиться в том, что если в качестве  $V_{\text{Ryd}}(r)$  выбрать чисто кулоновский потенциал  $-z/r$ , то КД обратится в нуль. Таким образом, КД обусловлен наличием у потенциала  $V_{\text{Ryd}}(r)$  остова и проникновением РЭ в этот остов.

## 2. Результаты расчета и их обсуждение

В данном разделе даются результаты численного расчета КД и параметра  $r_c$  в потенциале поляризационного взаимодействия РЭ с остовом (10) в некоторых атомах и ионах с одним сильно возбужденным электроном сверх остова с замкнутыми оболочками. Компоненты потенциала  $V_{\text{Ryd}}(r)$  получались численным интегрированием дифференциальных уравнений (13) с граничными условиями (20), (21) и уравнений (22) с граничными условиями (6) средствами пакета *Wolfram Mathematica*

с автоматическим выбором метода и шага. Рассматривались атомы и ионы с внешней оболочкой остова  $s^2$  (Li, Be<sup>+</sup>),  $p^6$  (Na, Mg<sup>2+</sup>, K, Ca<sup>+</sup>, Rb, Sr<sup>+</sup>, Cs, Ba<sup>+</sup>) и  $d^{10}$  (Cu, Zn<sup>+</sup>, Ag, Hg<sup>+</sup>). Исследовались только  $nl_{l+1/2}$ -конфигурации ридберговского электрона.

Вначале для тестирования метода Томаса–Ферми–Патила вычислялись КД ридберговских состояний с использованием формул (37) и (38). Полученные значения сравнивались с референтными данными. Затем этим же методом были найдены значения радиуса «обрезания»  $r_c$  в потенциале (10). Результаты расчета даны в табл. 1 и 2. Энергия ионизации остова  $E_c$  взята из [32].

## 2.1. Квантовые дефекты

Рассчитанные методом Томаса–Ферми–Патила КД сравнивались с КД, полученными из табулированных в NIST референтных уровней энергии  $E_{nl}^{(\text{ref})}$  (в  $\text{cm}^{-1}$ ) возбужденных состояний атомов и ионов [32] при фиксированном  $l$  по формуле

$$\mu_{nl}^{(\text{ref})} = n - z \sqrt{\frac{Ry_M}{E_{nl}^{(\text{ref})} - \Pi}}, \quad (39)$$

где  $\Pi$  — ионизационный предел,  $Ry_M = Ry_\infty / (1 + m_e/M)$ ,  $Ry_\infty = 109\,737.04 \text{ cm}^{-1}$  — постоянная Ридберга,  $m_e$  — масса электрона,  $M$  — масса ядра. Рассматривались наиболее распространенные стабильные изотопы.

Следует отметить, что альтернативная NIST информационная система [44] содержит ридберговские уровни атомов с более высокими значениями главного квантового числа  $n$  с той же точностью, что и [32]. Однако с ростом  $n$  в формуле (39) происходит вычитание всё более близких чисел. В результате точность вычисления КД начинает быстро падать, если  $n$  превосходит значения, приведенные в [32]. В данной ситуации использование информационной системы [44] нецелесообразно.

К квантовым дефектам (39) применялась формула Ритца (асимптотический ряд):

$$\mu_{nl}^{(\text{ref})} = \mu_l^{(0)} + \mu_l^{(2)}[n - \mu_l^{(0)}]^{-2} + \mu_l^{(4)}[n - \mu_l^{(0)}]^{-4} + \dots \quad (40)$$

Параметры  $\mu_l^{(0)}$ ,  $\mu_l^{(2)}$ ,  $\mu_l^{(4)}$ , ... получались нелинейной подгонкой формулы (40) к значениям  $\mu_{nl}^{(\text{ref})}$  для всего набора задействованных главных квантовых чисел  $n$  методом наименьших квадратов. В соответствии с результатами работы [45] в формуле Ритца достаточно ограничиться тремя параметрами. Указанное в табл. 1 и 2 значение  $\mu_l^{(\text{ref})} \equiv \mu_{\infty l}^{(\text{ref})}$  совпадает с параметром  $\mu_l^{(0)}$ . Его точность определяется точностью указания ридберговских уровней энергии и величины  $E_c$ . Показаны три знака в дробной части КД. Если точность  $\mu_l^{(\text{ref})}$  оказывается ниже, то погрешность приводится в таблицах в скобках.

Квантовые дефекты отражают влияние электронного остова на РЭ. Чем глубже РЭ проникает в остов, тем выше оказывается КД. При фиксированном заряде остаточного иона  $z$  размер остова возрастает с ростом числа электронов  $N_c$ . Соответственно увеличивается и КД при фиксированном  $l$ . Такие проникающие ридберговские состояния имеют низкий орбитальный момент.  $s$ -состояния всегда являются проникающими, за исключением атома H и H-подобных ионов. С ростом орбитального квантового числа  $l$  центробежное отталкивание вытесняет РЭ из области, занятой остовом. В результате КД снижается, ридберговское состояние становится непроникающим.

В таблицах приведены квантовые дефекты, рассчитанные как для потенциала, включающего лишь экранированную компоненту  $V_{\text{Ryd}}(r) = -\phi_{\text{scr}}(r)$ , так и для потенциала (2), включающего дополнительно поляризационную компоненту  $-\phi_{\text{polar}}(r)$ , задаваемую в (25). Последняя в общем случае есть сумма вкладов различных мультиполей ( $L = 1, 2, \dots, L_m$ ). В табл. 1 учет поляризации остова ограничивается дипольной компонентой ( $L_m = 1$ ). В табл. 2 добавлена квадрупольная компонента ( $L_m = 2$ ).

Если в чистом экранированном потенциале ядра величина квантового дефекта оказывается заниженной на несколько процентов по сравнению с данными NIST, то учет поляризационного потенциала снижает это отличие до  $\sim 0.1\%$ .

Результаты расчета квантовых дефектов удобно разделить на две группы.

(i) *Атомы подгруппы IA и однозарядные ионы атомов подгруппы IIIA.*

Это щелочные атомы и ионы щелочноземельных атомов, остов которых имеет конфигурацию инертного элемента. Хорошее согласие рассчитанных КД с референтными значениями имеет место для не слишком легких атомов. Так, начиная с  $s$ -состояний натрия, отличие составляет 1% и убывает с ростом атомного номера. Например, в ионе Sr<sup>+</sup> отличие от референтного значения не превышает 0.1%. С ростом орбитального квантового числа  $l$  это различие возрастает, а КД, наоборот, убывает. Данная особенность объясняется снижением проникновения РЭ вглубь остова. На периферии остова электронная плотность недостаточно высока для применимости метода Томаса–Ферми–Патила.

Плохое согласие с референтными данными для атома Li и иона Be<sup>+</sup> из начала Периодической системы можно объяснить малым количеством электронов в остове (два). Разумеется, в такой ситуации статистические закономерности практически не проявляются, и метод Томаса–Ферми–Патила снова становится неприменим. В дополнение можно отметить, что в этом случае КД ридберговских  $s$ -состояний меньше единицы, что свидетельствует о недостаточном проникновении РЭ в остов. Здесь следует использовать традиционные многочастичные методы, в том числе



**Таблица 1.** Квантовые дефекты в атомах и катионах  $\mu_l$  и радиусы «обрезания» поляризационных потенциалов их остовов  $r_c$  в модели Томаса–Ферми–Патила (пояснения см. в тексте)

Атом (ион)	$E_c$ , eV	$\alpha_1$ , Bohr <sup>3</sup>	Конфигурация	Квантовый дефект $\mu_l$			$r_c$ , Bohr	$R_i$ , Bohr
				Только $\phi_{scr}$	$\phi_{scr} + \phi_{polar}$	$\mu_l^{(ref)}$		
Li	75.64	0.1923	[He] <i>ns</i>	0.355	0.363	0.400	0.576(3)	1.44
			[He] <i>np</i>	0.007	0.014	0.048	–	
Be <sup>+</sup>	153.9	0.05226	[He] <i>ns</i>	0.233	0.236	0.260	0.374(2)	0.85
			[He] <i>np</i>	0.017	0.022	0.050	–	
Na	47.29	1.001	[Ne] <i>ns</i>	1.266	1.329	1.348	0.826(2)	1.93
			[Ne] <i>np</i>	0.597	0.704	0.855	0.584	
			[Ne] <i>nd</i>	0.000	0.010	0.015	–	
Mg <sup>+</sup>	80.14	0.4533	[Ne] <i>ns</i>	0.996	1.034	1.067	0.567(2)	1.36
			[Ne] <i>np</i>	0.536	0.593	0.695	0.461(1)	
			[Ne] <i>nd</i>	0.004	0.017	0.046	–	
K	31.63	5.480	[Ar] <i>ns</i>	2.011	2.123	2.180	1.197(3)	2.61
			[Ar] <i>np</i>	1.431	1.578	1.711	1.140(1)	
			[Ar] <i>nd</i>	0.002	0.039	0.277	1.125(1)	
			[Ar] <i>nf</i>	0.000	0.006	0.010	–	
Ca <sup>+</sup>	50.91	3.26	[Ar] <i>ns</i>	1.669	1.747	1.803	0.968(1)	1.89
			[Ar] <i>np</i>	1.243	1.338	1.429(1)	0.898(3)	
			[Ar] <i>nd</i>	0.064	0.387	0.626	0.856	
			[Ar] <i>nf</i>	0.000	0.014	0.029	–	
Cu	20.29	6.57	[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>ns</i>	2.667	2.792	2.586	–	1.46
			[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>np</i>	2.112	2.264	2.021	–	
			[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>nd</i>	0.650	0.998	1.017	1.500(1)	
			[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>nf</i>	0.000	0.011	0.011	–	
Zn <sup>+</sup>	39.72	3.032	[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>ns</i>	2.231	2.309	2.256(1)	1.993(55)	1.40
			[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>np</i>	1.801	1.893	1.861(2)	1.438(29)	
			[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>nd</i>	0.836	0.993	0.956(2)	1.341(13)	
			[Ar]3 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>nf</i>	0.001	0.019	–	–	
Rb	27.29	9.211	[Kr] <i>ns</i>	2.991	3.149	3.131	1.628(6)	2.87
			[Kr] <i>np</i>	2.424	2.611	2.639(1)	1.444(5)	
			[Kr] <i>nd</i>	0.972	1.347	1.347	1.673(2)	
			[Kr] <i>nf</i>	0.000	0.012	0.016	–	
Sr <sup>+</sup>	42.89	5.813	[Kr] <i>ns</i>	2.596	2.713	2.707(1)	1.332(11)	2.23
			[Kr] <i>np</i>	2.165	2.300	2.308(3)	1.260(13)	
			[Kr] <i>nd</i>	1.227	1.434	1.456(2)	1.231(7)	
			[Kr] <i>nf</i>	0.001	0.033	0.069	–	
Ag	21.49	9.21	[Kr]4 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>ns</i>	3.436	3.570	3.534	1.918(5)	2.17
			[Kr]4 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>np</i>	2.881	3.040	3.024(1)	1.739(10)	
			[Kr]4 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>nd</i>	1.486	1.841	2.001	1.282(1)	
			[Kr]4 <i>d</i> <sup>10</sup> <i>nf</i>	0.000	0.012	0.017	–	

более точные модельные потенциалы, расчеты *ab initio* и т.д.

Если до Rb и Sr<sup>+</sup> точность метода Томаса–Ферми–Патила возрастает с ростом числа остовных электронов, то в случае Cs и Ba<sup>+</sup> она вновь снижается (табл. 2). Причиной данного парадокса является ксеноподобная структура остова. Он состоит из замкнутых оболочек и содержит 56 электронов, что делает его весьма чувствительным к воздействию внешнего электрического поля. В этом случае в разложении (8) следует также дополнительно учитывать и квадрупольную компоненту, т.е. взять  $L_m = 2$ . И тогда точность метода

Томаса–Ферми–Патила в расчете КД восстанавливается до точности, достигаемой в атомах предыдущего периода при  $L_m = 1$ . Подобная ситуация имела место и в задаче туннельной ионизации ксенона. А именно учет квадратичного по напряженности электрического поля штарковского снижения энергетического уровня там недостаточно. Скорость ионизации оказывается при этом завышенной и восстанавливается до референтных значений учетом гиперполяризуемости в штарковском сдвиге [46].

(ii) *Атомы подгруппы IV и однозарядные ионы атомов подгруппы III.*

**Таблица 2.** То же, что в табл. 1, но для атома Cs и ионов Ba<sup>+</sup> и Hg<sup>+</sup> (пояснения см. в тексте)

Атом (ион)	$E_c$ , eV	$\alpha_1$ , Bohr <sup>3</sup>	Конфигурация	Квантовый дефект $\mu_i$				$r_c$ , Bohr	$R_i$ , Bohr
				Только $\phi_{scr}$	$\phi_{scr} + \phi_{polar}$		$\mu_i^{(ref)}$		
					$L_m = 1$	$L_m = 2$			
Cs	23.16	16.09	[Xe]ns	3.734	3.919	3.995	4.049	1.341(2)	3.16
			[Xe]np	3.183	3.400	3.491	3.559	1.319(1)	
			[Xe]nd	1.825	2.271	2.410	2.466	1.397(1)	
			[Xe]nf	0.055	0.204	0.298	0.034	–	
			[Xe]ng	0.000	0.006	0.004	0.007	–	
Ba <sup>+</sup>	35.00	10.61	[Xe]ns	3.315	3.457	3.536	3.576	1.118(1)	2.55
			[Xe]np	2.891	3.049	3.141	3.166	1.149(1)	
			[Xe]nd	2.008	2.223	2.341	2.369	1.156(1)	
			[Xe]nf	0.144	0.353	0.517	0.851(1)	1.002(1)	
			[Xe]ng	0.000	0.015	0.024	0.021	–	
Hg <sup>+</sup>	34.20	6.827	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> ns	3.997	4.101	4.182	4.153(1)	1.174(6)	3.94
			[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> np	3.575	3.697	3.786	3.688(5)	1.452(36)	
			[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> nd	2.699	2.861	2.972	2.836(1)	1.539(8)	
			[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> nf	0.899	1.058	1.200	–	1.135(1)	
			[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> ng	0.000	0.011	0.032	0.014	–	

Остовы атомов Cu, Ag и ион Zn<sup>+</sup> имеют конфигурацию атома инертного газа с добавочной 3d<sup>10</sup>-оболочкой (табл. 1), остов иона Hg<sup>+</sup> — конфигурацию ксенона с добавочными 4f<sup>14</sup>- и 5d<sup>10</sup>-оболочками. Точность расчета КД здесь сопоставима со щелочными атомами и щелочноземельными ионами из тех же самых периодов. Однако для атома меди согласие несколько хуже.

Таким образом, модель Томаса–Ферми–Патила хорошо воспроизводит КД проникающих ридберговских состояний в не слишком легких атомах и ионах с одним электроном сверх замкнутого остова. Для сверхлегких атомов (ионов) и слабо проникающих ридберговских состояний, КД которых не достигают единицы, согласие с референтными данными ухудшается. Квантовые дефекты в равной мере определяются как экранированным потенциалом ядра, так и поляризацией остова.

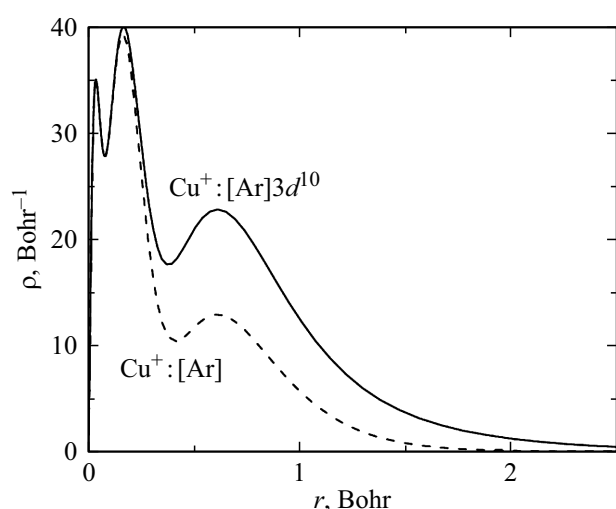
Предложенный метод формально может быть использован и для расчета КД в ионах более высокой кратности из других групп (двукратных из группы III, трехкратных из группы IV и т.д.). Однако с ростом заряда остаточного иона  $z$  заметный вклад начинает вносить тонкое расщепление, которое не учитывается в рамках модели Томаса–Ферми–Патила по причине чисто кулоновской природы используемого здесь потенциала  $V_{Ryd}(r)$ . Поэтому многозарядные ионы в данной работе не рассматриваются для исключения влияния релятивистских эффектов.

## 2.2. Поляризационное взаимодействие

В данном подразделе поляризационный потенциал (25), найденный численно методом Томаса–Ферми–Па-

тила, заменяется приближенным аналитическим выражением (10). Структура обоих потенциалов такова, что в начале координат они обращаются в нуль. Свободный параметр (радиус «обрезания»)  $r_c$  подбирается из условия совпадения вычисленного КД с его референтным значением. Рекомендованные значения поляризуемостей однократных ионов щелочных атомов  $\alpha_1$  взяты из статьи [47]. Эталонные значения  $\alpha_1$  двукратных ионов щелочноземельных атомов приведены, например, в работе [48]. Там даны как экспериментальные (при наличии), так и рассчитанные значения поляризуемостей. Поскольку теоретические модели, как правило, дают заниженные значения поляризуемости, то из рассчитанных значений выбирались максимальные. Так, для ионов Cu<sup>+</sup> и Ag<sup>+</sup> поляризуемости брались из [49], для Be<sup>2+</sup> — из [50,51], для Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> — из [52], для Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> — из [53]. Поляризуемости ионов Zn<sup>2+</sup> и Hg<sup>2+</sup> вычислялись методом Томаса–Ферми–Патила в соответствии с (24). Поляризуемости, найденные методом Томаса–Ферми–Патила для нейтральных атомов, а также одно- и двухзарядных ионов с количеством электронов от 2 до 92, проанализированы в работе [28]. Они оказались несколько заниженными по сравнению с референтными значениями, как и в случае других методов расчета. Результаты подгонки  $r_c$  также приведены в табл. 1 и 2.

Важным критерием внутренней непротиворечивости потенциального подхода является независимость параметров потенциала от энергии и орбитального квантового числа (в центральном поле). Это следует из общих принципов квантовой механики. Исследуемый случай ограничен низкими энергиями РЭ, и поэтому здесь невозможно оценить зависимость  $r_c$  от энергии. Однако приведенные в таблицах результаты позволяют



**Рис. 2.** Радиальное распределение электронной плотности в остова атома Cu. Штриховая линия показывает вклад аргоноподобной конфигурации. Расчет выполнен методом Хартри–Фока.

оценить зависимость  $r_c$  от  $l$ . Радиусы «обрезания» совпадают друг с другом в пределах 15% только в случае проникающих ридберговских состояний в многоэлектронных атомах щелочных металлов и ионах щелочноземельных металлов. Несмотря на хорошее согласие КД с референтными данными, параметр  $r_c$  оказывается сильно зависящим от  $l$  в атоме Na и ионе  $Mg^+$ , что, возможно, обусловлено сравнительно небольшим числом электронов в остова (десять). В слабо проникающих состояниях РЭ  $r_c$  начинает тоже существенно зависеть от  $l$  либо отсутствует. Здесь плотность электронов остова настолько низка, что индивидуальные свойства атомов превалируют над статистическими.

В атомах и ионах из подгрупп IV и IVB, остова которых имеет внешнюю оболочку  $d^{10}$  (Cu,  $Zn^+$ , Ag,  $Hg^+$ ), вычисление  $r_c$  методом Томаса–Ферми–Патила либо невозможно, либо снова приводит к сильной зависимости  $r_c$  от  $l$  в проникающих ридберговских состояниях (для  $Zn^+$ , Ag и  $Hg^+$  отличие между соседними значениями  $r_c$  превышает 25%). Возможной причиной такого поведения  $r_c$  является наличие в остова внешней  $d^{10}$ -оболочки, которая отсутствует в конфигурации атомов благородных газов и расширяет периферийную область остова с низкой электронной плотностью, важную в расчетах КД и поляризационных характеристик, где модель Томаса–Ферми–Патила фактически неприменима (рис. 2 для остова Cu). Другими словами, использование модели Томаса–Ферми–Патила оправдано, если электронная плотность достаточно высокая, а периферийная область достаточно узкая.

Параметризация поляризационного взаимодействия формулой (11) в большинстве случаев не позволяет получить значения  $r_c$ , поскольку данный потенциал

является существенно более «мелким» по сравнению с (10). Поляризационный потенциал, использованный в работе [31], брался в не вполне корректном виде (12) (все поляризуемости вычислялись в [31] методом Томаса–Ферми–Патила). Он имеет ненулевое значение в начале координат в отличие от (10) и (11) и дает  $r_c$ , на  $\sim 20\%$  меньшие по сравнению с (10). Однако, потенциал (12) сохраняет все тенденции в изменении  $r_c$  от состояния к состоянию, даваемые потенциалом (10).

Таким образом, подгонка параметра поляризационного потенциала  $r_c$  является более чувствительным инструментом тестирования метода Томаса–Ферми–Патила по сравнению с вычислением КД. Она сужает применимость модели Томаса–Ферми–Патила к ридберговским состояниям только достаточно тяжелых атомов и ионов, остова которых имеет конфигурацию атома инертного газа, начиная с аргона.

Интересным оказывается сравнение радиуса «обрезания»  $r_c$  с ионным радиусом  $R_i$ , который определяет длину ионной химической связи в молекулах [54] (в настоящей работе все ионные радиусы  $R_i$  взяты из базы данных [55] для координационного числа VI, поскольку оно допустимо практически для всех указанных в базе ионов). В условиях применимости модели Томаса–Ферми–Патила отношение  $r_c/R_i$  будет лежать в достаточно узком диапазоне от 0.4 до 0.6. Другими словами,  $r_c$  лежит внутри остова и имеет порядок его радиуса. Небольшой рост  $r_c/R_i$  с увеличением  $N_c$ , возможно, объясняется общим увеличением электронной плотности остова. Однако параметр  $r_c$  выходит из указанного диапазона в атоме Cs и ионе  $Ba^+$ . Возможная причина данного парадокса обсуждалась в предыдущем подразделе. Она обусловлена высокой чувствительностью ксеноноподобного остова к внешним воздействиям. В этом случае аналитическое выражение (10) следовало бы заменить на

$$\phi_{\text{polar}}(r) \approx \frac{\alpha_1}{2r^4} \left(1 - e^{-r^6/r_c^6}\right) + \frac{\alpha_2 + \beta'}{2r^6} \left(1 - e^{-r^{10}/r_c^{10}}\right),$$

где  $\alpha_2$  — гиперполяризуемость остова (в терминах [28]),  $\beta'$  — неадиабатический свободный параметр. Однако, здесь возникает дополнительная проблема согласованного выбора  $r_c$  и  $\beta'$ .

Атом Fr и ион  $Ra^+$  здесь не рассматриваются ввиду нестабильности их ядер.

Предложенные методы тестирования модели Томаса–Ферми–Патила могут быть перенесены и на другие функционалы плотности. К настоящему времени известны 128 стандартных функционалов плотности [56]. Часть из них корректно воспроизводит низкую электронную плотность в периферийных областях. Например, функционал mPW1PBE оказался пригодным для вычисления динамических поляризуемостей двухатомных молекул [57]. Исследование подобных функционалов предложенными методами было бы интересным.

## Заключение

Выведена квазиклассическая формула КД РЭ в рамках подхода с модельным потенциалом. Выполнены расчеты КД атомов с одним электроном сверх замкнутых оболочек остова с использованием модельного потенциала, полученного методом Томаса–Ферми–Патила. Продемонстрирована необходимость совместного учета экранированной и поляризационной компоненты потенциала РЭ. В случае тяжелых атомов высшие мультипольные компоненты поляризационного потенциала остова могут заметно влиять на движение РЭ. Найдены значения радиуса обрезания в формуле поляризационного потенциала для ряда щелочных атомов и подобных им ионов.

Сопоставление результатов расчета с референтными данными позволило установить границы применимости метода Томаса–Ферми–Патила для РЭ: атом или ион должен иметь остов с конфигурацией инертного элемента, ридберговское состояние должно значительно проникать в остов, т.е. величина КД должна превышать единицу (как правило, это  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -состояния). Такие требования выполнены для стабильных щелочных атомов K, Rb, Cs подгруппы IA и щелочноземельных ионов  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Ba}^+$  подгруппы IIА. Радиус «обрезания» показал более высокую чувствительность к выбору модельного потенциала РЭ по сравнению с КД. Если замкнутый остов содержит внешние  $d^{10}$ - и/или  $f^{14}$ -оболочки (подгруппы IV и IVB Периодической системы), то радиус «обрезания» либо существенно зависит от орбитального момента РЭ, либо отсутствует. В условиях применимости метода Томаса–Ферми–Патила радиус «обрезания» составляет 0.4 – 0.6 соответствующего ионного радиуса.

Предложенный подход может найти применение в тестировании точности различных функционалов плотности и модельных потенциалов. Полученные результаты могут быть использованы в качестве начального приближения в прецизионных расчётах характеристик ридберговских атомов и ионов, а также при отсутствии их более точных значений в литературе и базах данных.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZGU-2023-0007).

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Приложение

После замены (33) интеграл (34) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \int_R^{r_2} P_{nl}^{(0)}(r) dr &= v_{nl} \epsilon_{nl}^2 \int_{\varphi_{nl}}^{\pi} \frac{\sin^2 \varphi}{1 - \epsilon_{nl} \cos \varphi} d\varphi = v_{nl} \left\{ \varphi + \epsilon_{nl} \cos \varphi \right. \\ &- 2\sqrt{1 - \epsilon_{nl}^2} \arctan \left[ \frac{\sqrt{1 - \epsilon_{nl}^2}}{1 - \epsilon_{nl}} \tan \frac{\varphi}{2} \right] \left. \right\} \Bigg|_{\varphi=\varphi_{nl}}^{\varphi=\pi} \\ &= \pi(v_{nl} - \mathcal{L}_l) - v_{nl}(\varphi_{nl} + \epsilon_{nl} \sin \varphi_{nl}) \\ &+ 2\mathcal{L}_l \arctan \left[ \frac{\mathcal{L}_l}{v_{nl}(1 - \epsilon_{nl})} \tan \frac{\varphi_{nl}}{2} \right]. \end{aligned}$$

Если параметры  $\mathcal{L}_l/v_{nl}$  и  $zR/v_{nl}^2$  малы, то входящие в данное выражение элементы допускают разложение в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \epsilon_{nl} &\approx 1 - \frac{\mathcal{L}_l^2}{2v_{nl}^2}, & \cos \varphi_{nl} &\approx 1 + \frac{\mathcal{L}_l^2 - 2zR}{2v_{nl}^2}, \\ \sin \varphi_{nl} &= \sqrt{1 - \cos^2 \varphi_{nl}} \approx \frac{\mathcal{L}_l \Xi_l}{v_{nl}} \ll 1, \\ \varphi_{nl} \approx \sin \varphi_{nl} &\approx \frac{\mathcal{L}_l \Xi_l}{v_{nl}}, & \tan \frac{\varphi_{nl}}{2} &\approx \frac{\varphi_{nl}}{2} \approx \frac{\mathcal{L}_l \Xi_l}{2v_{nl}}, \\ \arctan \left[ \frac{\mathcal{L}_l}{v_{nl}(1 - \epsilon_{nl})} \tan \frac{\varphi_{nl}}{2} \right] &\approx \arctan \Xi_l. \end{aligned}$$

Здесь  $\Xi_l$  определено в (36).

В конечном итоге получается выражение (35).

## Список литературы

- [1] T.F. Gallagher. *Rydberg atoms. Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1994). URL: <https://www.cambridge.org/core/books/rydberg-atoms/B610BDE54694936F496F59F326C1A81B>
- [2] N. Šibalić, C.S. Adams. *Rydberg physics*, ser. 2399-2891. (IOP Publishing, Bristol, 2018). DOI: 10.1088/978-0-7503-1635-4
- [3] N.D. Guise, J.N. Tan, S.M. Brewer, C.F. Fischer, P. Jönsson. *Phys. Rev. A*, **89** (4), 040502 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevA.89.040502
- [4] Y.N. Gnedin, A.A. Mihajlov, Lj.M. Ignjatović, N.M. Sakan, V.A. Srećković, M.Yu. Zakharov, N.N. Bezuglov, A.N. Klycharev. *New Astron. Rev.*, **53** (7), 259 (2009). DOI: 10.1016/j.newar.2009.07.003
- [5] J. Neukammer, H. Rinneberg, U. Majewski. *Phys. Rev. A*, **30** (2), 1142 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevA.30.1142
- [6] G. Vitrant, J.M. Raimond, M. Gross, S. Haroche. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **15** (2), L49 (1982). DOI: 10.1088/0022-3700/15/2/004
- [7] R. Heidemann, U. Raitzsch, V. Bendkowsky, B. Butscher, R. Löw, L. Santos, T. Pfau. *Phys. Rev. Lett.*, **99** (16), 163601 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.163601

- [8] N. Duarte Gomes, B. da Fonseca Magnani, J.D. Massayuki Kondo, L.G. Marcassa. *Atoms*, **10** (2), 58 (2022). DOI: 10.3390/atoms10020058
- [9] J.D. Pritchard, D. Maxwell, A. Gauguier, K.J. Weatherill, M.P.A. Jones, C.S. Adams. *Phys. Rev. Lett.*, **105** (19), 193603 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.193603
- [10] O. Firstenberg, T. Peyronel, Q.-Y. Liang, A.V. Gorshkov, M.D. Lukin, V. Vuletić. *Nature*, **502** (10), 71 (2013). DOI: 10.1038/nature12512
- [11] E.A. Yakshina, D.B. Tretyakov, I.I. Beterov, V.M. Entin, C. Andreeva, A. Cinins, A. Markovski, Z. Iftikhar, A. Ekers, I.I. Ryabtsev. *Phys. Rev. A*, **94** (4), 043417 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevA.94.043417
- [12] А. Мазалам, К. Мичулис, И.И. Бетеров, Н.Н. Безуглов, А.Н. Ключарев, А. Эжерс. *Опт. и спектр.*, **127** (3), 355 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.09.48186.45-19 [A. Mazalam, K. Michulis, I.I. Beterov, N.N. Bezuglov, A.N. Klyucharev, A. Ekers. *Opt. Spectr.*, **127** (3), 375 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19090200].
- [13] S. Saakyan, N. Morozov, V. Sautenkov, B.B. Zelener. *Atoms*, **11** (4), 73 (2023). DOI: 10.3390/atoms11040073
- [14] А.В. Тайченачев, В.И. Юдин, С.Н. Багаев. *УФН*, **186** (2), 193 (2016). DOI: 10.3367/UFNr.0186.201602j.0193 [A.V. Taichenachev, V.I. Yudin, S.N. Bagayev. *Phys. – Uspekhi*, **59** (2), 184 (2016). DOI: 10.3367/UFNe.0186.201602j.0193].
- [15] Е.Ф. Стельмашенко, О.А. Клезович, В.Н. Барышев, В.А. Тищенко, И.Ю. Блинов, В.Г. Пальчиков, В.Д. Овсянников. *Опт. и спектр.*, **128** (8), 1063 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.08.49698.25-20 [E.F. Stelmashenko, O.A. Klezovich, V.N. Baryshev, V.A. Tishchenko, I.Yu. Blinov, V.G. Palchikov, V.D. Ovsyannikov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (8), 1067 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20080366].
- [16] W. Clark, C.H. Greene. *Phys. Rev. A*, **56** (1), 403 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevA.56.403
- [17] A.I. Al-Sharif, R. Resta, C.J. Umrigar. *Phys. Rev. A*, **57** (4), 2466 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevA.57.2466
- [18] C.B. Xu, X.P. Xie, R.C. Zhao, W. Sun, P. Xue, Z.P. Zhong, W. Huang, X.Y. Xu. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31** (24), 5355 (1998). DOI: 10.1088/0953-4075/31/24/016
- [19] N. Zheng, D. Ma, R. Yang, T. Zhou, T. Wang, S. Han. *J. Chem. Phys.*, **113** (5), 1681 (2000). DOI: 10.1063/1.481969
- [20] J. Migdalek. *At. Data Nucl. Data Tables*, **135–136**, 101355 (2020). DOI: 10.1016/j.adt.2020.101355
- [21] V.V. Kuzenov, S.V. Ryzhkov, V.V. Shumaev. *Prob. Atomic Sci. Technol.*, **95**, 97 (2015).
- [22] V.V. Kuzenov, S.V. Ryzhkov, V.V. Shumaev. *Prob. Atomic Sci. Technol.*, **98**, 53 (2015).
- [23] P. Gombás. *Die statistische theorie des atoms und ihre anwendungen*. (Springer-Verlag, Luxemburg, 1949), sect. 24.
- [24] Д.А. Киржниц, Ю.Е. Лозовик, Г.В. Шпатаковская. *УФН*, **18** (9), 649 (1975). DOI: 10.3367/UFNr.0117.197509a.0003 [D.A. Kirzhnits, Y.E. Lozovik, G.V. Shpatakovskaya. *Sov. Phys. – Uspekhi*, **18** (9), 649 (1975). DOI: 10.1070/PU1975v018n09ABEH005199].
- [25] Г.В. Шпатаковская. *УФН*, **182** (5), 457 (2012). DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205a.0457 [G.V. Shpatakovskaya. *Phys. – Uspekhi*, **55** (5), 429 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201205a.0457].
- [26] S. Seriy. *OJMSi*, **3** (3), 96 (2015). DOI: 10.4236/ojmsi.2015.33010
- [27] S.H. Patil. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **22** (13), 2051 (1989). DOI: 10.1088/0953-4075/22/13/009
- [28] S.H. Patil. *At. Data Nucl. Data Tables*, **71** (1), 41 (1999). DOI: 10.1006/adnd.1998.0799
- [29] L. Neale, M. Wilson. *Phys. Rev. A*, **51** (5), 4272 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevA.51.4272
- [30] Z. Xianzhou, S. Jinfeng, L. Yufang. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **25** (8), 1893 (1992). DOI: 10.1088/0953-4075/25/8/021
- [31] A.S. Kornev, B.A. Zon. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36** (19), 4027 (2003). DOI: 10.1088/0953-4075/36/19/011
- [32] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10) [Электронный ресурс]. URL: <https://physics.nist.gov/asd>
- [33] I.S. Madjarov, J.P. Covey, A.L. Shaw, J. Choi, A. Kale, A. Cooper, H. Pichler, V. Schkolnik, J.R. Williams, M. Endres. *Nat. Phys.*, **16**, 857 (2020). DOI: 10.1038/s41567-020-0903-z
- [34] P.G. Burke. *Potential scattering in atomic physics* (Springer US, New York, 2012), ch. 6, eq. 176.
- [35] L.H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1926). DOI: 10.1017/S0305004100011683
- [36] E. Fermi. *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [37] P.A.M. Dirac. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930). DOI: 10.1017/S0305004100016108
- [38] J. Schwinger. *Phys. Rev. A*, **24** (5), 2353 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevA.24.2353
- [39] H.J. Brudner, S. Borowitz. *Phys. Rev.*, **120** (6), 2053 (1960). DOI: 10.1103/PhysRev.120.2053
- [40] E. Fermi, E. Amaldi. *Mem. Accad. d'Italia*, **6**, 119 (1934).
- [41] I.I. Beterov, I.I. Ryabtsev, D.B. Tretyakov, V.M. Entin. *Phys. Rev. A*, **79** (5), 052504 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevA.79.052504
- [42] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. В 10 томах. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. (Физматлит, Москва, 2021), § 49. [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Quantum mechanics, nonrelativistic theory* (Pergamon, Oxford, 1991), sect. 49]
- [43] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. В 10 томах. Том I. Механика*. (Физматлит, Москва, 2021), § 15 [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Mechanics* (Elsevier Science, Amsterdam, 1982), sect. 15].
- [44] V.V. Kazakov, V.G. Kazakov, O.I. Meshkov, A.S. Yatsenko. *Phys. Scr.*, **92**, 105002 (2017). DOI: 10.1088/1402-4896/aa822e
- [45] E. Biémont, P. Quinet, V. Van Renterghem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31** (24), 5301 (1998). DOI: 10.1088/0953-4075/31/24/012
- [46] A.S. Kornev, I.M. Semiletov, B.A. Zon. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **47** (20), 204026 (2014). DOI: 10.1088/0953-4075/47/20/204026
- [47] A.S. McNeill, K.A. Peterson, D.A. Dixon. *J. Chem. Phys.*, **153** (17), 174304 (2020). DOI: 10.1063/5.0026876
- [48] J. Mitroy, M.S. Safronova, C.W. Clark. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **43** (20), 202001 (2010). DOI: 10.1088/0953-4075/43/20/202001
- [49] P. Neogrady, V. Kellö, M. Urban, A. Sadlej. *Theor. Chim. Acta*, **93**, 101 (1996). DOI: 10.1007/BF01113551
- [50] W.R. Johnson, K.T. Cheng. *Phys. Rev. A*, **53** (3), 1375 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevA.53.1375
- [51] A.K. Bhatia, R.J. Drachman. *Can. J. Phys.*, **75** (1), 11 (1997). DOI: 10.1139/p96-132
- [52] U. Öpik. *Proc. Phys. Soc.*, **92** (3), 566 (1967). DOI: 10.1088/0370-1328/92/3/308
- [53] W. Johnson, D. Kolb, K.-N. Huang. *At. Data Nucl. Data Tables*, **28** (2), 333 (1983). DOI: 10.1016/0092-640X(83)90020-7
- [54] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A*, **32** (5), 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551

- [55] R. Grimes, N. Kuganathan, C. Galvin, M. Jackson, A. Hodgson, A. Kenich, T.Y. Ren. *Database of Ionic Radii* [Электронный ресурс].  
URL: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>
- [56] M.G. Medvedev, I.S. Bushmarinov, J. Sun, J.P. Perdew, K.A. Lyssenko. *Science*, **355** (6320), 49 (2017).  
DOI: 10.1126/science.aah5975
- [57] А.С. Корнев, К.И. Суворов, В.Е. Чернов, И.В. Копытин, Б.А. Зон. *Опт. и спектр.*, **127** (5), 736 (2019).  
DOI: 10.21883/OS.2019.11.48507.154-19 [ A.S. Kornev, K.I. Suvorov, V.E. Chernov, I.V. Kopytin, B.A. Zon. *Opt. Spectr.*, **127** (5), 798 (2019).  
DOI: 10.1134/S0030400X1911016X].