

Закономерности в потенциалах ионизации многозарядных ионов тяжелых элементов

Г. В. Шпатаковская¹⁾

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

Поступила в редакцию 1 ноября 2021 г.

После переработки 1 ноября 2021 г.

Принята к публикации 11 ноября 2021 г.

Для элементов периодической системы с атомными номерами $55 \leq Z \leq 95$ рассмотрены имеющиеся расчетные данные по потенциалам ионизации ионов в основном состоянии с числом электронов $N_e \leq 46$. Установлена их монотонная зависимость в приведенных координатах от атомного номера Z и числа электронов N_e . Предложена полиномиальная аппроксимация этих зависимостей, дающая достаточно точную аналитическую оценку потенциалов ионизации всех ионов рассмотренного диапазона.

DOI: 10.31857/S1234567821240034

Введение. Многозарядные ионы, положительные ионы с большой кратностью ионизации, играют существенную роль в процессах, происходящих в высокотемпературной лабораторной и астрофизической плазме. Их свойства важны для рентгеновской астрономии и астрофизики, в физике термоядерного синтеза, в кинетических моделях плазмы, для исследования взаимодействия ионов с веществом, в медицине и т.д. К числу важнейших характеристик ионов относятся их потенциалы (в вольтах) или совпадающие с ними численно энергии ионизации (в электронвольтах). Для легких элементов экспериментально измерены почти все энергии ионизации, но в средних и тяжелых ионах измерены лишь несколько первых. Эти величины для многозарядных ионов получают или полуэмпирическими методами, или в результате применения различных теоретических моделей.

Вся совокупность имеющихся данных по энергиям ионизации атомов и ионов для элементов с атомными номерами $Z \leq 110$ представлена в таблицах [1] со ссылками на источники. Большую часть этих данных представляют результаты на основе теоретических расчетов [2] полных энергий связи атомов и всех их ионов в основном состоянии по модели Дирака–Фока для элементов с $Z \leq 118$. Однако использование обширных таблиц на практике не очень удобно и имеется потребность в возможно более точной аппроксимации табличных данных, что определило мотивацию исследования.

Проведенный в настоящей работе анализ энергий ионизации ионов некоторых элементов, взятых выборочно из базы данных [1], опирается на определен-

ный вид зависимости энергий связи электронов (орбитальных энергий) от атомного номера Z . Этот вид был подсказан квазиклассическим примером использования условия квантования Бора–Зоммерфельда для вычисления электронных уровней энергии в модели атома Томаса–Ферми. Используемый нами метод [3] восстанавливает соответствующую функцию-коэффициент при степени атомного номера $Z^{4/3}$ по имеющимся в литературе экспериментальным или теоретическим значениям орбитальных энергий. В частности, этот метод позволил проанализировать орбитальные энергии в каждой оболочке естественных атомов в основном состоянии и продемонстрировать закономерности в их поведении [4]. Установленный в результате закон подобия по атомному номеру дает возможность аппроксимировать простыми полиномами большое число данных по этим энергиям.

Задача данного исследования – поиск похожих закономерностей в потенциалах ионизации многозарядных ионов в основном состоянии с числом электронов $N_e \leq 46$ в элементах с атомными номерами $55 \leq Z \leq 95$. Важно отметить, что в отличие от порядка заполнения электронных состояний в нейтральных атомах, во всех этих ионах с увеличением числа электронов от 1 до 46 имеет место правильное заполнение вплоть до появления $4f$ -состояний в оболочке N с главным квантовым числом $n = 4$. Это позволяет устанавливать зависимость энергий ионизации только от числа электронов N_e в ионах определенного элемента, не конкретизируя квантовые числа соответствующего электронного состояния.

В первом разделе представлен анализ энергий ионизации из состояний K и L ($n = 1, 2$) оболочек, во втором – из состояний M и N ($n = 3, 4$) оболочек.

¹⁾e-mail: shpagalya@yandex.ru

Ионизация ионов из электронных состояний K и L оболочек. В таблицах [1] находим энергии ионизации ионов $I_{N_e}(Z)$ в электронвольтах. Будем исследовать зависимость этих величин от Z при постоянном числе электронов N_e . Это соответствует принятой в литературе группировке ионов разных элементов в изоэлектронные последовательности по их подобию нейтральным атомам с тем же числом электронов.

Для анализа используем вспомогательную функцию $e_{N_e}(\sigma)$, которая строится по известной энергии ионизации $I_{N_e}(Z)$ [1] (но в атомных единицах Хартри: $E_h = 27.211\ 386$ эВ) согласно следующему алгоритму [3]:

$$e_{N_e} = (I_{N_e}(Z)/E_h) Z^{-4/3}, \quad \sigma = \pi Z^{-1/3}. \quad (1)$$

На рисунке 1 по оси абсцисс отложена величина σ , а по оси ординат десятичный логарифм соответствующей

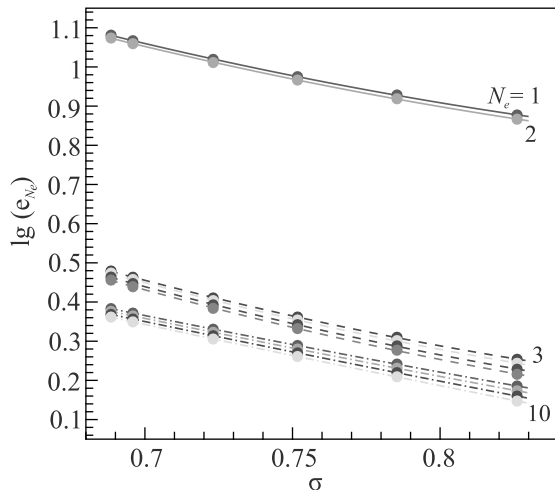


Рис. 1. (Цветной онлайн) Ионизация состояний из K и L оболочек. Зависимости $\lg e_{N_e}(\sigma)$, вычисленные по формуле (1) для 10 ионов элементов с атомными номерами $Z = 55, 64, 73, 83, 92, 95$ по данным из [1] (символы). Линии – квадратичные интерполяции. Разные цвета и типы линий и символов соответствуют разным значениям числа электронов в ионе N_e . Число электронов увеличивается последовательно сверху вниз от 1 до 10. Цифры указывают начало и конец заполнения электронами соответствующих оболочек

щего значения e_{N_e} , вычисленные для шести разных элементов выбранного диапазона (символы). Рисунок демонстрирует очень гладкие монотонные зависимости, которые хорошо аппроксимируются квадратичными полиномами (линии):

$$\lg e_{N_e}(\sigma) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} a_i^{(N_e)} \sigma^i, \quad i_{\max} = 2. \quad (2)$$

Однако на практике требуется знать потенциалы ионизации элемента с фиксированным значением атомного номера Z в зависимости от числа электронов в нем N_e или заряда иона $q = Z - N_e$. Поэтому более удобным оказывается другое представление функции $e_{N_e}(\sigma)$. Его можно получить, аппроксимируя полиномами кусочно монотонные зависимости коэффициентов a_i от числа электронов N_e :

$$a_i^{(N_e)} = \sum_{k=0}^{k_{\max}} b_{ik} N_e^k, \quad (3)$$

$$\lg e_{N_e}(\sigma) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} \sum_{k=0}^{k_{\max}} b_{ik} N_e^k \sigma^i. \quad (4)$$

Отметим здесь, что попытка интерполяции в (2) полиномами более высокой степени с целью повышения точности оказывается не эффективной: коэффициенты a_i при этом являют скачкообразную зависимость от N_e . В данном же случае (см. рис. 2) имеются три

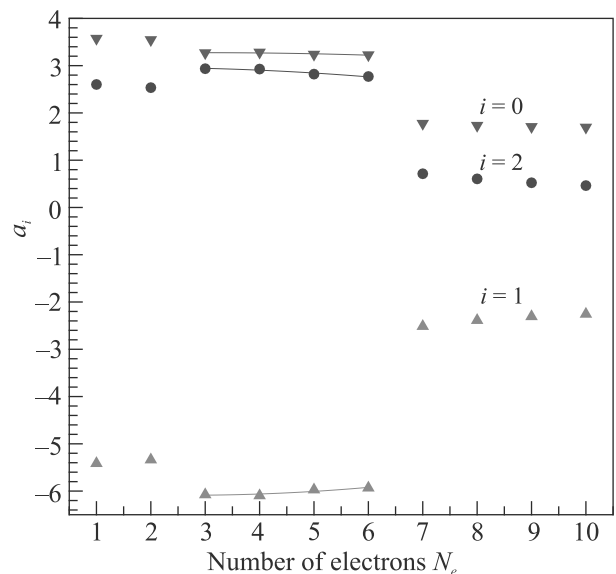


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициентов квадратичной интерполяции a_i (разные символы и цвета) в формуле (2) от числа электронов в ионе для ионизации из K и L оболочек. Линии – квадратичные интерполяции монотонных фрагментов

диапазона чисел электронов с монотонным поведением a_i ($i = 0, 1, 2$) от числа электронов N_e . Для K оболочки это один диапазон $N_e = 1, 2$ с линейной интерполяцией ($k_{\max} = 1$), для L – два диапазона: $N_e = 3 - 6$ и $N_e = 7 - 10$ с квадратичной интерполяцией ($k_{\max} = 2$). Полиномиальные коэффициенты b_{ik} для этих трех диапазонов представлены в табл. 1.

Покажем, как оценить энергию ионизации многозарядного иона в рассмотренном диапазоне, исполь-

Таблица 1. Полиномиальные коэффициенты b_{ik} в формуле (4) для $N_e = 1 - 10$

N_e	1 - 2		3 - 6			7 - 10		
$i \setminus k$	0	1	0	1	2	0	1	2
0	3.603 146	-0.028 412	3.219 575	0.035 999	-0.005 938	2.477 236	-0.151 741	0.007 355
1	-5.490 431	0.076 551	-5.978 974	-0.081 335	0.015 163	-4.443 053	0.408 770	-0.019 012
2	2.668 416	-0.066 836	2.932 355	0.035 506	-0.010 631	2.144 425	-0.289 346	0.012 122

Таблица 2. Полиномиальные коэффициенты b_{ik} в формуле (4) для $N_e = 11 - 18$

N_e	11 - 14				15 - 18			
$i \setminus k$	0	1	2	3	0	1	2	3
0	7.343 443	-1.256 454	0.107 376	-0.003 113	-32.013 158	6.149 787	-0.376 457	0.007 615
1	-15.432 109	2.735 254	-0.235 965	0.006 975	86.849 904	-16.422 831	1.005 614	-0.020 321
2	-2.443 173	0.998 928	-0.071 537	0.001 433	-60.747 007	11.284 362	-0.691 932	0.013 967

зую формулу (4) и табл. 1, и сравним оценку с табличным значением из [1]. В качестве примера вычислим энергии ионизации четырех ионов платины ($Z = 78$) с числом электронов $N_e = 7 - 10$. Для этого сначала вычисляем величину $\sigma = \pi Z^{-1/3} = 0.73528$. Затем в третьей колонке табл. 1 находим необходимые девять коэффициентов b_{ik} . Подставляя их в формулу (4) последовательно для $N_e = 7, 8, 9, 10$, получаем значения $\lg e_{N_e}(\sigma) = 0.31 297, 0.30 430, 0.29 548, 0.28 653$ соответственно. Обращая формулу (1)

$$I_{N_e} = Z^{4/3} 10^{\lg e_{N_e}(\sigma)} E_h, \quad (5)$$

получаем для энергий ионизации I_{N_e} в эВ соответственно: 18 642 (18 630)⁶⁰, 18 273 (18 280)⁶⁰, 17 906 (17 890)⁵⁰, 17 541 (17540)⁵⁰. Здесь в скобках приводятся табличные значения энергий ионизации из [1]. Число рядом со скобкой в верхнем регистре характеризует неопределенность этих данных. Налицо практическое совпадение с нашими оценками.

Энергии ионизации из состояний M и N оболочек. Аналогичный анализ проведен для потенциалов ионизации ионов нескольких элементов из оболочек M и N . Соответствующие результаты представлены на рис. 3 и 4 символами и аппроксимированы квадратичными полиномами по σ согласно выражению (2) (линии). Как уже упоминалось во Введении, в оболочке N мы рассматриваем ионизацию только из $4s, 4p$ и $4d$ состояний, в которых для всех рассматриваемых элементов имеет место правильный порядок заполнения. Зависимость коэффициентов a_i ($i = 0, 1, 2$) от числа электронов N_e , подобная изображенной на рис. 2, позволяет для M оболочки выделить четыре диапазона монотонного их поведения: $N_e = 11 - 14$ и $N_e = 15 - 18$ с кубической аппроксимацией по N_e ($k_{\max} = 3$), $N_e = 19 - 22$ с линейной зависимостью ($k_{\max} = 1$) и $N_e = 23 - 28$ - с квадратичной ($k_{\max} = 2$). В оболочке N таких диапазонов

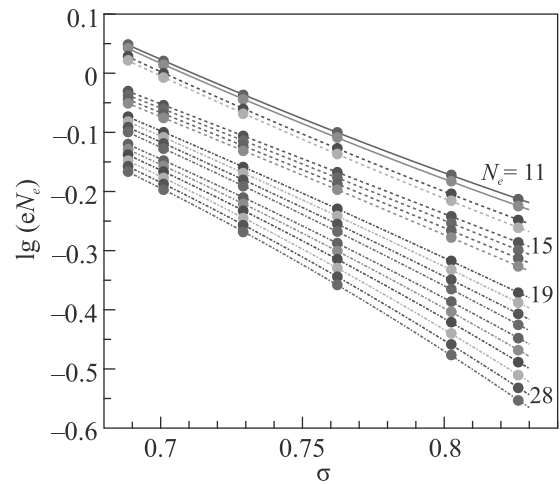


Рис. 3. (Цветной онлайн) Ионизация состояний из M оболочек. Зависимости $\lg e_{N_e}(\sigma)$ по данным из [1] для 18 ионов элементов $Z = 55, 60, 70, 80, 90, 95$ (символы). Обозначения аналогичны используемым на рис. 1. Цифрами указано число электронов N_e в некоторых ионных сериях

оказывается пять, причем все с линейной зависимостью: $N_e = 29 - 32$, $N_e = 33 - 36$, $N_e = 37 - 41$, $N_e = 42 - 44$ и $N_e = 45 - 46$. Соответствующие коэффициенты b_{ik} помещены в табл. 2, 3 и 4.

Проиллюстрируем точность предложенной аппроксимации несколькими примерами. Вычислим энергии ионизации I_{N_e} из оболочек M и N для некоторых ионов, используя формулы (4), (5) с коэффициентами b_{ik} из соответствующих частей табл. 2-4. В скобках даны для сравнения соответствующие табличные значения из базы [1] с указанием их неопределенности (число в верхнем регистре). Для ионов

- неодима ($Z = 60$) с $N_e = 23 - 28$:

Таблица 3. Полиномиальные коэффициенты b_{ik} в формуле (4) для $N_e = 19 - 32$

N_e	19 - 22		23 - 28			29 - 32	
$i \setminus k$	0	1	0	1	2	0	1
0	2.370 049	-0.073 248	2.409 356	-0.050 056	-0.001 447	6.676 696	-0.208 925
1	-5.344 290	0.228 391	-5.528 195	0.157 211	0.004 278	-18.145 058	0.623 294
2	2.959 552	-0.195 754	3.054 579	-0.135 053	-0.003 309	12.293 592	-0.492 152

Таблица 4. Полиномиальные коэффициенты b_{ik} в формуле (4) для $N_e = 33 - 46$

N_e	33 - 36		37 - 41		42 - 44		45 - 46	
$i \setminus k$	0	1	0	1	0	1	0	1
0	6.451 602	-0.224 719	13.924 293	-0.446 098	24.133 866	-0.704 916	10.670 545	-0.415 019
1	-17.779 059	0.664 419	-38.444 742	1.280 443	-67.957 131	2.026 628	-31.684 153	1.246 300
2	11.855 503	-0.508 948	26.331 729	-0.944 194	47.599 662	-1.480 698	23.229 246	-0.956 947

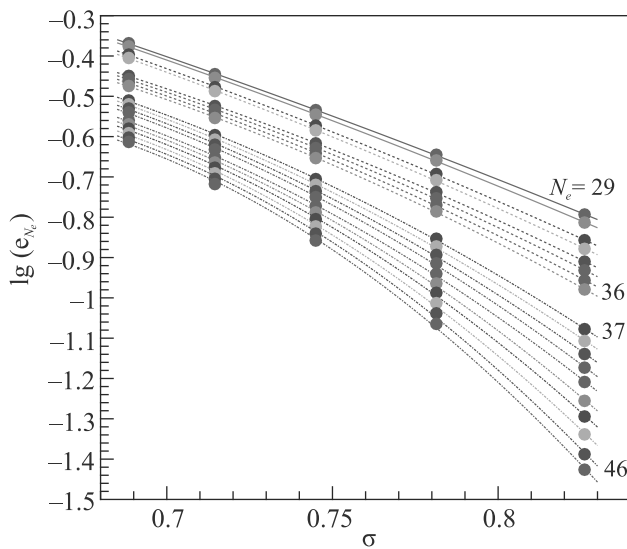


Рис. 4. (Цветной онлайн) Ионизация состояний из N оболочки. Зависимости $\lg e_{N_e}(\sigma)$ по данным из [1] для 18 ионов элементов $Z = 55, 65, 75, 85, 95$ (символы). Обозначения аналогичны используемым на рис. 1 и 3

2625.4 (2627)⁴, 2520.7 (2525)⁴, 2418.6 (2425)⁴,
2319.0 (2321)⁵, 2222.1 (2224)⁵, 2127.8 (2134)⁴;

- диспрозия ($Z = 66$) с $N_e = 33 - 36$:
1366.6 (1371)⁵, 1317.9 (1325)⁴, 1270.9 (1275)⁴,
1225.6 (1232)⁵;
- вольфрама ($Z = 74$) с $N_e = 45 - 46$:
1185.8 (1180.0)^{1,4}, 1137.0 (1132.2)^{1,4};
- висмута ($Z = 83$) с $N_e = 42 - 44$:
2055.7 (2029)⁴, 1993.4 (1967)⁴, 1933.1 (1902)⁴;
- нептуния ($Z = 93$) с $N_e = 15 - 18$:
10464 (10470)¹²⁰, 10302 (10300)¹²⁰, 10126
(10130)¹²⁰, 9969.4 (9970)¹⁰⁰.

В худшем случае (для иона Bi^{39+}) относительная погрешность нашей оценки 1.4 %.

Заклучение. На основе квазиклассического метода [3] выделения зависимости от атомного номера Z проведен анализ представленных в базе данных [1] энергий ионизации многозарядных положительных ионов с числом электронов $N_e \leq 46$ для нескольких элементов в диапазоне $55 \leq Z \leq 95$. Анализ выявил определенные закономерности в зависимости энергий ионизации от атомного номера и числа электронов во всем этом диапазоне. Использование обнаруженных закономерностей позволяет на основе четырех небольших таблиц с хорошей точностью аппроксимировать все данные по потенциалам ионизации $1886 = 46 \times 41$ ионов. Предложенные аналитические оценки могут быть полезны, например, при моделировании современных энергетических проектов лазерного и ионного термоядерного синтеза, в расчетах сечения ионизации ионами нейтральных атомов [5].

1. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2020). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8) [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2021, November 1]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD; DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>.
2. G. C. Rodrigues, P. Indelicato, J. P. Santos, P. Patte, and F. Parente, At. Data Nucl. Data Tables **86**, 117 (2004).
3. Г. В. Шпатаковская, УФН **189**, 195 (2019) [G. V. Shpatakovskaya, Phys. Usp. **62**, 186 (2019)].
4. Тезисы доклада на XXXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (ELBRUS 2021), <https://ihed.ras.ru/elbrus21/program/restore.php?id=10>.
5. I. Yu. Tolstikhina, I. I. Tupitsyn, S. N. Andreev and V. P. Shevelko, ЖЭТФ **146**, 5 (2014).