

Потенциалы ионизации и статистические суммы ионов в квазиклассической модели

Г. В. Шпатаковская¹⁾

Институт математического моделирования РАН, 125047 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

После переработки 18 мая 2007 г.

Для расчета характеристик изолированного иона (его радиуса, энергии и потенциала ионизации, энергии основного состояния, спектра возбуждения), фигурирующих в химической модели плазмы, использована статистическая модель Томаса-Ферми. Получено выражение для статистической суммы возбуждения иона при заданных температуре и плотности плазмы. Проведено сравнение с результатами эмпирического подхода.

PACS: 31.15.Bs, 32.10.Nq, 52.25.Jm

1. Введение. Для расчета состава плазмы и ее термодинамических свойств широко используется химическая модель, в которой простые частицы (ядра, электроны) и сложные (молекулы, атомы и ионы) рассматриваются равноправно. В уравнения Саха для концентраций входят потенциалы ионизации (диссоциации) и статистические суммы сложных частиц по внутренним связанным состояниям. Статистические суммы обычно вычисляются методом непосредственного суммирования по уровням возбуждения s . При этом уровни энергии отсчитываются от энергии основного состояния иона $s = 0$. Статистическая “сумма возбуждения” i -й частицы имеет вид

$$Q_i = \sum_s g_s^{(i)} \exp [-(E_s^{(i)} - E_0^{(i)})/T] = g_0^{(i)} + \sum_{s>0} g_s^{(i)} \exp [-(E_s^{(i)} - E_0^{(i)})/T]. \quad (1)$$

Здесь T – температура, $g_0^{(i)}$ – статистический вес основного состояния иона.

В качестве величин энергий возбуждения $E_s^{(i)}$ и статистических весов $g_s^{(i)}$ используются энергии изолированной частицы, полученные из экспериментальных спектроскопических данных или в результате квантовомеханических расчетов (см., например, [1]). Здесь имеются трудности в получении информации о спектрах высокозарядных ионов тяжелых элементов.

Отдельным вопросом при вычислении статистических сумм является проблема ограничения числа учитываемых уровней. Для изолированного атома

(иона) число уровней бесконечно и статистические суммы расходятся.

Учет изменения спектров возбуждения при сжатии также является одной из проблем химической модели.

Все эти вопросы давно обсуждаются в литературе (см., например, [2, 3]), многообразие способов их решения приводит к различным вариантам химической модели, результаты которых, как отмечено в работе [4], могут существенно различаться.

В данной работе рассматривается возможность использования квазиклассической модели Томаса-Ферми (ТФ) для оценки статистических сумм положительных ионов в широком диапазоне температур и плотностей. Не зависящий от какой-либо эмпирической информации, предлагаемый подход может служить основой для качественного, а возможно, и количественного решения обсуждаемых проблем химической модели.

Сначала мы рассмотрим характеристики свободного (изолированного) иона заряда z элемента с атомным номером Z в модели ТФ: вычислим радиус иона R_z , определим самосогласованный потенциал $U_z(r)$ и полную энергию его электронов E_z , а также потенциал ионизации иона I_z . Затем, используя эти данные, получим выражение для статистической суммы иона при фиксированных температуре и плотности в приближении среднего расстояния между тяжелыми частицами в плазме.

В качестве конкретного примера проведем расчеты для ионов алюминия и железа и сравним полученные результаты с тем, что дают методы, традиционно используемые в химической модели.

Всюду, если не оговаривается особо, используются атомные единицы: $e = m = \hbar = 1$.

¹⁾e-mail: shpagalya@yandex.ru

2. Свободный ион в модели Томаса-Ферми.

Использование статистической модели ТФ для оценки энергии ионизации $\varepsilon(z)$ и потенциалов ионизации $I(z-1) = \varepsilon(z) - \varepsilon(z-1)$ свободных атомов и ионов имеет давнюю историю. В книге [5] приводится известная формула Зоммерфельда [6]:

$$\varepsilon(z, Z) = 1.27 \frac{z^{7/3}}{1 - 0.903(z/Z)^{1/4}}, \quad (2)$$

приближенно описывающая плавную зависимость энергии ионизации (в электрон-вольтах) от заряда иона для ионов средней кратности.

В настоящей работе мы попытаемся извлечь максимум информации из давно известного решения уравнения модели ТФ для свободного иона [5, 7], не ограничиваясь, как это было ранее в цитируемых работах, расчетом энергий ионизации, а используя также получаемые при этом такие характеристики иона, как его радиус, граница спектра основного состояния, спектры возбуждения и т.д.

Плотность электронов в модели ТФ равна

$$n_e(r) = \frac{p_\mu^3(r)}{3\pi^2}, \quad p_\mu(r) = \sqrt{2(\mu_z - U_z(r))}. \quad (3)$$

Здесь разность энергии Ферми μ_z и самосогласованного $U_z(r)$ потенциала в ионе выражается через функцию $\varphi_z(x)$:

$$\mu_z - U_z(r) = Z\varphi_z(x)/R_z x,$$

которая удовлетворяет уравнению ТФ с граничными условиями в нуле и на границе иона [5, 7]:

$$\sqrt{x}\varphi_z'' = A\varphi_z^{3/2}, \quad \varphi_z(0) = 1, \quad \varphi_z(x \geq 1) = 0, \quad (4)$$

так что потенциал вне границы иона имеет вид $U_z(r) = -z/r^2$. Здесь $x = r/R_z$, $A = 8\sqrt{2ZR_z^3}/3\pi$, а производная функции $\varphi_z(x)$ на границе определяется зарядом иона:

$$\varphi_z'(1) = -z/Z.$$

В модели ТФ изолированный положительный ион занимает фиксированный объем $V_z = 4\pi R_z^3/3$, зависящий от заряда: чем больше заряд иона, тем меньше его объем, причем зависимость близка к экспоненциальной. Результаты расчетов радиусов ионов алюминия и железа представлены на рис.1.

²⁾ Нуль отсчета энергии соответствует значению самосогласованного потенциала иона $U_z(r)$ на бесконечности. Соответственно при вычислении полной статической суммы иона следует выделить энергию "атомизации" [3]. Ниже мы вычисляем "статические суммы возбуждения" ионов.

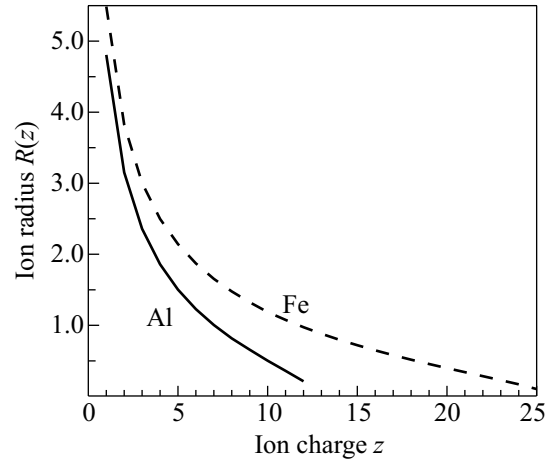


Рис.1. Зависимость радиусов свободных ионов алюминия и железа от заряда по модели ТФ

Полная энергия электронов в свободном ионе ($E_z = -\varepsilon(z)$) по модели ТФ и квантово-обменная поправка к ней рассчитываются соответственно по формулам

$$E_z^{TF} = -\frac{8\sqrt{2R_z}}{5\pi} Z^{5/2} \int_0^1 \frac{\varphi_z^{5/2}(x)}{\sqrt{x}} dx, \quad (5)$$

$$\delta E_z^{qu-ez} = -\frac{44R_z}{9\pi^2} Z^2 \int_0^1 \varphi_z^2(x) dx. \quad (6)$$

Как уже упоминалось, формула (2) приближенно описывает результаты выражения (5) для ионов средних зарядов. Из (5) и (6) вычисляем потенциалы ионизации ионов как разности:

$$I_z = E_z - E_{z+1}. \quad (7)$$

Для представления об адекватности модели на рис.2 приведены результаты расчета потенциалов ионизации ионов алюминия (а) и железа (б) по модели ТФ без учета и с учетом квантово-обменной поправки в сравнении с эмпирическими данными. Видно, что в среднем модель ТФ, особенно с квантово-обменной поправкой, неплохо передает поведение потенциалов ионизации, но не описывает оболочечные эффекты. Отметим также, что с увеличением атомного номера элемента Z погрешность квазиклассического описания уменьшается.

3. Статистическая сумма иона в плазме.

На рис.3 схематично изображен ион заряда $z > 0$ в плазме с массовой плотностью $\rho = 11.2M/V$ г/см³, где M – атомная масса элемента, V – объем ячейки Вигнера-Зейтца. Характеристики иона вычисляются согласно модели, описанной выше.

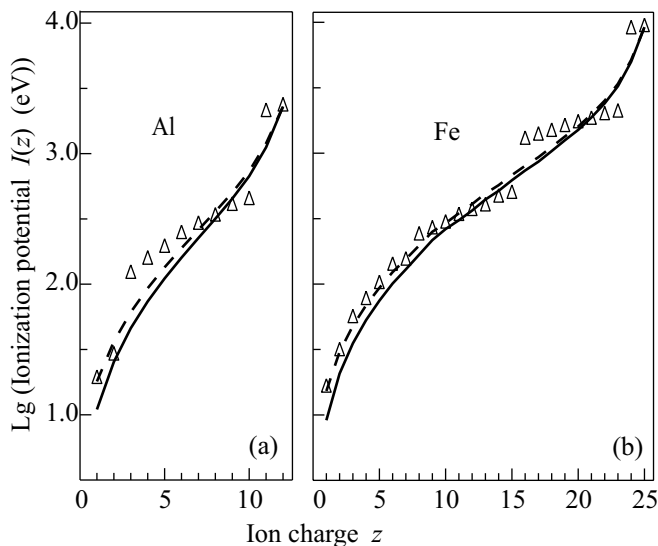


Рис.2. Потенциалы ионизации свободных ионов алюминия (а) и железа (б) в модели ТФ без учета (сплошная линия) и с учетом (пунктир) квантово-обменной поправки. Значки – данные таблиц [8]

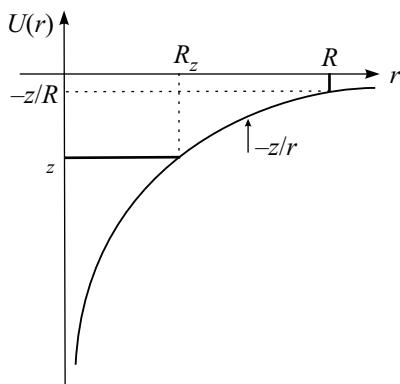


Рис.3. Ион в плазме

Среднее расстояние между тяжелыми частицами в плазме равно $2R$, где

$$R = (3V/4\pi)^{1/3}.$$

Мы будем здесь рассматривать только случай³⁾

$$V \geq V_z \quad (R \geq R_z).$$

Обратим внимание на то, что в рассматриваемой модели имеется четкий критерий для плотности плазмы, при которой мы можем использовать спектры и другие характеристики свободного иона. Если плотность плазмы превышает величину $11.2M/V_z$

³⁾ Поэтому мы не включили в рассмотрение свободный атом, радиус которого в модели Томаса-Ферми бесконечен.

г/см³, то ионы с зарядом, равным или меньшим z , не могут рассматриваться как свободные.

Энергия Ферми μ_z , рассчитанная в модели ТФ изолированного иона, по своему смыслу есть граница заполнения уровней основного состояния иона, от которой будем отсчитывать уровни возбуждения.

В рассматриваемом случае спектр связанных состояний возбуждения простирается не до нуля, как в изолированном ионе, а, из-за наличия соседних ионов, до величины $-z/R$.

Согласно выражению (1) статистическая сумма может быть записана в виде

$$Q_z = g_0^{(z)} + \sum_{n,l} 2(2l+1) \exp[-(E_{nl} - \mu_z)/T] \times \theta\left(\frac{E_{nl} - \mu_z}{T}\right) \theta\left(\frac{-z/R - E_{nl}}{T}\right). \quad (8)$$

Здесь $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хэвисайда, n, l – соответственно главное и орбитальное квантовые числа.

В модели ТФ суммирование по квантовым числам заменяется интегрированием. В квазиклассическом приближении из условия квантования Бора-Зоммерфельда следует выражение для производной:

$$\frac{\partial E_{nl}}{\partial n} = \frac{\pi}{\tau_{E\lambda}}, \quad \tau_{E\lambda} = \int \frac{dr}{p_{E\lambda}(r)}, \quad (9)$$

$$p_{E\lambda}(r) = \sqrt{p_E^2(r) - \frac{\lambda^2}{r^2}}, \quad p_E^2(r) = 2(E - U_z(r)).$$

Здесь введено обозначение $\lambda = l + 1/2$, и интегрирование в интеграле времени производится между точками поворота. Используя (9), переходим в (8) от сумм по n и по l к интегралам по энергии E и по λ^2 .

Произведя несложные выкладки, получаем окончательное выражение для статистической суммы:

$$Q_z(R, T) = g_0^{(z)} + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_V d\mathbf{r} e^{\frac{\mu_z - \tilde{\mu}_z}{T}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{u_1} [\Phi(\sqrt{u_2}) - \Phi(\sqrt{u_1})] + \sqrt{u_1} - \sqrt{u_2} e^{u_1 - u_2} \right). \quad (10)$$

Здесь

$$\Phi(\sqrt{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \frac{e^{-y}}{\sqrt{y}} dy$$

– интеграл вероятности,

$$u_1 = \frac{\tilde{\mu}_z - U_z(r)}{T}, \quad \tilde{\mu}_z = \max(\mu_z, -z/r),$$

$$u_2 = \frac{-z/R - U_z(r)}{T}.$$

Анализ асимптотики выражения (10) при $R \rightarrow \infty$ дает

$$Q_z(R, T) \approx \frac{1}{3\sqrt{2}} (zR)^{3/2} e^{\mu_z/T}.$$

При $T \rightarrow 0$

$$Q_z(R, T) \approx g_0^{(z)} + c_z T,$$

$$c_z = \frac{4\sqrt{2z}}{\pi} R_z^{5/2} \int_0^1 dx x^{3/2} \sqrt{\varphi_z(x)}.$$

На рис.4а представлены результаты расчета статистической суммы по формуле (10) с $g_0(z) = 2$ для разреженной плазмы алюминия при двух температурах в сравнении с соответствующими эмпирическими значениями [3], то есть со статистическими суммами, рассчитанными методом непосредственного суммирования по уровням возбуждения, полученным из спектроскопических экспериментальных данных, также с ограничением уровней по критерию среднего радиуса атомной ячейки.

На рис.4б для разреженной и плотной плазмы железа при двух температурах проводится сравнение теоретических статистических сумм с эмпирическими [3]. В последних формфактор обрезания уровней соответствует широко используемому в химической модели приближению Планка-Ларкина-Брюллиэна, не зависящему от плотности.

Немонотонная зависимость эмпирических статистических сумм от заряда связана с оболочечным строением спектров ионов, которое в модели ТФ никак не учитывается. Тем не менее в среднем наблюдается разумное согласие между теоретическими и эмпирическими результатами.

4. Заключение. На основе модели ТФ рассмотрен способ расчета используемых в химической модели плазмы характеристик изолированных ионов: потенциалов ионизации, энергий основного состояния, спектров возбуждения.

Получено выражение для статистической суммы возбуждения иона при заданных температуре T и плотности ρ в приближении среднего расстояния между тяжелыми частицами в плазме. Это выражение позволяет оценивать статистические суммы ионов любой кратности любого элемента, не привлекая никакой эмпирической информации.

Исследованы асимптотики статистической суммы при $\rho \rightarrow 0$ и при $T \rightarrow 0$.

В предложенной модели сформулирован критерий для определения диапазона плотности плазмы, в ко-

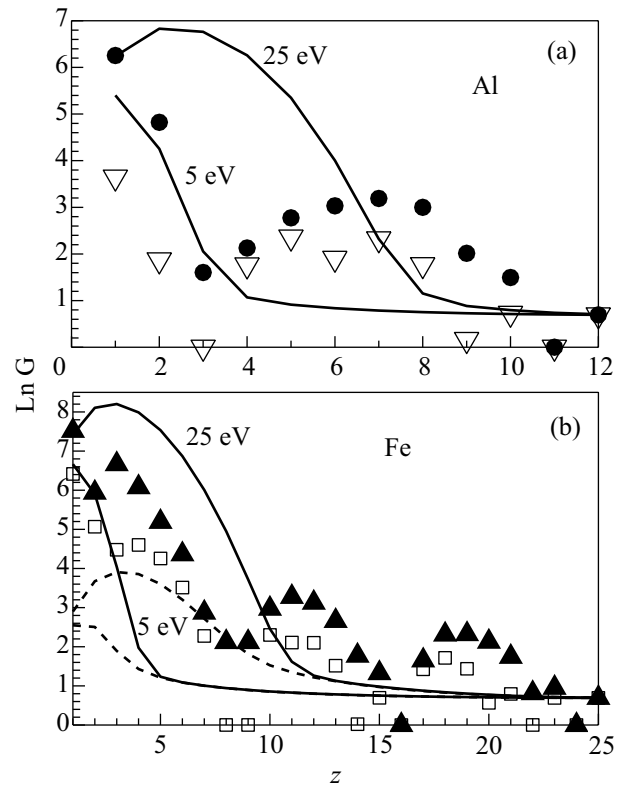


Рис.4. (а) Статистические суммы ионов в плазме алюминия с плотностью $\rho = 10^{-5}$ г/см³ для двух температур. Линии – расчеты по модели ТФ (10): нижняя – $T = 5$ эВ, верхняя – $T = 25$ эВ. Значки – эмпирические статсуммы [3]: $T = 5$ эВ – полые треугольники, $T = 25$ эВ – кружки. Формфактор обрезания уровней в теоретической и эмпирической статсуммах соответствует среднему расстоянию между ионами. (б) Статистические суммы ионов в плазме железа с плотностью $\rho = 2 \cdot 10^{-6}$ г/см³ (сплошные линии) и $\rho = 2 \cdot 10^{-2}$ г/см³ (пунктир) для двух температур. Линии – расчеты по модели ТФ (10) – обрезание по среднему расстоянию: нижняя – $T = 5$ эВ, верхняя – $T = 25$ эВ. Значки – эмпирические статсуммы [3], рассчитанные с формфактором Планка-Бриллиэна-Ларкина: $T = 5$ эВ – полые квадратики, $T = 25$ эВ – треугольники

тором возможно использование характеристик свободных ионов.

Показано, что теоретические статистические суммы при малых температурах монотонно падают с ростом заряда иона, при бoльших температурах имеют максимум при небольших кратностях, затем также монотонно спадают до величины $g_0(z)$. При фиксированном заряде иона статистической суммы растут с ростом температуры и с уменьшением плотности плазмы. Сравнение с посчитанными по эмпирическим спектрам статистическими суммами

демонстрирует в среднем (за исключением оболочечных осцилляций) разумное согласие с результатами теории.

Предложенный последовательно теоретический подход позволяет по-новому взглянуть на трудности химической модели и дает физическую основу для выбора и анализа используемых в ней приближений. В частности, на этом пути возможен физически обоснованный учет изменения потенциалов ионизации и спектров возбуждения ионов для более плотной плазмы.

Автор благодарен И.Е. Иосилевскому, инициировавшему эту работу, В.К. Грязнову, предоставившему результаты расчетов эмпирических статистических сумм, и В.Я. Карпову за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 05-01-00631 и # 06-01-00097-а).

1. T. A. Carlson, C. W. Nestor, jr., N. Wasserman et al., *Atomic data* **2**, 63 (1970).

2. В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремпп, *Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле*, М.: Мир, 1979 (перевод с английского, W. Ebeling, W. D. Kraeft, and D. Kremp, *Theory of Bound States and Ionization Equilibrium of Plasmas and Solids*, Berlin, Akademie-Verlag, 1976).
3. В. К. Грязнов, в кн.: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*, Под ред. В. Е. Фортова, вводный том I, М.: Наука, 2000, с. 299–313.
4. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *Развитие концепции химических моделей плазмы*, докл. на XXXIV Международной (Звенигородской) конференции по физике плазмы и УТС, 12-16 февр. 2007 г.
5. П. Гамбош, *Статистическая теория атома и ее применение*, Изд. Иностранной литературы, 1951 (перевод с немецкого P. Gombas, *Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*, Wien, 1949).
6. A. Sommerfeld, *Zs. f. Phys.* **80**, 415 (1933).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, 1989.
8. C. Moore, *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*, Vol. 1, Washington, U.S. Gov. print. off., 1949.