

Закономерности в измеренных первых потенциалах ионизации лантанидов и актинидов

Г. В. Шпатаковская¹⁾

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

Поступила в редакцию 17 марта 2020 г.

После переработки 1 апреля 2020 г.

Принята к публикации 1 апреля 2020 г.

Экспериментальные потенциалы ионизации IP_1 лантанидов и актинидов проанализированы с помощью квазиклассического метода выделения зависимости орбитальных энергий связи от атомного номера Z и квантовых чисел. Для элементов с правильно заполняемыми 4f- и 5f-оболочками, соответственно, выявлены закономерности, позволившие аппроксимировать зависимости $IP_1(Z)$ с погрешностью порядка 1%, используя три константы для лантанидов и одну – для актинидов. Обнаруженные закономерности для валентных электронов подтверждают существование для орбитальных энергий связи общего закона подобия по атомному номеру, справедливого как для внешних, так и для внутренних оболочек в случае их правильного заполнения.

DOI: 10.31857/S1234567820080121

Введение. Актиниды – атомная группа из 15 элементов с порядковыми номерами $Z = 89–103$, включающая в себя искусственные трансурановые элементы. Подобно лантанидам, 15 элементам с атомными номерами $Z = 57–71$, в актинидах могут присутствовать от трех до четырех открытых оболочек. Обе атомные группы характеризуются заполнением f-оболочки: в лантанидах заполняется 4f-, в актинидах – 5f-оболочка.

Фундаментальной характеристикой элемента для химии и атомной физики является его первый потенциал ионизации IP_1 . В настоящее время эта величина измерена для всех рассматриваемых элементов, хотя еще два года назад это было не так, и, например, для прометия использовался результат, полученный через интерполяцию по соседним элементам. Уточненные, последние результаты всех имеющихся измерений для лантанидов и актинидов можно найти в базе данных [1] вместе со ссылками на соответствующие источники. Только недавно был измерен потенциал ионизации единственного радиоактивного лантанида – прометия [2]. Экспериментальные трудности измерения характеристик атомов тяжелых актинидов ($Z = 97–103$) связаны с тем, что получают их на ускорителях в очень малых количествах, поэтому важным вкладом в представление о структуре внешних электронных оболочек тяжелых актинидов явились результаты измерений [3, 4] первого ионизационного потенциала для ^{100}Fm , ^{101}Md , ^{102}No , ^{103}Lr

методом поверхностной ионизации. Для лоуренсия, заключающего группу актинидов, измерение [3] было проведено впервые и подтвердило предсказанную теорией [5–7] электронную конфигурацию основного состояния этого элемента. Для nobелия результат был подтвержден гораздо более точным методом лазерной спектроскопии в [8].

В литературе сравниваются закономерности в зависимости $IP_1(Z)$ для двух групп гомологов, лантанидов и актинидов (см., например, [9, 10]). В частности обсуждаются два линейных участка с разными наклонами в зависимости $IP_1(Z)$ для лантанидов (рис. 1) и в объяснении делается акцент на различии заполнения первой и второй половин 4f-оболочки. Отмечается выпадение из этой зависимости трех элементов ^{57}La , ^{58}Ce , ^{64}Gd , причем для гадолиния оно связывается с нарушением в нем правильного, нормального заполнения 4f-оболочки из-за появления 5d-состояния.

Обращается также внимание на схожесть почти линейного поведения $IP_1(Z)$ для тяжелых актинидов ($Z = 97–102$) и лантанидов ($Z = 65–71$) (сравни рис. 1 и 2). Более запутанная картина имеет место для легких актинидов, где в заполнение 5f-оболочки “вклинивается” 6d-орбиталь и зависимость от атомного номера оказывается сильно не монотонной (рис. 2). По этой причине в работе [10] для легких актинидов предложен другой вариант представления $IP_1(Z)$ -данных теории (в ^{89}Ac , ^{91}Pa , ^{92}U) и эксперимента (в ^{90}Th , ^{93}Np , ^{94}Pu) для легких актинидов. В предположении, что в отличие от тяжелых актини-

¹⁾e-mail: shpagalya@yandex.ru

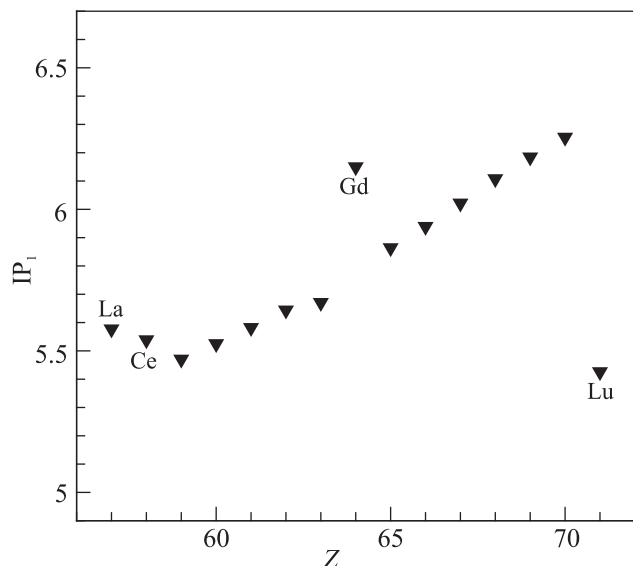


Рис. 1. Первые потенциалы ионизации для лантанидов [1].

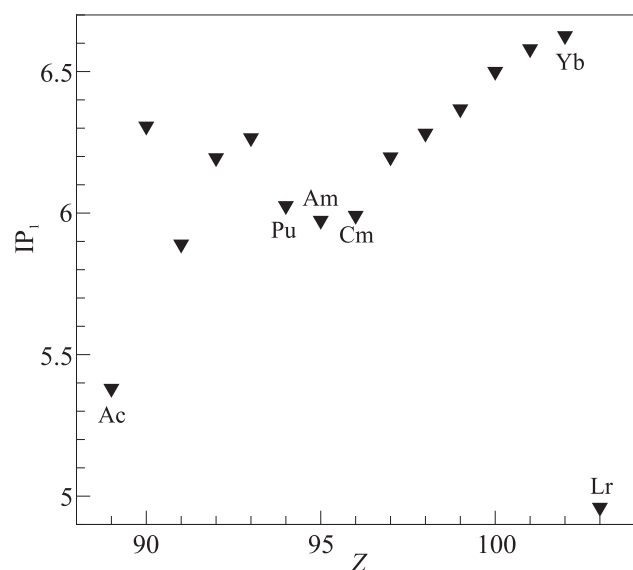


Рис. 2. Первые потенциалы ионизации для актинилов [1].

дов в этих легких ионизуется не 7s-, а 6d-состояние, “нормализованные” потенциалы ионизации в [10] образовали монотонную, но уже не линейную зависимость.

Для теоретического исследования потенциалов ионизации атомов и ионов сверхтяжелых элементов используются различные методы, дающие отличающиеся результаты [11]: релятивистский метод Хатри–Фока (RHF – *relativistic Hartree-Fock*), многоконфигурационный метод Дирака–Фока (MCDF – *multiconfiguration Dirac-Fock*), метод взаимодейству-

ющих конфигураций (CI – *configuration interaction*) с использованием теории возмущений (CIPT – *configuration interaction with perturbation theory*). Для их верификации определяющим является непосредственное сравнение с экспериментом. Но в ситуации отсутствия измерений, как это имеет место для трансактинилов ($Z \geq 104$), важная роль отводится сравнению с результатами для более легких аналогов и анализу имеющихся закономерностей в зависимости IP_1 от атомного номера. Поэтому существующее в литературе неоднозначное объяснение поведения $IP_1(Z)$, в частности, для лантанидов и актинилов послужило мотивацией для данного исследования.

В настоящей работе предлагается иной подход к анализу экспериментальной зависимости от атомного номера первых потенциалов ионизации атомов двух рассматриваемых групп.

Величина IP_1 равна энергии связи валентного электрона. Анализу экспериментальных энергий связи в K и L оболочках в основном состоянии многоэлектронных атомов посвящена работа [12]. В докладе [13] рассмотрены экспериментальные и теоретические [14] энергии связи электронов четырех внутренних оболочек (K, L, M, N) лантанидов. Для анализа в [12] и [13] был использован квазиклассический метод [15], основанный на виде зависимости орбитальных энергий связи от атомного номера в атоме Томаса–Ферми [16].

Проведенный в указанных работах анализ показал, что при правильном заполнении оболочек орбитальные энергии связи (в атомных единицах: $\hbar = m_e = e = 1$) с погрешностью порядка 1% подчиняются закону подобия по атомному номеру следующего вида:

$$E_{n0} = Z^{4/3} e_n(\sigma), \quad l = 0; \quad \sigma = \pi Z^{-1/3}; \quad (1)$$

$$E_{nlj} = E_{n0} + Z^{2/3} d_{nlj}(\sigma) \lambda^2, \quad l > 0, \quad \lambda = l + 1/2, \quad (2)$$

где n и l – главное и орбитальное квантовые числа, $\lambda = l + 1/2$; для $l > 0$ $j = l \mp 1/2$ – полный электронный момент с учетом релятивистского спин-орбитального взаимодействия, $\lg e_n(\sigma)$ и $\lg d_{nlj}(\sigma)$ – гладкие функции, интерполируемые простыми полиномами.

Ниже сделана попытка найти подобные закономерности в энергиях связи внешних, валентных электронов в лантанидах и актинидах.

Орбитальные энергии связи внешней оболочки лантанидов и актинилов. В таблице 1 представлены экспериментальные ионизационные потенциалы $IP_1(Z)$ исследуемых элементов из базы

[1] вместе с указанием конфигурации внешних оболочек и ионизируемого состояния. Из таблицы 1 видно, что в одиннадцати лантанидах ($Z = 59-63, 65-70$) ионизируется 6s-электрон и происходит правильное заполнение 4f-оболочки. Выпадают из общей картины четыре атома (${}_{57}\text{La}, {}_{58}\text{Ce}, {}_{64}\text{Gd}, {}_{71}\text{Lu}$), отличающиеся наличием 5d-состояния.

Более сложна схема заполнения 5f-оболочки в актинидах. Лишь в восьми атомах ($Z = 94, 95, 97-102$) из пятнадцати заполнение f-оболочки происходит регулярно и во всех этих случаях ионизируется 7s-электрон. У остальных семи актинидов картина оказывается гораздо более пестрой: в шести случаях вместо 5f- появляется 6d-электрон (в ${}_{90}\text{Th}$ даже два), который в атомах $Z = 89-92, 96$ ионизируется, а в лоренсии появляется и ионизируется 7p-электрон. Это разнообразие довершает нептуний ($Z = 93$) с 6d-электроном, но ионизируется в нем 7s-электрон.

Результаты квазиклассического анализа.

Поскольку в элементах с регулярным заполнением f-оболочек ионизируется s-состояние, для анализа используется формула (1), и алгоритм сводится к вычислению приведенной энергии:

$$e_n = E_{n0}Z^{-4/3}, \tag{3}$$

как функции величины $\sigma = \pi Z^{-1/3}$, где в атомных единицах $E_{n0} = IP_1(Z)/27.21$, $n = 6$ для лантанидов, $n = 7$ для актинидов.

Связь вычисленных величин σ и $\lg e_6$ для лантанидов изображена на рис. 3. Соответствующие значения для актинидов, в которых ионизируется 7s электрон, включая нептуний ($Z = 93$), представлены на рис. 4. Цифры под символами на рис. 3 и 4 обозначают атомный номер элемента.

Квадратичная интерполяция гладкой зависимости на рис. 3 для лантанидов

$$\lg e_6(\sigma) = \sum_{k=0}^2 a_k^{(6)} \sigma^k \tag{4}$$

с коэффициентами $a_0^{(6)} = 1.04061$, $a_1^{(6)} = -11.386243$, $a_2^{(6)} = 7.8154326$ позволяет оценить их потенциалы ионизации в электронвольтах по формуле:

$$IP_1(Z) = 27.21 \cdot 10^{\lg e_6(\sigma)} Z^{4/3}. \tag{5}$$

Эти оценки, приведенные в табл. 1, аппроксимируют потенциалы ионизации одиннадцати лантанидов с погрешностью менее одного процента.

Представленные на рис. 4 для актинидов $Z = 94, 95, 97-102$ значения могут быть в пределах погрешности в четвертой значащей цифре аппроксимированы константой: $\lg e_7 \approx -3.2916$. В результате для

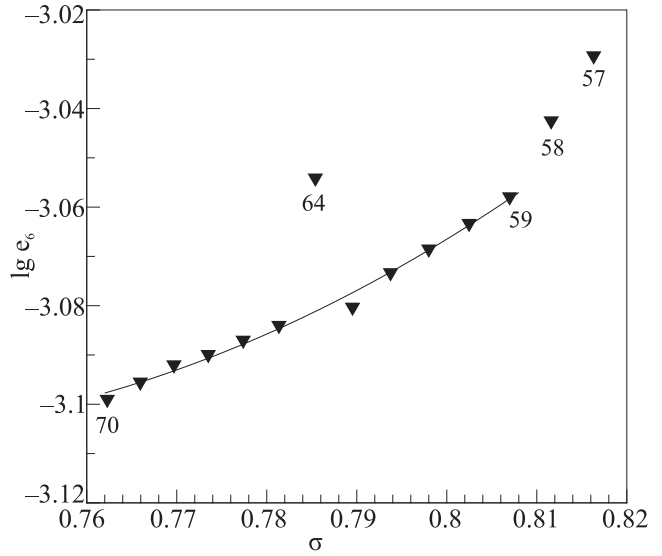


Рис. 3. Зависимость $\lg e_6(\sigma)$, построенная по экспериментальным потенциалам ионизации IP_1 из базы [1] для лантанидов, в которых ионизируется 6s-электрон. Линия – квадратичная аппроксимация (4)

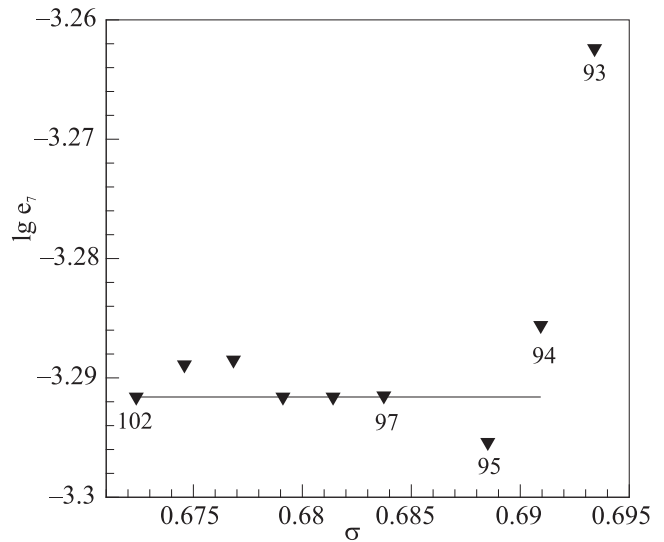


Рис. 4. Значения $\lg e_7(\sigma)$ по экспериментальным потенциалам ионизации IP_1 из базы [1] для актинидов, в которых ионизируется 7s-электрон. Линия: $\lg e_7(\sigma) = -3.2916$.

этих восьми актинидов первый потенциал ионизации в электронвольтах может быть вычислен по простой формуле

$$IP_1(Z) = 0.0139Z^{4/3} \tag{6}$$

с погрешностью порядка 1%. Сравнение оценок с результатами измерений представлено в табл. 1.

Примечательно, что для s-состояний сложная зависимость от атомного номера в лантанидах вида (5)

Таблица 1. Электронная конфигурация внешних оболочек, ионизуемое состояние и первые потенциалы ионизации (эксперимент и аналитическая оценка) атомов лантанидов и актинидов

Z	$n_1l_1n_2l_2\dots$	nl	$IP_1(\text{эВ})$ [1]	(5) (эВ)	Z	$n_1l_1n_2l_2\dots$	nl	$IP_1(\text{эВ})$ [1]	(6) (эВ)
57	5d6s ²	6s	5.5769		89	6d7s ²	6d	5.380226	
58	4f5d6s ²	6s	5.5386		90	6d ² 7s ²	6d	6.30670	
59	4f ³ 6s ²	6s	[5.4702]	5.4645	91	5f ² 6d ² 7s ²	6d	[5.89]	
60	4f ⁴ 6s ²	6s	5.5250	5.5196	92	5f ³ 6d ² 7s ²	6d	6.19505	
61	4f ⁵ 6s ²	6s	5.58187	5.5787	93	5f ⁴ 6d ² 7s ²	7s	6.26554	
62	4f ⁶ 6s ²	6s	5.64371	5.6415	94	5f ⁶ 7s ²	7s	6.02576	5.9409
63	4f ⁷ 6s ²	6s	5.670385	5.7081	95	5f ⁷ 7s ²	7s	5.97381	6.0253
64	4f ⁷ 5d6s ²	5d	6.1498		96	5f ⁷ 6d7s ²	6d	5.99141	
65	4f ⁹ 6s ²	6s	5.8638	5.8519	97	5f ⁹ 7s ²	7s	6.19785	6.1950
66	4f ¹⁰ 6s ²	6s	5.93905	5.9290	98	5f ¹⁰ 7s ²	7s	6.28166	6.2803
67	4f ¹¹ 6s ²	6s	6.0215	6.0095	99	5f ¹¹ 7s ²	7s	6.36758	6.3659
68	4f ¹² 6s ²	6s	6.1077	6.0932	100	5f ¹² 7s ²	7s	6.50	6.4518
69	4f ¹³ 6s ²	6s	6.18431	6.1801	101	5f ¹³ 7s ²	7s	6.58	6.5380
70	4f ¹⁴ 6s ²	6s	6.25416	6.2703	102	5f ¹⁴ 7s ²	7s	6.62621	6.6244
71	4f ¹⁴ 5d7s ²	5d	5.425871		103	5f ¹⁴ 7s ² 7p	7p	4.96	

с увеличением Z вырождается для актинидов в скейлинг (6), характерный для модели Томаса–Ферми. Существование подобной закономерности для сверхтяжелых элементов ($Z = 104–118$) позволило бы по измерению (или вычислению) s -состояния в одном атоме оценивать соответствующие энергии связи в других членах атомной группы.

Заключение. Показано, что гладкая функция $IP_1(Z)$ может быть построена только для лантанидов и актинидов с нормальным заполнением соответствующей f -оболочки и носит существенно нелинейный характер. Таких атомов в лантанидах оказывается одиннадцать, в актинидах восемь: два легких и шесть тяжелых.

Хотя точность аппроксимации потенциалов ионизации не велика (порядка 1%), и в данном случае имеются их измерения для всех атомов обеих групп, важным представляется тот факт, что (в случае правильного заполнения открытых оболочек) для валентных, внешних электронов справедлив тот же закон подобия по атомному номеру (1), что и для энергий связи внутренних оболочек.

Наличие же скейлинга по атомному номеру у сверхтяжелых элементов ($Z = 104–118$) сделало бы возможным оценки экспериментальных (при наличии) и теоретических энергий связи. Например, теоретические расчеты [11] потенциалов ионизации для элементов $Z = 105–109$ показали, что в основном состоянии этих атомов заполняется и ионизуется $6d$ -оболочка. Гомологами в этом случае являются элементы группы платины, в которых заполняется оболочка $5d$. Представляет интерес провести подобный

выше описанному квазиклассический анализ энергий связи для элементов этих двух группы, хотя полное подобие нарушают релятивистские эффекты. В сверхтяжелых элементах они приводят к ионизации $6d$ -, а не $7s$ -состояний, поэтому для проведения квазиклассического анализа необходимы значения энергий связи внутренних $6s$ -состояний хотя бы для двух, лучше трех, из сверхтяжелых элементов $Z = 105–109$.

1. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team (2019), NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.7.1), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2020, March 27], National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
2. D. Studer, S. Heinitz, R. Heinke, P. Naubereit, R. Dressler, C. Guerrero, U. Köster, D. Schumann, and K. Wendt, Phys. Rev. A **99**, 062513 (2019).
3. T. K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky et al. (Collaboration), Nature **520**, 209 (2015).
4. T. K. Sato, M. Asai, A. Borschevsky et al. (Collaboration), J. Am. Chem. Soc. **140**, 14609 (2018).
5. A. Borschevsky, E. Eliav, M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, and U. Kaldor, Phys. Rev. A **75**, 042514 (2007).
6. V. A. Dzuba, M. S. Safronova, and U. I. Safronova, Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys. **90**, 012504 (2014).
7. S. G. Porsev, M. S. Safronova, U. I. Safronova, V. A. Dzuba, and V. V. Flambaum, Phys. Rev. A **98**, 052512 (2018).
8. P. Chhetri, D. Ackermann, H. Backe et al. (Collaboration), Phys. Rev. Lett. **120**, 263003 (2018).

9. M. Block, *Radiochim. Acta* **107**(9–11), 821 (2019).
10. K. Wendt, T. Gottwald, C. Mattolat, and S. Raeder, *Hyperfine Interact.* **227**, 55 (2014).
11. B. G. C. Lackenby, V. A. Dzuba, and V. V. Flambaum, *Phys. Rev. A* **99**, 042509 (2019).
12. Г. В. Шпатаковская, *Письма в ЖЭТФ*, **108** 781 (2018) [G. V. Shpatakovskaya, *JETP Lett.* **108** 768 (2018)].
13. G. V. Shpatakovskaya, *XXXV International Conference on Equation of state for Matter, March 1-6, 2020, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia. Book of abstracts*, (2020), p. 30; http://www.ihed.ras.ru/elbrus20/abstracts/ELBRUS2020_book_of_abstracts.pdf.
14. S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and Ch. W. Clark, <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/index.cfm>.
15. Г. В. Шпатаковская, *УФН* **189** 195 (2019) [G. V. Shpatakovskaya, *Phys. Usp.* **62** 186 (2019)].
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматлит, М. (1989) [L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*, Pergamon, Oxford (1977)].