G. V. Shpatakovskaya, Characteristics of the measured first ionization potentials of lanthanides and actinides,
Pis'ma v Zh. Èksper. Teoret. Fiz., 2020, Volume 111, Issue 8, 526–530

Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 8, с. 526 – 530 © 2020 г. 25 апреля

Закономерности в измеренных первых потенциалах ионизации лантанидов и актинидов

Г. В. Шпатаковская[1)]

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 $\mathrm{IP}_1(Z)$ 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 $_{100}\mathrm{Fm}$, $_{101}\mathrm{Md}$, $_{102}\mathrm{No}$, $_{103}\mathrm{Lr}$ 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 нобелия результат был подтвержден гораздо более точным методом лазерной спектроскопии в [8].

В литературе сравниваются закономерности в зависимости $\mathrm{IP}_1(Z)$ для двух групп гомологов, лантанидов и актинидов (см., например, [9, 10]). В частности обсуждаются два линейных участка с разными наклонами в зависимости $\mathrm{IP}_1(Z)$ 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 $_{57}\mathrm{La}$, $_{58}\mathrm{Ce}$, $_{64}\mathrm{Gd}$, 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 $\mathrm{IP}_1(Z)$ 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 $\mathrm{IP}_1(Z)$-данных теории (в $_{89}\mathrm{Ac}$, $_{91}\mathrm{Pa}$, $_{92}\mathrm{U}$) и эксперимента (в $_{90}\mathrm{Th}$, $_{93}\mathrm{Np}$, $_{94}\mathrm{Pu}$) для легких актинидов. В предположении, что в отличие от тяжелых актини-

[1)]e-mail: shpagalya@yandex.ru

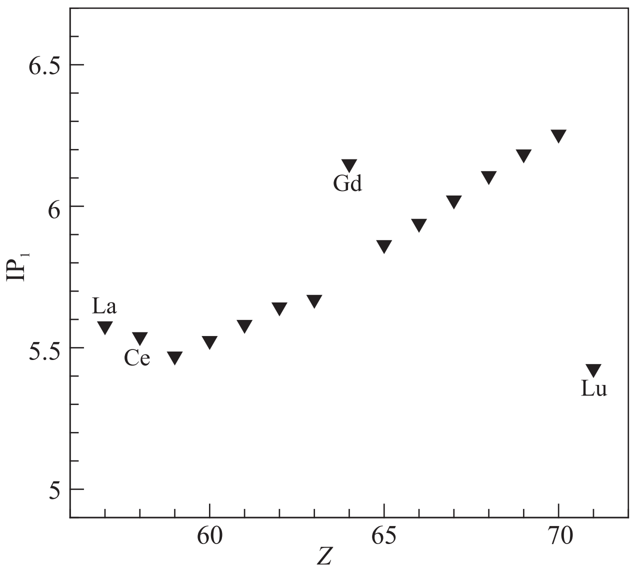

Рис. 1. Первые потенциалы ионизации для лантанидов [1].

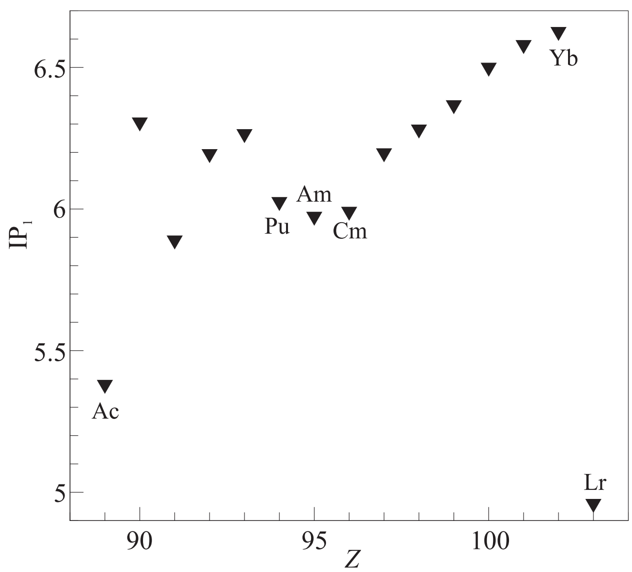

Рис. 2. Первые потенциалы ионизации для актинидов [1]

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 взаимодействующих 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 трансактинидов ($Z \geq 104$), 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 $\mathrm{IP}_1(Z)$, в частности, для лантанидов и актинидов 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], основаный 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: $\hbar = m_{\mathrm{e}} = e = 1$) с погрешностью порядка 1 % подчиняются закону подобия по атомному номеру следующего вида:

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

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

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, $\lg \mathrm{e}_n(\sigma)$ и $\lg \mathrm{d}_{nlj}(\sigma)$ – 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 актинидов. В таблице 1 представлены экспериментальные ионизационные потенциалы $\mathrm{IP}_1(Z)$ исследуемых элементов из базы

[1] вместе с указанием конфигурации внешних оболочек и ионизуемого состояния. Из таблицы 1 видно, что в одиннадцати лантанидах ($Z = 59{-}63, 65{-}70$) ионизуется 6s-электрон и происходит правильное заполнение 4f-оболочки. Выпадают из общей картины четыре атома ($_{57}$La, $_{58}$Ce, $_{64}$Gd, $_{71}$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 ионизуется 7s-электрон. У остальных семи актинидов картина оказывается гораздо более пестрой: в шести случаях вместо 5f- появляется 6d-электрон (в $_{90}$Th даже два), который в атомах $Z = 89 - 92, 96$ ионизуется, а в лоуренсии появляется и ионизуется 7p-электрон. Это разнообразие довершает нептуний ($Z = 93$) с 6d-электроном, но ионизуется в нем 7s-электрон.

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

$$\mathrm{e}_n = E_{n0} Z^{-4/3}, \tag{3}$$

как функции величины $\sigma = \pi Z^{-1/3}$, где в атомных единицах $E_{n0} = \mathrm{IP}_1(Z)/27.21$, $n = 6$ для лантанидов, $n = 7$ для актинидов.

Связь вычисленных величин σ и $\lg \mathrm{e}_6$ для лантанидов изображена на рис. 3. Соответствующие значения для актинидов, в которых ионизуется 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

$$\lg \mathrm{e}_6(\sigma) = \sum_{k=0}^{2} a_k^{(6)} \sigma^k \tag{4}$$

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:

$$\mathrm{IP}_1(Z) = 27.21 \cdot 10^{\lg \mathrm{e}_6(\sigma)} Z^{4/3}. \tag{5}$$

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: $\lg \mathrm{e}_7 \approx -3.2916$. В результате для

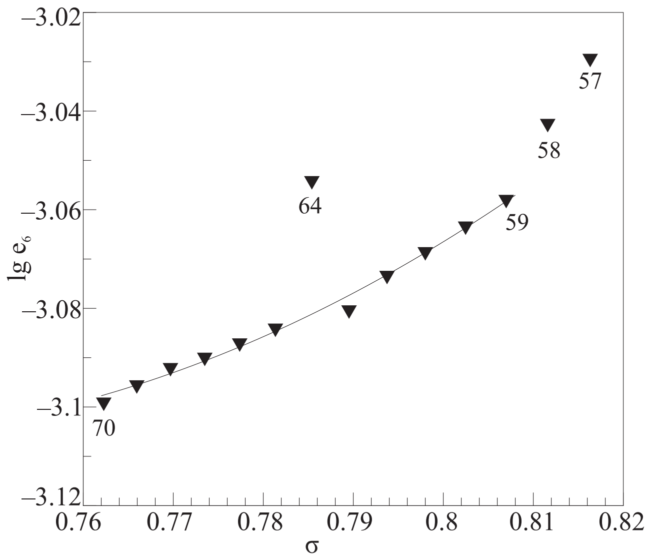

Рис. 3. Зависимость $\lg \mathrm{e}_6(\sigma)$, построенная по экспериментальным потенциалам ионизации IP_1 из базы [1] для лантанидов, в которых ионизуется 6s-электрон. Линия – квадратичная аппроксимация (4)

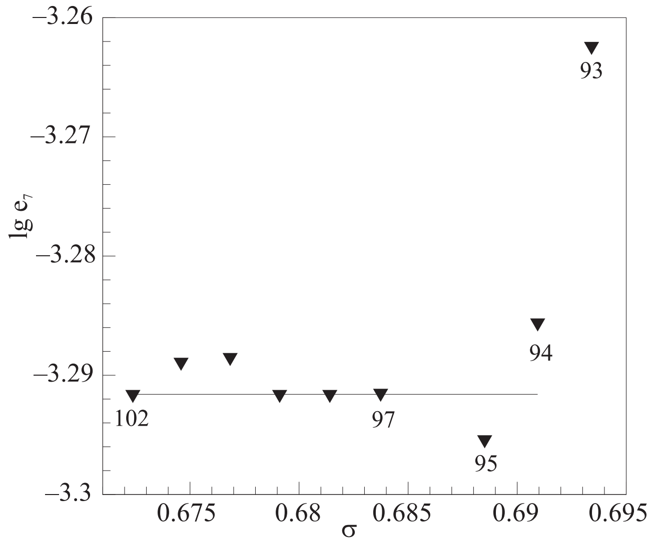

Рис. 4. Значения $\lg \mathrm{e}_7(\sigma)$ по экспериментальным потенциалам ионизации IP_1 из базы [1] для актинидов, в которых ионизуется 7s-электрон. Линия: $\lg \mathrm{e}_7(\sigma) = -3.2916$.

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

$$\mathrm{IP}_1(Z) = 0.0139 Z^{4/3} \tag{6}$$

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	$n_1l_1n_2l_2...$	nl	IP_1(эв) [1]	(5) (эв)	Z	$n_1l_1n_2l_2...$	nl	IP_1(эв) [1]	(6) (эв)
57	$5d6s^2$	6s	5.5769		89	$6d7s^2$	6d	5.380226	
58	$4f5d6s^2$	6s	5.5386		90	$6d^27s^2$	6d	6.30670	
59	$4f^36s^2$	6s	[5.4702]	5.4645	91	$5f^26d^27s^2$	6d	[5.89]	
60	$4f^46s^2$	6s	5.5250	5.5196	92	$5f^36d^27s^2$	6d	6.19505	
61	$4f^56s^2$	6s	5.58187	5.5787	93	$5f^46d^27s^2$	7s	6.26554	
62	$4f^66s^2$	6s	5.64371	5.6415	94	$5f^67s^2$	7s	6.02576	5.9409
63	$4f^76s^2$	6s	5.670385	5.7081	95	$5f^77s^2$	7s	5.97381	6.0253
64	$4f^75d6s^2$	5d	6.1498		96	$5f^76d7s^2$	6d	5.99141	
65	$4f^96s^2$	6s	5.8638	5.8519	97	$5f^97s^2$	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	$5f^{14}7s^27p$	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. (Collabortion), 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)].