

01;02;04

Снижение потенциалов ионизации в неидеальной плазме

© С.И. Анисимов, Ю.В. Петров

Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия

(Поступило в Редакцию 10 февраля 1997 г.)

Получены аналитические выражения для потенциалов ионизации нейтральных атомов и ионов в экранированном кулоновском потенциале неидеальной плазмы. Среди всех рассмотренных химических элементов наибольшее относительное снижение потенциалов ионизации по сравнению со случаем неэкранированного взаимодействия обнаруживает цезий.

Введение

Многие характеристики плазмы, в частности, уравнение состояния и кинетические коэффициенты, существенно зависят от электронной концентрации [1–11]. В не слишком плотной плазме ионизация обусловлена термическим возбуждением электронов в состоянии непрерывного спектра и при достаточно высокой температуре в плазме присутствуют ионы различной кратности. Такая многоступенчатая ионизация в идеальной плазме описывается уравнениями Саха [12], согласно которым основными параметрами, определяющими ионизационное равновесие при заданных температуре и плотности плазмы, являются потенциалы ионизации атомов и ионов. В идеальной плазме это ионизационные потенциалы изолированных нейтральных атомов и ионов различной кратности. С возрастанием плотности плазмы и отклонением ее от идеальности возникает перенормировка потенциалов ионизации вследствие эффектов взаимодействия частиц плазмы. Для слабонеидеальной плазмы эффекты кулоновского взаимодействия могут быть учтены в рамках дебаевского приближения. Поправка к свободной энергии единицы объема за счет взаимодействия в непрерывном спектре может быть выражена как [12] (здесь и далее используются атомные единицы)

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{2}{3} \sqrt{\pi/T} \left(\sum_i n_i Z_i^2 \right)^{3/2} \\ &= -\frac{1}{3\lambda} \sum_i n_i Z_i^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь n_i — концентрация частиц плазмы с зарядом Z_i ; T — температура; λ — дебаевская длина экранирования, приводящего к эффективному взаимодействию частиц с зарядами Z_1 и Z_2 на расстоянии r

$$U_D(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} e^{-r/\lambda}. \quad (2)$$

Экранировка кулоновского взаимодействия для связанных состояний электронов в атомах и ионах приводит к снижению потенциалов их ионизации.

Снижение потенциалов ионизации вследствие экранировки

Уравнение Шредингера для валентного электрона с потенциалом (2) не имеет аналитического решения в известных функциях (приближенные способы решения вариационным методом и по теории возмущений см. в [4]). Удобные для практических расчетов аналитические формулы можно получить, используя вместо (2) близкий к нему потенциал Хюльгена [13,14],

$$U_H(r) = -\frac{Z^*/\lambda}{e^{r/\lambda} - 1}. \quad (3)$$

Подобно дебаевскому потенциалу потенциал (3) при $r \ll \lambda$ переходит кулоновский потенциал $U_c(r) = -Z^*/r$ и экспоненциально спадает при больших r . Z^* есть эффективный заряд атомного остатка для валентного электрона с главным и орбитальным квантовыми числами n и l . Мы определим Z^* из экспериментально измеренного потенциала ионизации $I_{n,l}^0$ этого валентного электрона в изолированном атоме или ионе

$$I_{n,l}^0 = \frac{Z^{*2}}{2n^2}. \quad (4)$$

Это дает зависящий от n и l эффективный заряд

$$Z^* = n \sqrt{2I_{n,l}^0}. \quad (5)$$

Определим уровни энергии связанных состояний электрона в центрально-симметричном потенциале (3). Представив обычным образом волновую функцию электрона в виде произведения радиальной $R(r)$ и угловой $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ функций, получаем, переходя к переменной $x = r/\lambda$, радиальное уравнение Шредингера для функции $\chi(x) = R(x)/x$

$$-\frac{1}{2\lambda^2} \frac{d^2\chi}{dx^2} + \left(-\frac{Z^*}{\lambda} \frac{1}{e^x - 1} + \frac{l(l+1)}{2\lambda^2 x^2} \right) \chi = E\chi. \quad (6)$$

В этом уравнении особый случай составляют состояния с $l = 0$. Для них центробежный член $U_l(x) = l(l+1)/(2\lambda^2 x^2)$ вообще отсутствует, и уравнение (6) может быть решено переходом к новому аргументу

$u = e^{-x}$ [13]. Уровни энергии дискретного спектра при $l = 0$ определяются главным квантовым числом n и могут быть записаны в виде

$$E_n = -\frac{Z^{*2}}{2n^2} \left(1 - \frac{n^2}{2Z^*\lambda}\right)^2. \quad (7)$$

Выражая Z^* из (5), получаем

$$E_n = -I_{n,0}^0 \left(1 - \frac{n}{2\lambda\sqrt{2I_{n,0}^0}}\right)^2. \quad (8)$$

Чтобы получить аналитическое выражение для уровней энергии связанных состояний с $l \neq 0$, заменим центробежный член $U_l(x)$ на выражение

$$\tilde{U}_l(x) = \frac{l(l+1)}{2\lambda^2} \frac{1}{(e^x - 1)^2}. \quad (9)$$

Функция $\tilde{U}_l(x)$ очень хорошо аппроксимирует функцию $U_l(x)$. Действительно, при $x \ll 1$ ($r \ll \lambda$) обе функции совпадают, а в области локализации связанного электрона $r \sim 1$ ($x \sim 1/\lambda$). Поэтому при больших λ в плазме $\tilde{U}_l(x)$ является хорошим приближением к $U_l(x)$. С центробежным членом (9) вместо $U_l(x)$ радиальное уравнение для $\chi(x)$ приводится к следующему виду:

$$-\frac{1}{2\lambda^2} \frac{d^2\chi}{dx^2} + \left(-\frac{Z^*}{\lambda(e^x - 1)} + \frac{l(l+1)}{2\lambda^2(e^x - 1)^2}\right) \chi = \tilde{E}\chi \quad (10)$$

и может быть решено точно при любом l . Перейдем в уравнении (10) к переменной $u = e^{-x}$ и введем обозначения

$$\alpha = \lambda\sqrt{-2\tilde{E}}, \quad \beta^2 = 2Z^*\lambda. \quad (11), (12)$$

Учитывая асимптотическое поведение $\chi(x)$

$$\begin{aligned} \chi(x) &\sim x^{l+1} \sim (1-u)^{l+1} && \text{при } x \rightarrow 0, \\ \chi(x) &\sim e^{-\alpha x} \sim u^\alpha && \text{при } x \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

ищем решение уравнения (10) в виде

$$\chi(u) = u^\alpha (1-u)^{l+1} w(u). \quad (13)$$

При этом для функции $w(u)$ получаем гипергеометрическое уравнение

$$\begin{aligned} u(1-u)w'' + (2\alpha + 1 - (2\alpha + 2l + 3)u)w' \\ - ((2\alpha + 1)(l+1) - \beta^2)w = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Его конечное при $u \rightarrow 1$ решение имеет вид

$$w(u) = F(\alpha + 1 + l + \gamma, -n_r, 2l + 1, u). \quad (15)$$

Здесь $\gamma = (\alpha^2 + \beta^2 + l(l+1))^{1/2}$; $n_r = -(\alpha + 1 + l + \gamma)$ — радиальное квантовое число, принимающее

целые неотрицательные значения; $F(\xi, \eta, \zeta, u)$ — гипергеометрическая функция

$$F(\xi, \eta, \zeta, u) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\xi)_m (\eta)_m}{(\zeta)_m} \frac{u^m}{m!}. \quad (16)$$

Символ $(\xi)_m$ означает

$$\begin{aligned} (\xi)_m &= \xi(\xi+1)\dots(\xi+m-1) && \text{при } m > 0, \\ (\xi)_m &= 1 && \text{при } m = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

При $n_r = 0, 1, 2, \dots$ гипергеометрический ряд (15) вырождается в полином степени n_r . Вводя, как и в случае кулоновского потенциала главное квантовое число $n = n_r + l + 1$, принимающее натуральные значения, получаем дискретный спектр для любых орбитальных квантовых чисел l

$$\tilde{E}_{n,l} = -\frac{Z^{*2}}{2n^2} \left(1 - \frac{n^2 - l(l+1)}{2Z^*\lambda}\right)^2 \quad (18)$$

($n = 1, 2, 3, \dots, 0 \leq l \leq n-1$).

Выражая эффективный заряд Z^* через потенциал ионизации $I_{n,l}^0$ изолированного атома или иона, получаем ионизационный потенциал для электрона с квантовыми числами n, l с учетом экранировки

$$\tilde{I}_{n,l} = -\tilde{E}_{n,l} = I_{n,l}^0 \left(1 - \frac{n^2 - l(l+1)}{2n\lambda} \sqrt{\frac{1}{2I_{n,l}^0}}\right)^2. \quad (19)$$

В качестве частиц плазмы могут рассматриваться отрицательные ионы химических элементов. Потеря такими ионами электронов также может быть изучена в рамках вышеизложенной модели. В этом случае энергией ионизации $I_{n,l}^0$ является энергия сродства ϵ^0 изолированных атомов этих химических элементов к электрону. Как правило, $\epsilon^0 \ll 1$ (например, для водорода $\epsilon^0 = 0.028$), поэтому, как следует из выражения (19), относительное снижение энергии сродства к электрону в результате экранировки оказывается еще более значительным, чем снижение потенциалов ионизации. Точно так же критическое значение длины экранирования λ_c , при котором перенормированная энергия сродства к электрону обращается в нуль,

$$\lambda_c = \frac{n^2 - l(l+1)}{2n\sqrt{2\epsilon^0}} \quad (20)$$

оказывается существенно больше критической длины экранирования для обращения в нуль перенормированного первого потенциала ионизации (моттовской длины экранирования). Это приводит к тому, что с ростом температуры концентрация отрицательных ионов в плазме убывает значительно быстрее по сравнению с ситуацией, когда экранирование кулоновского взаимодействия не принимается во внимание.

Написанные выше выражения для потенциалов ионизации и энергии сродства к электрону получены с использованием центробежного члена в форме (9). Отличие

$U_l(x)$ от $\tilde{U}_l(x)$ можно учесть по теории возмущений. В первом порядке по возмущению

$$\delta U_l(x) = U_l(x) - \tilde{U}_l(x) \quad (21)$$

поправка к энергии электрона с квантовыми числами n , l равна

$$\delta E_{n,l} = \frac{l(l+1)}{2\lambda^2} \frac{\int_0^\infty \chi_{n,l}^2 \left(\frac{1}{x^2} - \frac{1}{(e^x-1)^2} \right) dx}{\int_0^\infty \chi_{n,l}^2 dx}. \quad (22)$$

Подставляя в выражение (22) радиальную функцию $\chi_{n,l}$ из (13), запишем $w^2(u)$ в виде

$$w^2(u) = \sum_{j=0}^{2n_r} b_j u^j. \quad (23)$$

Здесь

$$b_j = \begin{cases} \sum_{m=0}^j a_m a_{j-m}, & \text{если } j \leq n_r, \\ \sum_{m=j-n_r}^{n_r} a_m a_{j-m}, & \text{если } j > n_r. \end{cases} \quad (24)$$

Коэффициенты a_m при этом равны

$$a_m = \frac{(2\gamma - n_r)_m (-n_r)_m}{(2\alpha + 1)_m m!}. \quad (25)$$

Вычисляя возникающие в выражении (22) интегралы, получаем

$$\delta E_{n,l} = \frac{l(l+1)}{2\lambda^2} \times \frac{\sum_{m=0}^{2n} c_m (m+2\alpha) \ln(m+2\alpha) - \sum_{m=0}^{2(n-1)} \frac{d_m}{m+2\alpha+2}}{\sum_{m=0}^{2n} \frac{c_m}{m+2\alpha}}. \quad (26)$$

Коэффициенты c_m выражаются через коэффициенты b_m по следующим формулам: при $l \leq n_r - 1$

$$c_m = \begin{cases} \sum_{i=0}^m (-1)^i \binom{2l+2}{i} b_{m-i}, & \text{если } m \leq 2n_r, \\ \sum_{i=m-2n_r}^{2l+2} (-1)^i \binom{2l+2}{i} b_{m-i}, & \text{если } m > 2n_r, \end{cases} \quad (27)$$

при $l > n_r - 1$

$$c_m = \begin{cases} \sum_{i=0}^m (-1)^{m-i} \binom{2l+2}{m-i} b_i, & \text{если } m \leq 2l+2, \\ \sum_{i=m-2l-2}^{2n_r} (-1)^{m-i} \binom{2l+2}{m-i} b_i, & \text{если } m > 2l+2. \end{cases} \quad (28)$$

Аналогичным образом коэффициенты d_m выражаются через коэффициенты b_m : при $l \leq n_r$

$$d_m = \begin{cases} \sum_{i=0}^m (-1)^i \binom{2l}{i} b_{m-i}, & \text{если } m \leq 2n_r, \\ \sum_{i=m-n_r}^{2l} (-1)^i \binom{2l}{i} b_{m-i}, & \text{если } m > 2n_r, \end{cases} \quad (29)$$

при $l > n_r$

$$d_m = \begin{cases} \sum_{i=0}^m (-1)^{m-i} \binom{2l}{m-i} b_i, & \text{если } m \leq 2l, \\ \sum_{i=m-2l}^{2n_r} (-1)^{m-i} \binom{2l}{m-i} b_i, & \text{если } m > 2l. \end{cases} \quad (30)$$

В выражениях (27)–(30) использовано обозначение

$$\binom{i}{j} = \frac{i!}{j!(i-j)!}. \quad (31)$$

Особенно просто выражение для $\delta E_{n,l}$ выглядит в случае $l = n - 1$ ($n_r = 0$), соответствующем круговым кулоновским орбиталиям. Для электронов с такими квантовыми числами

$$\delta E_{n,l} = \delta E_{n,n-1} = \frac{l(l+1)}{2\lambda^2} \times \frac{\sum_{m=0}^{2n} (-1)^m \binom{2n}{m} (2\alpha+m) \ln(2\alpha+m) - \sum_{m=0}^{2n-2} \frac{(-1)^m}{2\alpha+2+m} \binom{2n-2}{m}}{\sum_{m=0}^{2n} \frac{(-1)^m}{2\alpha+m} \binom{2n}{m}}. \quad (32)$$

При больших λ выражение для $\delta E_{n,l}$ при всех l выглядит просто как

$$\delta E_{n,l} = \frac{\alpha l}{2\lambda^2} \quad (33)$$

и потенциал ионизации с учетом экранировки при больших λ может быть записан в виде

$$I_{n,l} = I_{n,l}^0 \left(1 - \frac{n^2 - l(l-1)}{2n\lambda} \sqrt{\frac{1}{2I_{n,l}^0}} \right)^2 \times \left(1 - \frac{l}{\lambda} \sqrt{\frac{1}{2I_{n,l}^0}} \right). \quad (34)$$

Результаты

Полученные выше аналитические выражения для ионизационных потенциалов были применены нами для расчета трех первых потенциалов ионизации атомов щелочных металлов (Li, K, Na, Rb и Cs) и инертных

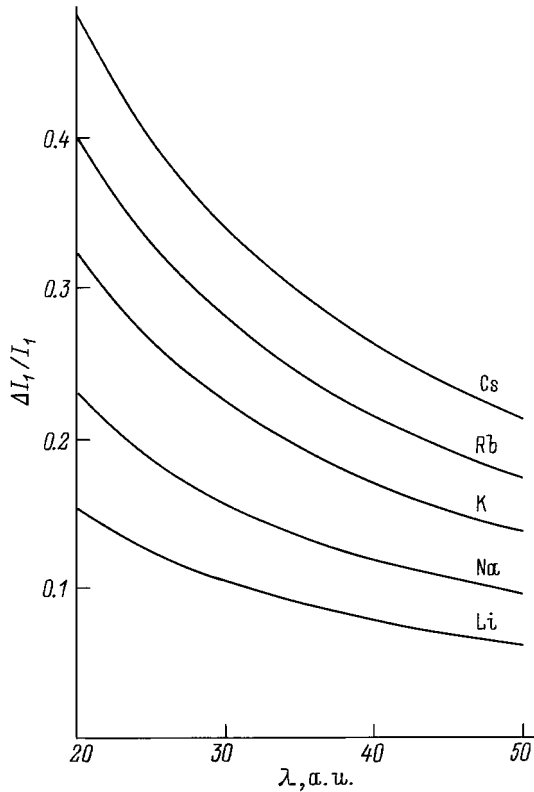


Рис. 1. Относительное снижение первого потенциала ионизации лития, натрия, калия, рубидия и цезия в зависимости от длины экранирования взаимодействия.

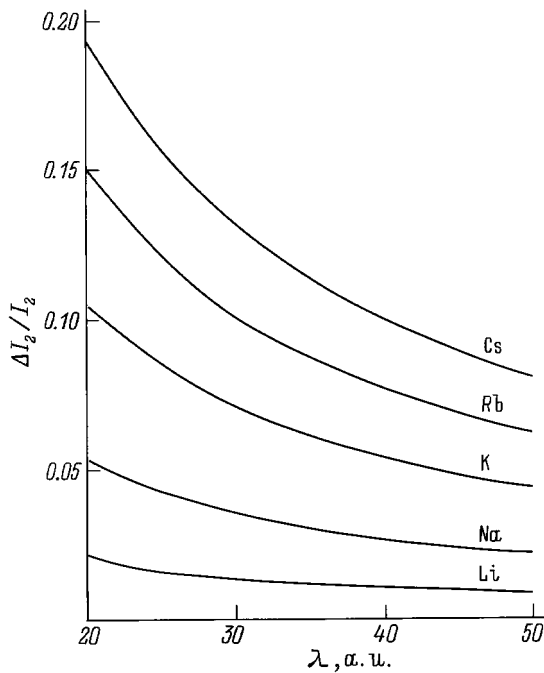


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для второго потенциала ионизации.

газов (He, Ne, Ar, Kr и Xe). Относительное снижение первого потенциала ионизации щелочных металлов по сравнению со случаем неэкранированного взаимодей-

ствия в изолированных атомах в зависимости от длины экранирования показано на рис. 1, а второго и третьего потенциалов — соответственно на рис. 2 и 3. Для первого ионизационного потенциала относительное снижение оказывается особенно значительным у цезия. Это обусловлено его наибольшим по сравнению с другими щелочными металлами главным квантовым числом валентного электрона ($n = 6$) при общем для них орбитальном квантовом числе $l = 0$ и наименьшим первым потенциалом ионизации изолированного атома ($I_{6,0}^0 = 3.893 \text{ V}$). Относительное снижение потенциала ионизации цезия оказывается наибольшим вообще среди всех рассмотренных химических элементов.

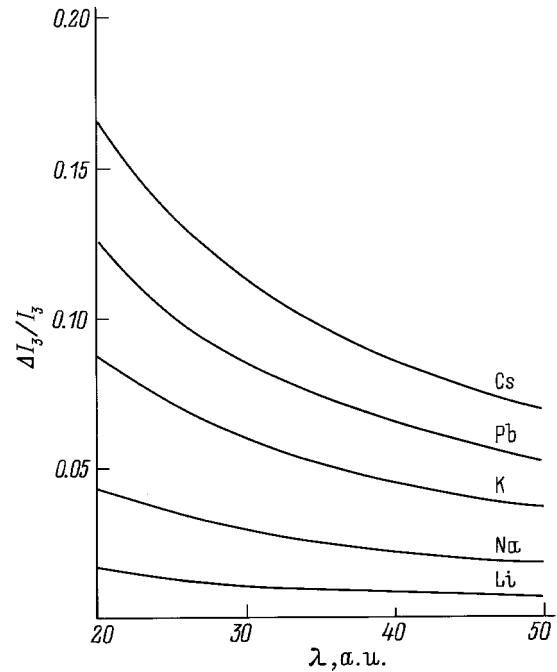


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для третьего ионизационного потенциала.

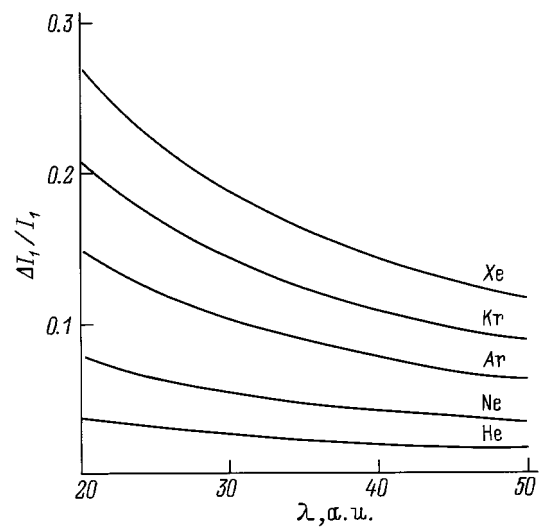


Рис. 4. Относительное снижение первого потенциала ионизации гелия, неона, аргона, криптона и ксенона при изменении длины экранирования в плазме.

Относительное снижение двух ионизационных потенциалов гелия и трех первых потенциалов ионизации атомов других инертных газов (Ne, Ar, Kr и Xe) при изменении длины экранирования приведено на рис. 4–6. Среди химических элементов этой группы наибольшее относительное изменение ионизационных потенциалов

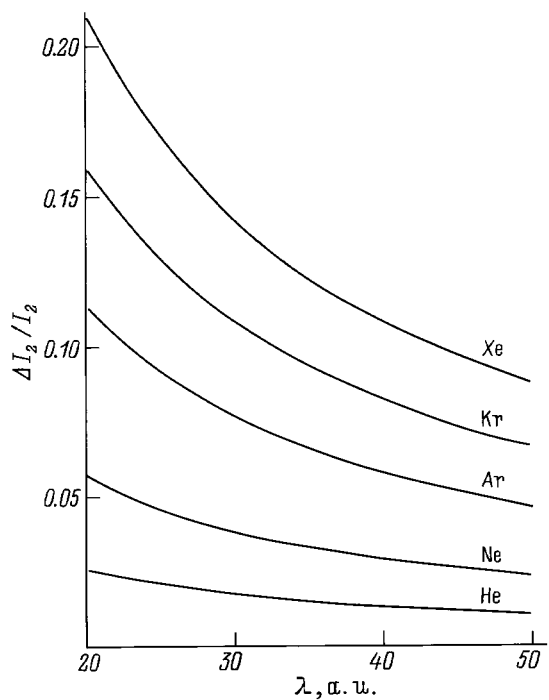


Рис. 5. То же, что на рис. 4, для второго ионизационного потенциала.

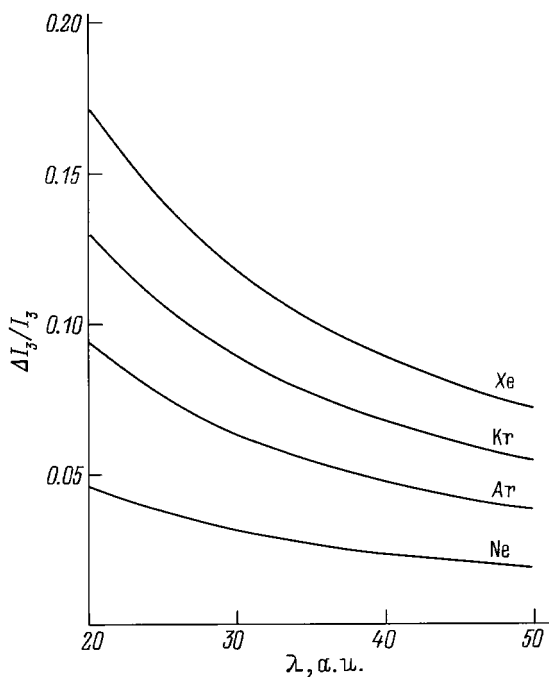


Рис. 6. То же, что на рис. 4, для третьего потенциала ионизации.

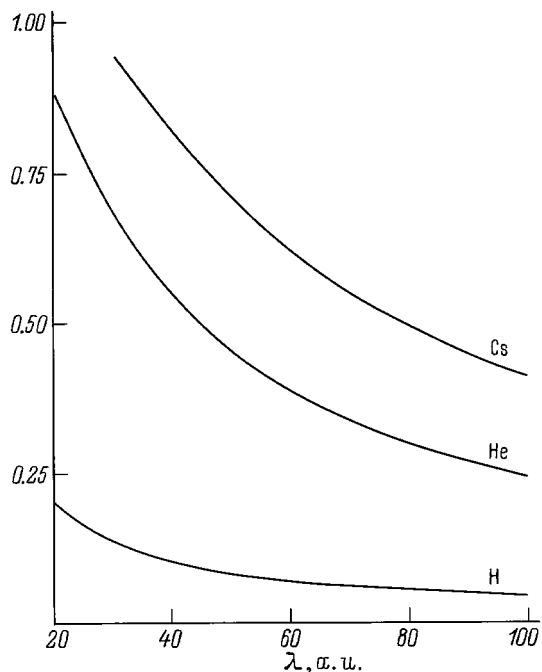


Рис. 7. Относительное снижение энергии средства к электрону атомов водорода, гелия и цезия как функция длины экранировки взаимодействий в плазме.

происходит с Xe. Для всех рассмотренных атомов это изменение уменьшается с ростом кратности иона: наиболее значительным является снижение первого потенциала ионизации. Потенциалы ионизации изолированных атомов всех элементов взяты из [15].

На рис. 7 представлены результаты расчета относительного изменения энергии средства к электрону вследствие экранирования взаимодействия для ряда элементов (H, He и Cs). Относительное снижение энергии средства оказывается существенно большим, чем снижение первого ионизационного потенциала этих элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 95-02-04535а и № INTAS-94-1105.

Список литературы

- [1] Renkert H., Hensel F., Frank E.U. // Phys. Lett. A. 1969. Vol. 30. N 98. P. 494–495.
- [2] Hefner W., Hensel F. // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. N 15. P. 1026–1028.
- [3] Förster A., Kahlbaum T., Ebeling W. // High Press. Res. 1991. Vol. 7. P. 375–377.
- [4] Ebeling W., Förster A., Fortov V. et al. Thermophysical Properties of Hot Dense Plasma. Teubner-Texte zur Physik. Bd 25. Stuttgart; Leipzig, 1991. 315 p.
- [5] Лукальтер А.А. // УФН. 1992. Т. 162. Вып. 7. С. 119–147.
- [6] Якубов И.Т. // УФН. 1993. Т. 163. Вып. 5. С. 35–51.
- [7] Лукальтер А.А. // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. Вып. 6. С. 1663–1675.

- [8] *Ликальтер А.А.* // ТВТ. 1994. Т. 32. N 6. С. 803–808.
- [9] *DeSilva A.W., Kunze H.-J.* // Phys. Rev. E. 1994. Vol. 49. N 5. P. 4448–4454.
- [10] *Ng A., Celliers P., Xu G. et al.* // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 52. N 4. P. 4299–4310.
- [11] *Ликальтер А.А.* // ЖЭТФ. 1995. Т. 107. Вып. 6. С. 1996–2006.
- [12] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976. 584 с.
- [13] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 341 с.
- [14] *Arista N.R., Gras-Marti A., Baragiola R.A.* // Phys. Rev. 1989. Vol. 40. N 4. P. 6873.
- [15] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.