ПОТЕРИ ЭНЕРГИИ ИОНОВ В ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ. V. ПЕРИОДИЧНОСТЬ

Д. К. Ковшов

ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 607188, г. Саров Нижегородской обл.

На основе полуэмпирической формулы потерь энергии иона исследована периодичность потерь по атомному номеру вещества Z_0 и иона Z. Предложена качественная теория, связывающая периодичность по Z_0 с электронным строением тормозящего вещества и соотношением орбитальных скоростей электронов разных подоболочек. Периодичность по Z отчасти согласуется с теорией Бриггса – Патака.

Введение

При достаточно низких энергиях иона (~1 МэВ/а.е.м. и ниже) его потери энергии в веществе проявляют немонотонную зависимость от атомного номера вещества Z_0 , а при еще меньших энергиях (~0,2 МэВ/а.е.м. и ниже) и от атомного номера иона Z, обнаруживая периодичность, отчасти коррелирующую с положением вещества или соответственно иона в таблице Менделеева. Периодичность потерь энергии составляет нерешенную теоретическую проблему. Существуют способы расчета, приводящие к правильной зависимости от Z_0 или от Z, но они, как правило, ничего не говорят о связи между строением атома и его тормозной способностью.

Полуэмпирическая формула потерь энергии, полученная нами [1–3], позволяет изучить этот вопрос.

Всюду в данной статье потери энергии рассматриваются в расчете на 1 атом вещества. Это существенно при изучении периодичности по Z_0 : потери на единицу пути или на единицу поверхностной плотности содержат множители, зависящие от Z_0 , которые искажают интересующую нас картину.

Связь осцилляций с периодической системой

Согласно [1–3], зависимость потерь энергии от вещества определяется четырьмя параметрами – средней энергией ионизации I_0 , параметрами точки максимума $E_{\text{max}0}$ и S'_{max} и параметром торможения медленного иона g_0 , – а зависимость от частицы – параметром торможения медленного иона g. Нанесем положение экстремумов каждого параметра (найденное по интерполяционным кривым, см. рисунки в работах [2, 3]) на таблицу Менделеева (рис. 1). При этом ограничимся первыми пятью периодами: при $Z_0 > 60$ экстремумы очень широкие и пологие, и их положение определяется слишком неточно, а у параметра *g* периодичность вообще не прослеживается. Вместо I_0 будем рассматривать отношение I_0/Z_0 , у которого осцилляции выражены сильнее.

Параметры I_0/Z_0 , E_{max0} и S'_{max} , относящиеся к высоким и промежуточным энергиям, не обнаруживают корреляции с положением вещества в периодической системе (рис. 1, а–в). Их экстремумы не привязаны к определенным группам; более того, в одной и той же группе могут встречаться и максимумы и минимумы (так, E_{max0} вблизи гелия имеет максимум, а вблизи аргона – минимум; ср. [4]). Все это свидетельствует о том, что в указанных энергетических областях в торможении участвуют не только внешние электроны, но в значительной мере и внутренние.

Из сравнения рис. 1, б и 1, в видно, что зависимости $E_{\max 0}(Z_0)$ и $S'_{\max}(Z_0)$ ведут себя противоположным образом: максимумы одной почти точно совпадают с минимумами другой, и наоборот. Это соответствует формуле Линдхарда – Шарффа $S_{\max} \sqrt{E_{\max}/Z_0} =$ = const [5].

У параметра g_0 связь с периодической системой проявляется отчетливо (рис. 1, г); это согласуется с теоретическими представлениями, по которым торможение медленных частиц происходит только на внешних электронах вещества. Максимумы g_0 , по-видимому, соответствуют электронным конфигурациям $s^2 p^6$ (инертные газы) и $d^{10}s^1$ (подгруппа меди), минимумы – конфигурациям $s^2 p^2$ (IV группа) и $d^5 s^1$ (подгруппа хрома).

Однако аналогичный параметр для частиц, g, ведет себя совершенно иначе и с положением иона в периодической системе коррелирует плохо (рис. 1, д). Повидимому, это означает, что частица, движущаяся в веществе, даже при таких малых энергиях не является нейтральным атомом, а лишена, по крайней мере, внешних электронов.



Рис. 1. Положение экстремумов параметров I_0/Z_0 (а), $E_{\max 0}$ (б), S'_{\max} (в), g_0 (г), g (д) в периодической системе. Черным цветом отмечены максимумы, серым – минимумы

Периодичность по Z₀. Зависимость от энергии

Пролить свет на периодичность потерь энергии позволяет изучение ее в зависимости от энергии частицы (рис. 2).



Рис. 2. Периодичность потерь энергии по Z_0 : — — — максимумы зависимости $S_3(Z_0)$; — — минимумы зависимости $S_3(Z_0)$; О • – критические точки; — — примерные границы характерных энергетических областей

У медленных ионов $S_{\dot{y}} \approx k_{\dot{y}}\sqrt{E}$; поэтому положение максимумов и минимумов не зависит от E – они определяются соответствующими экстремумами коэффициента k_3 , которые, в свою очередь, обусловлены противоположными экстремумами параметра g_0 согласно формуле [3]

$$k_{\dot{y}}(Z_0, Z) = \frac{k_{\dot{y}0} Z_0 Z}{\left[g_0(Z_0) + g(Z)\right]^{3/2}}.$$
 (1)

При этом максимум g_0 вблизи Не почти никогда не проявляется: он подавлен монотонным ростом, описываемым множителем Z_0 в числителе. Тот же монотонный рост вызывает смещение остальных экстремумов k_3 по Z_0 относительно экстремумов g_0 на 0–1 единицу: максимумов – вправо, минимумов – влево.

При переходе в область максимума потерь положение минимумов остается практически неизменным. Максимумы же начинают смещаться по Z_0 , причем неодинаково: лежащие вблизи B, Si, Ga и Sb смещаются вправо, лежащие вблизи Cr, Tc и Ce – влево. Легко видеть, что в первый список попали *p*-элементы, во второй – *d*- и *f*-элементы.

С дальнейшим ростом энергии максимумы и минимумы исчезают, попарно сливаясь друг с другом: максимум смещается вправо по Z_0 , следующий за ним минимум — влево, и одновременно убывает превышение величины максимума над минимумом, пока, наконец, они не утратят всякое различие и не встретятся в одной точке. Это обычная картина вблизи критической точки того типа, который в теории катастроф (см., например, [6]) называют складкой.

Первыми исчезают пары экстремумов, соответствующие *p*-элементам. При торможении протона их критические точки лежат при $E_{\rm kp} \sim 30{\div}40$ кэВ/а.е.м. (исключение составляет первая пара, в области $Z_0 = 5{\div}10$, с $E_{\rm kp} = 200$ кэВ/а.е.м.). С ростом Z критические энергии растут; для иона Mg они составляют $E_{\rm kp} \sim$ ~ 150÷250 кэВ/а.е.м. (у первой пары – 360 кэВ/а.е.м.). Значения Z_0 в критической точке соответствуют, как правило, электронной конфигурации $s^2 p^5$ (галогены).

Первая пара экстремумов ведет себя аномально: ее минимум с ростом энергии заметно смещается вправо ($F \rightarrow Ne$). Очевидно, с этим связана и ее аномально высокая критическая энергия.

Остальные пары экстремумов, соответствующие dи f-элементам, сначала расходятся за счет смещения максимумов влево по Z₀. Наибольшее смещение каждого максимума составляет 2-4 единицы (Cr \rightarrow Ca, $Tc \rightarrow Y, Ce \rightarrow Ba$), соответствует электронной конфигурации s^2 (щелочноземельные металлы) и достигается при энергии E_{смеш} ~ 40÷60 кэВ/а.е.м. для протона и $E_{\text{смещ}} \sim 200 \div 300$ кэВ/а.е.м. для иона Mg. Затем экстремумы вновь сближаются и исчезают. Критические энергии лежат в области 500÷1500 кэВ/а.е.м. (что согласуется с экспериментальными оценками Гейссела и Армбрустера [7, 8]); зависимость их от атомного номера иона неясна (по Гейсселу и Армбрустеру Екр для первой пары *d*-экстремумов возрастает с ростом *Z*). Значения Z_{0 кр} соответствуют электронной конфигурации $s^2 d^3$ (подгруппа марганца).

При торможении протона d- и f-экстремумы, а также аномальная пара р-экстремумов имеют $E_{\rm kp} > E_{\rm max}$. Переходя через $E_{\rm max}$, они проявляются как экстремумы S_{max}, которые, в свою очередь, обусловлены соответствующими экстремумами S'_{max}. В силу сказанного выше о смещении экстремумов при возрастании энергии, минимумы S'max совпадают с максимумами g₀ (см. рис. 1, в, г), а максимумы смещены относительно минимумов g₀ на 2-4 единицы Z₀, причем первый – вправо (Be \rightarrow O), а остальные влево (Cr \rightarrow Ca, Мо \rightarrow Y, Ce \rightarrow Ba). Таким образом, осцилляции S'_{max} тоже связаны с периодической системой, но только начиная с ее четвертого периода; максимумы, вероятно, соответствуют электронной конфигурации s², минимумы – конфигурации $d^{10}s^1$. Тогда же обнаруживается связь с периодической системой и у параметра E_{max0}; его максимумы, вероятно, соответствуют конфигурации $d^{10}s^{1}$, минимумы – вероятно, конфигурации s¹ (щелочные металлы).

С ростом атомного номера иона E_{max} растет быстрее, чем $E_{\text{кр}}$. Из-за этого все больше экстремумов исчезает, не доходя до E_{max} , и зависимость $S_{\text{max}}(Z_0)$ становится все более гладкой (см. [2], рис. 4).

Периодичность по Z₀. Качественная теория

Для объяснения обнаруженных закономерностей рассмотрим тормозную способность атома вещества как сумму тормозных способностей всех его электронов

$$S_{\acute{\mathbf{y}}} = \sum_{n\,l} N_{nl} S_{nl} \; ,$$

где N_{nl} – числа заполнения подоболочек.

Зависимость $S_9(Z_0)$ формируется двумя противоборствующими эффектами. С одной стороны, рост Z_0 означает рост общего числа электронов, каждый из которых вносит свой вклад в торможение. С другой стороны, рост заряда ядра повышает энергии связи электронов и уменьшает размеры электронного облака; поэтому все S_{nl} убывают с ростом Z_0 (что подтверждается расчетами [9-12]; см. рис. 3). Если эта убыль не компенсируется тормозной способностью добавившегося электрона, то на графике $S_9(Z_0)$ наблюдается убывающий участок.



Рис. 3. Тормозная способность электрона в различных оболочках. Протон, $v = 0, 2v_{\rm b}$. Расчетные значения Канэко [12]: — *- s*-электроны (неспаренные отмечены кружками); — *- p*-электроны; — *- d*-электроны

Как мы установили, убывающие участки при малых энергиях соответствуют заполнению *p*-, *d*- и *f*-подоболочек, особенно их второй половины. Значит, электрон этих подоболочек имеет малую тормозную способность по сравнению с суммарной тормозной способностью атома; а следовательно, большой вклад в сумму вносят внешние *s*-электроны (или – в металлах – свободные электроны).

Тот факт, что убывающий участок локализуется обычно во второй половине соответствующей подоболочки, говорит о том, что по мере заполнения подоболочки тормозная способность каждого электрона в ней убывает (сильнее, чем может быть объяснено одним лишь влиянием заряда ядра); возможно, в частности, что спаренный электрон имеет меньшую тормозную способность по сравнению с таким же неспаренным. Этот эффект вызван взаимодействием электронов в подоболочке. Он также подтверждается расчетами; на рис. 3 он проявляется в явной разнице между спаренным и неспаренным *s*-электроном, а также в более быстром, по сравнению с *s*-электроном, спаде тормозной способности p- и d-электрона в заполняющейся подоболочке.

При малых энергиях тормозные способности всех электронов подчиняются линейному закону $S \sim v$, соотношение их от энергии не зависит, и положение экстремумов неизменно. С ростом энергии р-максимумы смещаются вправо, убывающие участки сокращаются. Это значит, что тормозная способность *p*-электрона внешней оболочки возрастает по Е быстрее, чем тормозная способность атома в целом, и в частности быстрее, чем тормозная способность внешнего *s*-электрона. Этому может быть два объяснения: либо у р-электрона раньше, чем у s-электрона, начинаются отклонения от линейного закона, которые согласно Ахиезеру и Давыдову [13] повышают тормозную способность; либо тормозная способность s-электрона раньше, чем у р-электрона, достигает максимума и начинает убывать. Но в первом случае тормозная способность р-электрона, вероятно, и максимума достигнет раньше sэлектрона; в результате отношение S_{np}/S_{ns} после недолгого и слабого роста вновь начнет падать, а на графике $S_{2}(Z_{0})$ максимум начнет вновь смещаться влево, чего в действительности отнюдь не наблюдается. Значит, остается второй вариант: максимум тормозной способности р-электрона лежит при более высокой энергии, чем у s-электрона той же оболочки.

Этот вывод согласуется с результатами расчетов S_{nl} , выполненных Канэко [12]. Согласно его таблицам, у элементов с *p*-оболочкой, заполненной менее чем наполовину, $E_{\max np} < E_{\max ns}$; когда *p*-оболочка заполнена более чем наполовину, соотношение меняется на обратное (рис. 4). По порядку величины и $E_{\max np}$ и $E_{\max ns}$ близки к найденным нами критическим энергиям; это также свидетельствует в пользу нашего объяснения.



Рис. 4. К объяснению периодичности по Z_0 : **А** – критические точки *p*-экстремумов; **Δ** – критические точки *d*-экстремумов; **◊** – точки наибольшего смещения *d*- и *f*-максимумов; $v_{\max nl}$ (по Канэко [12]): — – для *s*-электронов; – – для *p*-электронов; — – для *d*- и *f*-электронов; – – для свободных

электронов

Аналогично, смещение вправо *d*-максимумов, наблюдаемое при не слишком малых энергиях, указывает на высоко лежащий максимум тормозной способности *d*-электрона второй снаружи оболочки $E_{\max(n-1)d}$; причем, поскольку речь идет о металлах, сравнивать следует не с *s*-электронами, а со свободными. Расчеты Канэко подтверждают и это предположение (см. рис. 4). Необходимо учесть также, что электроны внутренних оболочек имеют меньшую тормозную способность, чем внешние (и чем свободные); а потому критические точки *d*-экстремумов лежат не вблизи $E_{\max cвоб}$, но заметно выше, когда тормозная способность свободных электронов уже сильно упадет и вклад *d*-электрона станет ощутимым.

Обратное (левое) смещение *d*-максимумов при низких энергиях объясняется, вероятнее всего, эффектом Ахиезера – Давыдова для свободных электронов: он изменяет соотношение тормозных способностей в пользу свободных электронов, вклад от добавления *d*-электрона снижается, и убывающий участок на графике $S_3(Z_0)$ расширяется. В подтверждение этой гипотезы укажем на близость точки наибольшего смещения $E_{смещ}$ и точки максимума $E_{max своб}$ (см. рис. 4).

Все сказанное о *d*-экстремумах относится и к *f*-экстремуму.

Итак, картина периодичности по Z_0 и ее изменение с ростом энергии объясняется соотношениями энергий максимума тормозной способности у электронов разных подоболочек. Точки максимума, в свою очередь, напрямую связаны с орбитальными скоростями электронов: значения $v_{\max nl}$, извлеченные из расчетов Канэко, с хорошей точностью удовлетворяют соотношению

$$\frac{v_{\max nl}}{v_{\text{\AA}}} = 2, 0 \left(\frac{\langle v \rangle_{nl}}{v_{\text{\AA}}} \right)^{0,87},$$

где $\langle v \rangle_{nl}$ – среднеквадратическая скорость электрона данной подоболочки.

Аномальное поведение первой пары **p**экстремумов объяснению не поддается. Рассмотрение рис. 4 наводит на мысль, что, быть может, никакой аномалии на самом деле нет - просто мы получили заниженные значения Е_{кр} для "нормальных" *р*-экстремумов. Это не исключено. Ведь наша методика обработки данных не была специально предназначена для изучения периодичности; поэтому все результаты, относящиеся к периодичности, в частности Екр, являются косвенными, и точность их невелика. Мы даже не можем утверждать, что критические энергии р-экстремумов лежат ниже точки максимума. Следы "тонкой структуры" периодичности (слабые осцилляции, лежащие между основными), отмеченные в [2] и объясняемые обычно нерегулярностями в заполнении электронных оболочек [14], могут быть проявлением *р*-экстремумов, близких к исчезновению. Если в дальнейшем, благодаря повышению точности S'max и заполнению пробелов в данных, существование "тонкой структуры" будет доказано, это автоматически поднимет критические энергии p-экстремумов выше E_{max} .

Зависимость критических энергий от Z не может быть объяснена в рамках рассматриваемой модели; для ее объяснения необходимо учесть нелинейные или/и зарядовые эффекты в потерях энергии.

Периодичность по Z

Зависимость $S_{3}(E, Z)$ (рис. 5) во многом сходна с зависимостью $S_{2}(E, Z_{0})$, хотя имеются и различия.



Рис. 5. Периодичность потерь энергии по Z. Обозначения аналогичны рис. 2

С ростом энергии экстремумы попарно сближаются и исчезают точно так же, как описано выше; при этом максимумы движутся только вправо по Z, минимумы – только влево. При торможении в легком веществе критические энергии лежат в интервале 100– 400 кэВ/а.е.м., что согласуется с экспериментальными оценками [8, 15]. Они возрастают с ростом Z, но всегда остаются ниже E_{max} , так что величина S_{max} не подвержена осцилляциям по Z.

С ростом Z_0 (точнее, с ростом g_0) критические энергии понижаются; одновременно уменьшается ширина убывающего участка, и в конце концов он может исчезнуть вовсе. Это объясняется исходя из формулы (1): при большом значении g_0 осцилляции знаменателя, вызванные слагаемым g(Z), становятся относительно малыми и подавляются монотонным ростом, описываемым множителем Z в числителе.

Полученные результаты следует сравнить с теорией Бриггса – Патака [16, 17], в которой максимумы потерь по Z объясняются резонансным рассеянием электрона вещества на связанных состояниях в поле тормозящегося атома. Первый и второй максимумы соответствуют появлению в тормозящемся атоме состояний с l = 2 и l = 3; найденные нами положения этих максимумов (Z = 7 и Z = 21) близки к теоретическим значениям $Z \approx 6$ и $Z \approx 22$ [16]. Два первых минимума (Z = 12и Z = 30) также близки к ожидаемым $Z \approx 11$ и $Z \approx 29$ (отметим, что в теории Бриггса – Патака положения минимумов не увязаны со строением атома и являются результатом численного расчета). Однако третий максимум, при Z = 47, сильно смещен от теоретического положения $Z \approx 37$ и попадает как раз туда, где по расчетам Бриггса и Патака должен лежать минимум; в то же время он далек и от значения Z = 58, соответствующего появлению состояния с l = 4.

Далее, наше значение критической энергии для первой пары экстремумов находится в согласии с расчетами [17], по которым эта пара исчезает при $v_{\rm kp} \approx 2v_{\rm b}$. Но в этих расчетах как максимум, так и минимум с ростом энергии смещаются вправо по Z; мы же наблюдаем у всех минимумов смещение влево.

Интересно, что полученные нами критические скорости образуют последовательность $v_{\rm kp}/v_{\rm b} = 1,93$; 3,05; 4,00, близкую к целочисленной. Возможно, они связаны со значениями орбитального квантового числа *l* при рассеянии. В таком случае для третьего максимума следует ожидать более высокого значения *Z*.

Наконец, влияние вещества на периодичность по *Z* вообще не описывается данной теорией.

Таким образом, наши результаты лишь отчасти подтверждают теорию Бриггса – Патака.

Заключение

Предлагаемое качественное объяснение периодичности потерь по Z_0 может быть положено в основу количественной теории. Оно имеет и практическую ценность: позволяет предсказать ход зависимости $S(Z_0)$ в веществах 6-го и 7-го периодов таблицы Менделеева, для которых интерполяция ненадежна из-за больших пробелов в экспериментальных данных. Следует ожидать *d*-минимум вблизи $Z_0 = 79$ (Au), *p*-максимум вблизи $Z_0 = 81$ (Tl) и *p*-минимум вблизи $Z_0 = 86$ (Rn) с малой критической энергией (~30 кэВ/а.е.м. для протона), а затем *f*-максимум вблизи $Z_0 = 90$ (Th) и убывание потерь с дальнейшим ростом Z_0 .

Зависимость периодичности по Z_0 от атомного номера иона требует дальнейшего изучения. Однако дело упирается в недостаток экспериментальных данных по торможению тяжелых ионов. Это же обстоятельство препятствует изучению периодичности по Z, в частности определению точного положения третьего максимума и обнаружению последующих экстремумов.

Список литературы

1. Ковшов Д. К. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 2005. Вып. 1–2. С. 3–12.

- 2. Ковшов Д. К. // Там же. С. 13–19.
- 3. Ковшов Д. К. // Там же. Вып. 3. С. 3-9.
- 4. Gowda R., Olson H. G., Powers D. // Phys. Rev.

A. 1983. Vol. 27, N 6. P. 3365-3368.

5. Sirotinin E. I., Tulinov A. F., Khodyrev V. A., Mizgulin V. N. // Nucl. Instr. Meth. B. 1984. Vol. 4, N 3. P. 337-345.

6. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. В 2 кн. / Пер. с англ. М.: Мир, 1984.

7. Geissel H., Armbruster P., Kitahara T. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1980. Vol. 170, N 1–3. P. 217–219.

8. Geissel H., Laichter Y., Schneider W. F. W., Armbruster P. // Nucl. Instr. Meth. 1982. Vol. 194, N 1–3. P. 21–29.

9. Neuwirth W., Pietsch W., Kreutz R. // Nucl.Instr.Meth. 1978. Vol. 149, N 1–3. P. 105–113.

10. Cruz S. A., Cisneros C., Alvarez I. // Phys. Rev. A. 1978. Vol. 17, N 1. P. 132–140.

11. Oddershede J., Sabin J. R. // At. Data Nucl. Data

Tables. 1984. Vol. 31, N 2. P. 275-297.

12. Kaneko T. // At. Data Nucl. Data Tables. 1993. Vol. 53, N 2. P. 271–340.

13. Ахиезер И. А., Давыдов Л. Н. // УФН. 1979. Т. 129. Вып. 2. С. 239–254.

14. Chu W. K., Powers D. // Phys. Lett. A. 1972. Vol. 38, N 4. P. 267–268.

15. Forster J. S., Ward D., Andrews H. R. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1976. Vol. 136, N 2. P. 349–359.

16. Briggs J. S., Pathak A. P. // J. Phys. C. 1974. Vol. 7, N 11. P. 1929–1936.

17. Pathak A. P. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22, N 1. P. 96–98.

Статья поступила в редакцию 11.12.2007.