

Общая физика

УДК 539

Квантовая механика многоэлектронных атомов и ионов

А. И. Лаптухов, В. А. Лаптухов

Для расчета спектра энергетических уровней многоэлектронных атомов записана система уравнений гидродинамического типа, из которой следует уравнение Шрёдингера как частное решение. В рамках этой системы уравнений для атома гелия и двухэлектронных ионов Li^+ , Be^{++} , B^{+++} и т. д. рассчитаны энергетические уровни основных состояний атомов, которые с погрешностью меньше или порядка одного процента согласуются с экспериментальными данными. Принцип Паули является логическим следствием рассматриваемой теории, а не дополнительным постулатом.

PACS: 32.10.Nq, 32.10.-f

Ключевые слова: квантовая механика, расчет многоэлектронных атомов, ионы, потенциалы ионизации.

Введение

При описании атомов с $N \geq 2$ электронами в современной нерелятивистской квантовой механике используются Ψ функции, зависящие от $3N$ пространственных координат и времени. При этом предполагается, что точечный электрон с номером n имеет радиус-вектор $\mathbf{r}_n(x_n, y_n, z_n)$ с соответствующими компонентами в пространстве R_n . Пространства R_n и R_m разные, независимые друг от друга, если $n \neq m$.

Строго говоря, понятие расстояния между двумя точками, которые находятся в разных пространствах, не имеет смысла. Тем не менее, при расчете потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром атома и между собой используется обычное понятие расстояния между точечными электронами в виде $\rho_{nm} = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|$, которое справедливо только в том случае, если точки с радиус векторами \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_m находятся в одном и том же пространстве R_0 , а не в независимых пространствах R_n и R_m . В этом, по мнению авторов, есть некоторая некорректность, нелогичность и внутренняя противоречивость такой теоретической модели. Кроме того, аналитически решать уравнение Шрёдингера в многомерных пространствах очень тяжело (практически невозможно). Решение же методом последовательных приближений дает в

первом приближении для потенциала ионизации атома гелия величину 20,4 эВ [1], что плохо согласуется с результатом опыта, а именно, 24,58 эВ [2]. Поэтому для практических расчетов как энергетических спектров, так и потенциалов ионизации многоэлектронных атомов и ионов весьма желательно иметь иную теорию, изложение которой и представляет цель данной статьи.

Уравнения квантовой механики многоэлектронных атомов

В качестве исходных уравнений будем использовать почти классические уравнения. Рассмотрим атом или ион, состоящий из массивного точечного ядра, покоящегося в точке $\mathbf{R} = 0$ и N *неточечных* электронов, размеры которых будем предполагать малыми по сравнению с размером атома. Электроны движутся в самосогласованном электромагнитном поле \mathbf{E} и \mathbf{B} с потенциалами Φ и \mathbf{A} . Динамику каждого электрона с номером k , электрическим зарядом $e_e \equiv -e$, массой m и плотностью электрического заряда $\rho_{ek} = -en_k$ будем описывать следующей системой квазиклассических уравнений [3, 4]:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \text{div } n_k \mathbf{V}_k = 0, \quad \rho_{ek} \equiv e_e n_k, \quad e_e = -e, \quad n_k = \alpha_k^2 \geq 0; \quad (1)$$

$$m \left(\frac{\partial \mathbf{V}_k}{\partial t} + (\mathbf{V}_k \nabla) \mathbf{V}_k \right) - \nabla \frac{\hbar^2 \Delta \alpha_k}{2m \alpha_k} = -e \mathbf{E} - \frac{e}{c} [\mathbf{V}_k \mathbf{B}]; \quad (2)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \text{div } \mathbf{A} = 0. \quad (3)$$

Уравнение (2) отличается от классического только членом, пропорциональным \hbar^2 , где \hbar —

Лаптухов Алексей Иванович, старший научный сотрудник.
Лаптухов Владислав Алексеевич, младший научный сотрудник.
ИЗМИРАН.

Россия, 142190, Московская обл., г. Троицк.
E-mail: laptuhov@izmiran.ru

Статья поступила в редакцию 20 августа 2011 г.

постоянная Планка. Оно получено путем усреднения более общих уравнений динамики неточечных частиц [3, 4] по объему гораздо большему объема электрона R_e^3 и меньше или порядка объема атома $(R_e/\alpha)^3$, где $R_e = \hbar/(mc)$ — характерный линейный размер электрона с массой m , $\alpha = e^2/(\hbar c) \approx 1/137$ — постоянная тонкой структуры, c — скорость света в вакууме. В результате такого усреднения (т. е. интегрирования по объему $\gg R_e^3$) силы, ответственные за структуру электрона, за удержание электрического заряда неточечного электрона в компактном объеме и препятствующие его разлету из-за действия кулоновских сил отталкивания, сокращаются (обнуляются). При этом расчет динамики электрона в атоме существенно упрощается, но простое образное представление электрона как компактного объекта малых (по сравнению с атомом) размеров исчезает, а плотность электрического заряда квазиточечного электрона из-за усреднения как бы размывается по всему объему атома (см. также текст ниже формулы (8)).

Уравнение (2) движения с учетом (3) можно записать в виде:

$$\frac{\partial \mathbf{P}_{0k}}{\partial t} - [\mathbf{V}_k \text{rot } \mathbf{P}_{0k}] + \nabla g_k = 0, \mathbf{P}_{0k} \equiv m\mathbf{V}_k - e\mathbf{A}/c; \quad (4)$$

$$g_k \equiv \frac{m\mathbf{V}_k^2}{2} - e\Phi - \frac{\hbar^2 \Delta \alpha_k}{2m\alpha_k}.$$

Уравнение (4) допускает частные важные решения вида:

$\mathbf{P}_{0k} = \hbar \nabla \beta_k$, $\hbar \partial \beta_k / \partial t + g_k = C_{1k}(t)$, (5)
здесь $C_{1k}(t)$ — произвольная функция времени t , которую без ограничения общности можно считать равной нулю, так как всегда можно ввести новую скалярную функцию $\beta_k^{\text{нов}} \equiv \beta_k - \int C_{1k}(t) dt / \hbar$, для которой правая часть (5) равна нулю. Для таких частных решений $m\mathbf{V}_k = \hbar \nabla \beta_k + e\mathbf{A}/c$ и поэтому уравнение (1) можно записать в виде:

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} + \left(\frac{\hbar}{m} \Delta \beta_k + \mathbf{a} \nabla \alpha_k \right) + \frac{\alpha_k}{2} \left(\frac{\hbar}{m} \Delta \beta_k + \text{div } \mathbf{a} \right) = 0, \mathbf{a} \equiv \frac{e\mathbf{A}}{mc}. \quad (6)$$

Теперь легко проверить, что два скалярных уравнения (5) и (6) с $C_{1k}=0$ и g из (4) можно записать как одно уравнение для комплексной функции:

$$\Psi_k \equiv \alpha_k \exp(i\beta_k), i^2 \equiv -1; \quad (7)$$

$$i\hbar \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial t} + (\mathbf{a} \nabla \Psi_k) \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_k + \left(e\Phi - \frac{m\mathbf{a}^2}{2} + \frac{i\hbar}{2} \text{div } \mathbf{a} \right) \Psi_k = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) полностью совпадает с нерелятивистским уравнением Шрёдингера [5] для частицы с электрическим зарядом $e_e = -e$, массой m , находящейся в электромагнитном поле с потенциалами Φ и \mathbf{A} . Кстати, в [5] изложен восхитительный по своей красоте метод получения уравнения Шрёдингера с использованием понятий *усредненных* уравнений для силы и энергии. Этот метод согласуется с текстом перед формулой (4) и позволяет лучше понять физический смысл уравнения Шрёдингера, функции Ψ и условий применимости уравнения (2), описывающего *усредненные* состояния электрона в атоме. Известное решение уравнения Шрёдингера для свободного электрона $\Psi = \text{const} = 0$ также однозначно показывает, что это уравнение описывает только "усредненный" электрон и по этой причине не может описать его структуру, т. е. распределение электрического заряда по объему электрона. Это хотелось бы подчеркнуть особо.

В общем случае $\text{rot } \mathbf{P}_{0k} \neq 0$, поэтому полученное в работе [3] (с использованием результатов работы [5]) уравнение (2) или (4) является более общим (полным), чем уравнение Шрёдингера, которое описывает *лишь частные* решения уравнения (4) вида (5). Интересно, что уравнения (1) и (2), дополненные уравнениями Максвелла для поля, по-видимому, могут (по крайней мере, в отличие от уравнения Шрёдингера) описать во времени непрерывный процесс перехода атома из возбужденного состояния в основное. Здесь уместно вспомнить следующие слова Эйнштейна: "Нет сомнения, что в квантовой механике имеется значительный элемент истины и что она станет пробным камнем для любой будущей теоретической основы, из которой она должна будет выведена как частный случай. ...Однако я не думаю, что квантовая механика является исходной точкой поиска этой основы, точно так же, как нельзя, исходя из термодинамики (или, соответственно, из статистической механики), прийти к основам механики" [6].

В этой работе мы ограничимся исследованием частных решений уравнений (2) или (4) для многоэлектронных атомов в виде (5), когда справедливы уравнения (8) для комплексных функций Ψ_k , $k = 1, 2, \dots, N$. При расчете многоэлектронных атомов будем предполагать следующее. Каждый электрон с номером k в атоме описывается своей функцией $\Psi_k(t, \mathbf{R})$, зависящей от времени t и трех координат $\mathbf{R}(x, y, z)$ обычного трехмерного пространства. Разным электронам в атоме соответствуют разные решения системы уравнений (8) в самосогласованном электрическом и магнитном поле с потенциалами Φ и \mathbf{A} , определяемыми из уравнений Максвелла в вакууме. При этом

$$\Psi_k(t, \mathbf{R}) \neq \Psi_m(t, \mathbf{R}), \text{ если } k \neq m. \quad (9)$$

Из, казалось бы, малозначащего неравенства (9) следует важнейший для атомной физики принцип Паули, согласно которому в атоме не может быть двух одинаковых электронов с одинаковыми квантовыми числами n, l, m_l, m_s [7], а, по сути дела, с одинаковыми функциями $\Psi_k(t, \mathbf{R})$. Это важное преимущество рассматриваемого варианта квантовой механики. Электроны в атоме отличаются только тем, что имеют разную локализацию и ориентацию в пространстве, разные области усредненного движения, а значит, и разные $\Psi_k(t, \mathbf{R})$. В этом глубокий физический смысл неравенств (9).

Не всем решениям системы уравнений (8) соответствуют электроны, так как число решений гораздо больше числа электронов в атоме. Для изолированного атома, как видно на примере атома водорода, число решений бесконечно. Квадрат модуля функции $|\Psi_k|^2 = \alpha_k^2 = -\rho_{ek}/e \geq 0$ пропорционален плотности усредненного электрического заряда ρ_{ek} отдельного электрона с номером k . Вектор $\hbar \nabla \beta_k$ — это потенциальная часть вектора обобщенного импульса \mathbf{P}_{0k} . Функция β_k определена с точностью до произвольного слагаемого $C_k(t)$, зависящего только от одного времени t , но не от координат. Физический смысл имеет только градиент этой функции: $\hbar \nabla \beta_k = m \mathbf{V}_k - e \mathbf{A}/c$. Вектор $\mathbf{V}_k \equiv \mathbf{j}_{ek}/\rho_{ek}$ — это отношение плотности усредненного электрического тока \mathbf{j}_{ek} к усредненной плотности заряда ρ_{ek} этого же электрона с номером k .

Во многом развиваемый в этой работе вариант квантовой механики согласуется с классической квантовой механикой (метод самосогласованного поля Хартри—Фока [1]). Существуют решения уравнений (8), которые "свободны" от электронов, но могут быть ими "заполнены". Каждому решению соответствует вполне определенная энергия связи электрона с атомом. В основном состоянии атома его энергия минимальна из всех возможных, и поэтому электронами заняты все низкоэнергетические состояния. При возбуждении некоторые или все электроны могут занимать менее связанные с атомом состояния и с течением времени переходить на свободные, более низкие энергетические состояния, излучая при этом квант электромагнитной энергии, равной разности энергий связи электрона до и после перехода.

Квантовая механика атома гелия и двухэлектронных ионов

Запишем полную систему уравнений для расчета энергетических уровней атома гелия и ионов с двумя электронами, подобных гелию. Для просто-

ты ограничимся приближением, в котором эффектами, связанными с магнитным полем, можно пренебречь, и поэтому будем считать $\mathbf{a} = 0$. Тогда из (8) (или (4) и (5)) с учетом уравнений Максвелла в стационарном случае в рассматриваемых приближениях имеем:

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi_1}{2m \Psi_1} = E_1 - \frac{Ze^2}{R} - e \Phi_2, \Delta \Phi_1 = 4\pi e \Psi_1 \Psi_1^*, \langle \Psi_1 \Psi_1^* \rangle = 1; \quad (10)$$

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi_2}{2m \Psi_2} = E_2 - \frac{Ze^2}{R} - e \Phi_1, \Delta \Phi_2 = 4\pi e \Psi_2 \Psi_2^*, \langle \Psi_2 \Psi_2^* \rangle = 1, \quad (11)$$

здесь $U_k \equiv -E_k > 0$ — энергия связи электрона с номером $k = 1, 2$ в атоме, Ze — заряд ядра атома (для гелия $Z = 2$), Φ_k — усредненный потенциал электрического поля электрона с номером $k = 1, 2$. Угловые скобки $\langle \rangle$ обозначают интегрирование по трехмерному пространству. Функции Ψ_k^* — комплексно сопряженные к Ψ_k . В рассматриваемом случае функции Ψ_k типа (7) — действительные, а именно, $\Psi_k = \pm \alpha_k$, $\beta_k = 0$ или $\beta_k = \pi$, и описывают произвольное усредненное состояние электрона в атоме. В основном состоянии из симметрии очевидно: $E_1 = E_2 = E$, $\Psi_{1m} = -\Psi_2 = \Psi$, $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi(R)$, и поэтому система уравнений (10) и (11) существенно упрощается:

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi}{2m \Psi} = U - \frac{Ze^2}{R} - e \Phi, \Delta \Phi = 4\pi e \Psi^2, \langle \Psi^2 \rangle = 1, E = -U. \quad (12)$$

Граничные условия для уравнений (12):

$$\Psi(R=0) = \Psi_0, \Psi(R \rightarrow \infty) \rightarrow 0, \Phi(R=0) = \Phi_0 < 0, \partial \Phi(R=0)/\partial R = 0, \Phi(R \rightarrow \infty) \rightarrow -e/R. \quad (13)$$

При этом постоянная U определяется из условия существования решения: $\Psi(R \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, параметр Ψ_0 находится из условия $\langle \Psi^2 \rangle = 1$, а постоянная Φ_0 — из условия $\Phi(R \rightarrow \infty) \rightarrow 0$.

Система уравнений (12) с граничными условиями (13) решалась в приближении сферической симметрии численно методом Рунге—Кутты четвертого порядка [8]. Результаты расчета $U = U_c$ в электрон-вольтах для разных $Z = 1, 2, \dots, 10$ приведены в табл. 1, где приведены также экспериментальные значения U_{exp} [2], разности между расчетными и экспериментальными значениями $U_c - U_{\text{exp}}$, величина Φ_0 в вольтах, значения $\Psi_0 a^{3/2}$, $a \equiv \hbar^2/(m_e e^2)$ — радиус Бора и вспомогательная величина $W(Z)$ (см. табл. 1). Погрешности измерений приведены там, где они указаны в исходных данных [2].