

Краткие сообщения

01;12

Зависимость потенциалов ионизации атомов и многозарядных ионов от заряда ядра

© Ю.Э. Зевацкий

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
198013 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: yuri@newchem.ru

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2005 г.)

В работе предложен метод расчета термов ионов и атомов, базирующийся на модели атома по Бору. Рассчитаны зависимости потенциалов ионизации гелиоподобных, литийподобных и бериллийподобных ионов от заряда ядра и квантовых чисел электронов. Получено удовлетворительное соответствие результатов экспериментальным данным. Установлено, что точность метода растет при расчете ионов с большим зарядом ядра.

PACS: 32.10.Nq

В настоящее время в целом решена проблема квантово-механического расчета молекул органических веществ. Существуют различные методики определения энергетических состояний и строения молекул [1–6]. В их основе лежат фундаментальные методы решения систем волновых уравнений и эмпирические приемы [7–11]. Известным неудобством используемых методик является то, что они представляют собой численные методы в рамках более или менее точных приближений современной квантовой модели. При описании механизмов реакций и реакционной способности соединений подобный подход далеко не всегда дает приемлемые результаты. С другой стороны, как отмечено в развернутом исследовании [12] квантовые постулаты, введенные Бором, далеко не полностью исчерпали потенциал использования. Опираясь на первоначальные положения квантовой теории, имеется возможность предложить разные аналитические модели, которые можно связать с результатами эксперимента логически. В настоящей работе предлагается основа аналитического метода, который может быть использован для расчета сложных квантовых систем.

В рамках представлений об атоме по Бору момент импульса электрона L связан с его импульсом P следующим соотношением:

$$L^2 = r^2 P^2 - (\mathbf{r}, \mathbf{P})^2, \quad (1)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор электрона в системе координат с центром в ядре. Основания для использования величин r^2 , P^2 и L^2 при квантово-механическом рассмотрении электрона следующие. Скобки Пуассона для квадратов радиус-вектора и импульса

$$\{r^2, P^2\} = 4(\mathbf{r}, \mathbf{P}), \quad (2)$$

что согласно принципу неопределенности Гейзенберга есть величина в данных условиях не обращающаяся в

нуль. Указанные переменные могут рассматриваться как сопряженные. В противоположность этому, в классическом приближении, где существует понятие траектории, при любом периодическом движении равенство (2) может обращаться в нуль, что исключает возможность рассматривать r^2 и P^2 как канонически сопряженные величины. Кроме того, скобки Пуассона с квадратом момента импульса

$$\{r^2, L^2\} = \{P^2, L^2\} = 0 \quad (3)$$

как при классическом, так и при квантовом рассмотрении. Это говорит о том, что величина L^2 не сопряжена с r^2 и P^2 , т.е. существует независимо от этих переменных.

По Бору, в стационарном состоянии на круговой орбите среднее значение скалярного произведения импульса и радиус-вектора электрона должно быть равно нулю. Принцип неопределенности исключает подобную возможность, поэтому (1) следует записать как

$$L^2 + J^2 = 2mr^2(W - U), \quad (4)$$

где m и W — масса электрона и его полная энергия, U — потенциальная энергия электрона в поле ядра и прочих электронов в атоме, J — некоторая функция, пропорциональная произведению неопределенностей значений импульса и координаты электрона. Для системы, состоящей из ядра с зарядом Z и I электронов, имеем I уравнения (4)

$$\frac{L_i^2 + J_i^2}{2m} = r_i^2 \left(W_i + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - \sum_{j=1, j \neq i}^I \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right), \quad (5)$$

где e — заряд электрона, r_{ij} — расстояние между i -м и j -м электронами. Выражая энергию в единицах

Ридберга, массу в единицах массы покоя электрона, а расстояние в радиусах Бора, уравнения (5) будут иметь следующий вид:

$$\frac{L_i^2 + J_i^2}{r_i^2} = W_i + \frac{2Z}{r_i} - 2 \sum_{j=1, j \neq i}^I r_{ij}^{-1}. \quad (6)$$

Терм атома находится как сумма потенциальной энергии системы ядра и I электронов, а также кинетической энергии электронов K_i

$$T = -2Z \sum_{i=1}^I r_i^{-1} + \sum_{i=1}^I \sum_{j=1, j \neq i}^I r_{ij}^{-1} + \sum_{i=1}^I K_i. \quad (7)$$

Выражая кинетическую энергию электрона через разность его полной и потенциальной энергии, а также заменяя сумму r_{ij}^{-1} из (6), получим

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I \left(\frac{L_i^2 + J_i^2}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} + W_i \right). \quad (8)$$

Величина полной энергии электрона зависит от набора квантовых чисел J_i , L_i , количества электронов в атоме I и заряда ядра Z . Пусть эти числа принимают определенные значения, таким образом имеется набор независимых явно от r_i значений W_i . Проведем следующее разбиение величины T :

$$T = \sum_{i=1}^I T_i + \Delta T \quad (9)$$

такое, что для любого i сумма

$$\frac{L_i^2 + J_i^2}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} + W_i - 2T_i \quad (10)$$

будет представлять собой полный квадрат относительно r_i^{-1} . Тогда величина ΔT будет неотрицательная, причем минимальное значение, равное нулю, достигается при соблюдении условия

$$\frac{1}{r_i} = \frac{Z}{L_i^2 + J_i^2} \quad (11)$$

для любого i . Таким образом, величину терма можно выразить как

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I W_i - \frac{Z^2}{2} \sum_{i=1}^I \frac{1}{L_i^2 + J_i^2} + \Delta T. \quad (12)$$

Подчеркнем, при любом значении r_i , которое не соответствует (11), терм атома будет принимать не наименьшее состояние. Таким образом, задача об определении терма сводится к поиску значений r_{ij} по известным r_i .

Покажем применимость формулы (12) на примере расчета ионов, содержащих исключительно S -электроны. К таковым могут относиться системы, содержащие до четырех электронов, помимо ядра. Квантово-механическим расчетам двух-, трех- и четырехэлектронных атомов и ионов было посвящено немало работ [12–16], однако, как показано в исследовании [12],

добиться точного решения в аналитическом виде пока не удалось.

Вообще, в модели атома по Бору отсутствует понятие S -электронов, что традиционно считается существенным недостатком теории. Для преодоления указанной трудности, введем понятие орбитального квантового числа l как целочисленную проекцию момента импульса электрона на некоторое направление, характеризующее анизотропию пространства. Если за таковое направление принять вектор градиента поля, то можно формально записать

$$(1 - l_i^2/L_i^2)(\nabla U_i)^2 r_i^2 = (\nabla U_i \cdot \mathbf{r}_i)^2. \quad (13)$$

Определим, что l_i для S -электронов равно нулю, для P -электронов может принимать значения $-1, 0, +1$, для D -электронов $-2, -1, 0, +1, +2$ и т.д. По закону об определении квадрата вектора, если известно значение его проекции, квадрат момента импульса L^2 для S -электронов равен нулю. Отбрасывая решения, по которым одному значению J_i^2 соответствует более двух одинаковых значений W_i (принцип Паули), для S -электронов возможны следующие соотношения:

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = +r_i r_j, \quad \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = -r_i r_j, \quad \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j = 0. \quad (14)$$

Совершенно очевидно, что любое значение W_i максимально при соблюдении первого из трех равенств (14). Поэтому среднее расстояние между электронами для любых i и j можно определять по одному из двух равенств

$$r_{ij} = r_i + r_j, \quad r_{ij}^2 = r_i^2 + r_j^2. \quad (15)$$

При соблюдении (11), получим следующие выражения:

$$r_{ij} = \frac{J_i^2 + J_j^2}{Z} \quad \text{или} \quad r_{ij} = \frac{\sqrt{J_i^4 + J_j^4}}{Z}. \quad (16)$$

С учетом чего выражение (6) для полной энергии электрона будет иметь вид

$$W_i = -\frac{Z^2}{J_i^2} + \sum_{j=1, j \neq i}^I \frac{2}{r_{ij}}. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (12), получим

$$T = -\sum_{i=1}^I \frac{Z^2}{J_i^2} + \sum_{i=1}^I \sum_{j=1, j \neq i}^I \frac{1}{r_{ij}}. \quad (18)$$

Применительно к $I = 1$ (водородоподобный атом) выражение (18) дает формулу Бора, если положить, что J_1 принимает целые значения в единицах постоянной Планка. Для гелиоподобных катионов в состоянии, когда J_1 и J_2 равны между собой, получим

$$T_2 = -\frac{Z}{J^2} (2Z - \sqrt{2} + (\sqrt{2} - 1)u). \quad (19)$$

Доля терма, рассчитанного с использованием первого равенства из (16), определена как u . Соответственно, доля терма, для которого r_{ij} рассчитывали по второму равенству из (16) будет равна $1 - u$. Для литийподобных ионов, при J_1 и J_2 равных J , имеем

$$T_3 = -Z \left(Z \left(\frac{2}{J^2} + \frac{1}{J_3^2} \right) + \frac{u(\sqrt{2}-1) - \sqrt{2}}{J^2} - \frac{4u}{J^2 + J_3^2} - \frac{4(1-u)}{\sqrt{J^4 + J_3^4}} \right). \quad (20)$$

Формулу для терма бериллийподобных ионов приведем в состоянии, когда J_1 и J_2 одинаковы и равны J . Коэффициент u принят равным единице

$$T_4 = -Z \left(Z \left(\frac{2}{J^2} + \frac{1}{J_3^2} + \frac{1}{J_4^2} \right) - \frac{1}{J^2} - \frac{4}{J^2 + J_3^2} - \frac{4}{J^2 + J_4^2} - \frac{2}{J_3^2 + J_4^2} \right). \quad (21)$$

Учет релятивистских эффектов приближенно можно произвести следующим образом. Постоянная Ридберга, определенная по массе электрона, движущегося со скоростью, отношение которой к скорости света равно β будет равна

$$R(\beta) = \frac{R}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad (22)$$

где R — значение постоянной Ридберга, в которую входит масса покоя электрона.

Аналогично, радиус орбиты Бора для движущегося электрона будет несколько меньше значения, рассчитанного по массе покоя электрона r_B

$$r_B(\beta) = r_B \sqrt{1-\beta^2}. \quad (23)$$

Так как энергию выражали в единицах постоянной Ридберга, а расстояние в радиусах Бора, то релятивистские поправки будут выражаться в замене квадрата значения J_i в формулах (16)–(20) по следующей схеме:

$$J_i^2 \rightarrow J_i \sqrt{J_i^2 - \alpha^2 Z^2}, \quad (24)$$

где α — постоянная тонкой структуры. Однако в большем согласии с экспериментом оказывается учет релятивистских эффектов по аналогичной схеме

$$J_i^2 \rightarrow J_i \sqrt{J_i^2 - \frac{1}{2} \alpha^2 Z^2}, \quad (25)$$

что достигается при соблюдении условия

$$\beta^2 = \frac{\alpha^2 Z^2}{2J^2}. \quad (26)$$

Обоснование данному соотношению можно дать, если принять во внимание неопределенность по направлению вектора импульса электрона. При наличии такой неопределенности средний квадрат скорости электрона меньше квадрата средней скорости, в рассматриваемом случае равен половине.

Окончательно, потенциал ионизации водородоподобных ионов определен как самый низлежащий терм (основное состояние, $J = 1$), взятый с обратным знаком

$$U_Z(Z) = \frac{Z^2}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}}}. \quad (27)$$

Потенциал ионизации гелиоподобных ионов определен как разница терма водородоподобного атома и терма гелиоподобного атома в состоянии с J_1 и J_2 равными единице

$$U_{Z-1} = \frac{Z}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}}} \left(Z - \sqrt{2} + (\sqrt{2} - 1)u \right). \quad (28)$$

Коэффициент u для гелиоподобных ионов принят равным 0.4. Потенциал ионизации литийподобных ионов определен как разница терма гелиоподобного атома и терма литийподобного атома в состоянии с J_1 и J_2 равными единице, а $J_3 = 2$. Для литийподобных ионов коэффициент $u = 0.8$.

$$U_{Z-2}(Z) = -Z \left(\frac{Z}{2\sqrt{4 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}}} + \frac{0.4(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}}} - \frac{3.2}{2\sqrt{4 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}} + \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 Z^2}{2}}} - \frac{0.8}{\sqrt{17 - \frac{5\alpha^2 Z^2}{2}}} \right). \quad (29)$$

Потенциал ионизации бериллийподобных ионов определен как разница терма литийподобного атома и терма бериллийподобного атома в состоянии с J_1 и J_2 равными единице, а J_3 и J_4 равными двум

$$U_{Z-3}(Z) = T_4(u=1) - T_3(u=0.8). \quad (30)$$

Выполнено сравнение расчетных данных с экспериментом [17], которое приводится ниже в виде таблицы.

Постоянная Ридберга принята равной 13.60 eV. Данные по сродству к электрону у гелия при достигаемой конфигурации $1S^2 2S^1$ получены из [18].

Расчетные данные по термам анионов H^- , He^- и Li^- приводятся условно, так как для них значения полной энергии внешних электронов по предложенному методу оказываются неотрицательными.

Анализ полученных результатов обнаруживает, что минимальное расхождение с экспериментальными данными достигается при расчете водородоподобных атомов, а также при расчете ионов с большим зарядом ядра. Предположения о причинах расхождения расчет-

Глубокие потенциалы ионизации атомов в единицах постоянной Ридберга по экспериментальным данным $U_{\mathcal{E}}$ и рассчитанные по формулам (27)–(30)

Атом	Z	$U_Z\mathcal{E}$	$U_Z\Gamma$	$U_{Z-1}\mathcal{E}$	$U_{Z-1}\Gamma$	$U_{Z-2}\mathcal{E}$	$U_{Z-2}\Gamma$	$U_{Z-3}\mathcal{E}$	$U_{Z-3}\Gamma$
H	1	0.9999	1.0000	0.0554	0.0000	–	–	–	–
He	2	4.0013	4.0002	1.8079	1.5030	–0.016	–0.337	–	–
Li	3	9.0037	9.0011	5.5618	5.2550	0.3965	0.2450	0.0454	–0.549
Be	4	16.009	16.003	11.316	11.008	1.3390	1.3267	0.6855	0.2674
B	5	25.017	25.008	19.072	18.764	2.7890	2.9086	1.8496	1.5844
C	6	36.029	36.017	28.830	28.523	4.7419	4.9906	3.5213	3.4014
N	7	49.048	49.032	40.593	40.287	7.1979	7.5729	5.6963	5.7187
O	8	64.075	64.055	54.363	54.058	10.156	10.656	8.3750	8.5363
F	9	81.112	81.088	70.140	69.839	13.617	14.239	11.556	11.854
Ne	10	100.16	100.13	87.926	87.632	17.581	18.323	15.241	15.673
Na	11	121.23	121.20	107.73	107.44	22.049	22.908	19.426	19.992
Mg	12	144.31	144.28	129.54	129.27	27.022	27.994	24.132	24.813
Al	13	169.43	169.38	153.38	153.11	32.500	33.581	29.368	30.134
Si	14	196.56	196.51	179.24	178.97	38.485	39.670	35.029	35.957
P	15	225.73	225.68	207.13	206.89	44.978	46.260	41.235	42.281
S	16	256.93	256.88	237.05	236.83	52.000	53.353	47.912	49.108
Cl	17	290.17	290.12	269.00	268.81	59.074	60.948	55.132	56.436
Ar	18	325.46	325.41	302.99	302.84	67.500	69.046	62.853	64.267
K	19	362.80	362.75	339.04	338.91	75.985	77.647	71.176	72.601
Ca	20	402.20	402.15	377.13	377.04	85.074	86.751	79.926	81.438
Sc	21	443.66	443.61	417.27	417.24	94.706	96.359	89.191	90.779
Ti	22	487.19	487.15	459.49	459.50	104.85	106.47	98.971	100.62
V	23	532.80	532.77	503.77	503.84	115.51	117.09	109.26	110.97
Cr	24	580.50	580.47	549.95	550.27	126.54	128.21	120.15	121.83
Mn	25	630.29	630.27	598.60	598.79	138.24	139.84	131.47	133.18
Fe	26	682.18	682.17	649.12	649.41	150.44	151.97	144.12	145.05
Co	27	736.18	736.18	701.76	702.14	163.16	164.61	155.81	157.42
Ni	28	792.28	792.31	756.62	756.98	176.40	177.76	168.75	170.30
Cu	29	850.59	850.58	813.38	813.96	190.07	191.41	180.88	183.68
Zn	30	910.96	910.98	872.43	873.07	204.41	205.57	194.63	197.57
Ga	31	973.46	973.54	933.53	934.33	219.26	220.25	208.82	211.97
Ge	32	1038.2	1038.3	996.32	997.74	234.71	235.43	223.60	226.88
As	33	1105.1	1105.1	1061.8	1063.3	250.66	251.12	238.82	242.30
Se	34	1174.1	1174.2	1130.1	1131.1	267.13	267.32	254.63	258.23
Br	35	1245.4	1245.5	1199.6	1201.1	284.19	284.03	270.88	274.67
Kr	36	1318.8	1318.9	1271.3	1273.2	301.84	301.26	287.65	291.62

ных данных с экспериментом следующие. При выводе формул (27)–(30) не учитывался спин электрона, влияние которого наиболее существенно в слабом поле. Косвенно это подтверждается тем, что точнее метод оказывается при описании систем с большим значением заряда ядра. Кроме того, в выводе не рассматривалось влияние кинетического момента ядра.

Применимость предложенного метода можно показать путем сравнения термов, рассчитанных при различных значениях квантовых чисел электронов с экспериментальными данными по атомным спектрам. В дальнейшем точность метода планируется увеличить учетом спина электронов и кинетической энергии ядра при выводе терма атома.

Список литературы

- [1] *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 2001. 532 с.
- [2] *Кларк Т.* Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы. М.: Мир, 1990. 381 с.
- [3] *Маслий А.Н., Зуева Е.М., Борисевич С.В.* и др. Компьютерная технология квантово-химических расчетов с помощью программного пакета GAUSSIAN. Казань: Изд-во КГТУ, 2003. 88 с.
- [4] *Бурштейн К.Я.* Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М., 1989. 103 с.
- [5] *Просочкина Т.Р., Кантор Е.А.* Квантово-химические расчеты молекул (Пакет программ HyperChem). Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003. 54 с.
- [6] *Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.
- [7] *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Едиториал УРСС, 2001. С. 463–856.
- [8] *Флайгер У.* Строение и динамика молекул. М.: Мир, 1982. Т. 2. С. 413–521.
- [9] *Фано У., Фано Л.* Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. С. 499–594.
- [10] *Банкер Ф., Иенсен П.* Симметрия молекул и спектроскопия. М.: Мир, 2004. 763 с.
- [11] *Бейдер Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
- [12] *Надыкто Б.А.* // УФН. 1993. Т. 163. № 9. С. 37–74.
- [13] *Бойко В.А., Пальчиков В.Г., Скобелев И.Ю., Фаенов А.Я.* Спектроскопические константы атомов и ионов. М.: Изд-во стандартов, 1988. С. 15–20.
- [14] *Бете Г., Солпитер Е.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: Физматгиз, 1960. 562 с.
- [15] *Флайгер У.* Строение и динамика молекул. М.: Мир, 1982. Т. 1. С. 322–336.
- [16] *Hylleraas E.A.* // Z. Physik. 1930. Vol. 65. N 209. S. 982.
- [17] *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 412–416.
- [18] *Chen E.C., Wenrworth W.E.* // J. Chem. Educ., 1975. Vol. 52. N 8. P. 486–489.