

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.Hq

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., Wenworth W.E.* // J. Chem. Educ., 1975. Vol. 52. N 8. P. 486–489.