

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  $\Psi$  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  $\Phi$  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]:

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

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

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

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 объему 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:

$$\mathbf{P}_{0k} = \hbar \nabla \beta_k, \hbar \partial \beta_k / \partial t + g_k = C_{1k}(t), \quad (5)$$

здесь  $C_{1k}(t)$  — произвольная функция времени  $t$ , которую без ограничения общности можно считать равной нулю, так как всегда можно ввести новую скалярную функцию  $\beta_k^{\text{нов}} \equiv \beta_k - [C_{1k}(t)dt/\hbar]$ , 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  $\Phi$  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  $\Psi$  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  $\Psi_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, N$ . 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  $\Phi$  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  $\rho_{ek}$  отдельного электрона с номером  $k$ . Вектор  $\hbar \nabla \beta_k$  — это потенциальная часть вектора обобщенного импульса  $\mathbf{P}_{0k}$ . Функция  $\beta_k$  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  $\rho_{ek}$  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  $Z = 2$ ),  $\Phi_k$  — усредненный потенциал электрического поля электрона с номером  $k = 1, 2$ . Угловые скобки  $\langle \rangle$  обозначают интегрирование по трехмерному пространству. Функции  $\Psi_k^*$  — комплексно сопряженные к  $\Psi_k$ . В рассматриваемом случае функции  $\Psi_k$  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  $\Psi_0$  находится из условия  $\langle \Psi^2 \rangle = 1$ , а постоянная  $\Phi_0$  — 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  $U_{\text{exp}}$  [2], разности между расчетными и экспериментальными значениями  $U_c - U_{\text{exp}}$ , величина  $\Phi_0$  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].

Таблица 1

**Экспериментальные  $U_{\text{exp}}$  и расчетные величины  $U_c$  энергии ионизации  
из основного состояния атомов и ионов с двумя электронами**

$Z$	$1 \equiv \text{H}^-$	$2 \equiv \text{He}$	$3 \equiv \text{Li}^+$	$4 \equiv \text{Be}^{++}$	$5 \equiv \text{B}^{+++}$
$U_{\text{exp}}$ (эВ)	0,754	24,58	75,619	153,85	259,298
$U_c$ (эВ)	1,2578	24,978	75,982	154,206	259,6435
$U_c - U_{\text{exp}}$ (эВ)	0,5038	0,398	0,363	0,356	0,3455
$\Phi_0$ (В)	-18,682	-45,9722	-73,222	-100,470	-127,7166
$\Psi_0 a^{3/2}$	0,3931875	1,340558	2,614582	4,144723	5,893707
$W(Z)$	—	27,213	27,192	27,217	27,24
$W(Z) \equiv U_{\text{exp}}(Z+1) - 2U_{\text{exp}}(Z) + U_{\text{exp}}(Z-1)$					
$Z$	$6 \equiv \text{C}^{4+}$	$7 \equiv \text{N}^{5+}$	$8 \equiv \text{O}^{6+}$	$9 \equiv \text{F}^{7+}$	$10 \equiv \text{Ne}^{8+}$
$U_{\text{exp}}$ (эВ)	391,986	551,925	739,114	953,8±0,3	1195,4±0,3
$U_c$ (эВ)	392,293	552,154	739,226	953,509	1195,009
$U_c - U_{\text{exp}}$ (эВ)	0,307	0,229	0,112	-0,29±0,3	-0,39±0,3
$\Phi_0$ (В)	-154,963	-182,2094	-209,456	-236,7026	-263,9388
$\Psi_0 a^{3/2}$	7,83691	9,956526	12,23895	14,67328	17,25023
$W(Z)$	27,251	27,25	27,50±0,3	26,9±0,9	27,7±1,2

*Замечание.* В [2] для  $U_{\text{exp}}(Z=9)$  приведено значение  $935,08 \pm 0,3$  вместо возможного  $953,08 \pm 0,3$  эВ. Так как для всех  $Z$ , кроме  $Z=9$ , получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений потенциалов ионизации, то авторы предположили о наличии в [2] простой опечатки:  $953 \rightarrow 935$ . Чтобы убедиться в этом окончательно, авторы вычислили вспомогательную величину  $W(Z) \equiv U_{\text{exp}}(Z+1) - 2U_{\text{exp}}(Z) + U_{\text{exp}}(Z-1)$  и обнаружили, что она в пределах погрешности измерений постоянна  $W(Z) = 27,2$  для всех  $Z$ , кроме  $Z=9$ , а именно,  $W(Z=9) = 62,9$ . После исправления возможной опечатки  $935,08 \rightarrow 953,08$  (в соответствии с теоретическим расчетом  $U_c = 953,509$  эВ) мы получили  $W(Z=9) = 26,9 \pm 0,9$ , т. е. постоянство величины  $W(Z)$  имеет место для всех рассмотренных  $Z = 1, 2, \dots, 11$  (например,  $W(11) = 27,23 \pm 0,9$  [2]). Это постоянство означает, что для атомов и ионов с  $N=2$  электронами зависимость величин  $U_{\text{exp}}$  от  $Z$  можно выразить полиномом второй степени в виде:  $U_{\text{exp}}(Z=1-8) = 13,613Z^2 - 17,046Z + 4,208$ . Коэффициенты

этого полинома определены методом наименьших квадратов для первых 8 ионов с  $Z=1-8$ .

С учетом отмеченного выше результата естественно предположить, что и для других атомов и ионов с зарядом ядра  $Ze$  и фиксированным числом электронов  $N$  энергия ионизации  $U_{\text{exp}}$  может быть аппроксимирована с хорошей точностью полиномом второй степени вида:

$$U_{\text{exp}}(N, Z) = A_N X^2 + B_N X + C_N \pm \sigma_N, \quad X \equiv Z - N + 1 \geq 0, \quad (14)$$

коэффициенты которого зависят только от  $N$ , но не от  $Z$ . Используя таблицу потенциалов ионизации атомов и ионов [2] с числом электронов  $N \leq Z$ , авторы определили для каждого  $N$  коэффициенты ряда (14) методом минимизации среднеквадратичной невязки. Все коэффициенты и  $\sigma_N$  определялись по первым 11 известным [2] величинам  $U_{\text{exp}}$ ,  $X = 1, 2, \dots, 11$ . Результаты таких расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Параметры полинома (14) аппроксимации энергии ионизации  $U_{\text{exp}}$  (эВ) атомов и ионов с  $N$  электронами**

$N$	$A_N$	$B_N$	$C_N$	$\sigma_N$	$N$	$A_N$	$B_N$	$C_N$	$\sigma_N$
1 H	13,601	0,052	-0,10	0,18	16 S	1,5709	9,226	-0,78	0,26
2 He	13,639	9,974	1,09	0,32	17 Cl	1,5757	10,34	0,81	0,38
3 Li	3,4206	2,592	-0,63	0,07	18 Ar	1,5316	12,053	1,61	0,73
4 Be	3,4216	5,618	0,24	0,03	19 K	1,8147	4,767	-4,06	1,07
5 B	3,4369	5,872	-1,07	0,05	20 Ca	1,8580	6,052	-4,59	1,54
6 C	3,4562	8,021	-0,21	0,09	21 Sc	1,8901	6,37	-4,59	1,62
7 N	3,4464	10,326	0,73	0,07	22 Ti	1,9861	5,942	-3,10	1,59
8 O	3,4428	11,26	-1,19	0,16	23 V	1,9145	7,423	-4,08	1,43
9 F	3,4634	13,247	0,81	0,28	24 Cr	2,3266	3,446	0,68	1,61
10 Ne	3,4642	15,569	2,01	0,58	25 Mn	1,8427	8,20	-5,43	1,65
11 Na	1,5769	5,592	-2,32	0,17	26 Fe	1,7751	9,523	-6,42	1,89
12 Mg	1,580	6,760	-0,89	0,12	27 Co	1,8471	9,173	-5,28	1,99
13 Al	1,6212	5,496	-0,90	1,18	28 Ni	1,6675	11,91	-8,53	2,05
14 Si	1,5924	7,228	-0,99	0,25	29 Cu	0,9904	7,987	-1,75	0,34
15 P	1,6039	8,55	0,05	0,45	30 Zn	1,0843	8,296	-0,26	0,22

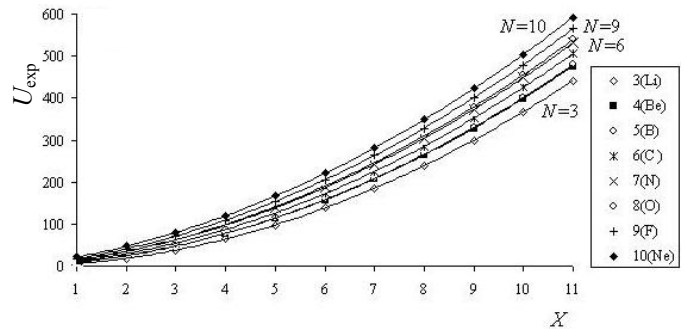
Параметры полинома (14) аппроксимации энергии ионизации  $U_{\text{exp}}$  (эВ) атомов и ионов с  $N$  электронами

$N$	$A_N$	$B_N$	$C_N$	$\sigma_N$	$N$	$A_N$	$B_N$	$C_N$	$\sigma_N$
31 Ga	1,0173	7,432	-2,84	0,29	41 Nb	1,5656	5,766	-0,89	0,68
32 Ge	1,1037	7,441	-0,42	0,87	42 Mo	1,5698	5,535	-0,99	0,66
33 As	1,0161	9,356	-1,03	0,67	43 Tc	1,5886	6,225	-1,05	0,57
34 Se	0,9985	9,727	-1,49	0,51	44 Ru	1,6121	7,069	-2,58	0,81
35 Br	1,2915	8,449	2,33	0,31	45 Rh	1,6307	7,732	-2,11	0,28
36 Kr	1,2095	10,168	2,38	1,31	46 Pd	1,8327	6,521	2,44	3,13
37 Rb	1,5898	1,945	0,52	1,12	47 Ag	0,5108	12,366	-9,31	3,97
38 Sr	1,4273	4,545	-1,40	1,57	48 Cd	0,6919	10,13	-3,89	1,76
39 Y	1,4539	4,968	-0,52	1,55	49 In	0,7177	10,801	-9,03	7,61
40 Zr	1,5652	4,826	-0,37	0,83	50 Sn	0,9496	6,658	0,16	0,68

Из табл. 2 видно, что наиболее сильные изменения коэффициента  $A_N$  происходят после  $N = 2, 10, 18, 28, 36, 46$  и это согласуется с периодической таблицей Менделеева. Величины  $\sigma_N$ , как правило, увеличиваются внутри одного периода с ростом  $N$ . Этот рост обусловлен, скорее всего, погрешностью экспериментальных измерений, трудность выполнения которых с ростом  $N$  и  $Z$  увеличивается. Если  $C_N > 0$ , то атом с  $Z = N-1$  имеет отрицательно заряженный ион с числом электронов  $N$ . Например, атомы H, Li, C, O, F, S, Cl, V, Se, Br могут иметь устойчивые отрицательно заряженные ионы с одним электроном, что согласуется с данными измерений [7]. Заметим, что в ряде с  $N = 49$  для  $\text{Ba}^{+7}$  в [2] указано, скорее всего, неправильное значение, а именно,  $U_{\text{exp}}(X = 8) = 106$ , в то время как  $U_{\text{exp}}(X = 7) = 108$  и  $U_{\text{exp}}(X = 9) = 151$ . Не может потенциал ионизации ионов с фиксированным числом электронов  $N = 49$  уменьшаться с 108 до 106 при изменении заряда ядра от  $Z = 55$  до  $Z = 56$ . Именно из-за этой ошибки величина  $\sigma_{49} = 7,6$  необычно велика. Поэтому экспериментальные данные [2] для  $N = 46, 47$  и  $49$  с большой величиной  $\sigma_N$ , по-видимому, не являются надежными и нуждаются в уточнении.

Для расчетных значений (см. табл. 1, ряд  $U_c$  для  $Z \geq 2$ ) соответствующий ряд (14) имеет вид  $U_c = 13,608X^2 + 10,191X + 1,1772 \pm 0,014$  с малой величиной  $\sigma_c = 0,014 \ll \sigma_2 = 0,32$ .

Для атомов и ионов с  $N = 3-10$  на рисунке представлен график, на котором нанесены экспериментальные значения  $U_{\text{exp}}$  в виде точек и построены кривые аппроксимации (14) (сплошные линии). Из этого рисунка видно, что экспериментальные данные практически точно ложатся на кривые линии, что указывает на высокую точность аппроксимации  $U_{\text{exp}}$  полиномами второй степени по заряду ядра  $Z$  в виде соотношения (14).



Аппроксимация экспериментальных данных (точки) потенциалов ионизации  $U_{\text{exp}}$  атомов и ионов с фиксированным числом  $N$  электронов полиномами второй степени по  $X = Z - N + 1$  (линии). Здесь  $N$  изменяется от 3 до 10, а  $Z$  от  $N$  и выше вплоть до  $Z \sim 100$

### Расчет атомов и ионов с многими электронами

Аналогично (10) и (11) запишем полную систему уравнений для расчета энергетических уровней атома лития и ионов с тремя электронами, подобных литию.

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi_1}{2m\Psi_1} = E_1 - \frac{Ze^2}{R} - e\{\Phi_2 + \Phi_3\}, \quad (15)$$

$$\Delta \Phi_1 = 4\pi e \Psi_1 \Psi_1^*, \quad \langle \Psi_1 \Psi_1^* \rangle = 1;$$

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi_2}{2m\Psi_2} = E_2 - \frac{Ze^2}{R} - e\{\Phi_1 + \Phi_3\},$$

$$\Delta \Phi_2 = 4\pi e \Psi_2 \Psi_2^*, \quad \langle \Psi_2 \Psi_2^* \rangle = 1; \quad (16)$$

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi_3}{2m\Psi_3} = E_3 - \frac{Ze^2}{R} - e\{\Phi_1 + \Phi_2\},$$

$$\Delta \Phi_3 = 4\pi e \Psi_3 \Psi_3^*, \quad \langle \Psi_3 \Psi_3^* \rangle = 1. \quad (17)$$

В основном состоянии функции  $\Psi_1$  и  $\Psi_2 = -\Psi_1$  описывают внутренние электроны и при конечных  $R$  нигде не равны нулю. Функция  $\Psi_3$  соответствует внешнему электрону и, по-видимому, по аналогии с атомом водорода для главного квантового числа  $n = 2$  имеет решение с одним нулем в некоторой

конечной точке  $R = R_1$ . Для атомов и ионов с  $N \leq Z$  электронами система  $N$  уравнений записывается аналогичным образом. В основном состоянии для ионов, подобных бериллию (с четырьмя электронами), из симметрии следует:  $\Psi_2(R) = -\Psi_1(R)$ ,  $\Psi_4(R) = -\Psi_3(R)$ . Для бороподобных ионов с пятью электронами функция  $\Psi_5$  уже, скорее всего, не будет сферически симметричной. Но для расчета соответствующего потенциала  $\Phi_5$  и величины  $E_5$  можно, по-видимому, без значительной потери точности исходить из системы уравнений:

$$\frac{\hbar^2 \Delta \Psi_5}{2m \Psi_5} = E_5 - \frac{Ze^2}{R} - e\{\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4\},$$

$$\Delta \Phi_5 = 4\pi e \langle \Psi_5 \Psi_5^* \rangle_2, \quad \langle \Psi_5 \Psi_5^* \rangle = 1, \quad (18)$$

в которой угловые скобки с нижним индексом 2, например, в виде  $\langle F \rangle_2$  обозначают усреднение функции  $F$  по углам  $\theta$  и  $\varphi$  сферической системы координат  $R, \theta, \varphi$ . В рамках такого приближения суммарный эффективный потенциал  $\Phi$  остается сферически симметричным, что сильно упрощает расчет сложных атомов. Такое приближение, по-видимому, оправдано потому, что уравнение Шрёдингера описывает не истинное, а усредненное движение электрона в атоме (см. [5] и текст выше).

### Выводы

Представленные рассуждения и расчеты позволяют следующим образом подытожить полученные результаты.

1. Записана квазиклассическая система уравнений (1) и (2) гидродинамического типа для расчета спектра энергетических уровней многоэлектронных атомов. Для атома или иона с  $N$  электронами надо рассчитать  $N$   $\Psi_n$ -функций в трехмерном пространстве в самосогласованном электрическом и магнитном поле, а не одну  $\Psi$ -функцию от  $3N$  независимых переменных в  $3N$ -мерном пространстве.

2. Основное существенное отличие рассматриваемой теории от классической квантовой механики в том, что на основе системы уравнений (1), (2) и уравнений Максвелла, в принципе, можно рас-

считать динамику перехода атома из возбужденного состояния в основное как непрерывный во времени, а не мгновенный процесс. При расчете стационарных состояний атомов и ионов предлагаемый метод (см. соотношения (10), (11) или (15)—(17) и т. п.) практически совпадает с методом Хартри—Фока [7]. Важнейший для атомной физики принцип Паули представляет теперь естественное логическое следствие рассматриваемой теории, а не дополнительный постулат, и имеет простую математическую формулировку в виде неравенств (9).

3. Для атома гелия, а также для двухэлектронных ионов с зарядом ядра  $Ze$  рассчитаны потенциалы ионизации основных состояний атомов (см. табл. 1). Показано, что отличие расчетных от экспериментальных значений максимально для атома гелия ( $U_c - U_{\text{exp}} = 24,978 - 24,58 = 0,398$  эВ) и уменьшается по величине с ростом  $Z$ . Связанное состояние отрицательного иона водорода с двумя электронами существует ( $U_c = +1,258$  эВ) и отличается от экспериментального ( $U_{\text{exp}} = 0,754$  эВ) на 0,504 эВ.

4. Зависимость потенциалов ионизации атомов и ионов с фиксированным числом электронов  $N$  от заряда ядра  $Z$  можно аппроксимировать с хорошей степенью точности полиномом второй степени по  $Z$  (см. табл. 2).

### Литература

1. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. — М.: Наука, 1971.
2. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. акад. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.
3. Липтухов А. И. // Изв. вузов. Физика. 1993. № 11. С. 71; 1991. № 9. С. 26.
4. Липтухов А. И. Электродинамика и динамика неточечных частиц — новая физика микромира. — М.: Тривант, 2007.
5. Маделунг Э. Математический аппарат физики. — М.: Наука, 1968.
6. Эйнштейн А. Собр. научных трудов. Т. 3 — М.: Наука, 1965.
7. Матвеев А. Н. Атомная физика. — М.: Высшая школа, 1989.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. — М.: Наука, 1978.

## Quantum mechanics of multielectronic atoms and ions

A. I. Laptukhov, V. A. Laptukhov

Pushkov's Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radiowaves Propagation (IZMIRAN),  
Troitsk, 142190, Russia

E-mail: laptuhov@izmiran.ru

*For account of a spectrum of power levels of multielectronic atoms, the system of the equations of a hydrodynamical type is written down, from which the Shredinger's equation as individual (not general) decision follows. Within the framework of this system of the equations for atom He and two-electronic ions such as  $Li^+$ ,  $Be^{++}$ ,  $B^{+++}$  etc., the power levels of the basic condition of atoms are designed which with an error are less or about one percent will be coordinated to experimental data. The Pauli's principle is a logic consequence of the considered theory, instead of an additional postulate.*

PACS: 32.10.Hq, 32.10.-f

*Keywords:* quantum mechanics, account of multielectronic atoms, ions, potentials of ionization.

Bibliography — 8 references.

*Received August 20, 2011*