Новое уравнение релятивистской квантовой механики

2013г.

Дангян А.Э. araik_d@hotmail.com

Введение

В работе проводится анализ аналитического решения стационарного уравнения Клейна-Гордона для атома водорода и водородоподобных ионов (изоэлектронный ряд водорода). На основании сравнения энергии связи водородоподобных ионов, полученных при аналитическом решении, с соответствующими экспериментальными значениями, делается вывод о том, что решения уравнения Клейна-Гордона все более значительно отклоняются от экспериментальных значений при увеличении заряда ядра Z.

Предлагается новое релятивистское уравнение более адекватно описывающее атом водорода и изоэлектронный ряд водорода.

1. Анализ решений уравнения Клейна-Гордона

Приведем кратко вывод стационарного уравнения Клейна-Гордона.

Используя выражения релятивистской энергии (1.1) и релятивистского импульса (1.2)

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.1), \qquad p^2 = \frac{m^2v^2}{1-\frac{v^2}{c^2}} \quad (1.2)$$

Получается соотношение связи энергии и импульса : $E^2 - p^2c^2 = m^2c^4$ (1.3)

Откуда $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$ (1.4)

В стационарном потенциальном поле $U(\vec{r})$ выражение (1.4) принимает вид : $E = \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2} + U(\vec{r})$ (1.5) откуда $(E-U)^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ (1.6)

Подставляя в (1.6) выражение для квадрата импульса $p^2 = -\frac{\hbar^2}{\Psi}\Delta\Psi$ (1.7) приходим к стационарному уравнению Клейна-Гордона: $\Delta\Psi + \frac{1}{\hbar^2 c^2}\left[(E - U(\vec{r}))^2 - m^2c^4\right]\Psi = 0$ (1.8)

В центральном поле ядра атома водорода потенциальная энергия электрона зависит только от одной координаты, расстояния от центра. $U = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ (1.9)

Оператор Лапласа в сферических координатах выглядит следующим образом: $\Delta_{r,\theta,\varphi} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\Delta_{\theta,\varphi}}{r^2}$ (1.10)

Волновую функцию Ψ представим в виде $\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi)$ (1.11) Подставляя (1.9), (1.10) и (1.11) в уравнение (1.8) с учетом $\Delta_{\theta,\varphi}Y(\theta,\varphi) = -l(l+1)Y(\theta,\varphi)$ получим радиальное уравнение Клейна-Гордона в системе СИ.

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}R + \frac{1}{\hbar^2c^2}\left[(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})^2 - m^2c^4\right]R = 0 \quad (1.12)$$

В рамках данной работы будем рассматривать сферически симметричные состояния с нулевым орбитальным моментом $l = 0$. С учетом сказанного уравнение (1.12) примет вид

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{1}{\hbar^2c^2}\left[(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})^2 - m^2c^4\right]R = 0 \quad (1.13)$$

Далее будем использовать систему атомных единиц Хартри. В этой системе приняты следующие единицы:

За единицу длины принято среднее расстояние электрона от ядра в атоме водорода (радиус Бора) $a_0 = 0.529177209*10^{-10}$ м.

За единицу массы принята масса покоя электрона $m = 9.10938215*10^{-31}$ кг.

За единицу заряда принято абсолютное значение заряда электрона $e = 1.602176487*10^{-19}$ Кл.

За единицу действия принята постоянная Планка $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054571628*10^{-34}$ Дж*с.

За единицу энергии принята удвоенная энергия основного состояния электрона в атоме водорода, называемая Хартри. 1 Хартри= $4.35974394*10^{-18}$ Дж=27.21138386эВ.

За единицу скорости принята скорость электрона на внутренней орбите боровской модели атома водорода.

Скорость света в атомных единицах Хартри равна $c = 137.036$.

Все сказанное можно записать следующим образом: $a_0 = 1, m = 1, e = 1, \hbar = 1, c = 137.036, 4\pi\varepsilon_0 = 1$

Запишем радиальное уравнение Клейна-Гордона (1.13) в атомных единицах Хартри

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{1}{c^2}\left[(E + \frac{Z}{r})^2 - c^4\right]R = 0 \ \ (c = 137.036) \ (1.14)$$

Для решения полученного уравнения, воспользуемся математическим интернет ресурсом **WolframAlpha** http://www.wolframalpha.com/

Решение для радиальной волновой функции имеет следующий вид:

$$R(r) = k_1 r^{\frac{1}{2}\left(\sqrt{1-\frac{4Z^2}{c^2}}-1\right)} \exp\left(-\frac{r\sqrt{c^4 - E^2}}{c}\right) \mathrm{HypergeometricU}\left(\frac{1}{2}\left(\sqrt{1-\frac{4Z^2}{c^2}}+1\right) - \frac{ZE}{c\sqrt{c^4 - E^2}}, \sqrt{1-\frac{4Z^2}{c^2}}+1, \frac{2\sqrt{c^4 - E^2}\,r}{c}\right)$$

(1.15) где HypergeometricU вырожденная гипергеометрическая функция второго рода, k_1 константа интегрирования.

Как известно, из аналогичных решений уравнения Шредингера, первый параметр вырожденной гипергеометрической функции является радиальным квантовым числом n_{rad}. И для основного состояния радиальное квантовое число принимается равным нулю $n_{rad} = 0$. Из этих соображений, получаем уравнение для определения энергии основного состояния атома водорода и водородоподобных ионов в следующем виде:

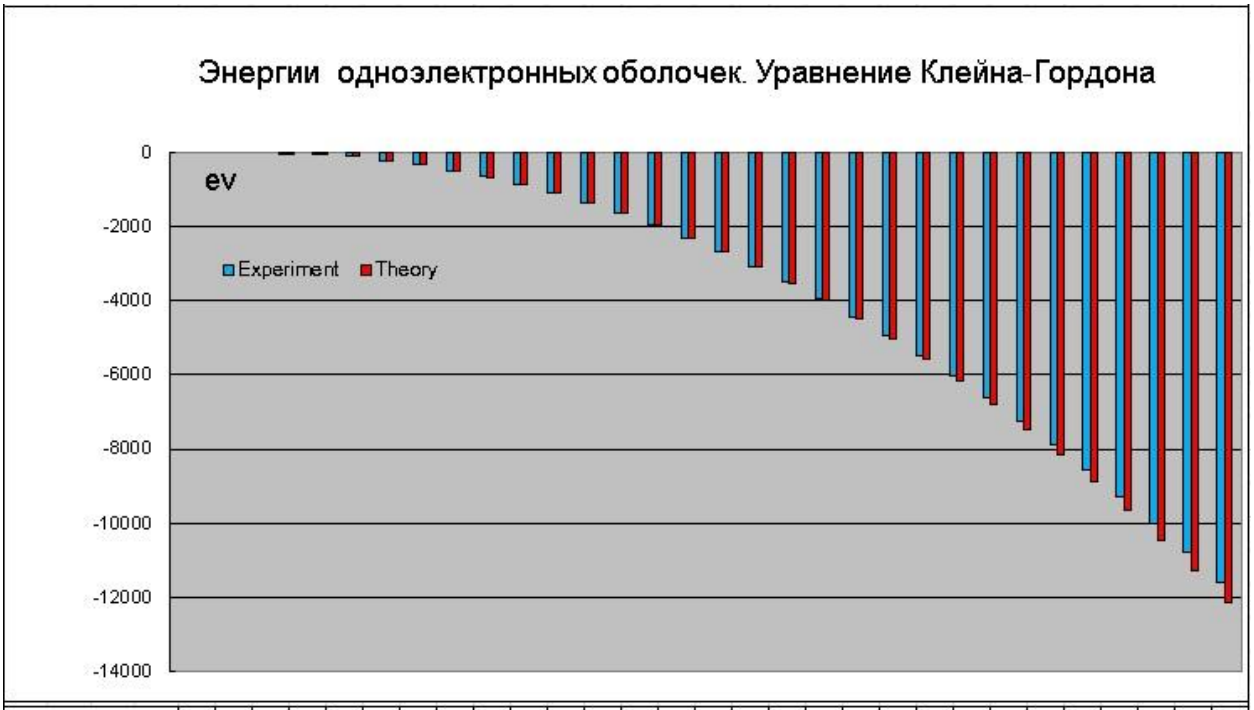
$$\frac{1}{2}\left(\sqrt{1-\frac{4Z^2}{c^2}}+1\right) - \frac{ZE}{c\sqrt{c^4 - E^2}} = 0 \qquad (1.16)$$

Решая уравнение (1.16) получаем формулу для расчета энергии основного состояния атома водорода и водородоподобных ионов, в атомных единицах Хартри, в следующем виде:

$$E_0(Z) = \frac{\sqrt{c^4 + c^4\sqrt{\frac{c^2 - 4Z^2}{c^2}}}}{\sqrt{2}}$$ (1.17) Полученная энергия включает в себя энергию покоя электрона mc^2. Учитывая это окончательно запишем формулу энергии в электронвольтах.

$$E_0(Z) = 27.2 * \left[\frac{\sqrt{c^4 + c^4\sqrt{\frac{c^2 - 4Z^2}{c^2}}}}{\sqrt{2}} - c^2\right] \text{ эВ} \ \ (1.18)$$

Построим сравнительную диаграмму значений энергии полученных аналитическим решением (формула (1.18)) и экспериментальных значений первых 29 элементов таблицы Менделеева. Экспериментальные значения имеются на сайте [2].



Atom	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Experiment	-13.59844	-54.41778	-122.4543	-217.7187	-340.2258	-489.9933	-667.046	-871.4101	-1103.118	-1362.199	-1648.702	-1962.665	-2304.141	-2673.182	-3069.842	-3494.189	-3946.296	-4426.23	-4934.046	-5469.864	-6033.712	-6625.82	-7246.12	-7894.81	-8571.94	-9277.69	-10012.12	-10775.4	-11567.62
Theory	-13.6009054	-54.414	-122.473	-217.832	-340.567	-490.778	-668.586	-874.135	-1107.594	-1369.155	-1659.036	-1977.480	-2324.756	-2701.160	-3107.019	-3542.688	-4008.553	-4505.035	-5032.586	-5591.698	-6182.899	-6806.759	-7463.891	-8154.955	-8880.659	-9641.765	-10439.092	-11273.521	-12145.997

Рис.1 Теоретические и экспериментальные значения энергии водородоподобных ионов. Решения уравнения Клейна-Гордона.

Как видно из диаграммы, полученные при решении уравнения Клейна-Гордона значения энергии, плохо согласуется с экспериментальными значениями по мере увеличения заряда ядра Z. Эти значения даже хуже чем соответствующие решения нерелятивистского стационарного уравнения Шредингера $E_0(Z) = -27.2 * \frac{Z^2}{2}$. То есть при приближении к релятивистским скоростям отклонения увеличиваются . Хотя логично было бы ожидать обратное.

2. Вывод нового релятивистского уравнения

Сделаем предположение, что в атоме водорода имеют место следующие соотношения энергии и импульса:

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.1) \qquad p^2 = m^2 v^2 \quad (2.2)$$

Формулу энергии (2.1) преобразуем следующим образом: $E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{m^2 v^2}{m^2 c^2}}}$ (2.3)

Подставим квадрат импульса в формулу энергии (2.3) $E = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{p^2}{m^2 c^2}}}$ (2.4) возведя в квадрат и перегруппировав, получим новое соотношение энергии и импульса в виде: $m^2c^2 - p^2 = \frac{m^4c^6}{E^2}$ (2.5) Действуя по аналогии с уравнением Клейна-Гордона получим следующее уравнение:

$$\Delta\Psi - \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{m^4c^6}{(E-U(\vec{r}))^2} - m^2c^2\right]\Psi = 0 \quad (2.6)$$

Условно назовем полученное уравнение $M2$.

Дальнейшее преобразование дает радиальное уравнение для сферически симметричных состояний с нулевым орбитальным моментом $l = 0$ в виде:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{m^4c^6}{(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r})^2} - m^2c^2\right]R = 0 \quad (2.7)$$

Перепишем уравнение (2.7) в атомных единицах Хартри

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \left[\frac{c^6}{(E+\frac{Z}{r})^2} - c^2\right]R = 0 \quad (2.8)$$

Для решения полученного уравнения, воспользуемся математическим интернет ресурсом **WolframAlpha** http://www.wolframalpha.com/

Решение для радиальной волновой функции имеет следующий вид:

$$R(r)=\frac{1}{r}k_1\exp\left(-\frac{r\sqrt{c^6-E^2c^2}}{E}\right)(Er+Z)^{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4Z^2c^6}{E^4}+1}+\frac{1}{2}}\,\mathrm{HypergeometricU}\left(\frac{\left(\sqrt{\frac{4Z^2c^6}{E^4}+1}+1\right)E^4-c^4\left(\sqrt{\frac{4Z^2c^6}{E^4}+1}+1\right)E^2+2Zc^4\sqrt{c^6-E^2c^2}}{2E^2\left(E^2-c^4\right)},\sqrt{\frac{4Z^2c^6}{E^4}+1}+1,\frac{2\sqrt{c^6-E^2c^2}\,(Er+Z)}{E^2}\right)$$

(2.9) где HypergeometricU вырожденная гипергеометрическая функция второго рода, k_1 константа интегрирования.

Для нахождения формулы энергии основного состояния атома водорода и водородоподобных ионов, приравниваем к нулю первый параметр гипергеометрической функции:

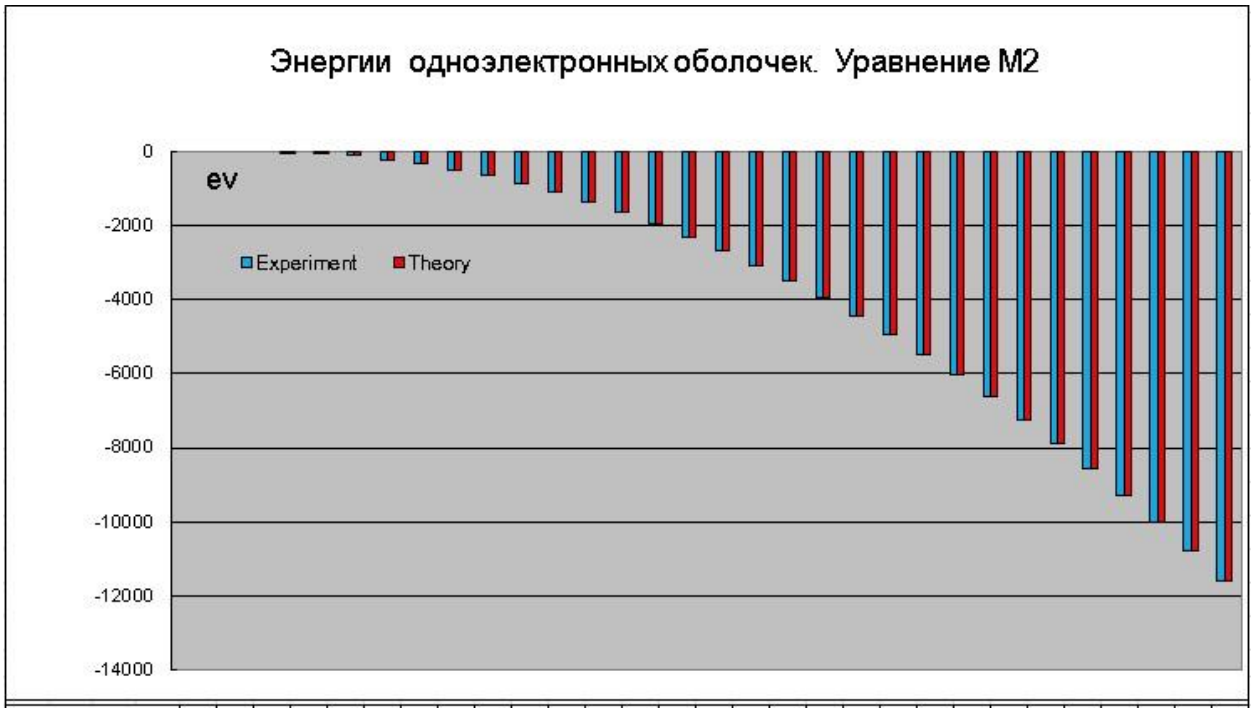
$$\frac{\left(\sqrt{\frac{4Z^2c^6}{E^4}+1}+1\right)E^4-c^4\left(\sqrt{\frac{4Z^2c^6}{E^4}+1}+1\right)E^2+2Zc^4\sqrt{c^6-E^2c^2}}{2E^2\left(E^2-c^4\right)}=0 \quad (2.10)$$

Решая уравнение (2.10) получаем формулу для расчета энергии основного состояния атома водорода и водородоподобных ионов, в атомных единицах Хартри, в следующем виде:

$E_0(Z)=\sqrt{c^4-c^2Z^2}$ (2.11) Полученная энергия включает в себя энергию покоя электрона mc^2. Учитывая это окончательно запишем формулу энергии в электронвольтах.

$$E_0(Z)=27.2*\left(\sqrt{c^4-c^2Z^2}-c^2\right)\text{эВ} \quad (2.12)$$

Построим сравнительную диаграмму значений энергии, полученных аналитическим решением (формула (2.12)) и экспериментальных значений первых 29 элементов таблицы Менделеева. Экспериментальные значения имеются на сайте [2].



Atom	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Experiment	-13.59844	-54.41778	-122.4543	-217.7187	-340.2258	-489.9933	-667.046	-871.4101	-1103.118	-1362.199	-1648.702	-1962.665	-2304.141	-2673.182	-3069.842	-3494.189	-3946.296	-4426.23	-4934.046	-5469.864	-6033.712	-6625.82	-7246.12	-7894.81	-8571.94	-9277.69	-10012.12	-10775.4	-11567.62
Theory	-13.600578	-54.4044853	-122.418243	-217.652724	-340.123166	-489.849177	-666.854758	-871.168316	-1102.82269	-1361.85519	-1648.30759	-1962.2262	-2303.66189	-2672.67015	-3069.31107	-3493.64949	-3945.75497	-4425.70189	-4933.56948	-5469.44194	-6033.40846	-6625.56333	-7246.00598	-7894.84112	-8572.1788	-9278.13449	-10012.8292	-10776.3897	-11568.9484

Рис.2 Теоретические и экспериментальные значения энергии водородоподобных ионов. Решения уравнения M2.

Как видно из диаграммы полученные при решении уравнения M2 значения энергии хорошо согласуется с экспериментальными значениями.

Отметим, что в рамках данной работы не анализируются причины такого поведения электрона в атоме водорода и в водородоподобных ионах. Возможно этой проблеме будет посвящена отдельная статья.

1. Основы квантовой теории и атомной физики: Учеб. пособие /Ю.Н.Колмаков, Ю.А.Пекар, Л.С.Лежнева, В.А.Семин; Тул.гос.ун-т. - Тула, 2005. - 147 с.

2. http://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_(data_page)