

Г е л и й

Дангян А.Э. arai_k_d@hotmail.com

2015г.

Введение

При построении любой теории атома гелия, не зависимо это классическая или квантовая теория, авторы всеми силами стараются как можно точно получить значение, так называемой энергии основного состояния. Для этого придумывают самые причудливые траектории движения электронов и стараются подгонять расчеты для получения значения этой энергии, что составляет порядка -79 эВ.

Давайте проанализируем как же получено это значение и что из себя представляет.

Значение энергии основного состояния получают двумя методами 1. это экспериментальным путем и 2. теоретическими расчетами.

Экспериментальным значением считается сумма первого 24.6 эВ. и второго 54.4 эВ. потенциалов **последовательной** ионизации атома. Где второй потенциал 54.4 эВ. просто рассчитывается по формуле водорода, для однократно ионизированного гелия в основном состоянии.

В таком подходе скрыта грубая ошибка. Какая гарантия, что после удаления первого электрона, потратив энергию 24.6 эВ. в этот момент оставшиеся водородоподобный ион гелия будет находится в основном состоянии с энергией -54.4 эВ. ?

Такой гарантии не существует.

Поэтому, энергия основного состояния атома гелия, не равна сумме первого и второго потенциалов **последовательной** ионизации, а равна энергии **одновременной ионизации двух электронов**.

Теперь проведем анализ теоретических методов получения значения энергии основного состояния.

Лучше всего начать анализ теоретических методов получения значения -79 эВ, с цитаты из книги "Фейнмановские лекции по физике" том 8.9 "квантовая механика" глава 18. § 3. [Средняя энергия атома](#)

"С помощью (18.30) можно рассчитать среднюю энергию атомного состояния, даже не зная уровней энергии. Нужна только волновая функция. Это очень важный закон. Расскажем об одном интересном его применении. Пусть вам нужно узнать энергию основного состояния некоторой системы, скажем атома гелия, но вы затрудняетесь решить уравнение Шредингера для волновой функции из-за большого числа переменных. Положим, однако, что вы решили попробовать какую-то волновую функцию (выбрав ее по своему желанию) и подсчитать среднюю энергию. Иначе говоря, вы пользуетесь уравнением (18.29), обобщенным на три измерения, чтобы узнать, какова была бы средняя энергия, если бы атом был на самом деле в состоянии, описываемом этой волновой функцией. Эта энергия, бесспорно, окажется выше энергии основного состояния – самой

низкой энергии, какую может иметь атом. Возьмем теперь новую функцию и вычислим новую среднюю энергию. Если она ниже, чем было при первом вашем выборе, значит, вы подошли ближе к истинной энергии основного состояния. Если вы немного поразмыслите, вы, конечно, начнете пробовать такие функции, в которых есть несколько свободных параметров. Тогда энергия выразится через эти параметры. Варьируя параметры так, чтобы получить наименьшую мыслимую энергию, вы тем самым перепробуете за один раз целый класс функций. Скорее всего вы обнаружите, что понижать энергию становится все труднее и труднее, т. е. начнете убеждаться в том, что уже довольно близко подошли к наименьшей возможной энергии. Именно так и был решен атом гелия – никаких дифференциальных уравнений не решали, а составили особые функции со множеством поддающихся подгонке параметров, которые были подобраны так, чтобы дать средней энергии наименьшее значение."

Обратите внимание на последнюю фразу: **"Именно так и был решен атом гелия – никаких дифференциальных уравнений не решали, а составили особые функции со множеством поддающихся подгонке параметров, которые были подобраны так, чтобы дать средней энергии наименьшее значение."**

Никаких дифференциальных уравнений не решали, а использовали приближенные математические методы, а именно: метод возмущений, метод вариации, метод самосогласованных полей и т.п.

И получили фактически минимальное значение искомой функции. То есть полученное значение на самом деле является минимальным значением энергии дна потенциальной ямы. А как нам известно из квантовой механики, частица не может спокойно лежать на дне потенциальной ямы неподвижно, в состоянии с минимальной энергией. Частица совершает как минимум нулевые колебания. И для нахождения минимальной энергии необходимо учитывать и энергию нулевых колебаний тоже.

Все сказанное доказывает, что значение -79 эВ не является энергией основного состояния атома гелия. Для получения энергии основного состояния необходимо к этому значению прибавить энергию нулевых колебаний электронно-ядерной системы оболочки атома.

Модель атома гелия и уравнение Шредингера

Для описания атома гелия были предложены многочисленные модели. В данном обзоре будем пользоваться моделью похожую на предложенную Ленгмюром. Два электрона занимают преимущественно диаметрально противоположные положения и совершают угловые и радиальные колебания. Теоретическое обоснование данной модели можно найти в работе [1].

Уравнение Шредингера для атома гелия имеет следующий вид:

$$\left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = E\Psi \quad (1)$$

Как известно, полному разделению энергии между электронами, препятствует потенциальная энергия взаимодействия электронов $\frac{e^2}{r_{12}}$.

Несомненных успехов при разделении потенциальной энергии взаимодействия электронов достиг автор работы [1]. Используя подвижную систему координат автору удалось избавиться от переменной φ . В результате получено достаточно простое уравнение зависящее только от двух переменных r и θ .

Пользуясь подходом описанным в работе [1] приведем уравнение Шредингера для полной оболочки гелия.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) - 2 \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{2 * 4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi + \left[-\frac{\hbar^2}{mr^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{e^2}{2 * 4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\cos \theta} - 1 \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (2)$$

Далее автор при решении допускает элементы подгонки, с целью получения принятого в качестве экспериментального, значения -79эВ .

Как можно заметить, уравнение (2) состоит из двух частей. Левая часть описывает радиальные движения, а правая часть угловые колебания электронной системы.

При отдельном решении радиальной части уравнения, получаем значение энергии основного состояния -83.3эВ .

Казалось бы это означает, что энергия колебаний имеет небольшое значение порядка 3-4 эВ.

И многие авторы так и поступают. Чаше всего колебательная компонента просто игнорируется.

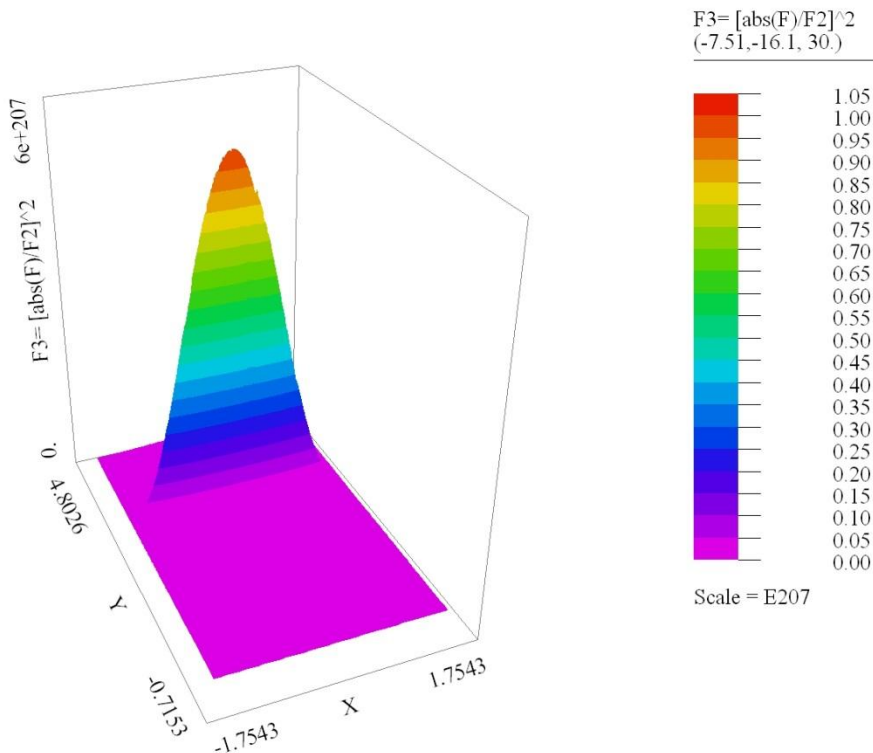
Однако, в работе [2] численным и аналитическим решением углового уравнения показано, что колебательная энергия имеет огромное значение, порядка 80 эВ. Рис.1.

И об игнорировании или отбрасывании не может быть и речи.

В работе [2] также показано, что с учетом только колебательной энергии и без учета радиальной кинетической энергии, оболочка атома гелия имеет энергию -76.9238эВ . А это означает, что добавление в расчет радиальной кинетической энергии, будет только способствовать увеличению этого значения. И величина -79эВ уже станет окончательно недостижимой.

Дальнейшее развитие попыток решения уравнения (2) получило в работе [3]. Применяя адиабатическое приближение, были получены спектр дважды возбужденных состояний и энергия основного состояния -29.3823эВ . Полученное значение является явно завышенным результатом.

В этой связи стоит также упомянуть работу [4]. Результаты которой достаточно хорошо согласуются с результатами работы [3] Рис. 2. Однако, к сожалению в работе [4] ничего не сказано об энергии основного состояния.



ShredingerEq: Grid#1 p2 Nodes=242414 Cells=121007 RMS Err= 1.6e-5
Eexp= -79.00519 Orbital Radius*a0 (pm)= 30.94650 MIN_Y(F)= 78.22269 MAX_Y(F)= 80.16008 INTEGRAL

Рис.1 Численное решение углового уравнения

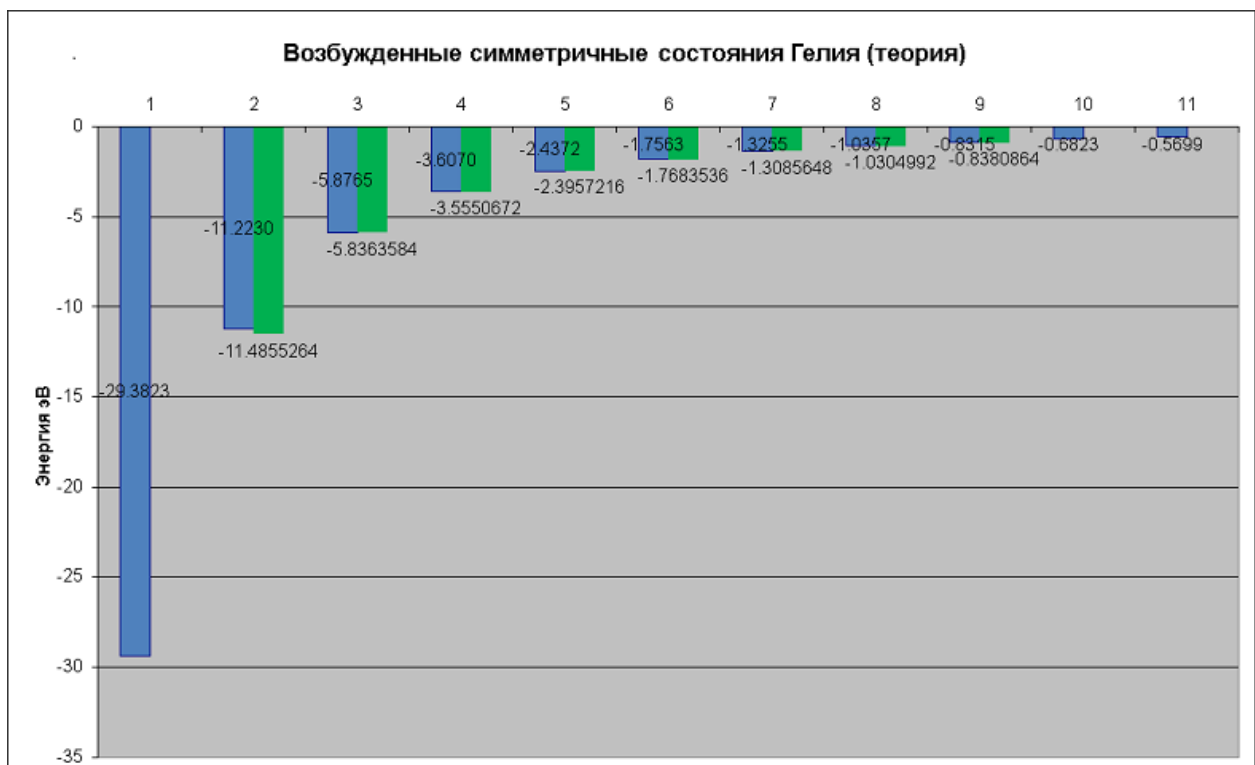


Рис.2 Сравнительная диаграмма результатов работ [3] и [4]

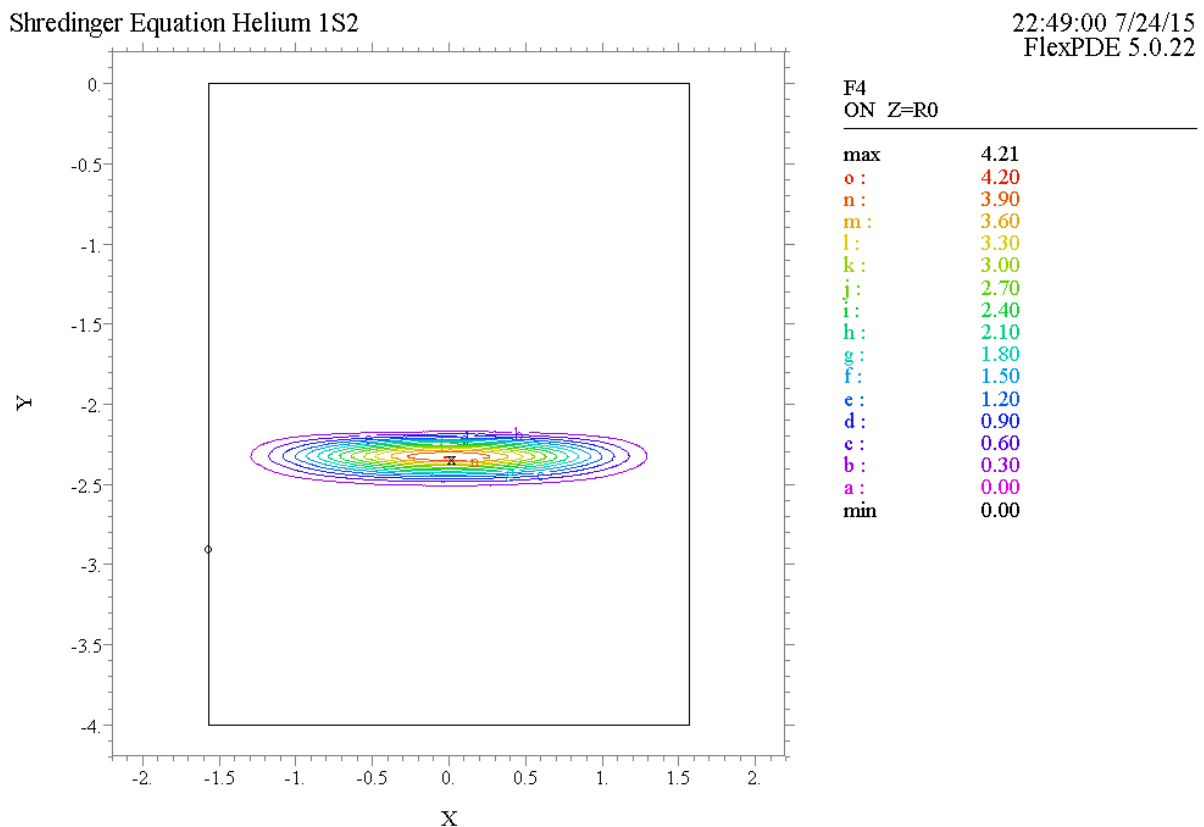
Подведем промежуточный итог.

1. При решении радиального уравнения, без учета энергии колебаний электронной системы, получается значение энергии основного состояния -83.3 эВ. Полученное значение вводит в заблуждение относительно величины колебательной энергии.
2. При отдельном решении углового уравнения, получается значение энергии колебаний порядка 80 эВ. Следовательно, об игнорировании колебательной энергии не может быть и речи.
3. Адиабатическое приближение неприемлемо для удовлетворительного решения уравнения (2).

Все приведенные выше рассуждения подсказывают, что для получения правильного или удовлетворительного результата, необходимо решать уравнение (2) численными методами.

И такое решение было проведено в среде пакета для решения систем дифференциальных уравнений FlexPDE.

На Рис. 3 показан результат решения.



ShredingerEQ: Grid#4 p2 Nodes=1034000 Cells=752553 RMS Err= 9.8e-4
E_{max}*27.2= -39.70546 MIN_Y(F4)*27.2= 0.000000 MAX_Y(F4)*27.2= -63.36448 Integral= 1.245704

Рис. 3 Численное решение уравнения (2)

В результате численного решения уравнения (2), получено значение энергии основного состояния гелия -63.36448 эВ. Отметим, что это значение не является окончательным и совершенно точным. Потому что, для получения точного значения, необходимы гораздо более мощные компьютеры и длительное время.

Литература:

- [1] [Назарян А.Х “Многоэлектронные атомные оболочки” 2006 г.](#)
- [2] [Дангян А.Э. “Гелий эпизод 2” 2012г.](#)
- [3] [Дангян А.Э. “Гелий эпизод 3” 2012г.](#)
- [4] [Киселев А.А. “Анализ хаотической структуры спектра дважды возбужденного состояния атома гелия и вычисление параметра Броди”.](#)