

Расчет энергии ионизации трехэлектронных систем на основе модифицированной модели атома Бора

Островский Николай Владимирович,
кандидат технических наук, доцент
Вятский государственный университет (г. Киров)
01.04.15
Onv1@yandex.ru

Аннотация. В данной работе описано использование модифицированной модели атома по Н. Бору для расчета энергии ионизации внешнего электрона трехэлектронных систем типа $1s^2 2s^1$ (Li, Be^+, B^{+2}, C^{+3}). Наряду с классическими уравнениями Бора модель включает модифицированное уравнение электростатического взаимодействия, экспериментальное уравнение для вычисления поправки к полной энергии спаренных электронов, специальную функцию для нахождения квантованного радиуса орбиты электрона. Модель не содержит каких-либо вариационных коэффициентов. Относительная погрешность в вычислениях составила не более 1,3 % отн.

Ключевые слова: Энергия ионизации, квантово-механический расчет, литий, бериллий, бор, углерод

Calculation of Ionization Energy of Three-Electronic Systems on the Basis of the Bohr's Modified Atom Model

Ostrovskiy Nilolay Vladimirovich,
Ph. D., Associate Professor,
Vyatka State University (City of Kirov, Russia)

Abstract. In the article is used the Bohr's modified atom model for calculation of ionization energy of external electron in three-electronic systems of type $1s^2 2s^1$ (Li, Be^+, B^{+2}, C^{+3}). Alongside with the classical equations of N. Bohr the model includes the modified equation of electrostatic interaction, the experimental equation for calculation of the amendment to full energy of coupled electrons, special function for a finding of quantized radius of an electron orbit. The model does not contain any variational factors. The relative error in calculations has made no more than 1.3 %.

Key words: Ionization Energy, quantum-mechanical calculation, lithium, beryllium, boron, carbon

Введение

В 1913 г. Нильсом Бором на основе представлений Резерфорда была предложена модель строения атома [1], согласно которой электрон в атоме обращается вокруг ядра по круговой орбите так, что сила электростатического притяжения равна центробежной силе. На основе этой теории им была построена модель атома водорода, которая дает превосходную сходимость с экспериментальными данными. Аналогичные результаты могут быть получены и для других одно-

электронных систем (ионов). Но в случае многоэлектронных систем результаты оказываются неудовлетворительными и в настоящее время теория Бора не имеет практического значения. Однако то высокое совпадение между расчетами и экспериментом, которое дает теория Бора в случае одноэлектронных систем, вряд ли является случайным.

Ранее автором было показано, что основной причиной неудовлетворительного описания на основе теории Бора сложных систем является неадекватность данным системам

уравнения Кулона [2]. Наряду с этим было предложено рассматривать спаренные электроны как квазичастицы и найдено уравнение, позволяющее вычислить поправку к Борвской энергии ионизации электрона в двухэлектронных системах [3]. С использованием указанных усовершенствований была построена ортогональная модель молекулы водорода, дающая межъядерное расстояние, соответствующие минимуму энергии системы, равное 0,87 Е по сравнению с экспериментальным значением 0,74 Е, и энергию связи $7,23 \cdot 10^{-12}$ эрг по сравнению с экспериментальным значением $7,19 \cdot 10^{-12}$ эрг [2].

В данной работе те же подходы применены к трехэлектронным система — атому лития и ионам гелия, бериллия, бора и углерода. Ввиду того, что взаимодействие между спаренными электронами не вполне понятно, для вычисления их энергии был использован полуэмпирический подход.

1. Алгоритмы расчетов

1.1. Классические уравнения Бора

В теории Бора электрон движется вокруг ядра по круговой орбите так, что сила электростатического притяжения уравновешена центробежной силой (в системе СГСЭ) [1]:

$$Ze^2/r^2 = m_e u^2/r, \quad (1)$$

где Z — атомный номер, а e , m_e , u и r — соответственно заряд, масса, скорость и радиус орбиты электрона.

Момент количества движения электрона пропорционален $h/2\pi$ [1]:

$$m_e u r_n = nh/2\pi, \quad (2)$$

где n — целое число, равное номеру орбиты, h — постоянная Планка.

В результате преобразований получаем [4, с. 31]:

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e Z e^2}. \quad (3)$$

Энергия электрона равна сумме кинетической и потенциальной энергии, а из равенства (1) следует, что кинетическая энергия равна половине абсолютного значения потенциальной энергии. Исходя из этого, мы получаем уравнение для энергии электрона на орбите n [4, с. 31]:

$$E_n = E_K + E_P = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}. \quad (4)$$

1.2. Уравнение электростатического взаимодействия

Ученые МГУ [5, с. 268] проводят аналогию между небесной и волновой механикой, указывая, что в небесной механике чисто теоретический подход не позволяет получить точное описание движения небесных тел. Причина этого в том, что уравнение Ньютона не позволяет решить задачу трех тел. Уравнение Кулона:

$$F_E = q_1 q_2 / r_{12}^2, \quad (5)$$

где q_1 и q_2 величины взаимодействующих зарядов, а r_{12} — расстояние между ними, аналогично уравнению Ньютона и также непригодно для сложных систем.

В работе [2] для описания электростатического взаимодействия между зарядами 1 и 2 в присутствии заряда 3 было использовано уравнение:

$$F_{12} = q_1 \Gamma_{12} \left(q_2 / r_{12}^3 + q_3 \cos \beta / r_{23}^3 \right), \quad (6)$$

где: r_{12} и r_{23} — расстояния между зарядами 1 и 2, 2 и 3 соответственно; β — угол между r_{12} и r_{23} .

1.3. Энергия спаренных электронов

Следует признать, что природа взаимодействия электронов, занимающих одну орбиту ("спаренных" электронов), не вполне понятна. Поэтому для вычисления их энергии ионизации используют эмпирические зависимости [6]. В работе [3] было показано, что с высокой точностью ($R^2 = 1.00000$) энергия ионизации двухэлектронных частиц (H^- , He ,

Li^+ , Be^{+2}) может быть вычислена по уравнению (в эргах):

$$I_{DE} = 2,17953 \cdot 10^{-11} Z^2 + 2,71978 \cdot 10^{-11} Z - 6,60977 \cdot 10^{-12}, \quad (7)$$

где Z — заряд ядра.

При этом разница между экспериментальным значением энергии ионизации и значением, вычисленным по уравнению Бора (3), равна, эрг:

$$\Delta E_I = 1,440 \cdot 10^{-19} / r_Z - 6,620 \cdot 10^{-12}, \quad (8)$$

где r_Z — Боровский радиус орбиты электрона.

1.4. Квантованное значение радиуса орбиты электрона [7]

Как было указано выше, радиус орбиты электрона определяется однозначно с одной стороны равенством силы электростатического взаимодействия центробежной силе (1), а с другой стороны, величиной момента количества движения, определяемой уравнением (2).

В общем виде мы можем записать:

$$F_E = m_e u^2 / r_Z. \quad (9)$$

Выразив величину скорости из уравнения (2), подставив ее в уравнение (9) получим:

$$F_E = \frac{m_e n h^2}{4 \pi^2 m_e^2 r_Z^3}. \quad (10)$$

Разделив обе части уравнения (10) на e^2 заметим, что правая часть уравнения содержит выражение для r_1 (см. уравнение (3)) в атоме водорода, которое обычно обозначают как a_0 :

$$\frac{F_E}{e^2} = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m_e e^2 r_Z^3} = \frac{n^2 a_0}{r_Z^3}. \quad (11)$$

Для систем, состоящих из многих частиц, выражение для F_E может быть весьма сложным, что затрудняет аналитическое решение уравнения (11). Но мы можем ввести специальную функцию — $\varphi(r_Z)$ — и найти ее корень, т. е. значение r_Z при котором значение функ-

ции равно нулю, численно с применением ЭВМ. Это значение r_Z и будет квантованным значением радиуса орбиты электрона.

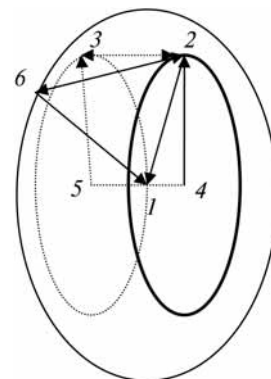
$$\varphi(r_Z) = n^2 a_0 - r_Z^3 F_E(r_Z) / e^2. \quad (12)$$

2. Модель трехэлектронной системы

В модели Бора электроны движутся по круговым орбитам. Для двухэлектронной системы (нижних электронов, обозначаемых, обычно, как $1s^2$) возможно два варианта: 1) одна орбита находится внутри второй и 2) обе орбиты находятся в параллельных плоскостях, сдвинутых относительно ядра. Поскольку в рассматриваемой модели мы отказались от анализа взаимодействия спаренных электронов, а в уравнениях (7) и (8) используется одна и та же величина радиуса орбиты электронов, то мы выбираем второй вариант.

Орбиту внешнего электрона ($2s$) мы расположим в плоскости, параллельной плоскостям нижних электронов, проходящей через ядро. В итоге мы получим модель, которую логично назвать трициклической (см. рисунок).

Заряд электрона на круговой орбите логично рассматривать как распределенный. Это может быть обусловлено как волновыми свойствами электрона, так и его высокой скоростью движения по орбите ($2,19 \cdot 10^8$ см/с в атоме водорода). Тогда сила со стороны ядра, воздействующая на элемент заряда внешнего электрона (индекс б), с учетом воздействия



Трициклическая модель:

1 — ядро; 2 и 3 — орбиты $1s$ -электронов; 4 и 5 — центры орбит $1s$ -электронов; 6 — орбита $2s$ -электрона

элементов заряда внутренних электронов (индексы 2 и 3) исходя из уравнения (6) будет описываться следующим образом:

$$d^2F_{61} = r_{61} \times \left(\frac{Zedq_6}{r_{61}^3} - \frac{dq_6dq_2 \cos \beta_{62}}{r_{62}^3} - \frac{dq_6dq_3 \cos \beta_{63}}{r_{63}^3} \right), \quad (13)$$

где dq_i — элементы зарядов электронов, r_{ij} — расстояния между элементами зарядов электронов, β_{62} — угол между r_{61} и r_{62} , β_{63} — угол между r_{61} и r_{63} .

Если принять, что заряд распределен по окружности равномерно, то величина элемента заряда будет равна $dq = ed\alpha/2\pi$, где $d\alpha$ — элемент окружности орбиты. Для того чтобы найти полную силу, необходимо провести интегрирование по всем трем окружностям, но поскольку орбиты нижних электронов симметричны, все сводится к двойному интегрированию:

$$F_{61} = r_{61} \times \left(\frac{Ze^2}{2\pi r_{61}^3} \int_0^{2\pi} d\alpha_6 - \frac{2e^2}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \beta_{62}(\alpha)}{r_{62}^3(\alpha)} d\alpha_2 d\alpha_6 \right) = e^2 r_{61} \left(\frac{1}{r_{61}^3} - \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \beta_{62}(\alpha_2) d\alpha_2}{r_{62}^3(\alpha_2)} \right). \quad (14)$$

В случае нижних электронов в рамках данной модели мы учитываем только влияние внешнего электрона. Тогда сила притяжения электрона к ядру будет описываться уравнением:

$$F_{21} = e^2 r_{21} \left(\frac{Z}{r_{21}^3} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\cos \gamma_{26}(\alpha_6) d\alpha_6}{r_{26}^3(\alpha_6)} \right), \quad (15)$$

где γ_{26} — угол между r_{21} и r_{26} .

Потенциальную энергию заряда мы определим как произведение силы, действующей на заряд, на расстояние от точки воздействия (ядра) до заряда:

$$E_{P, 6} = F_{61} r_{61}, \quad (16)$$

а кинетическая энергия будет равна половине абсолютного значения потенциальной энергии.

В случае нижних электронов центр орбиты не совпадает с ядром, и равновесие будет описываться следующим уравнением:

$$F_{21} \cos \delta = m_e u^2 / r_{24}, \quad (17)$$

где δ — угол между r_{21} и r_{24} .

Соответственно и кинетическая энергия нижних электронов определяется проекцией F_{21} на r_{24} :

$$E_{K, 2} = (F_{21} r_{21} \cos \delta) / 2. \quad (18)$$

Функции для нахождения квантованных радиусов орбит приобретут вид:

$$\varphi_{2(3)}(r_Z) = a_0 - r_{Z, 2}^3 F_{21} \cos \delta / e^2; \quad (19)$$

$$\varphi_6(r_Z) = a_0 - r_{Z, 6}^3 F_{61} / e^2. \quad (20)$$

В случае $2s$ электрона мы так же должны использовать $n = 1$, так как в модели Бора квантовое число $n = 1$ отвечает основному состоянию электрона, а большие значения — возбужденным.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

В расчетах были использованы следующие значения: $m_e = 9,1091 \cdot 10^{-28}$ Г, $e = 4,803 \times 10^{-10}$ см^{3/2}Г^{1/2}с⁻¹, $c = 2,9979 \cdot 10^{10}$ см/с, $h = 6,6256 \cdot 10^{-27}$ эрг·с [8]. Экспериментальные величины энергий ионизаций взяты из книги [9]. Поиск квантованных значений r_{21} и r_{61} проводился на ЭВМ для условия $\varphi < 0,001a_0$ и с шагом $\pi/1800$ по α , $0,0001a_0$ по r_{21} и $0,001r_{21}$ для r_{61} .

В результате мы получили набор решений для различных расстояний между плоскостями орбит нижних электронов (табл. 1). Как видно из таблицы, по мере увеличения расстояния между плоскостями орбит нижних электронов их радиусы плавно увеличиваются, что связано с уменьшением притяжения к

ядру. При этом также возрастает радиус орбиты внешнего электрона, который отталкивается от ядра нижними электронами. Все это ведет к увеличению энергии системы. Так при изменении r_{45} от 0,01 до $0,1a_0$ потенциальная энергия каждого из нижних электронов увеличивается от $-39,35 \cdot 10^{-11}$ до

$-37,76 \cdot 10^{-11}$ эрг, а потенциальная энергия верхнего электрона — от $-2,366 \cdot 10^{-11}$ до $-2,332 \cdot 10^{-11}$ эрг. Поправка к суммарной энергии нижних электронов изменяется от $7,513 \cdot 10^{-11}$ до $7,263 \cdot 10^{-11}$ эрг. В результате полная энергия системы возрастает от $-33,04 \cdot 10^{-11}$ до $-32,06 \cdot 10^{-11}$ эрг.

Таблица 1

Различные решения системы уравнений для трициклической модели атома лития

r_{45}, a_0	r_{24}, a_0	r_{61}, a_0	φ_6	$E_{Li}, \text{эрг} \cdot 10^{-11}$	$I_{Li}, \text{эрг} \cdot 10^{-11}$	Ошибка вычисления I_{Li}
0,001	0,333	1,357	0,0008	-33,04	1,301	+53
0,01	0,333	1,357	0,0009	-33,03	1,286	+51
0,02	0,333	1,357	0,0010	-32,99	1,254	+47
0,03	0,334	1,358	0,0009	-32,95	1,207	+42
0,04	0,334	1,359	0,0008	-32,87	1,131	+33
0,05	0,335	1,360	0,0007	-32,77	1,029	+21
0,06	0,337	1,361	0,0007	-32,67	0,927	+8,8
0,065	0,337	1,362	0,0009	-32,60	0,863	+1,3
0,07	0,338	1,363	0,0010	-32,55	0,808	-5,4
0,08	0,340	1,364	0,0009	-32,39	0,652	-24
0,09	0,341	1,366	0,0008	-32,19	0,446	-48
0,10	0,343	1,368	0,0008	-32,06	0,320	-63
0,20	0,404	1,420	-0,11	-27,37	-4,368	-613
0,30	0,449	1,513	-0,15	-24,69	-7,054	-928

Таблица 2

Результаты расчетов энергий ионизации трехэлектронных систем

r_{45}, a_0	r_{24}, a_0	r_{61}, a_0	φ_6	$E_M, \text{эрг} \cdot 10^{-11}$	$I_M, \text{эрг} \cdot 10^{-11}$	Ошибка вычисления $I_M, \%$
Атом лития						
0,065	0,337	1,362	0,0009	-32,60	0,863	+1,3
Ион Be^+						
0,079	0,257	0,717	0,0008	-62,42	2,918	+0,1
Ион B^{+2}						
0,081	0,209	0,484	0,0005	-102,1	6,081	+0,1
Ион C^{+3}						
0,080	0,177	0,362	0,0008	-151,6	10,29	-0,4

Наилучшая сходимость с экспериментальным значением полной энергии атома лития (+0,03 % отн.) достигается при r_{45} , равном $0,065a_0$. Вычисленная при этом энергия ионизации атома составила $0,863 \cdot 10^{-11}$ эрг, что на 1,3 % отличается от экспериментально найденной величины. Данный результат является более чем удовлетворительным, учитывая, что он получен для чисто теоретического расчета.

Аналогичные расчеты были проведены и для некоторых других трехэлектронных систем (см. табл. 2). Для иона He^- решения отсутствуют.

Величина энергии ионизации атома лития, вычисленная в рамках модели Шредингера, составила 4,23 эВ [10, с. 86—91] ($0,668 \cdot 10^{-11}$ эрг), что на 21,5 % отн. меньше экспериментального значения.

Вывод

Использование модифицированной модели Бора, в которой "спаренные" $1-s$ электроны обращаются по параллельным орбитам, сдвинутым относительно ядра, позволяет рассчитать энергию ионизации внешнего $2s$ электрона в трехэлектронных системах типа $1s^2 2s$ без использования вариационных коэффициентов и итерационных методов с отно-

сительной погрешностью, не превышающей 1,3% отн.

Список литературы

1. Бор Н. О строении атомов и молекул: Избранные научные труды. Т. 1. М.: Наука, 1970. С. 84—148.
2. Островский Н.В. Динамическая модель молекулы водорода. II. Ортогональная модель молекулы водорода // Интернет-конференция "Информационно-вычислительные технологии в науке". 25.02.2008. URL: http://www.ivtn.ru/2008/pdf/d08_21.pdf (дата обращения 01.10.2011).
3. Островский Н.В. Об энергии основных состояний и энергии ионизации двухэлектронных атомов и ионов (на основе теории строения атома Нильса Бора) // Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции "Наука—производство—технологии—экология". Киров: Вятский государственный университет, 2008. Т. 3. С. 197—199.
4. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1971. 416 с.
5. Соколов А.В., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М. Квантовая механика. М.: Просвещение, 1965. 638 с.
6. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: ГИФМЛ, 1960. С. 235—243.
7. Островский Н.В. Нахождение квантованного радиуса орбиты электрона // Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции ИТТМ-2009. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2009. Ч. 2. С. 152—155.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 1969. 224 с.
9. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
10. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 2. М.: Мир, 1974. 316 с.