

Сглаживание скачков решения
обыкновенных дифференциальных уравнений
или вычисление собственной энергии многоэлектронного атома

Якубовский Е.Г.

E-mail yakubovski@rambler.ru

При переходе с одного уровня энергии на другой, происходят скачки волновой функции при решении уравнения Шредингера. Каким образом можно сгладить этот переход? Для этого надо строить волновые функции в виде ряда с дробным индексом. При этом волновая функция с дробным индексом будет иметь конечное число членов. Учитывая равенство знаменателя дробного индекса количеству электронов, получим количество разных волновых функции, равное числу электронов. Переход с одного уровня на другой реализуется при непрерывной зависимости волновой функции с большим целым значением знаменателя индекса. Вычисленная на основании предложенного метода энергия электронов в атоме гелия и энергия ионов лития, бериллия, бора, углерода оказалась имеет ошибку 0.27%, что в 4 раза точнее вариационного метода. Вычислена энергия ионизации 2,3 периода таблицы Менделеева с ошибкой порядка 10%.

Решение уравнения Шредингера сводится к нахождению волновой функции в виде $R = \rho^l \exp(-\rho/2)w(\rho)$ см. [1], причем имеем дифференциальное уравнение

$$\rho w''(\rho) + (2l + 2 - \rho)w' + (n - l - 1)w = 0. \quad (1)$$

Удовлетворяющая этому дифференциальному уравнению гипергеометрическая волновая функция равна

$$w = F(-n + l + 1, 2l + 2, \rho). \quad (2)$$

При вещественном первом аргументе гипергеометрической волновой функции решение имеет бесконечное число членов и этот ряд расходится. При целом отрицательном первом аргументе в формуле (2) решение имеет конечное число членов ряда. Но при первом аргументе в формуле (2), равном $-n_r - \frac{p}{q} = -n - \frac{p}{q} + l + 1, p \leq q$ решение имеет тоже конечное число членов.

Будем искать решение в виде

$$w(\rho) = c_0 + c_{1/q}\rho^{1/q} + \dots + c_{n_r+p/q}\rho^{n_r+p/q} + \dots \quad (3)$$

Подставляем в дифференциальное уравнение (1), получим рекуррентное соотношение

$$c_{n_r+(p+1)/q} \left(n_r + \frac{p}{q} + 1\right) \left(n_r + \frac{p}{q} + 2l + 2\right) + c_{n_r+p/q} \left(n_r + \frac{p}{q} - n - \frac{p}{q} + l + 1\right) = 0.$$

Тогда член ряда $n_r + \frac{p}{q} = n + \frac{p}{q} - l - 1$ будет последним не нулевым членом ряда (3) и определится волновая функция в виде полинома. Значение энергии

$$\int \psi_{n+p/q}^{-1} \hat{H} \psi_{n+p/q} d^3 x^l = E_{n+p/q} = -\frac{1}{2\left(n + \frac{p}{q}\right)^2} = -\frac{1}{2\left(n_r + \frac{p}{q} + l + 1\right)^2}. \quad \text{Величина}$$

обратной функции равна $\psi_{n+p/q}^{-1} = \sum_{u,v} \langle \psi_{n+p/q} | \psi_{u+v/q} \rangle^{-1} \psi_{u+v/q}$, где

скалярное произведение равно $\langle \psi_{n+p/q} | \psi_{u+v/q} \rangle = \int \psi_{n+p/q} \psi_{u+v/q} d^3 x^l$. Для

существования обратного значения матрицы, необходимо, чтобы базисные

волновые функции были независимы. Формула для энергии электрона

получается из определения собственной энергии $\hat{H} \psi_{n+p/q} = E_{n+p/q} \psi_{n+p/q}$

умножением на величину $\psi_{n+p/q}^{-1}$ с последующим интегрированием

$$\begin{aligned} \int \psi_{n+p/q}^{-1} \hat{H} \psi_{n+p/q} d^3 x &= E_{n+p/q} \int \psi_{n+p/q}^{-1} \psi_{n+p/q} d^3 x = \\ &= E_{n+p/q} \sum_{u,v} \langle \psi_{n+p/q} | \psi_{u+v/q} \rangle^{-1} \langle \psi_{u+v/q} | \psi_{n+p/q} \rangle = E_{n+p/q}. \end{aligned}$$

При выводе этой формулы не используется модуль волновой функции, а используется обратная функция. Это позволяет использовать ее в комплексном пространстве с комплексной энергией для не самосопряженных операторов. В случае самосопряженных операторов энергия будет действительной. Волновая функция в данном примере будет комплексной, но уровни энергии действительны. Величину p/q не следует умножать на иррациональный параметр α , так тогда формула не будет определять следующий уровень энергии.

Ряд (3) определяется не однозначно, он имеет q значений, по числу ветвей волновой функции. Для одного электрона в атоме водорода имеется единственная ветвь, $p=0$. Для q электронов имеется $q, p=0, \dots, q-1$ ветвей волновой функции. Для не водородоподобных атомов число $n_r=0$.

Можно сделать предположение, что все скачки решений дифференциальных уравнений, зависящие от целого числа, происходят плавно, пробегая рациональные значения от нуля до единицы. Так целые числа в решении $\exp[(n+p/q)\varphi]$, тоже изменяются почти непрерывно, пробегая рациональные значения p/q от нуля до единицы, при этом период кратен 2π . Угловая зависимость или телесным угол, имеющий период 4π построен см. [2], по-видимому для более сложной конфигурации электронов можно построить углы, имеющие больший период. Для этого надо использовать совокупность обходов телесных и обычных углов.

При вычислении орбитального момента, орбитальное число может быть рациональным, имеющий корень из радиуса в волновой функции. При этом дробная часть показателя степени радиуса пропорциональна обратному числу количества электронов.

Вычислим энергию атома гелия по предлагаемым формулам. Энергия двух электронов основного состояния атома гелия равна

$E = -Z^2[1 + 1/(1 + 1/2)^2]/2 = -2.888 \text{ а.е.д.}$, при энергии, определяемой с помощью вариационного метода $E = -(Z - 5/16)^2 = -2.85$.

Экспериментальное значение энергии равно $E = -2.90$ см. [1] задача к §69.

Ошибка вычисления энергии основного состояния электронов атома гелия по предлагаемому методу равна 0.5%, что в 5 раз точнее вариационного метода.

В случае иона следующего элемента таблицы Менделеева для вычисления энергии ионизации нужно использовать квантовые числа основного состояния атома водорода, к предлагаемой формуле двух внешних электронов

$E = -\frac{Z^2}{2} \left[1 + \frac{1}{(1 + 1/Z)^2} \right] + \Delta E$ нужно добавить член учитывающий разность

между энергией двух электронов с целым орбитальным числом и электронами с увеличенным орбитальным числом в виде дроби. Эта дробь для орбитального квантового числа, равного l равна $p/Z, p=0, \dots, Z$. При этом не будет учитываться вклад электронов с целым орбитальным числом, а поправка на не целое орбитальное число учтется. При вычислении энергии атома, надо учитывать члены с дробным орбитальным числом.

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{Z^2}{2(Z-1)} \left\{ \sum_{k=2}^{Z-1} \left[\frac{1}{(1+k/Z)^2} - \frac{1}{(1+(k+1)/Z)^2} \right] \right\} = \\ &= -\frac{Z^2}{2(Z-1)} \left[\frac{1}{(1+2/Z)^2} - \frac{1}{2^2} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Для атома гелия эта поправка равна нулю. Нельзя использовать иррациональные значения коэффициентов, так как энергия должна зависеть от рациональных чисел. Нельзя делить эту поправку на количество разностей в сумме (4), т.е. на $Z-2$, так как тогда для атома гелия получим неопределенность $0/0$, которая по правилу Лопиталья дает конечный вклад. Необходимо, чтобы вклад этого члена в атоме гелия равнялся нулю. Ближайшее целое значение к количеству разностей в сумме (4) $Z-2$

равняется $Z-1$. Если использовать $Z-3$, то появится сингулярность при условии $Z=3$.

Кроме того, количество нулей волновой функции постоянно для электронов и равно $Zn_r + Z$. Это приводит к отличию волновых функций от волновой функции водородоподобного атома. Оказалось, что для описания иона сложного атома при вычислении энергии ионизации надо использовать квантовые числа атома водорода при использовании идеологии дробных квантовых чисел. Увеличенное на дробное значение орбитальное квантовое число равно $l + p/Z, p=0, \dots, Z$. Построено решение с помощью волновых чисел атома водорода для элементов с целой части главного квантового числа равного $n=2$. Аналогичное построение для произвольного главного квантового числа. Отметим, что энергия системы для ионов с двумя электронами на внешней орбите зависит от атомного номера и от целого орбитального квантового числа, причем n_r и l надо брать у атома водорода. В случае иона с одним внешним электроном появляется зависимость от n_r и l причем энергия рассматривается для иона с двумя электронами при использовании данных атома водорода. В общем случае для ионов с двумя электронами формула имеет вид

$$E_{nZ} = -\frac{Z^2}{2} \left[\frac{1}{n^2} + \frac{1}{\left(n + \frac{1}{Z}\right)^2} \right] - \frac{Z^2}{2(Z-1)} \left[\frac{1}{\left(n + \frac{2}{Z}\right)^2} - \frac{1}{(1+n)^2} \right], n=1+l+n_r$$

Величина n_r не определяет количество нулей волновой функции в случае добавки дробной части, и в случае двух электронов радиальное квантовое число берется соответствующим атому водорода. При этом ионы гелия, лития, бериллия, бора, углерода используют одинаково считаемый спектр атома водорода с учетом дробных добавок к квантовым числам.

Имеется общая формула по степеням количества электронов в атоме для двух электронов на внешней орбите, определяющая энергию двух электронов с орбитальным и радиальным квантовым числом, равным нулю см. [3] §31

$$E_Z = (-2Z^2 + 1.25Z - 0.01488 + 0.01752Z^{-1} - 0.00548Z^{-2}) \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$$

Составим таблицу теоретических и экспериментальных значений энергии двух электронов. Экспериментальные данные взяты из [3] §31. 4 строка это данные, полученные с помощью вариационного метода.

Z	2	3	4	5	6
Е, эВ эксп.	78.98	198.04	371.51	599.43	881.83
Е, эВ теор.	78.60	198.05	371.1	598.45	880.23
Е, эВ вар.	77.48	196.52	369.99	597.88	880.18

Вариационный метод дает постоянную ошибку в ~ 1.5 эВ при средней относительной ошибке 1.05%. Предлагаемый метод дает среднюю относительную ошибку 0.27%.

Предлагаемый метод дробных добавок надо использовать для всех элементов таблицы Менделеева, причем используя стандартные квантовые числа каждого элемента. В случае ионов с двумя внешними электронами известны коэффициенты для волновой функции с дробным главным квантовым числом, поэтому получился правильный результат энергии ионизации двух электронов. В случае учета многоатомной молекулы эти коэффициенты не известны и не являются константами. Попробуем получить приближенное решение для постоянного значения этих коэффициентов. Энергию ионизации ищем в виде

$$E_Z = \left\{ \frac{\alpha(n+1/8)^2}{(n+Z/8)^2 n^2} + \beta \left[\frac{1}{n^2} - \frac{(n+1/8)^2}{(n+Z/8)^2 n^2} \right] \right\} (1 + \gamma \frac{Z}{8})^3 / (1 + \gamma)^3$$

$$E_8 = \frac{\alpha(n+1/8)^2}{(n+1)^2 n^2} + \beta \left[\frac{1}{n^2} - \frac{(n+1/8)^2}{(n+1)^2 n^2} \right]$$

$$E_1 = \frac{\alpha}{n^2} (1 + \gamma \frac{1}{8})^3 / (1 + \gamma)^3$$

Зная энергию в начале периода E_1 и в конце периода E_8 , можно приближенно оценить энергию промежуточную. При этом изменяется порядок количества электронов в атоме, т.е. переставляются значения энергии ионизации (рассматривается количество электронов в периоде, причем исследуется второй и третий период по 8 электронов)

$$Z = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$$

$$Z_{theory} = 1, 3, 2, 4, 6, 5, 7, 8$$

Данные о энергии ионизации второго периода сведены в таблицу

Z	1	3	2	4	6	5	7	8
E_Z , эВ, эксп	5.39	9.32	8.13	11.26	14.54	13.61	17.42	21.56
E_Z , эВ, теор	5.39	9.10	7.14	11.3	16.1	13.6	18.75	21.56

Параметры $\alpha = 166.97$, $\beta = 4.9416$, $\gamma = 1.3$

Третий период

Z	1	3	2	4	6	5	7	8
E_Z , эВ, эксп	5.14	7.64	5.89	8.15	10.55	10.36	13.01	15.75
E_Z , эВ, теор	5.14	7.66	6.35	9.09	12.24	10.62	13.95	15.75

Параметр $\alpha = 229.158$, $\beta = 4.83201$, $\gamma = 0.8955$

Приведем график энергии ионизации эВ в зависимости от атомного номера



Рис.1. График энергии ионизации в эВ от атомного номера

При переходе с одного уровня энергии на другой уровень, реализуется большое значение q , и происходит плавный переход энергии с одного уровня на другой при плавном изменении волновой функции. Не гладкость этого перехода равна относительной ошибке $1/q$, и может быть сделано меньше любого положительного числа.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика Нерелятивистская теория т.Ш, Наука, М.,1969,768с.
2. Якубовский Е.Г. Решение уравнения Шредингера с учетом спина электрона. «Энциклопедический фонд России», 2017, 6 стр. <http://russika.ru/sa.php?s=1261>
3. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1963, 640стр.