

КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2004 г.

В. А. ШУВАЛОВ

*НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва*

I. Введение. II. Теория. А. Волновые пакеты. Б. Определение энергии и положения электрона в одно- и многоэлектронном атоме. В. Сферический фотон, испускаемый ядром атома. III. Расчеты. А. Первый период Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Б. Второй период. В. Третий и четвертый периоды. Г. Некоторые двух- и многоатомные молекулы. IV. Заключение.

I. ВВЕДЕНИЕ

Точное знание электронной структуры атомов, энергии электронов, распределения электронной плотности, различий между синглетными и триплетными состояниями, закономерностей взаимодействия электронов с электромагнитным излучением и т.д. представляет ключевой интерес для физики, химии и биологии. Так как H, C, N, O, Na, Mg, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn лежат в основе построения биологических молекул, их внутренняя структура и энергетика, в особенности внешних электронов, участвующих в химических взаимодействиях, крайне важны для понимания метаболических процессов в клетке.

Квантовая механика предлагает хорошо развитый аппарат для расчета указанных параметров, с использованием уравнения Шредингера [1–5]. Это направление представляет собой существенно новое развитие классической электродинамики [6]. Однако, несмотря на новейшие достижения расчетной техники и высокоразвитые математические подходы, типа метода Хартри-Фока и его модифика-

Автор благодарит профессоров В.П. Скулачева, Ф.Ф. Литвина, А.А. Богданова и к.ф.-м.н. Н.Д. Гудкова за плодотворное обсуждение результатов и ценные критические замечания.

Адрес для корреспонденции: Shuvalov@issp.serpukhov.su

ций [7–9], пока не удастся уменьшить расхождение между теорией и экспериментом за пределы 1–1,5% даже для такого атома как, He, или для электронов внешних слоев элементов более высоких периодов [7, 8].

Понятно, что для решения названных проблем необходимо правильное представление о квантовой динамике электронов в многоэлектронных атомах. Так, существенное расхождение в размерах электрона, определяемых по эффекту Комптона и классическим расчетам, с размерами электронной области в атоме, предсказываемыми квантовой механикой, указывает на то, что электрон, чтобы побывать во всех частях атома, хотя и с разной вероятностью, должен совершать некие движения со значительными ускорениями. Эти движения, исходя из классической электродинамики [6], должны сопровождаться излучением фотонов, что не рассматривается квантовой механикой.

Развитие квантовой электродинамики в работах Феймана и др. (см. [10, 12]) позволили сформулировать общие принципы динамики электронов в атоме на основе представлений об обмене виртуальными фотонами между ядром и электроном, но пока задача многоэлектронных атомов не нашла своего решения и в этой теории.

Нами в работе [11] была сделана попытка использовать представления Н. Бора в сочетании с подходами квантовой электродинамики для целей количественного описания поведения электронов в атоме. Так, из работ Н. Бора известно, что излучаемый фотон имеет энергию, равную разнице энергии между двумя орбитами электронов. Но фотон также имеет спин, проекция которого на ось движения равна $1 (\hbar)$ и который, согласно квантовой электродинамике [10, 12], является составной частью полного момента импульса фотона. Так как только спин определяется экспериментально для фотона, то для наших целей полный момент количества движения фотона представляется только спином. Тогда фотон должен излучаться при переходе электрона с одной орбиты на другую с изменением момента количества движения электрона, равного \hbar , в соответствии с законом сохранения момента количества движения и соотношением Н. Бора (см. ниже).

В настоящей работе делается попытка более детального описания движения электрона и виртуальных фотонов на основе работы [11] в одно- и многоэлектронных атомах, участвующих в построении молекул биологически важных соединений. Полученные расчеты сравниваются с экспериментальными данными [13, 14].

II. ТЕОРИЯ

Главная идея количественного описания поведения электронов в атоме основывается на постулате Н. Бора о квантовании момента количества движения электрона (L_e) или его проекции на выбранное направление на орбите:

$$\mathbf{L}_e = m_e V_e \mathbf{r}_e = n\hbar, \quad (1)$$

где m_e – масса электрона, V_e – скорость электрона, \mathbf{r}_e – расстояние электрона до ядра, n – главное квантовое число, имеющее целочисленные значения. Как показывается далее, только это выражение необходимо использовать для определения момента количества движения одного и многих электронов на орбите и для нахождения кинетической энергии электронов. Это отличается от выводов квантовой механики, согласно которой $L^2 = l(l+1)\hbar^2$, где $l = 0, \dots, (n-1)$, а кинетическая энергия находится с помощью операторов движения по радиусу-вектору ($T_r = -\hbar^2/(2mr^2)\partial/\partial r(r^2\partial/\partial r)$) и для трансверсального движения ($L^2/(2mr^2)$) [5].

Можно предположить, что взаимное движение электрона (\bar{e}) и протона (p) в атоме водорода, взаимодействующих с помощью виртуальных фотонов (γ), можно представить как движение внутри квантовой частицы ($\bar{e}p\gamma$) с общим зарядом, равным нулю, массой, равной приведенной массе электрона и протона, и орбитальным моментом количества движения, равным $n\hbar$. В многоэлектронном атоме динамика каждого из электронов сохраняет подобие движению в частице $\bar{e}p\gamma$, и орбитальные моменты количества движения каждого из электронов также необходимо приравнять к постоянной Планка \hbar , умноженной на квантовое число n , несмотря на присутствие других электронов на орбите. Как будет показано ниже, в случае многоэлектронного атома движение всех электронов строго коррелировано. Другими словами, многоэлектронный атом также можно рассматривать как организованную систему, имеющую свойства квантовой частицы с N электронами на орбитах и Z протонами в ядре: $\bar{e}^N p^Z \gamma$. Коэффициент n , стоящий при постоянной Планка в выражении (1), демонстрирует важное свойство частицы: для электронов на более высоких энергетических орбитах, определяемых главным квантовым числом n , увеличивается орбитальный момент количества движения данных электронов в n раз (см. раздел ПВ). Полученные результаты [11] расчетов энергии электронов для элементов первого, второго, третьего и четвертого периодов и их ионизированных состояний (всего около 240) отличались от экспериментальных данных в среднем на величину 0,005 (для некоторых менее 0,001), несмотря на ряд упрощений, используемых в расчетах. Было также найдено [11] взаимное расположение электронов и значения энергий для синглетных и триплетных состояний пара- и орто-гелия в возбужденных состояниях, совпадающие с экспериментом с хорошей точностью.

При рассмотрении этих результатов встает вопрос о том, что определяет положение электронов в многоэлектронном атоме: волновые

свойства электронов (как это принято в квантовой механике), или структура кулоновского поля ядра, или же и то и другое?

Замечательной особенностью в найденных расчетах [11] является то, что для $n = 2$ на равноправных 4-х орбитах присутствует по 2 электрона (всего 8 электронов), для $n = 3$ на равноправных 6-ти орбитах присутствуют по 3 электрона (всего 18), при этом взаимодействие электронов между собой одинаково для 8 или 3, 4, 5, 6 и 7 электронов соответствующих ионов неона (и других элементов 2 периода), а также для 18 или 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 и 17 электронов соответствующих ионов криптона (и других элементов 3 и 4 периодов). Это означает, что нет разницы в том, присутствует ли на орбитах с $n = 2$ по 3 или по 8 электронов, а на орбитах с $n = 3$ по 3 или по 18 электронов, т.к. их относительное взаимодействие и положение одинаково в том или другом случае. Тот же вывод получается при рассмотрении момента количества движения электрона, величина которого всегда равна $n\hbar$ для каждого электрона, независимо от наличия других электронов на той же или других равноправных орбитах. Отсюда следует, что относительное положение электронов в пространстве и их момент количества движения определяется скорее структурой кулоновского поля ядра, чем волновыми свойствами электрона, хотя последние нельзя исключать также. Понятно, что эта структура скорее всего образуется при излучении ядром виртуальных фотонов.

Итак, целью нашего рассмотрения становится прежде всего структура кулоновского поля ядра, которая, вероятно, определяет расположение электронов в пространстве атома. Для анализа этой структуры необходимо еще раз рассмотреть базисные формулы расчета энергий электронов, их относительного расположения и расстояний до ядра в многоэлектронном атоме, как это было сделано в [11].

В данном исследовании выдвигается также идея о том, что коррелированная динамика электронов определяется электронными волновыми пакетами (состоящими из суперпозиции многих когерентных волн с разными частотами), возникающими при образовании виртуальных фотонов вокруг электронов и ядра. Это предположение основывается на достижениях современной фемтосекундной лазерной спектроскопии (см. ссылки [15, 16] для поиска литературы), которые показывают, что одиночный оптический фотон может иметь размер порядка микрона (1000 нм) и длительность порядка 10 фс (10^{-14} с), т.е. включать в себя лишь несколько колебаний световой волны (в видимой области длина волны 400–750 нм, период колебаний $1,3-2,5 \cdot 10^{-15}$ с). Эти данные с несомненностью указывают на возможность образования фотонных волновых пакетов с широким набором частот. В работе [11] было предположено, что при возникновении

фотонных волновых пакетов в атомах наблюдается образование стоячих волн, определяющих периодически повторяющуюся пучность электронной плотности. В целом частица $e^N p^Z \gamma$ имеет частоту и момент количества движения, которые определяют частоты поглощения и излучения электромагнитных волн при соблюдении законов сохранения энергии и орбитального момента количества движения при переходе электрона с одной орбиты на другую.

А. ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ

Целесообразно этот раздел начать с общих представлений о электромагнитных волнах и их суперпозициях. Как известно, соотношения энергии (E), импульса (p), частоты (ν), длины волны (λ), волнового числа (k) и постоянной Планка (\hbar) для фотонов и др. элементарных частиц (в частности, электронов) определяются следующим образом:

$$p = \hbar k, k = 2\pi/\lambda, \lambda = h/p$$

$$E = \hbar\omega, \omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda = ck. \quad (2)$$

Если предполагать, что для импульса электрона можно использовать обычное классическое выражение $p = m_e V_e$, где V_e – скорость, а m_e – масса электрона, то длина волны для электрона

$$\lambda_e = h/(m_e V_e). \quad (3)$$

Соотношения (2) можно попытаться использовать при рассмотрении различного типа волн виртуальных фотонов. При суперпозиции многих волн может возникать определенное количество пучностей. Если оно имеет целочисленное количество на замкнутой орбите, то стоячая волна будет характеризоваться постоянным в пространстве положением пучностей. Для соблюдения этого условия необходимо соответствие длины волны фотона (λ_{ph}) и длины круговой орбиты (l), так чтобы $\lambda_{ph} = l/n$, где n является целым числом (см. также ниже (13)).

Можно построить два волновых пакета (Ψ_{wp}), движущиеся в противоположных направлениях по окружности:

$$\Psi_{wp}^I = 1/M^{0.5} \sum_{m=1}^M \cos((k_m x - \omega_m t)n), \quad (4)$$

$$\Psi_{wp}^{II} = 1/M^{0.5} \sum_{m=1}^M \cos((-k_m x - \omega_m t)n), \quad (5)$$

в качестве x мы выбираем угловую координату, изменяющуюся от 0 до 2π ; M – количество волн, включенных в суперпозицию; n – множитель, отражающий изменение длины волны в зависимости от номера орбиты; t – время. Волновой пакет строится на базе фундаментальной

длины волны λ_l , которая равна длине орбиты ($l = 2\pi r$). Длины волн, участвующих в суперпозиции, уменьшаются обратно пропорционально целому числу m , т.е. $\lambda_m = \lambda_l/m$. Тогда

$$k_m = \lambda_l/\lambda_m \text{ или } k_m = m. \quad (6)$$

Можно полагать, что наличие двух волновых пакетов, перемещающихся в противоположных направлениях, обеспечивает возникновение стоячих волн, в пучностях которых находятся электроны. Вместе с тем, если движение электронов и фотонов описываются диаграммами Феймана, то движение электрона и фотонов можно представить, например, фотонной собственно энергетической диаграммой (ФСЭД), которая связана с остальными частями только двумя фотонными линиями [10]. Тогда движущийся в малом пространстве электрон может сам испускать и поглощать фотоны, существенно не меняя своего положения в пространстве. Преимущество представлений о движении фотонных волновых пакетов связано с тем, что пакеты сами могут поддерживать пространственную устойчивость и менять количество пучностей (пропорционально числу n) на орбите в зависимости от соотношения длины орбиты (l) и длины волны (λ) пакета ($\lambda = l/n$) (см. ниже соотношение (13)).

Можно показать, как образуются волновые пакеты при сложении 100 когерентных волн с последующим нахождением квадрата модуля каждой функции Ψ_{wp}^I и Ψ_{wp}^{II} и их суперпозиции $\Psi_{wp}^I \pm \Psi_{wp}^{II}$. (На самом деле волновой пакет уже образуется при сложении двух когерентных волн, отличающихся величиной λ : λ_m и λ_{m+1}). При $n = 1$ количество пучностей на одном периоде равно 1, при $n = 2$ оно увеличивается до 2, а при $n = 3$ до 3 [11]. Кривые на рис. 1 показывают образование и движение волновых пакетов во времени для $n = 3$. Квадрат модуля функции Ψ_{wp} отражает величину плотности вероятности по аналогии со статистической интерпретацией волновой функции, предложенной Максом Борном. Для описания интерференции двух волновых пакетов, двигающихся в противоположных направлениях, возводится в квадрат суперпозиция $\Psi_{wp}^I \pm \Psi_{wp}^{II}$. При этом кроме произведений $|\Psi_{wp}^I|^2$ и $|\Psi_{wp}^{II}|^2$ появляется член $\Psi_{wp}^I \Psi_{wp}^{II}$, отражающий появление стоячей волны. На рис. 1 показана зависимость амплитуды указанных произведений от координаты x (на окружности) для двух времен $\omega_l t = -0,2$ и 0 . Видно, что для обоих значений времени пучности волнового пакета возникают в трех местах на окружности. Для $\omega_l t = -0,2$ пучности для $|\Psi_{wp}^I|^2$ и $|\Psi_{wp}^{II}|^2$ появляются в разных местах, тогда как для $\omega_l t = 0$ их положение совпадает в пространстве. В результате, если в первом случае произведение $\Psi_{wp}^I \Psi_{wp}^{II}$ равно нулю, то для $\omega_l t = 0$ оно достигает максимального значения. Для $\omega_l t = 0,2$ появление максимумов функций $|\Psi_{wp}^I|^2$ и $|\Psi_{wp}^{II}|^2$ опять расходится в пространстве, и

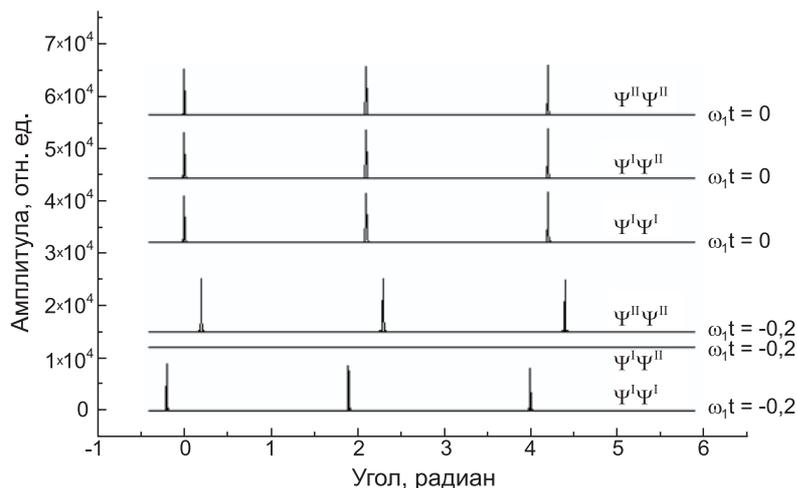


Рис. 1. Возникновение волнового пакета при сложении ста синусоидальных плоских колебаний общего вида $\cos((k_m x - \omega_m t)n)$ и $\cos((-k_m x - \omega_m t)n)$.

В качестве x выбрана угловая координата, изменяющаяся от 0 до 2π , M – количество волн, включенных в суперпозицию; n – множитель, отражающий изменение длины волны в зависимости от номера орбиты; t – время. Волновой пакет строится на базе фундаментальной длины волны λ_1 , которая равна длине орбиты ($l = 2\pi r$). Длины волн, участвующих в суперпозиции, уменьшаются обратно пропорционально числу m , т.е. $\lambda_m = \lambda_1/m$. (На самом деле волновой пакет уже образуется при сложении двух когерентных волн, отличающихся величиной $\lambda : \lambda_m$ и λ_{m+1}). При $n = 1$ количество пучностей на одном периоде равно 1, при $n = 2$ оно увеличивается до 2, а при $n = 3$ до 3. Кривые на рисунке показывают образование и движение волновых пакетов во времени для $n = 3$. Для нахождения интерференции двух волновых пакетов, двигающихся в противоположных направлениях, находится суперпозиция этих функций, а затем она возводится в квадрат. При этом кроме произведений $\Psi_{wp}^I / \Psi_{wp}^I$ и $\Psi_{wp}^{II} / \Psi_{wp}^{II}$ появляется член $\Psi_{wp}^I \Psi_{wp}^{II}$, отражающий появление стоячей волны. На рисунке показаны все указанные произведения для двух времен $\omega_1 t = -0,2$ и 0. Видно, что в каждый момент времени пучность волнового пакета появляется три раза на окружности. Для $\omega_1 t = -0,2$, пучности для $\Psi_{wp}^I / \Psi_{wp}^I$ и $\Psi_{wp}^{II} / \Psi_{wp}^{II}$ появляются в разных местах на окружности. Для $\omega_1 t = 0$ появление пучностей для обеих функций совпадает в пространстве. В результате, если в первом случае произведение $\Psi_{wp}^I \Psi_{wp}^{II}$ равно нулю, то для $\omega_1 t = 0$ это произведение достигает максимального значения. Для $\omega_1 t = 0,2$ появление обеих функций $\Psi_{wp}^I / \Psi_{wp}^I$ и $\Psi_{wp}^{II} / \Psi_{wp}^{II}$ опять расходится в пространстве, и произведение $\Psi_{wp}^I \Psi_{wp}^{II}$ становится равным 0 (не показано на рисунке). Максимальное значение это произведение достигает также при $\omega_1 t$ равным 2,09 (120°) и 4,19 (240°). Это означает, что интерференция двух волн возникает только в определенные промежутки времени, тогда как в остальное время электрон предоставлен самому себе. Так как скорость движения фотона в 137 раз превосходит скорость движения электрона на первой боровской орбите, то можно полагать, что пространство для свободного движения электрона ограничено областью $\sim 1/137$ от длины орбиты для $n = 1$.

произведение $\Psi_{wp}^I \Psi_{wp}^{II}$ всюду равно 0 (не показано на рис.). Максимальное значение это произведение достигает также при ωt равном 2,09 (120°) и 4,19 (240°). Это означает, что интерференция двух волн возникает только в определенные промежутки времени, тогда как в остальное время электрон предоставлен самому себе. Так как скорость движения фотона в 137 раз превосходит скорость движения электрона на первой боровской орбите, то можно полагать, что пространство для свободного движения электрона ограничено областью $\sim 1/137$ от длины орбиты для $n = 1$.

Функция Ψ_{wp} , так же как и функция $\cos(k_m x - w_m t)$ при $m = 1$ имеют одинаковую длину волны. Вследствие этого необходимо полагать, что для волнового пакета:

$$\lambda_{wp} = \lambda_{ph}, \quad (7)$$

где λ_{wp} — длина волны волнового пакета.

Принципиально новое предположение о движении электрона в атоме заключается в том, что положение электрона определяется наличием пучности виртуального фотона, и он как бы локализуется в небольшой точке пространства, за счет образования стоячей волны из виртуальных фотонов. В то же время рождающиеся виртуальные фотоны определяют импульс и момент импульса, как будто электрон сам находится в движении на боровской орбите. Например, если ядро рождает виртуальный фотон с длиной волны, равной $2\pi a_0$ (где a_0 — радиус первой боровской орбиты электрона), то легко проверить, что импульс фотона будет в точности соответствовать импульсу электрона на боровской орбите. Момент количества движения виртуального фотона \hbar (приравненный к его спину) должен соответствовать этой же величине для электрона — отсюда, скорее всего, происходит квантование движения электрона на орбите. На самом деле электрон также движется в ограниченном пространстве, и его скорость может отличаться от той, которая соответствует соотношению (1).

Для проверки предположения о стоячей фотонной волне в атоме можно использовать расчет энергии взаимодействия электронов с ядром и между собой в многоэлектронных атомах, в которых два и более электронов, сохраняющих взаимное расположение в пространстве по отношению друг к другу, являются удобной моделью для такого расчета. Вначале для простоты мы будем использовать в рассуждениях параметры движения электрона на боровских круговых орбитах (только такие орбиты рассматриваются в данной работе), как будто сами электроны движутся на этих орбитах, как предполагал Н. Бор. Однако на самом деле предполагается, что это движение вызывается движением виртуальных фотонов, образующих волновые пакеты, в пучностях которых фиксируются электроны и их заряды.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ И ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНА
В ОДНО- И МНОГОЭЛЕКТРОННОМ АТОМЕ

Используя подход Н. Бора для анализа одноэлектронного атома, основанный на постулате о квантовании момента импульса, и выражая его через скорость электрона и массу (формула 1), получаем:

$$E_k = m_e V_e^2 / 2 = n^2 \hbar^2 / (2m_e r_e^2); \quad (8)$$

$$E_p = -Ze^2 / r_e; \quad (9)$$

$$E = E_k + E_p = n^2 \hbar^2 / (2m_e r_e^2) - Ze^2 / r_e. \quad (10)$$

Здесь E_p – потенциальная, E_k – кинетическая, E – полная энергия электрона, r_e – радиус орбиты, Ze – заряд ядра. Минимальные разрешенные значения энергии для этой системы находятся путем дифференцирования уравнения (10) по r_e и приравнивания производной к 0. Отсюда получаем:

$$\begin{aligned} r_e &= n^2 \hbar^2 / (Ze^2 m); \\ V_e &= Ze^2 / (n \hbar); \\ E &= -Z^2 e^4 m_e / (2n^2 \hbar^2) \end{aligned} \quad (11)$$

в полном соответствии с выводами Н. Бора о величине расстояния до ядра и энергии электрона в водородоподобном атоме.

Расчет реальной скорости и направления движения электрона можно оценить с помощью релятивистского эффекта, возникающего для водородоподобного атома с ядром, имеющим большой заряд (см. III. Расчеты).

Используя выражения (3) и (11), находим, что

$$\lambda_e = h / (m_e V_e) = 2\pi n \hbar^2 / (m_e Ze^2). \quad (12)$$

Так как согласно (11)

$$r_e = n^2 \hbar^2 / (m_e Ze^2),$$

находим, что

$$\lambda_e = 2\pi r_e / n = l_e / n. \quad (13)$$

Это важное соотношение показывает, что действительно электрон может образовывать стоячие волны в атоме именно для разрешенных его состояний согласно (11) и (13). Как было показано выше (формулы (4) и (5)), правильнее эти волны для элементарных частиц представлять как волновые пакеты.

Переходя к вопросу о многоэлектронных атомах, прежде всего об атоме гелия, необходимо подчеркнуть, что в реальном атоме при наличии двух электронов в силу их электростатического отталкивания электроны будут стремиться занимать две ортогональные орбиты

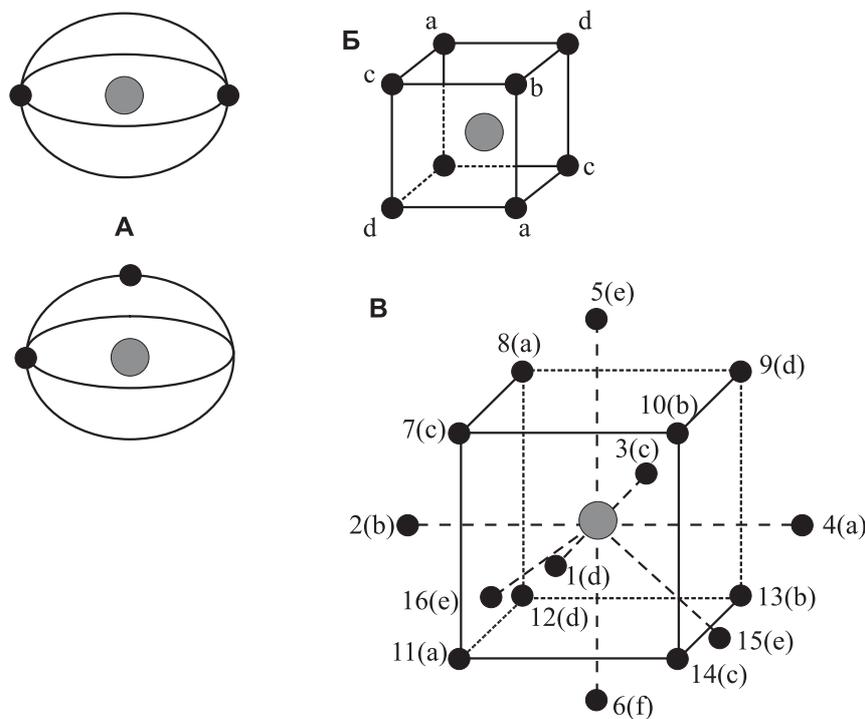


Рис. 2. Расположение пучностей волновых пакетов в атоме в трехмерном пространстве для двух ортогональных круговых орбит с $n = 1$ (А), для четырех круговых орбит (a, b, c, d) с $n = 2$ с пучностями, расположенными в углах куба (Б), и шести круговых орбит (a, b, c, d, e, f) с $n = 3$ (В). Координаты узловых точек (пучностей) 1–18 (В) представлены в таблице 2. В центре каждой фигуры находится ядро атома, обозначенное крупным заполненным кружком, в отличие от пучностей волновых пакетов, обозначенных более мелкими заполненными кружками.

(рис. 2, А). Это лежит в основе главного правила, сформулированного в работе [11], в соответствии с которым все «парные» электроны занимают две ортогональные орбиты независимо от номера квантового числа n . При этом необходимо решить также важный вопрос о том, в каком положении относительно друг друга могут находиться два электрона на двух ортогональных орбитах. Если в квантовой механике этот вопрос лишен всякого смысла, то при нашем подходе он не только правомерен, но и находит достаточно точный ответ, основанный на расчете локализации пучностей электронной плотности на каждой орбите, создаваемых фотонным волновыми пакетами. Было найдено [11], что для атома гелия и электронов с $n = 1$ эти пучности распола-

гаются на двух ортогональных орбитах друг относительно друга двумя способами: под углом 180° и 90° в системе электрон—ядро—электрон (рис. 2, А). Для электронов с $n = 2$ на каждой орбите имеется по две пучности и восемь пучностей располагаются на двух парах ортогональных орбит (всего четыре орбиты) в углах куба (рис. 2, Б). Для электронов с $n = 3$ на каждой орбите имеется по три пучности и восемнадцать пучностей располагаются на трех парах ортогональных орбит (всего шесть орбит) в сложной фигуре, изображенной на рис. 2В. Правило расположения парных ортогональных орбит следующее [11]: концы линий пересечения ортогональных орбит для двух пар лежат в углах квадрата (восемь электронов с $n = 2$), для трех пар — в углах октаэдра (восемнадцать электронов с $n = 3$), для четырех пар — в углах куба (тридцать два электрона с $n = 4$) и т.д. (см. также ниже).

Для рассмотрения взаимодействия многих, но одинаково удаленных от ядра электронов на круговых орбитах в атоме с одним и тем же n , мы должны модифицировать уравнения (8–10), учитывая полную кинетическую и потенциальную энергии в системе с N электронами с одинаковым n и одинаковым удалением от ядра с зарядом Ze . Принципиально важным предположением при этом выдвигается идея о том, что каждый электрон имеет собственный орбитальный момент количества движения $n\hbar$, который не зависит от присутствия других электронов на аналогичных орбитах. Как это условие реализуется в атоме, мы рассмотрим в разделе ПВ. Тогда имеем:

$$E_k = Nn^2\hbar^2/(2m_e r_e^2), \quad (14)$$

$$E_p = -Z^{eff}e^2/r_e, \quad (15)$$

$$e^2Z^{eff}/r_e = e^2/r_e \cdot (ZNk - \sum_{i,j} r_e/r_{ij}), \quad (16)$$

где $Z^{eff} = ZNk - \sum_{i,j} r_e/r_{ij}$ — коэффициент эффективного взаимодействия всех заряженных частиц в атоме, k — поправочный коэффициент, учитывающий экранирование нижележащими слоями электронов (для гелия $k = 1$), r_{ij} — расстояние между электронами. Первый член последнего уравнения отражает взаимодействие всех электронов с ядром, а второй — взаимодействие всех электронов между собой. Как было сказано выше, пучности электронной плотности имеют фиксированное положение относительно друг друга в пространстве, поэтому отношение r_e/r_{ij} не зависит от r_e . В результате при дифференцировании по r_e это отношение рассматривается как константа.

Полная энергия равна:

$$E = Nn^2\hbar^2/(2m_e r_e^2) - Z^{eff}e^2/r_e. \quad (17)$$

Используя дифференцирование по r_e и приравняв к нулю результат, находим минимальные разрешенные значения энергии для атома

со многими (N) электронами, находящимися на одинаковом расстоянии (r_e) от ядра:

$$E = -(Z^{eff})^2 e^4 m_e / (2n^2 \hbar^2 N) = -\hbar R (Z^{eff})^2 / (n^2 N) = -13,605698 \cdot (Z^{eff})^2 / (n^2 N) \text{ (эВ)}, \quad (18)$$

$$r_e = n^2 \hbar^2 N / (Z^{eff} e^2 m_e) = a_0 n^2 N / Z^{eff} = 0,529117249 n^2 N / Z^{eff} \text{ (Å)}, \quad (19)$$

где R – постоянная Ридберга, a_0 – радиус первой боровской орбиты. Формулу (19) можно также записать в атомных единицах, для которых $\hbar = 1$, $e = 1$ и $m_e = 1$. Тогда

$$r_e = n^2 N / (Z^{eff}). \quad (19')$$

Чтобы найти значение радиуса в Å, нужно просто умножить полученную величину на боровский радиус (0,529117249 Å). Важно при этом, что разрешенные энергии (18) в два раза меньше потенциальной энергии в многоэлектронном атоме (15), как и в случае одноэлектронных атомов (8–10), что находится в соответствии с известной теоремой. Необходимо подчеркнуть, что при выводе этих соотношений не был учтен принцип Паули, о чем пойдет речь в разделе ПШБ.

Для нахождения скорости электрона на орбите, исходя из приведенных отношений (эта скорость или направление импульса могут отличаться от реальных в связи с участием виртуальных фотонов во взаимодействиях между электронами и ядром), можно использовать следующее соотношение:

$$V_e = Z^{eff} e^2 / (n \hbar). \quad (20)$$

Важно отметить, что если энергия для водородоподобного атома, находимая по формуле (11), совпадает с результатами теории Н. Бора и квантово-механическими расчетами [1–3], то вывод формулы (18) для энергии многоэлектронного атома основан на том, что $L_e = m_e V_e r_e = n \hbar$ для каждого электрона (формула 1), независимо от присутствия других электронов. Суммарная кинетическая энергия (E_k) равна $N n^2 \hbar^2 / (2 m_e r_e^2)$ для электронов с одинаковым n , что существенно отличается от выводов квантовой механики, по которой $L^2 = l(l+1) \hbar^2$, где $l = 0, \dots, (n-1)$, а кинетическая энергия находится с помощью операторов движения по радиусу-вектору ($T_r = -\hbar^2 / (2 m r^2) \partial / \partial r (r^2 \partial / \partial r)$) и для трансверсального движения ($L^2 / (2 m r^2)$) [5].

Встает также вопрос о том, каким образом параметры движения электрона на орбите, такие как энергия, импульс и момент импульса, соответствуют с высокой точностью движению виртуальных фотонов, создающих волновой пакет с образованием определенного количества пучностей на орбите. В самой общей форме ответ на этот вопрос сводится к предположению о том, что электрон, имея перечисленные параметры движения, взаимодействует с виртуальными фотона-

ми, имеющими такие же параметры. Однако не исключено, что после взаимодействия с виртуальными фотонами само движение электрона видоизменяется, хотя энергия, импульс и момент импульса сохраняются в системе.

Для количественного рассмотрения этого вопроса можно прибегнуть к вычислению релятивистского эффекта электрона на орбите с последующим сопоставлением полученных данных с экспериментальными данными. Согласно соотношению (18) энергия электронов на орбитах определяется величиной массы электрона, а также квадратом его заряда. Если бы электрон двигался на орбите в соответствии с представлениями Н. Бора, то релятивистский эффект зависел бы от двух величин: изменения массы в соответствии с преобразованием Лоренца $m = m_0 / (1 - \beta^2)^{0.5}$ и изменения заряда (Q) в направлении наблюдения в соответствии со следующим соотношением [6]:

$$Q = Q_0 \cdot (1 - \beta^2) / (1 - \beta^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1.5}, \quad (21)$$

где β – отношение скорости электрона на орбите к скорости света в вакууме, θ – угол между направлением ядро-электрон и вектором скорости электрона на орбите, а Q_0 – величина покоящегося заряда. Если угол θ равен $\sim 57^\circ$, то величина заряда в направлении ядра мало зависит от скорости движения электрона. Если угол равен 90° , например, для движения электрона по круговой орбите, то соотношение (21) превращается в известное преобразование Лоренца, но уже для заряда. Другими словами, при движении электрона по круговой орбите энергия электрона (E) пропорциональна как изменению массы, так и заряда, т.е. суммарный эффект выразался бы следующим соотношением:

$$E = E_0 / (1 - \beta^2)^{1.5}, \quad (22)$$

где E_0 – энергия электрона при низких скоростях движения электрона.

Если электрон полностью был бы привязан к определенной точке пространства в атоме, то релятивистский эффект был бы равен нулю, т.е. $E = E_0$.

В. СФЕРИЧЕСКИЙ ФОТОН, ИСПУСКАЕМЫЙ ЯДРОМ АТОМА

После рассмотрения основных соотношений для получения энергии, импульса, момента импульса и относительного положения электронов в атоме, которые, как было показано в [11], с высокой степенью точности совпадают с экспериментом, можно попытаться перейти к описанию структуры кулоновского поля ядра, которое, как было предположено, и создает относительное положение электронов в атоме. Если кулоновское поле формируется за счет испускания виртуальных фотонов и если виртуальный фотон, испускаемый ядром, имеет сфе-

рическую форму, то можно предположить, что он со скоростью света достигает своего максимального радиуса r_{max} , когда его энергия и длина волны λ_{ph} соответствует условию:

$$E = h\nu_{ph} = hc/\lambda_{ph}.$$

При этом, как будет показано ниже:

$$\lambda_{ph} = \lambda_e = l/n = 2\pi r_{max}/n,$$

где l — длина огибающей поверхности сферического фотона, а $n = 1, 2, 3$ и т.д. в соответствии с выражением (13) для электрона.

Теперь необходимо перейти к вопросу об энергии сферического фотона и ее квантовании, т.к. именно это квантование может определять структуру самого фотона. В связи с тем, что для первой боровской орбиты с $n = 1$ радиус $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, длина волны соответствующего сферического фотона принимается равной $2\pi a_0 = 3,322 \text{ \AA}$. Энергия одиночного фотона с такой длиной волны составляет 3727 эв. Т.к. для $n = 1$ образуются две боровские ортогональные орбиты, предположим, что величина $2 \cdot 3727 = 7454$ эв есть квант энергии виртуального фотона, который образуется ядром для $n = 1$ и обозначается нами как E_{ph}^0 . Здесь и далее мы исходим из того, что для каждого периода волны имеется одна пучность фотона (см. раздел ПА), которой соответствует своя порция (или квант) энергии. Замечательно, что энергия 3727 эв составляет 1/137 (эта величина представляет собой постоянную тонкой структуры) от энергии массы покоя электрона (или позитрона), равной 0,511 Мэв.

Рассмотрим, что будет происходить при кратном увеличении энергии испускаемого фотона. Если при испускании ядром виртуального фотона с энергией E_{ph}^0 образуется две фотонные пучности, то можно полагать, что при испускании фотона с энергией $2E_{ph}^0$, сопровождающимся увеличением длины волны фотона, количество и конфигурация пучностей фотона изменятся. (Понятно, при уменьшении длины волны фотона в два раза количество пучностей и их конфигурация сохраняются). При увеличении длины волны фотона в два раза длина волны для каждой пучности увеличивается также в два раза, а ее энергия уменьшается в два раза. Тогда, для получения полной энергии $2E_{ph}^0$, необходимо увеличить количество пучностей в четыре раза, т.е. от 2-х до 8-и. Продолжая эту аналогию, для энергии фотона $3E_{ph}^0$ получаем количество пучностей 18, для энергии $4E_{ph}^0$ — 32 и т.д. Получается, что при увеличении энергии фотона в n раз количество пучностей увеличивается в n^2 раз и составляет $2n^2$, где n — квантовое число. Это соответствует количеству электронов на орбитах с данным n . Другими словами, структура сферического фотона и его пучности могут

соответствовать конфигурации расположения электронов в многоэлектронном атоме для каждого конкретного квантового числа n .

Теперь рассмотрим собственно конфигурацию образующегося фотона. Если каждая пучность фотона имеет собственную орбиту, то момент количества движения для каждой орбиты будет всегда равен \hbar в соответствии с величиной спина фотона. Однако, если момент количества движения для орбиты равен $n\hbar$, в соответствии с постулатом Н. Бора для электронов, то на каждой орбите необходимо помещать n пучностей фотона. Действительно, если пучности на орбите движутся в одном направлении, то полный момент импульса будет представлять собой сумму моментов пучностей на орбите, т.е. $n\hbar$, т.к. предполагается, что каждая пучность несет в себе сгусток энергии, эквивалентный некой массе, определяющей момент импульса. Тогда, длина орбиты (l) возрастает в n^2 раз, также как и ее радиус, т.к. длина волны фотона возрастает в n раз и количество длин волн на орбите также увеличивается в n раз (т.е. $\lambda_{ph} = \lambda_e = l/n = 2\pi r_{max}/n$).

В результате мы приходим к конфигурации размещения пучностей фотона, а, следовательно, положению электронов, в соответствии с рассмотрением, приведенным выше в разделе ПБ и на рис. 2. Предполагается, что полный момент количества движения для электрона задается полным моментом импульса фотона для данной круговой орбиты, который равен $n\hbar$. При образовании стоячей волны в результате встречного движения двух волновых пакетов (рис. 1) рассмотрение величины момента импульса усложняется и нуждается в дальнейшем исследовании. Однако, даже в этом случае электрон в каждый данный момент времени может испытывать воздействие импульса фотона, отличного от нуля и определяющего кинетическую энергию электрона, которая и используется в расчетах полной энергии электрона и его удаления от ядра по соотношениям (18) и (19). Ясно, что при увеличении заряда ядра (eZ), происходит пропорционально Z увеличение величины E_{ph}^o . Однако для слоя электронов, лежащего выше, например, слоя с двумя электронами с $n = 1$, энергия E_{ph}^o становится пропорциональной $\sim (Z - 2)$, что не тривиально и нуждается в особом исследовании.

III. РАСЧЕТЫ

В работе [11] при использовании вышеописанной теории были приведены расчеты для первого, второго, третьего и четвертого периодов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева — около 240 элементов и их ионов. Точность расчета в сравнении с экспериментальными данными составила в среднем 0,005. Часть данных представлена в таблице 1.

Таблица 1

Расчетные энергии для электронов в атомах и ионах (данная работа и [11]) и суммарный потенциал ионизации для них по данным [13]. В столбце «Расстояние электронов до ядра» приводятся расчетные данные этой работы, а в скобках «Атомный радиус» по данным [14]. Верхний индекс слева означает величину n для электронов, справа – остаточный заряд ядра для данной орбиты электронов, внизу справа – количество электронов на орбите. Величина коэффициента k (>1) означает, что ядро экранируется не полностью нижележащими электронами (см. текст для нахождения k).

Атом или ион	Расчетная энергия для двух электронов, эВ	Суммарный потенциал ионизаций, эВ [13]	Отклонение расчета от эксперимента	Расстояние электронов до ядра, Å (атомный радиус, Å [14])
${}^1\text{He}_{2e}^{2+}$	-78,4745	79,005	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,3115 (0,31)
${}^1\text{Be}_{2e}^{4+}$	-372,14	371,61	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,1430
${}^2\text{Ne}_{8e}^{8+}$	-952,705 ($k=1,04805$)	953,61	$9 \cdot 10^{-4}$	0,3576 (0,38)
${}^2\text{F}_{7e}^{7+}$	-659,65 ($k=1,05411$)	658,65	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,4020 (0,42)
${}^2\text{O}_{6e}^{6+}$	-433,68 ($k=1,06208$)	433,10	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,4590 (0,48)
${}^2\text{N}_{5e}^{5+}$	-265,95 ($k=1,07295$)	266,95	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,5351 (0,56)
${}^2\text{C}_{4e}^{4+}$	-147,89 ($k=1,08863$)	148,03	$9 \cdot 10^{-4}$	0,6418 (0,67)
${}^3\text{Kr}_{18e}^{26+}$	-12091,25 ($k=1,08532$)	12106	0,0012	0,2259
${}^3\text{Zn}_{18e}^{20+}$	-6121,9 $k=(1,104754)$	6163,22	0,0067	0,3175
${}^3\text{Cu}_{16e}^{19+}$	-5274,92 ($k=1,10874$)	5311,07	0,0068	0,3225
${}^3\text{Ni}_{16e}^{18+}$	-4568,17 ($k=1,1134$)	4614,89	0,01	0,3465
${}^3\text{Co}_{15e}^{17+}$	-3911,801 ($k=1,11840$)	3948,07	0,0092	0,3626
${}^3\text{Fe}_{14e}^{16+}$	-3324,92 ($k=1,12454$)	3351,75	0,008	0,3799
${}^3\text{Mn}_{13e}^{15+}$	-2789,01 ($k=1,130108$)	2818,83	0,01	0,3997
${}^3\text{Ar}_{8e}^{8+}$	-559,60 ($k=1,2177$)	577,75	0,031	0,7000 (0,71)
${}^3\text{Cl}_{7e}^{7+}$	-403,1 ($k=1,24162$)	408,883	0,014	0,7716 (0,79)
${}^3\text{S}_{6e}^{6+}$	-277,62 ($k=1,27198$)	276,355	0,0046	0,8607 (0,88)
${}^3\text{P}_{5e}^{5+}$	-176,25 ($k=1,30167$)	176,929	0,0039	0,9862 (0,98)
${}^3\text{Si}_{4e}^{4+}$	-103,74 ($k=1,350394$)	103,1324	1,0059	1,1497 (1,11)

А. ПЕРВЫЙ ПЕРИОД ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Переходя к вопросу о многоэлектронных атомах, прежде всего об атоме гелия, необходимо еще раз подчеркнуть, что в реальном атоме при наличии двух электронов в силу их электростатического отталкивания электроны будут стремиться занимать две ортогональные орбиты (рис. 2, А). Понятно, что при наличии двух электронов в атоме потенциальная энергия определяется прежде всего энергией взаимодействия электронов с ядром и кулоновским взаимодействием электронов между собой. Тогда для минимальной потенциальной энергии две пучности электронной плотности должны располагаться вдоль одной линии по обе стороны ядра, т.е. под углом 180° в конфигурации \bar{e} -р- \bar{e} (где \bar{e} – электрон, а р – ядро). Как было показано в работе [11], необходимо также учитывать вторую конфигурацию электронов в атоме гелия при угле 90° для \bar{e} -р- \bar{e} , которая характерна для синглетных состояний этого атома. Эта конфигурация возникает, исходя из общей симметрии нахождения двух электронов на двух ортогональных орбитах при угле 90° для \bar{e} -р- \bar{e} (рис. 2, А). Для первой конфигурации \bar{e} -р- \bar{e} $r_{12} = 2r_e$ и при $Z=2$ и $N=2$, согласно формуле (16), имеем:

$$Z^{eff} = 2 \cdot 2 - 0,5 = 3,5.$$

Тогда, согласно (18) для $n = 1$ получаем значение энергии:

$$E(\parallel) = -83,33 \text{ эв},$$

что заметно выше суммы энергий ионизации двух электронов в атоме гелия (79,005 эв) [13]. Для второй конфигурации имеем:

$$Z^{eff} = 2 \cdot 2 - 0,707107 = 3,292893,$$

и энергия состояния равна

$$E(\perp) = -73,76427 \text{ эв}.$$

Эта энергия меньше энергии ионизации двух электронов. Среднее значение энергии для двух конфигураций составляет $-78,547135$ эв, что очень близко к сумме энергий ионизации двух электронов (79,005 эв): относительная величина расхождения с экспериментом $((E_{\text{расчет}} - E_{\text{эксперимент}})/E_{\text{эксперимент}})$ равна 0,0058. Можно также произвести усреднение на уровне вычисления Z^{eff} :

$$Z^{eff} = 2 \cdot 2 - 0,5 \cdot 0,5 - 0,707107 \cdot 0,5 = 2 \cdot 2 - 0,6035535 = 3,396447,$$

при этом найденное значение энергии составляет 78,47666 эв.

В [11] было также выполнено вычисление энергий синглетных и триплетных состояний атома гелия, когда один электрон находится на первой орбите с $n = 1$, а второй на орбите с $n = 2, 3, 4$. Вычисления были сделаны с использованием выражения (19'), которое было модифицировано для атома гелия (k равно 1, и два электрона имеют

коррелированное расположение в пространстве под углом 90° и 180°). Найденные энергии хорошо соответствуют экспериментальным значениям.

Исходя из полученных данных, можно полагать, что в синглетном состоянии электроны кроме наличия кулоновского отталкивания, которое определяет их энергию взаимодействия, имеют тенденцию приближаться друг к другу и занимать, кроме первой, также вторую возможную конфигурацию \bar{e} - p - \bar{e} под углом 90° . Это, вероятно, происходит за счет взаимодействия магнитных диполей электронов, направленных в противоположные стороны (аналогично образованию куперовских пар электронов с противоположно направленными спинами). В результате энергия кулоновского отталкивания увеличивается, что сопровождается уменьшением общей отрицательной энергии электронов (см. [11] для расчетов синглетных и триплетных состояний).

Вопрос о реальном движении электрона на первой орбите можно попытаться решить с помощью исследования релятивистского эффекта. Расхождение расчетной энергии без учета релятивистского эффекта для одноэлектронных ионов гелия и лития от экспериментально найденного потенциала ионизации лежит в пределах $3-9 \cdot 10^{-5}$. Однако, начиная с одноэлектронного иона Ве и далее при увеличении заряда ядра, величина занижения расчетной энергии для одноэлектронных ионов постепенно растет: Sc – $5,6 \cdot 10^{-3}$, Ti – $6,1 \cdot 10^{-3}$, V – $6,7 \cdot 10^{-3}$, Cr – $7,3 \cdot 10^{-3}$, Mn – $8,0 \cdot 10^{-3}$, Fe – $8,7 \cdot 10^{-3}$ и Co – $9,3 \cdot 10^{-3}$. Точность совпадения расчета и эксперимента может быть увеличена, если выбрать угол θ равным 45° в выражении (21), для движения заряда. Так как поправка на релятивистское движение заряда зависит от угла θ (см. (21)), а изменение массы от этого не зависит ($m = m_0 / (1 - \beta^2)^{0,5}$), можно предполагать, что движение электрона ограничено весьма небольшой областью пространства внутри пучности волнового пакета, в которой направление движения электрона по отношению к направлению электрон-ядро имеет угол вблизи 45° , а не 90° , как это предполагал Н. Бор. Отсюда, вероятно, согласованное движение электрона и фотона имеет некое подобие тому, что рассматривается квантовой электродинамикой и диаграммами Феймана [10, 12], и определяет энергию, импульс и момент импульса электрона на орбите с конкретным значением n . Необходимо отметить, что величина кинетической энергии движения электрона соответствует той, которая определяется из соотношений (8) и (14).

Для того, чтобы убедиться, что найденные значения энергии для атома гелия не являются случайными совпадениями, можно использовать тот же подход для всех известных ионов, имеющих только два электрона на атомных орбитах. На рис. 3 суммированы полученные

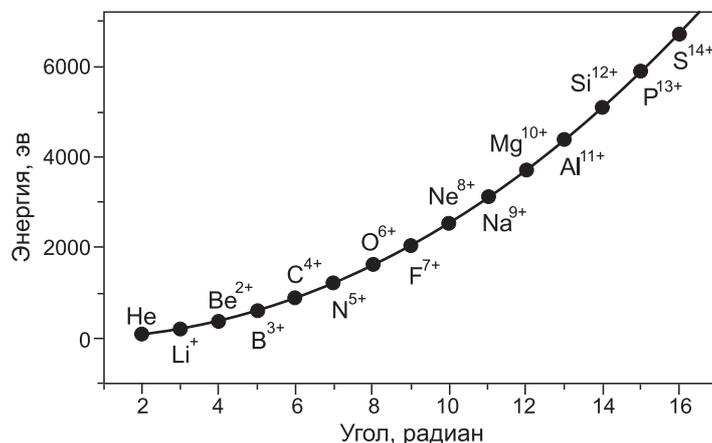


Рис. 3. Теоретические зависимости энергии двух электронов с $n = 1$ для оболочки гелия и других гелийподобных ионов от заряда ядра eZ .

Экспериментальные точки взяты из данных [13]. См. текст для дальнейшего обсуждения.

результаты. Обращает на себя внимание тот факт, что относительная точность расчетов возрастает для ионов Li^+ и Na^{9+} ($5 \cdot 10^{-5}$ и $1,3 \cdot 10^{-4}$, соответственно [11]). На рис. 3 представлен график функции, построенный в соответствии с (14–16) и (18):

$$E(Z) = -x(yZ - z)^2, \quad (23)$$

где величины x , y и z вычисляются по формулам (14–16) и (18). Расчетная энергия (сплошная линия) сопоставлена с экспериментальными данными для суммы энергий ионизации двух электронов с отрицательным знаком [13] (точки).

Высокая точность совпадения теоретической функции с экспериментальной зависимостью, свидетельствующая о высокой точности определения констант на основе теоретического анализа, служит доказательством правильности выбранного подхода. Теория позволяет установить, что локализация электронной плотности (коэффициент z) в двухэлектронном атоме не зависит от заряда ядра, а энергия электрона в атоме увеличивается в соответствии с увеличением его кулоновского взаимодействия с ядром (при увеличении заряда ядра eZ).

Точность расчета энергии для двухэлектронных ионов систематически падает от 0,00013 до 0,00819 в ряду от иона натрия до иона кобальта и далее, что обусловлено релятивистским эффектом, описанным для одноэлектронных ионов (см. выше).

Б. ВТОРОЙ ПЕРИОД ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Для перехода к расчетам элементов второго периода Периодической таблицы Д.И. Менделеева необходимо еще раз рассмотреть вопрос о количестве возможных электронов на одной орбите и количестве равноправных орбит. Из соотношения (13) можно видеть, что в этом случае $\lambda_e = l_e/2$ ($n = 2$). Из вышеприведенного рассмотрения (формулы (4), (5) и (7), раздел ПВ и [11]) видно, что для этого случая волновая пучность появляется на замкнутой орбите 2 раза. Так как квадрат амплитуды волновой функции соответствует величине электронной плотности, то это означает, что на одной орбите возможно появление двух электронов. Следовательно, как было указано, для получения восьми электронов на орбитах с $n = 2$ необходимо предполагать наличие двух пар ортогональных орбит.

Итак, для второго периода имеется четыре орбиты и две волновые пучности на каждой из них, что делает возможным размещение восьми электронов на всех орбитах. Как было описано выше, парные орбиты стремятся занять ортогональное положение друг относительно друга из-за сильного кулоновского отталкивания электронов. Та же самая тенденция сохраняется, вероятно, для взаимного расположения четырех орбит. В результате можно прийти к естественному выводу, что две пары парных орбит ($a + b$, $c + d$) образуют оптимальное положение таким образом, что восемь электронов локализируются в углах куба (рис. 2, Б). В этом случае конфигурация оказывается жесткой и имеет только одну возможность для взаимного расположения всех восьми электронов.

Простой расчет для куба показывает, что сумма всех приведенных обратных расстояний каждого электрона с каждым другим (последний член в формуле (16) для Z^{eff}) составляет 19,74093. Это соответствует среднему приведенному обратному расстоянию между электронами (28 взаимодействий), равному 0,705033 ($= 19,74093/28$).

Для расчета Z^{eff} по формуле (16) также необходимо знание коэффициента k , который служит мерой эффективности экранирования электронного слоя с $n = 2$ электронами слоя с $n = 1$. Для нахождения k из экспериментальных данных [13] можно использовать, например, ионы неона Ne^{7+} или Ne^{6+} , у которых имеется лишь один или два электрона на орбите с $n = 2$. Для нахождения этого коэффициента можно использовать уравнения (18), которое приравнивается к известному значению энергии ионизации для одного или двух электронов на последней орбите. Для иона Ne^{7+} k был найден, равным 1,04805, при использовании уравнения (18) и энергии 239,0989 эВ для восьмого потенциала ионизации атома неона [13], т.е. для ионизации послед-

него электрона на орбите с $n = 2$. Для всех других элементов k находится аналогичным образом. Значение k также может быть оценено путем расчетов из простого соображения, что величина экранировки электрона, находящегося на верхней орбите, электронами, находящимися на нижней орбите, обратно пропорциональна отношению времени пролета виртуального фотона с нижней и верхней орбиты до ядра (что в свою очередь пропорционально отношению радиусов электронов для нижней и верхней орбит). Т.к. радиус орбиты для нижнего слоя с двумя электронами (r_1) иона Ne^{8+} составляет 0,103 в атомных единицах, а радиус орбиты для электрона в ионе Ne^{7+} с $n = 2$ (r_2) составляет 0,5 (= 4/8 в соответствии с выражением (19')), то $k' = r_1/r_2 = 0,103/0,5 = 0,206$. Величина k определяется из следующего выражения:

$$Zk = Z + 2k' = Z(1 + 2k'/Z), \quad (24)$$

(где коэффициент 2 соответствует дополнительному заряду ядра, который не полностью экранируется двумя нижними электронами при $k' > 0$) и составляет 1,05 для этого случая при экспериментально найденном значении 1,04805, которое несколько точнее отражает экранировку нижним слоем.

Имея экспериментальное значение k для неона, его можно экстраполировать на другие ионы, т.к. этот коэффициент определяется по формуле (24) при предположении о том, что величина k' сохраняется при увеличении заряда ядра. Такой подход в определении k может быть использован для нахождения экранировки нижним слоем электронов для трехэлектронных ионов (два электрона на нижней орбите и один на орбите с $n = 2$) с большим зарядом Z . Тогда можно определить релятивистский эффект для орбиты с $n = 2$. Для иона ${}^2\text{Mn}_{1e}^{23+}$ (это обозначение соответствует иону Mn^{22+} , у которого на верхней орбите с $n = 2$ имеется один электрон) был найден $k = 1,0167015$ и энергия для одного электрона на этой орбите $E = -1859,96$ эв при экспериментальном значении энергии ионизации 1879,9 эв. Для иона ${}^2\text{Co}_{1e}^{25+}$ $k = 1,015365$ и $E = -2191,72$ эв (при экспериментальном значении 2219,0 эв [13]). Для иона ${}^2\text{Ni}_{1e}^{26+}$ $k = 1,014774$ и $E = -2367,85$ эв (2399,2 эв). Для иона ${}^2\text{Cu}_{1e}^{27+}$ $k = 1,014227$ и $E = -2550,70$ эв (2587,5 эв). Видно, что найденные значения отличаются от экспериментальных на величину 1–1,4%. Для получения максимальной точности в расчете ($\sim 0,0003$) необходимо полученные расчетные значения энергии преобразовать с помощью выражения (22) для введения релятивистской поправки при нахождении скорости движения электрона по соотношению (20). Это показывает, что электрон на орбите с $n = 2$ действительно движется со скоростью близкой к той, которая определяется по соотношению (20). При этом направление его движение образует угол около 90° с направлением электрон–ядро. Однако, как

было показано выше, движение электрона ограничено узким пространством, которое, вероятно, возникает при интерференции фотонных волновых пакетов. В последовательности ионов, представленной выше, отсутствует ион ${}^2\text{Fe}_{1e}^{24+}$, для которого расчет энергии по соотношению (18) дает значение $-2022,44$ эв, отличающееся от экспериментальной энергии ионизации (2023 эв [13]) на величину $2,8 \cdot 10^{-4}$. Если энергия ионизации была правильно измерена, то это может указывать на то, что электрон в ионе ${}^2\text{Fe}_{1e}^{24+}$ на орбите с $n = 2$ практически не движется, вероятно, оставаясь в узком пространстве стоячей волны. Является ли это причиной известного явления ферромагнетизма, может быть темой дальнейшего изучения.

Используя значение k (1,04805) и сумму обратных расстояний (19,74093), можно найти Z^{eff} , E и r_e для восьми электронов с $n = 2$ атома неона по формулам (16), (18) и (19) (см. табл. 1):

$$Z^{eff} = (8 \cdot 1,0481 - 19,74093) = 47,33747;$$

$$E = -952,705 \text{ эв и}$$

$$r_e = 0,3576 \text{ \AA}.$$

Экспериментальное значение энергии ионизации первых восьми электронов в атоме неона составляет 953,61 эв [13]. Таким образом, отклонение расчета от эксперимента составляет всего $9 \cdot 10^{-4}$.

Для расчета аналогичных орбит для ионов неона и всех других элементов, имеющих на высшей занятой орбите восемь электронов с $n = 2$, необходимо каждый раз в расчете Z^{eff} использовать соответствующий Z и k . Таблица 1 (и 2 в [11]) демонстрирует высокую точность совпадения ($< 0,01$) экспериментальных данных и расчета для всех исследованных ионов.

Можно построить функцию $E(N)$ для какого-либо из атома, например, неона в соответствии с (16) и (18), как это показано на рис. 4:

$$E(N) = -13,605698 \cdot (Z \cdot N \cdot k - N \cdot (N - 1) \cdot 0,705033/2)^2 / (n^2 N) \text{ (эв)}. \quad (25)$$

Высокая точность совпадения теоретической функций (сплошные линии) с экспериментальными данными (суммы энергий ионизации электронов для разных ионов неона, фтора, кислорода, азота, углерода и бора [13], (точки)), а также высокая точность определения констант, основанного на теоретическом анализе, свидетельствуют о правильности теории. Анализ приведенных результатов позволяет убедиться в том, что локализация электронной плотности в углах куба сохраняется постоянной, если на орбитах с $n = 2$ присутствуют от трех до восьми электронов (s - p гибридизация по квантовой механике). Как было указано [11], в случае с двумя электронами наблюдается расхождение с экспериментом на 1,5–2%, что в несколько раз

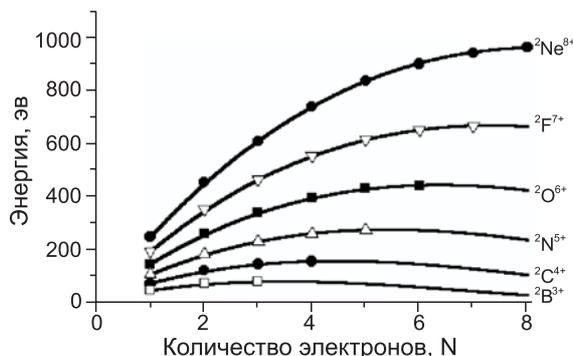


Рис. 4. Теоретические зависимости энергии восьми и менее (до одного) электронов с $n = 2$ соответствующей оболочки неона и других элементов второго периода (фтора, кислорода, азота, углерода и бора) и их ионов в зависимости от количества электронов N .

Экспериментальные точки взяты из данных [13]. См. текст для дальнейшего обсуждения.

хуже по сравнению с другими вычислениями. Для преодоления этого расхождения необходимо использовать пространственную конфигурацию электронной плотности, найденной для атома He (s -конфигурация по квантовой механике). В этом случае точность расчета резко увеличивается, что можно видеть из данных на рис. 4 (см. также табл. 3 [11]). Отсюда следует, что для $N = 2$ электроны стремятся принять конфигурацию атома гелия, несмотря на то, что для них $n = 2$. Как было отмечено в начале раздела II, не наблюдается разницы в том, присутствует ли на орбитах с $n = 2$ по 3 или по 8 электронов, т.к. их относительное взаимодействие и положение одинаково в том или другом случае. Тот же вывод получается при рассмотрении момента количества движения электрона, величина которого всегда равна $n\hbar$ для каждого электрона, независимо от наличия других электронов на той же или других равноправных орбитах. Отсюда следует, что относительное положение электронов в пространстве и их момент количества движения определяется скорее структурой кулоновского поля ядра, чем волновыми свойствами электрона, хотя последние нельзя также исключать.

Однако указанное положение, вероятно, нарушается, когда один из электронов вступает во взаимодействие с другим атомом, например, один электрон атома углерода с $n = 2$ с электроном атома водорода или хлора в молекулах CH_4 или CCl_4 . В результате наиболее энергетически выгодным становится расположение четырех электронов углерода с $n = 2$ в углах тетраэдра (соединяемых диагоналями поверх-

ностей куба), что и приводит к известной тетраэдрической структуре молекул. Необходимо также отметить, что наименьшая энергия для четырех электронов в атоме углерода соответствует параллельному расположению всех спинов четырех электронов (правило Хунда). Тогда наиболее близкое расположение электронов в ближайших углах куба должно соответствовать спариванию их спинов, что было отмечено также для электронов с $n = 1$. Необходимо отметить, что расположение восьми электронов в углах куба не соответствует принципу Паули, который, вероятно, оказывается не применимым к данной теории.

В. ТРЕТИЙ И ЧЕТВЕРТЫЙ ПЕРИОДЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Мы рассматриваем вместе третий и четвертый периоды Периодической системы, так как от 1 до 18 электронов с $n = 3$ располагаются в атомах элементов этих периодов. Из соотношения (13) можно видеть, что в этом случае $\lambda_e = l_e/3$ ($n = 3$). Из вышеприведенного рассмотрения (формулы (4) и (5) и раздел ПВ) видно, что для этого случая волновая пучность появляется на замкнутой орбите 3 раза (рис. 1). Так как мы условились, что квадрат амплитуды волнового пакета соответствует величине электронной плотности, то это означает, что на орбите возможно появление трех электронов. Следовательно, для получения 18 электронов на орбитах с $n = 3$ необходимо предполагать наличие трех парных ортогональных орбит ($a+b, c+d, e+f$) (см. рис. 2, В).

Важно, что для получения конфигурации расположения восьми электронов с $n = 2$ мы расположили две оси, соединяющие парные орбиты, под углом 90° . Другими словами, две эти оси находятся в одной плоскости перпендикулярно друг другу. Как указывалось выше, если продолжить найденную симметрию, то для $n = 3$ мы можем предположить, что две оси, соединяющие парные орбиты, остаются в том же положении, скажем, в плоскости $x-y$ и с центром пересечения в нуле координат, тогда как третья ось располагается перпендикулярно к ним вдоль оси z , пересекая также ноль координат. Другими словами, если для $n = 2$ мы имеем расположение указанных двух осей, соединяющих углы квадрата, то для $n = 3$ три оси располагаются в октаэдре так, что две из них соединяют углы его внутреннего квадрата в плоскости $x-y$, а третья ось соединяет два оставшихся угла вдоль оси z . Продолжая эту аналогию, можно найти, что для $n = 4$ четыре оси пересечения парных орбит должны соединять противоположные углы куба. Каждые из этих осей опять соединяют две парные ортогональные орбиты, на каждой из которой находится по четыре электрона, т.е. всего $2 \cdot 4 \cdot 4 = 32$ электрона для $n = 4$ и т.д.

Исходя из расположения осей пересечения парных орбит в углах октаэдра для $n = 3$ можно найти координаты точек в образующейся фигуре, которые согласно описанной теории должны соответствовать пучностям электронной плотности (рис. 2, В). Найденная фигура с учетом наименьшей энергии электронов характеризуется тремя парными ортогональными орбитами ($a+b$; $c+d$; $e+f$). Центральная часть образована вытянутым параллелепипедом с восьмью углами, в которых находятся восемь электронов ($2a+2b+2c+2d$). По центру четырех длинных граней параллелепипеда выступают четыре дополнительных пучностей ($a+b+c+d$), расстояние от которых до центра фигуры такое же, как и от углов параллелепипеда. Эти пучности находятся на орбитах, на которых два первых электрона образуют углы параллелепипеда (всего: $3a+3b+3c+3d=12$). То же самое можно предположить для двух малых квадратных граней параллелепипеда, из которых выступают по одному электрону вдоль оси z , занимающих орбиты (e и f), каждая из которых имеет также еще по два других электрона. Они должны выходить из двух длинных граней параллелепипеда вниз и вверх (для орбиты f эти два электрона не показаны на рис. 2, В). Координаты образующихся 18 пучностей представлены в табл. 2.

Таблица 2
Координаты пучностей волновых пакетов для фигуры,
изображенной на рис. 2В

Номер пучности в структуре, приведенной на рис. 3В	Координата X	Координата Y	Координата Z
1	1	0	0
2	0	-1	0
3	-1	0	0
4	0	1	0
5	0	0	1
6	0	0	-1
7	0,5	-0,5	0,7071
8	-0,5	-0,5	0,7071
9	-0,5	0,5	0,7071
10	0,5	0,5	0,7071
11	0,5	-0,5	-0,7071
12	-0,5	-0,5	-0,7071
13	-0,5	0,5	-0,7071
14	0,5	0,5	-0,7071
15	0,3314	0,8	-0,5
16	-0,3314	-0,8	-0,5
17	-0,8	0,3314	0,5
18	0,8	-0,3314	0,5

Расчет для найденной фигуры с 18 электронами показывает [11], что среднее приведенное обратное расстояние между электронами равно 0,8398. Для 18 электронов общее число взаимодействий составляет 153.

Для расчета Z^{eff} по формуле (16) также необходимо знание коэффициента k , который отражает эффективность экранирования электронного слоя с $n = 3$ электронами слоев с $n = 2$ и с $n = 1$. Для нахождения k из экспериментальных данных можно использовать, например, ион криптона Kr^{25+} , у которого имеется лишь один электрон на орбите с $n = 3$. Для такого иона k был найден, равным 1,0860, при использовании уравнения (18) и энергии 1205,3 эв для 26 потенциала ионизации атома Кг, т.е. для ионизации последнего электрона на орбите с $n = 3$ (для иона Kr^{25+} [12]). Можно также определять коэффициент k из суммы энергий ионизации двух последних электронов, находящихся на орбитах с $n = 3$. Для криптона Kr^{24+} эта энергия составляет 2356,3 эв [12], а $k = 1,08532$ (табл. 1). Было найдено, что этот коэффициент более правильно определяет энергию 18 электронов в атоме. В таблице 1 представлены данные для иона криптона Kr^{8+} . Символ ${}^3Kr_{18e}^{26+}$ означает, что рассматривается ион Kr^{8+} , у которого на орбите с $n = 3$ находятся 18 электронов, а заряд экранированного ядра близок к $26+$ и т.д. Предполагается, что два электрона из 18 могут располагаться на следующей орбите с $n = 4$, однако это вызывает незначительное изменение в общей энергии. Исходя из формулы (25) можно найти функцию $E(N)$ для ионов криптона, а также цинка, меди, никеля, кобальта, железа и марганца, как это представлено на рис. 5. Видно хорошее совпадение теоретических расчетов и экспериментальных данных [13].

Для ионов цинка от Zn^{2+} до Zn^{19+} , а также меди от Cu^{1+} до Cu^{18+} , никеля Ni^{2+} до Ni^{17+} , кобальта Co^{2+} до Co^{16+} , железа Fe^{2+} до Fe^{15+} и марганца Mn^{2+} до Mn^{14+} представлены теоретические и экспериментальные данные на рис. 5. Коэффициенты k для этих элементов были найдены из суммы энергий ионизации двух последних электронов, находящихся на орбите с $n = 3$ [13], и помещены в табл. 1.

В таблице 1 и на рис. 6 представлены также данные для элементов третьего периода и их ионов. Коэффициенты k были найдены и представлены в табл. 1, исходя из энергии ионизации последнего электрона для аргона и хлора, или исходя из суммы энергий ионизации двух последних электронов, находящихся на орбите с $n = 3$ [13], для серы, фосфора и кремния. Из данных рис. 5 и 6 и табл. 1 можно видеть хорошее совпадение полученных расчетов и экспериментальных данных, взятых из работы [13].

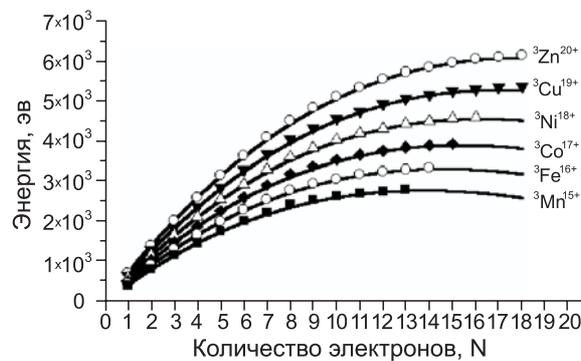


Рис. 5. Теоретические зависимости энергии восемнадцати и менее (до одного) электронов с $n = 3$ соответствующей оболочки криптона и элементов четвертого периода на примере ионов цинка, меди, никеля, кобальта, железа и марганца в зависимости от количества электронов N .

Экспериментальные точки взяты из данных [13]. См. текст для дальнейшего обсуждения.

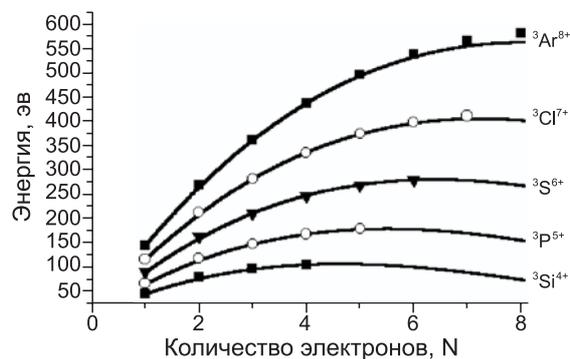


Рис. 6. Теоретические зависимости энергии восьми и менее (до одного) электронов с $n = 3$ соответствующей оболочки аргона и других элементов третьего периода (хлора, серы, фосфора и кремния) и их ионов в зависимости от количества электронов N .

Экспериментальные точки взяты из данных [13]. См. текст для дальнейшего обсуждения.

Г. НЕКОТОРЫЕ ДВУХ- И МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Имея расстояния электронов от ядра в многоэлектронных атомах (атомные радиусы), найденные с помощью выражения (19), можно сопоставить сумму этих расстояний с экспериментально найденными расстояниями в двух- и многоатомных молекулах (ковалентные радиусы). Часть данных приведена в таблице 1 (остальные можно найти

в [11]). Для связей атомов первого, второго и третьего периодов имеем (в скобках даны экспериментально найденные расстояния [14]): связь C–N (в молекуле CN) – 1,1769 Å (1,1718 Å); C–O (в молекуле CO) – 1,1008 Å (1,1283 Å); C–C (в молекуле C₂) – 1,284 Å (1,2425 Å); H–F (в молекуле HF) – 0,9310 Å (0,9169 Å); O–H (в молекуле OH) – 0,988 Å (0,9575 Å); N–H (в молекуле NH) – 1,0641 Å (1,0362 Å); N–N (в молекуле N₂) – 1,0702 Å (1,0977 Å); Al–Cl (в молекуле AlCl) – 2,1655 Å (2,16 Å); P–H (в молекуле PH) – 1,515 Å (1,4223 Å); P–O (в молекуле PO) – 1,445 Å (1,4759 Å); H–S (в молекуле H₂S) – 1,389 Å (1,3356 Å); Si–Cl (в молекуле SiCl₄) – 1,922 Å (2,019 Å); Si–F (в молекуле SiF₄) – 1,552 Å (1,553 Å). Надо отметить, что разумное совпадение атомных радиусов наблюдается для ковалентных (одинарных, двойных или тройных) и полярных связей. Однако для нахождения соотношения атомных и ковалентных радиусов необходимо тщательное исследование того и другого (см. [14]). Так, существенно меньшее расстояние между ядрами наблюдается в молекуле H₂ (0,7414 Å), тогда как сумма атомных радиусов дает 1,058 Å. Взаимное проникновение электронных оболочек, вероятно, таково, что две ортогональные орбиты в одном атоме смыкаются на краях с двумя такими же орбитами другого атома (1,058/1,4142 = 0,748 Å).

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя проведенные расчеты и сравнивая их с экспериментальными данными, можно видеть, что найденный подход с использованием представления о фотонных волновых пакетах, вероятно, излучаемых ядром и определяющих положение электронов, их энергию, импульс и момент импульса в многоэлектронных атомах, является в основном адекватным, несмотря на существенные различия в определении момента количества движения электрона и других величин по сравнению с квантовой механикой. В предлагаемом нами подходе момент количества движения принимается равным $n\hbar$ для каждого электрона, независимо от наличия других электронов. Это оправдывается тем, что основной вклад в энергию взаимодействия электронов с ядром и между собой вносит кулоновское притяжение и отталкивание, осуществляемое с участием виртуальных фотонов. Предполагается также, что движение виртуальных фотонов, испускаемых ядром, и определяет величину момента количества движения электронов в атоме. Если считать, что движение фотонов, имеющих спин $n\hbar$, мало зависит от движения других фотонов, орбитальный момент количества движения, формально вычисляемый для каждого электрона, также должен мало зависеть от наличия других электронов

на орбите. Эффекты обменного взаимодействия оказываются на порядок слабее по сравнению с тем, что следует из расчетов квантовой механики (например, с помощью метода Хартри-Фока и его модификаций [7–9, 17–19], в рамках которого созданы высокоразвитые математические приемы нахождения волновых функций, удовлетворяющих известным из эксперимента данным). Спиновое взаимодействие сводится к тенденции электронов со спаренными спинами находиться на минимально близком расстоянии друг от друга, а электронов с параллельными спинами – на максимально удаленном. Предложенный нами подход обеспечивает соблюдение фундаментальных законов физики при описании поведения электронов в атоме и их взаимодействия с излучением. К ним относится закон сохранения момента количества движения при излучении или поглощении света [11], а также закон сохранения энергии. Нужно подчеркнуть, что определение вероятности нахождения электрона в пространстве в квантовой механике не снимает вопроса о перемещении электрона в атоме, которое ею не рассматривается. В то же время, с помощью гипотезы о стоячих фотонных волнах можно объяснить наблюдаемые явления при наблюдении основных законов физики. Таким образом, данная работа предлагает альтернативное рассмотрение взаимодействия элементарных частиц в многоэлектронных атомах, которое дает возможность по-новому взглянуть на сложные проблемы микромира и получить практические результаты расчетов энергий и расстояний до ядра для электронов, в частности, их верхних слоев, играющих важную роль, прежде всего, в химических и биологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, нерелятивистская теория (Теоретическая физика, т. 3). (1974) Москва, Наука.
2. Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М. Квантовая механика. (1962) Москва, Государственное учебно-педагогическое изд-во Минпросвещения РСФСР.
3. Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики (Теоретическая физика, т. 1). (1965) Москва, Наука.
4. Slater, J.C. Quantum Theory of Matter. (1968) McGraw-Hill Book Company.
5. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. (1976) Москва, Наука.
6. Парселл Э. Электричество и магнетизм. (1983) Москва, Наука.
7. Mali, G.L., Da Silva, A.B.F. and Ishikawa, Y. (1993) *Physical Review A*, **47**, 143–146.
8. Datta, S.N. (1995) *Int. Quantum Chemistry*, **56**, 91–95.
9. Chan, G.K.-L., Tozer, D.J. and Handy, N.C. (1997) *J. Chem. Phys.*, **107**, 1536–1543.
10. Ахиезер А.И. и Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика, (1981) Москва, Наука.

11. Шувалов В.А. (2003) Биохимия, **68**, 1333–1354.
12. Фейман Р. Квантовая электродинамика. (2000) Новокузнецкий физико-математический институт, Новокузнецк.
13. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2003) Lide, D.R. ed. CRC Press, Boston, London, New York, Washington D.C.
14. *Atomic radius* (2003) The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK (www.webelements.com).
15. Zewail, A.H. (1988) *Science*, **242**, 1645–1647.
16. Яковлев, А.Г., Шувалов, В.А. (2001) Биохимия, **66**, 261–272.
17. Mochizuki, Y. and Tatewaki, H. (2003) *J. Chem. Phys.*, **118**, 9201.
18. Yanai, T., Nakajima, T., Ishikawa, Y. and Hirao, K. (2001) *J. Chem. Phys.*, **114**, 6526.
19. Metz, B., Stoll, H. and Dolg, M. (2000) *J. Chem. Phys.*, **113**, 2563.