

УДК 530.145.61,544.032.53

## ТВЕРДЫЙ ГЕЛИЙ КАК НЕТРАДИЦИОННЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ

© 2020 г. Е. А. Смоленский<sup>1,\*</sup>, А. Н. Рыжов<sup>1,\*\*</sup>, И. В. Чуваева<sup>1,\*\*\*</sup>, Л. К. Маслова<sup>1,\*\*\*\*</sup>,  
А. Л. Лапидус<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), 119991 Москва, Россия

\*e-mail: smolensk@ioc.ac.ru

\*\*e-mail: antryzh@yandex.ru

\*\*\*e-mail: irachuva@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: lkm2003@yandex.ru

\*\*\*\*\*e-mail: albert@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Описаны результаты квантовохимических расчетов атомов гелия в сильных и сверхсильных магнитных полях. Расчеты показали возможность перевода атомов гелия в суперстабильные состояния с выделением огромного количества энергии при условии предварительного перевода гелия в твердое состояние при достаточно высоком давлении и низкой температуре. Помимо получения энергии показана возможность использовать гелий как источник когерентного излучения, т.е. в качестве лазера с заранее определенной частотой.

Ключевые слова: *квантовохимические расчеты, когерентное излучение, магнитное поле, твердый гелий, суперстабильное состояние*

DOI: 10.31857/S002311772003010X

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что запасы традиционных источников энергии (уголь, газ, нефть и пр.) довольно ограничены. Помимо этих источников, которые являются невозобновляемыми, используются и возобновляемые источники (солнечные батареи, ветряные и гидроэлектростанции, органическое неископаемое топливо). Однако они не могут удовлетворить современные потребности, поэтому не вызывает сомнения актуальность и исключительная важность подходов к поиску нетрадиционных способов получения энергии. В настоящей работе представлены исследования по генерации энергии из атомов гелия, который является вторым по распространенности (после водорода) элементом, при этом постоянно образующимся из водорода в ядрах солнцеподобных звезд, поэтому есть вероятность того, что он станет в будущем самым распространенным элементом. Возможность такой генерации показана в расчетах на основе разработанного принципиально нового прямого вариационного метода квантовой химии, основанного на использовании априорного определения узлов волновой функции (узлы – точки конфигурационного пространства, в которых волновая функция обращается в нуль), позволяющего рассчитывать состоя-

ния атомов гелия в сильных и сверхсильных электрических и магнитных полях в отличие от традиционных методов решения уравнения Шредингера [1, 2]. Обычные расчетные методы квантовой химии не позволяют в принципе оценить возможности и условия получения энергии из атомов гелия, что связано не только с тем, что используемая в них теория возмущений не позволяет моделировать процессы с энергиями, большими энергии основного (невозмущенного, т.е. в отсутствие поля) состояния атомов, но и с тем, что они не сопоставимы по точности расчетов с теорией, приведенной в работе [2].

Следует отметить, что упомянутые ограничения современных методов квантовой химии связаны с трудностями решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, когда для его решения используется приближение Хартри–Фока.

В работах [2–6] это приближение не используется, в его основе лежит альтернативная методология, позволяющая осуществить математически строгое разделение переменных [7] при решении уравнения Шредингера. Это снимает ограничения существующих квантово-химических методов, повышает точность расчетов, что позволяет оценить условия получения энергии из атомов ге-

лия, — решение этих круга проблем и явилось целью настоящего исследования.

### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Как известно [8], принцип запрета Паули (ПЗП) сформулирован как запрет двум электронам в атоме иметь одновременно четыре совпадающих квантовых числа. Автор [9] трактовал ПЗП как требование антисимметричности волновых функций, и все известные методы квантовой химии используют в качестве обязательного условия решения уравнения Шредингера именно это требование. Фактически это ведет к тому, что, хотя гамильтониан и не зависит от спина, спиновые и координатные переменные не разделяются. Именно это положение и определяет одну из главных трудностей в нахождении волновых функций системы тождественных частиц, если не исходить заранее из одночастичного приближения [10].

В [11, 12] было показано, что антисимметрия для  $N$ -электронной системы математически эквивалентна существованию узловой поверхности размерности  $3N-1$  в  $3N$ -мерном конфигурационном пространстве, в которой волновая функция системы обращается в нуль. Преимущество перед известными в квантовой химии расчетными методами в данном случае состоит в том, что требования антисимметрии (т.е. принцип Паули) заменяется системой узловых поверхностей, разделяющих  $M!$  областей конфигурационного пространства. При этом все эти области можно полагать эквивалентными в том смысле, что они дают одинаковые вклады в расчет наблюдаемых величин (например, в величину энергии), что обеспечивает возможность разделения спиновых и пространственных переменных, так как каждая из этих областей определяется распределением спинов. Для четных  $N$  число областей будет

равным  $\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!}$ , а для нечетных  $N$  —

$\frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + \frac{1}{2}\right)!\left(\frac{N}{2} - \frac{1}{2}\right)!}$ , каждая из которых, в свою оче-

редь, делится на  $\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2$  или  $\left[\left(\frac{N}{2} + \frac{1}{2}\right)!\left(\frac{N}{2} - \frac{1}{2}\right)!\right]$  подобластей, причем все они эквивалентны в вышеозначенном смысле.

Таким образом, в нашем подходе требование формальной антисимметричности (т.е. принцип Паули [8] в формулировке Гейзенберга [9]) заменяется системой узловых поверхностей, разделяющих  $M!$  областей конфигурационного пространства. Это означает, что базисные функции в прямых вариационных методах содержат необходимые граничные условия, а сами функции,

определяемые для одной области, могут быть, как указывалось выше, произвольной симметрии или даже не обладать симметрией вовсе. Это существенно расширяет класс пробных функций в прямых вариационных расчетах. Новый подход позволяет в  $M!$  раз сократить расчетную процедуру и дает возможность повысить точность и эффективность расчетов.

Вначале эта методология была использована для расчетов энергетических состояний атомов гелия [1]. Проведенные расчеты  $1s(^1S)$ - и  $1s2s(^3S)$ -состояний практически повторяют результаты работ [13, 14] для атома гелия ( $^1S$ ). Однако различия в а.е. имеются в 7-м знаке после запятой (следует напомнить, что 1 а.е. = 627.5095 ккал/моль) и авторами достигнута большая точность, что позволило получить лучшее из всех известных значений для энергии основного состояния He ( $-2.90372445$  а.е.) при использовании всего 47 базисных функций, в то время как наиболее точное из представленных в литературе [15] значений ( $-2.90372438$  а.е.) было получено при использовании 1078 функций.

Повышение эффективности квантово-химических расчетов и соответствующее повышение точности связано со следующим обстоятельством. Для расчетов основного состояния атома He обычно используется пробная волновая функция (ВФ) вида [4]

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = \{a_0 + a_1(r_1 + r_2) + a_2r_{12} + a_3(r_1^2 + r_2^2) + a_4r_1r_2 + a_5r_{12}^2 + a_6(r_1^3 + r_2^3) + a_7(r_1r_2^2 + r_1^2r_2) + \dots\}e^{-\alpha(r_1+r_2)}.$$

Разделение пространства на  $r_1 \leq r_2$  и  $r_1 \geq r_2$  дает возможность использовать в качестве пробной следующую волновую функцию:

$$\Psi(r_1, r_2, r_{12}) = \{a_0 + a_1r_1 + a_2r_2 + a_3r_{12} + a_4r_1^2 + a_5r_2^2 + a_6r_1r_2 + a_7r_1^3 + a_8r_2^3 + a_9r_1^2r_2 + a_{10}r_1r_2^2 + \dots\}e^{-\alpha(r_1+r_2)},$$

т.е. освободиться от жесткого ограничения на коэффициенты при ВФ и, таким образом, значительно расширить класс пробных функций [2]. Очевидно, что класс симметричных многочленов — лишь малая часть всех многочленов и это расширение очень существенно.

Следует также отметить, что расчеты триплетного атома He, приведенные в статье, принципиально отличаются от общепринятых. Поясним, с чем это связано. У волновой функции  $\Psi(r_1, r_2, r_{12})$  двух электронов с координатами  $r_1$  и  $r_2$  и совпадающими спинами координатная часть функции должна быть антисимметричной по перестановке переменных  $r_1$  и  $r_2$ . Это означает, что при  $r_1 = r_2$  волновая функция обращается в нуль. На плоско-

сти это равенство определяет прямую, которая разделяет плоскость на две области:  $\Omega_I$  при  $r_1 \geq r_2$  и  $\Omega_{II}$  при  $r_2 \geq r_1$  (рис. 1). Поэтому волновую функцию следует определять не для всей плоскости  $(r_1, r_2)$ , а лишь для одной из ее полуплоскостей (например,  $\Psi^I(r_1, r_2)$  для полуплоскости  $\Omega_I$ ) и далее отразить найденную функцию антисимметричным образом в другую полуплоскость:

$$\Psi^{II}(r_1, r_2) = -\Psi^I(r_2, r_1).$$

Для того, чтобы при таком отражении полная волновая функция и плотность потока сохраняли непрерывность [16], достаточно задать граничные условия:

$$\Psi^I(r_1, r_2)|_{r_1=r_2} = \Psi^{II}(r_1, r_2)|_{r_1=r_2} = 0. \quad (1)$$

Этот же прием при расчетах для синглетного состояния не требует наложения соответствующих граничных условий, а пробные функции продолжают симметричным отражением в смежную область. Следует отметить, что отражение функции  $\Psi^I$  или  $\Psi^{II}$  в другую область не является обязательным для нахождения наблюдаемых величин, если функцию в одной из этих областей нормировать на единицу.

При расчетах триплетного, т.е.  $^3S$ -состояния атома He использовались граничные условия (1), а не заранее антисимметризованная функция. Конфигурационное пространство в данном случае есть  $\{r_1, r_2, r_{12}\}$ , и в этом пространстве замена частиц означает замену  $r_1$  и  $r_2$ , в то время как  $r_{12} = r_{21}$ . Поэтому двумерная плоскость  $r_1 = r_2$  разделяет пространство на две части и решение можно искать только для  $r_1 \geq r_2$  (или же для  $r_2 \geq r_1$ ), а для волновой функции использовать граничное условие (1). Основное практическое преимущество этого подхода состоит в том, что класс функций, которыми можно приближать истинное решение, существенно расширяется, так как множество симметричных полиномов  $\{\Psi_n^s\}$  является подмножеством произвольных полиномов  $\{\Psi_n^p\}$ , что естественно приводит к более быстрой сходимости и подтверждается проведенными расчетами. Расчеты энергии  $^3S$ -состояния атома He с 47 варьируемыми коэффициентами дали величину энергии  $-2.1752288$  а.е., а при экспериментальном значении  $-2.175230$  а.е. [15], что также превышает по точности вычислений и минимуму числа базисного набора функций все известные расчеты.

Кроме того, разработки [1], как указывалось выше, позволяют оценить условия и возможности получения принципиально нового способа получения энергии [2, 17], поскольку описывают состояния атомов в сильных и сверхсильных электрических и магнитных полях. Действительно,

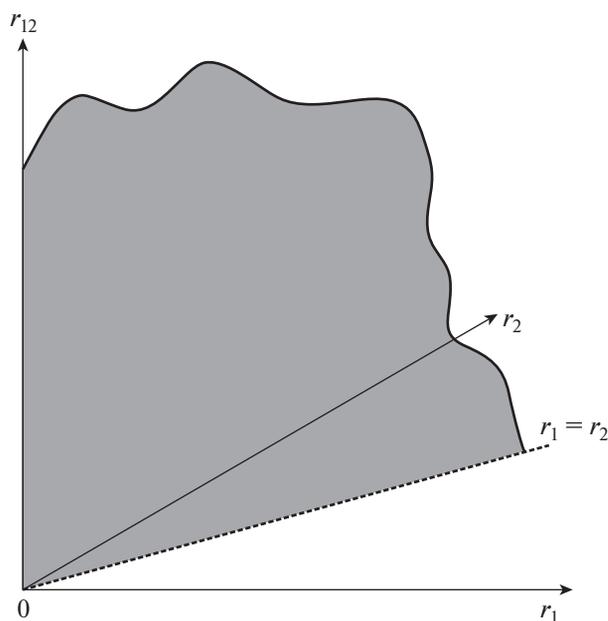


Рис. 1. Узловая поверхность (плоскость) для триплетного состояния атома гелия.

для промежуточных состояний напряженности поля, когда эти величины оказываются соизмеримы с внутриатомными полями, гипотетически возможны узловые поверхности, соответствующие уровням состояний выше основного, и тогда эти состояния метастабильны, или же эти состояния оказываются ниже основного и являются суперстабильными [2], т.е. переход, связанный с ними, происходит с выделением энергии. В первом случае атомы накапливают энергию соответствующего поля, которая затем может выделиться при его “выключении”, а во втором случае поле служит подобием катализатора процесса и атомы самопроизвольно не возвращаются в исходные состояния после выделения энергии. Именно переход в это состояние и можно рассматривать как принципиально новый источник энергии.

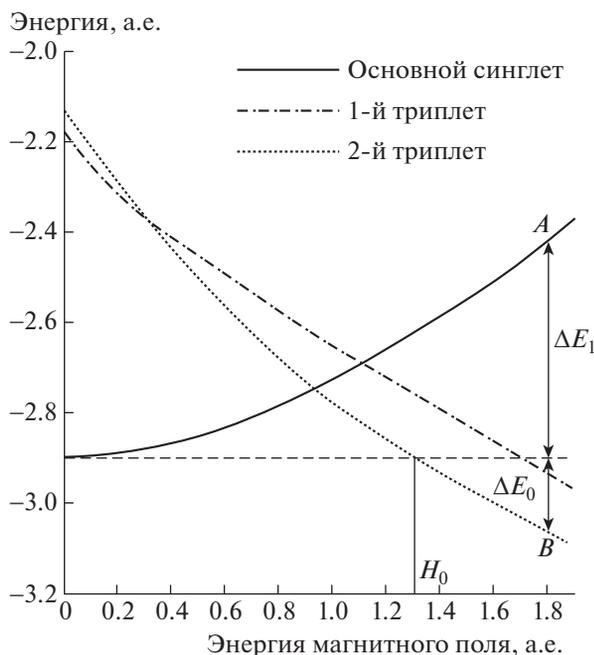
Гамильтониан атома гелия во внешнем магнитном поле можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_{\text{He}}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{\alpha=1,2} [\mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{\alpha}]^2,$$

а гамильтониан невозмущенного атома гелия:

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=1,2} (\hat{\mathbf{p}}_{\alpha})^2 + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1,2 \\ \alpha \neq \beta}} U[\hat{\mathbf{r}}_{\alpha\beta}, \hat{\mathbf{r}}_{\alpha}],$$

где  $\hat{\mathbf{L}}$  — оператор орбитального момента,  $\hat{\mathbf{S}}$  — оператор спина электрона,  $\mu$  — гиромагнитное отношение,  $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона,  $c$  — скорость света,  $\mathbf{H}$  — напряженность внешнего магнитного поля,  $\alpha$  — номер электрона (в атоме гелия



**Рис. 2.** Зависимость энергии атома He в сверхсильных магнитных полях ( $\Delta E_1$  – энергия магнитного поля,  $\Delta E_0$  – энергия атома гелия).

их два),  $\hat{r}_\alpha$ ,  $\hat{p}_\alpha$  – операторы радиус-вектора и импульса электрона  $\alpha$ ,  $\hat{r}'_\alpha$  – оператор расстояния между ядром и электроном  $\alpha$ ,  $\hat{r}'_{\alpha\beta}$  – оператор расстояния между электронами,  $U[\hat{r}'_{\alpha\beta}, \hat{r}'_\alpha]$  – энергия взаимодействия электронов друг с другом и ядром.

Как видно из рис. 2, в магнитном поле энергия основного синглетного уровня ( $H_0 = -2.903$  а.е.) повышается вместе с повышением энергии магнитного поля. Триpletные уровни при этом понижаются и при энергии  $\approx 1.3$  а.е. [2] уровни пересекаются. Если, например, при энергии поля, равной 1.8 а.е., вызвать переход из состояния A в состояние B, то выделится энергия, равная сумме  $\Delta E_1$  (энергия поля) и  $\Delta E_0$  (разность энергий основного и суперстабильного состояний). Собственно,  $\Delta E_0$  и есть выигрыш в энергии по сравнению с затраченной работой магнитных сил  $A = \Delta E_1$ .

В принципе, переход “синглет–триплет” затрещен, однако для отдельного атома (в основном, синглетном состоянии) можно превысить напряженность магнитного поля 1.3 а.е. (при этом происходит инверсия уровней), а затем (для “выбранной” напряженности поля) подействовать на атом поляризованным по спине (с нужной ориентацией, зависящей от напряженности поля) пучком электронов и тем самым индуцировать переход “синглет–триплет” с заданной частотой, определяемой выбором величины маг-

нитного поля. При этом получится выигрыш в энергии (по сравнению с энергией поля), а сам атом будет переведен в суперстабильное состояние [2]. Так, при 1.8 а.е. происходит выделение энергии, равное 102.4 ккал/г, из которой 27.6 ккал/г приходится, собственно, на “выигрыш”, т.е. на разность энергий основного и суперстабильного состояния атома гелия. При 2.0 а.е. уже получается, соответственно, 150 и 40 ккал/г, а при 3.0 а.е. – 400 и 100 ккал/г, а при напряженности магнитного поля в 2–3 а.е. выход энергии на 1 г вещества в тысячи раз выше, чем в самых мощных химических процессах (например, при горении металлов). Для таких процессов максимальная энергия (5.79 ккал/г) выделяется при горении бериллия в атмосфере фтора [18].

Следует отметить, что представленные выше теоретические разработки относятся к отдельным атомам He. Очевидно, что осуществить этот процесс для вещества (т.е. для очень большого количества атомов He) возможно лишь для твердого состояния. В газообразном или даже в жидком состоянии электроны будут “обмениваться” спинами при “столкновениях” и ожидаемого эффекта не произойдет. Известно, что гелий – это единственное вещество, которое не переходит в обычных условиях в твердое состояние вплоть до абсолютного нуля, превращаясь в жидкость только при 4.2 К, поэтому обнаружить атомы гелия в суперстабильном состоянии в природе не представляется возможным. Однако твердый гелий получается при достаточно высоких давлениях [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработанный метод квантовой химии и выполненные на его основе расчеты позволяют заключить, что возможен принципиально новый способ получения энергии из атомов гелия, а также оценить условия генерации этой энергии. В настоящее время не представляется возможным ответить на вопрос о возможности существования суперстабильных состояний других атомов, поскольку для этого требуется проведение достаточно сложных вычислений, выполнение которых возможно лишь на основе представленного выше метода МВФ.

Конечно, получать энергию таким способом в настоящее время нерационально, но описанный процесс позволяет создать некий аналог лазера, т.е. источник когерентного излучения, мощность которого в тысячи (и даже в миллионы) раз превосходит все известные источники лазерного излучения, причем заранее выбранной экспериментатором частоты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский Е.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 9. С. 1666 [Russ. Chem. Bull, 1995, vol. 44, no. 9, p. 1598]
2. Смоленский Е.А., Пивина Т.С., Рыжов А.Н., Маслова Л.К., Зефиоров Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1395 [Russ. Chem. Bull, 2017, vol. 65, no. 6, p. 1395, <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1468-y>]
3. Maximoff S.N., Shpilkin S.A., Smolenskii E.A. // Phys. Rev. A: Atomic, Molecular, and Optical Physics. 2000. Т. 61. № 2. С. 225011.
4. Смоленский Е.А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. С. 160 [Russian web]
5. Смоленский Е.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3273 [Russian web]
6. Станкевич И.В., Смоленский Е.А., Зефиоров Н.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. С. 213 [Russian web]
7. Смоленский Е.А., Зефиоров Н.С. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 329. С. 40 [Russian web]
8. Pauli W. // Z. Phys. 1925. Т. 31. С. 765.
9. Heisenberg W. // Z. Phys. 1926. Т. 38. С. 411.
10. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 381 с.
11. Чувылкин Н.Д., Смоленский Е.А., Зефиоров Н.С. // Докл. АН. 2010. Т. 434. № 3. С. 339 [Doklady Physics, 2010, vol. 55, no. 9, p. 443]
12. Chuvylkin N.D., Smolenskii E.A., Molchanova M.S., Zefirov N.S. // Int. J. Quantum Chem. 2010. Т. 110. С. 1809.
13. Radi H.M.A. // Phys. Rev. 1975. Т. 12. С. 1137.
14. Thakkar A.G. // Phys. Rev. 1977. Т. 16. С. 1740.
15. Pekeris C.L. // Phys. Rev. 1959. Т. 115. С. 1216.
16. Паули В. Общие принципы волновой механики. М.—Л.: ОГИЗ Гос. изд-во техн. и теор. лит-ры, 1947. 332 с.
17. Smolenskii E.A., Pivina T.S., Shpilkin S.A., Maslova L.K., Chuvylkin N.D. // In the Proceedings of “Euro-Pyro 95”. Tours, France. June 5–9, 1995. С. 03.
18. Куреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 520 с.
19. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Общий курс физики. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976. 480 с.