

Абсолютный радиус многоэлектронных атомов по данным их поляризуемостей

Потапов А.А. (alex_p@icc.ru)

Институт динамики систем и теории управления СО РАН

В настоящее время для описания размеров атома используются около десятка различного рода атомных радиусов, таких как ван-дер-ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. Такое обилие радиусов объясняется в первую очередь вероятностным характером волновых функций, принимаемых для описания электронного строения атома. Согласно этим представлениям атомы не имеют четких границ и понятие атомного радиуса ассоциируется со сферой, в которой заключена "подавляющая часть электронной плотности атома (90-98%)" [1, с. 40]. В тоже время различие численных значений между разными радиусами может достигать 100% и более. Создалась недопустимая ситуация, когда основополагающее понятие атомной физики, – понятие атомного радиуса, оказалось противоестественным и по своей сути не раскрытым.

Предшествующий анализ и многочисленные исследования подтверждают простую связь между поляризуемостью и радиусом a атомов и ионов [2]

$$\alpha_e = \kappa a^3 \quad (1)$$

где α_e – электронная поляризуемость атомов или ионов.

Её можно объяснить тем, что в силу сферической симметрии атомов (и ионов) у них проявляется только один вид поляризации – электронный. С другой стороны, опять же, благодаря сферической симметрии атомов (и ионов), для описания их структуры достаточно лишь одного параметра – радиуса.

По имеющимся литературным данным коэффициент κ в (1) может быть как равным, а также меньшим или большим единицы. Наибольшее распространение на практике имеет случай $\kappa=1$, для которого имеется косвенное обоснование, опирающееся на модели Бора и Томсона атома водорода. Квантовомеханические расчеты, для атома водорода дают $\kappa = 4, 5$. Такая неопределенность коэффициента κ в значительной мере обусловлена неопределенностью входящей в (1) величины a . Действительно, на практике имеет место широкое хождение различных радиусов, таких как ван-дер-ваальсовы, кинетические, орбитальные, ковалентные и др. [1, 2]. Каждый из них несет вполне определенный физический смысл, соответствующий

выбранному методу регистрации или принимаемой модели описания соответствующей микросистемы. Причину такого разнообразия радиусов атома обычно объясняют пространственной неопределенностью границ атомов в связи с вероятностным характером распределения их электронного заряда.

В качестве примера на рис. 1 (см. приложение), представлены зависимости поляризуемостей атомов благородных газов от «разных» радиусов, в том числе ван-дер-ваальсовых a_B [3, 4], кинетических a_k и a_e [5-7], магнитных a_M [8, 9], орбитальных a_o [10, 11], а также «поляризационных» радиусов a_e , рассчитываемых по (1) в приближении $\kappa=1$. Все зависимости $\alpha(a)$ в области малых численных значений радиусов имеют явно выраженную нелинейность. Вместе с этим все они явно коррелированы между собой и отражают общую для них внутреннюю взаимосвязь. Зависимости $\alpha(a)$ дают наглядное представление о характере поведения поляризуемости как свойства атомов к упругой деформации в ряду закономерного изменения их радиусов. По мере увеличения радиуса поляризуемость начинает быстро расти, отражая факт ослабления связи внешних электронов с ядром. С другой стороны, поляризуемость сильно зависит от выбора расстояния ядра до места локализации электронного заряда, т.е. от выбора типа радиуса атома.

Аналогичная неопределенность в выборе оптимального радиуса характерна и для других атомов таблицы Менделеева [2]. Сложилась парадоксальная ситуация, когда для описания простейшей сферически симметричной системы, какой является атом, понадобилось такое обилие разношерстных радиусов.

Как уже отмечалось выше, объяснением наблюдаемой неопределенности служат представления о «диффузной» природе волновой функции атома, вероятностный характер которой приводит к сложившимся на сегодняшний день представлениям о размытых границах электронной оболочки атома и о присущей атому неопределенности его размеров [1, 12].

Обратимся в этой связи к сравнительному анализу физического смысла наиболее употребляемых на практике радиусов.

Ван-дер-ваальсов радиус a_B определяется как расстояние между центрами соседних атомов в конденсированном состоянии вещества [1, 13]. Здесь уже в самом определении делается совершенно не оправданное отождествление радиуса с половинным расстоянием между ближайшими атомами. Выступать в качестве атомного радиуса «ван-дер-ваальсов радиус» не может как минимум по

двум причинам: а) между атомами в конденсированном состоянии благородных газов сохраняется «зазор», обусловленный взаимным отталкиванием одноименных зарядов на их поверхностях (присущих атомам и проявляющихся в их сродстве к электрону или протону); б) межатомное расстояние в конденсированном состоянии зависит от интенсивности межатомного взаимодействия, что проявляется в зависимости различных физических свойств от параметров состояния вещества.

Данное выше определение ван-дер-ваальсова радиуса относится в большей степени к характеристике вещества, – его межатомному расстоянию, и конечно же не может выступать в роли атомной константы. Вместе с этим понятно, что истинный радиус атома не может быть большим ван-дер-ваальсова расстояния между атомами, поэтому имеющиеся экспериментальные данные по «ван-дер-ваальсовым радиусам» косвенно могут служить свидетельством конечных размеров атомов.

Смысл термина «*кинетический радиус*» следует из широко используемого в физике атомных столкновений понятия эффективного сечения атомных столкновений. Например по [7], кинетический диаметр – это расстояние между центрами незаряженных частиц в состоянии соударения. Кинетические радиусы получают на основании данных измерения эффективных диаметров в экспериментах по рассеянию частиц и измерению вязкости. Они также как и ван-дер-ваальсовы радиусы имеют лишь опосредованное отношение к истинным размерам атомов. Их численные значения остаются конечными, хотя и варьируются в достаточно широком диапазоне; они зависят в конечном итоге от способа получения исходной информации.

В еще меньшей мере роли «абсолютного радиуса» отвечают так называемые *ковалентные и металлические радиусы*. Они являются параметрами молекулы и/или вещества и их нельзя применять для описания атомов без специальных оговорок.

Поляризационный радиус не нашел своего «официального» признания в атомной физике, по-видимому, в связи с исторически возникшей неопределенностью коэффициента κ в формуле (1). Последние исследования в этой области показывают, что для атомов справедливо соотношение $\alpha = a_e^3$, которое вытекает из (1) при $\kappa = 1$ и $a = a_e$ [2]. Из данного соотношения следует определяющая поляризационный радиус формула

$$a_e = (\alpha)^{1/3} \quad (2)$$

Здесь величина α представляет собой атомную константу, тем самым обеспечивая статус константности и поляризованному радиусу. Это новый результат и он требует своего осмысления. Обратимся в этой связи к генезису радиуса a_e .

Атомную систему можно представить в виде мгновенного диполя p , образуемого связанными между собой эффективным зарядом q_+ положительного ядра и эффективным зарядом q_- валентных электронов, которые находятся на расстоянии a_e друг от друга. Во внешнем поле E на эти заряды действует пара сил $F_+ = q_+ E$ и $F_- = q_- E$, которые вызывают соответствующие смещения Δa_+ и Δa_- . Причем в каждый момент времени эти силы разнонаправлены и приводят к растяжению (или сжатию) диполя p на $(\Delta a_+ + \Delta a_-)$. С другой стороны, мгновенный диполь определяется как $p = a_e q$ (в приближении $q_+ = q_- = q$). Отсюда следует, что точками приложения сил F_{\pm} должны выступать собственно заряды q_{\pm} , которые находятся на расстоянии a_e между ядром и валентными электронами.

На достаточно больших временных интервалах (когда частота анализирующего поля существенно меньше собственных частот вращения электронов вокруг ядра) в результате вращательного движения электронов по некоторым заданным орбитам образуется квазинепрерывная сфера радиусом a_e . Внешняя граница атома оказывается однозначно заданной радиусом a_e , придавая поляризованному радиусу статус атомной константы.

Полученный результат находится в полном соответствии с законом сохранения энергии. По определению энергия \mathcal{E} связи равна сумме кинетической \mathcal{E}_k и потенциальной энергии \mathcal{E}_n , т.е. $\mathcal{E} = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_n$. Для замкнутой системы, каковой является атом, полная энергия системы представляет постоянную величину, не зависящую от радиуса a , т.е. величина

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{2a} = const \text{ при } a \leq a_e. \quad (3)$$

Рассмотрим два предельных случая: 1) система удовлетворяет условию минимума потенциальной энергии $\mathcal{E}_n = -\frac{e^2}{a_0}$ при $a = a_0$, где a_0 – орбитальный радиус. Это условие $a = a_0$ устойчивого состояния атома, которое осуществляется за

счет динамического баланса между силами кулоновского притяжения ядра и силами центробежного отталкивания электронов от ядра; 2) система удовлетворяет условию минимума кинетической энергии и максимума потенциальной энергии $\mathcal{E}_n = -\frac{e^2}{a_e}$ при $a = a_e$. Это условие можно назвать условием квазистатического состояния, когда устойчивость атома определяется преимущественно за счет сил кулоновского притяжения внешних электронов к ядру. При этом имеет место равенство $a_e = 2a_0$.

Электрон, подобно гармоническому осциллятору (типа условно-периодической системы[12]), совершает колебательное движение относительно положения минимума потенциальной энергии a_0 с амплитудой a_e . При этом полная энергия атома \mathcal{E} сохраняется неизменной. Наибольшее удаление электрона от ядра задает естественную границу атома как автономной, изолированной системы. А условие связанного состояния между электронами и ядром соответствует требованию $\mathcal{E} = 0$ за пределами электронной оболочки, т.е. при $a \geq a_e$.

Из предшествующего рассмотрения со всей очевидностью следует, что поляризационный радиус в семействе радиусов занимает особое положение, претендуя на роль «абсолютного» радиуса. В данном контексте уместно обратиться к исходным положениям, лежащим в основании экспериментальных методов исследования атомной структуры.

1). Все методы исследования атомов, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным полем, дают самую непосредственную информацию о поляризационном радиусе (в силу рассмотренного выше диполь-поляризационного механизма взаимодействия). Собственно факт экспериментального наблюдения поляризационных явлений и эффектов уже служит неоспоримым доказательством того, что атом имеет ограниченный объем и вполне определенные геометрические размеры. Внешняя оболочка атома радиусом a_e препятствует проникновению внешнего поля E_a вовнутрь атома (благодаря жесткой связи электронов с ядром), устанавливая его естественную границу. По сути, в исходном звене преобразования сигнала такой аппаратуры (такой как спектроскопия, рефрактометрия, диэлькометрия, приборы для измерения параметров светорассеяния и др.) лежит фундаментальное явление поляризации атомов во внешнем электрическом поле, проявляющееся благодаря наличию у атомов мгновенного дипольного момента, фактически задающего геометрические размеры атомов. Все известные явления и

эффекты с наложением электрического поля E (такие как эффекты Керра, Штарка, Поккельса и др.) также могут служить подтверждением пространственной локализации электронов в пределах сферы радиусом a_e ; в их основании также лежит поляризационный механизм взаимодействия мгновенного диполя $p = ea_e$ с полем E_a [2].

2). Методической основой поляризационных методов исследования атомов является концепция отклика атомной системы на внешнее воздействие. Когда в качестве внешнего воздействия используется электрическое поле E_a , то отклик системы регистрируется в виде совокупности индуцированных дипольных моментов p_i всех микрочастиц системы. В линейной области они связаны эмпирическим соотношением $p_i = \alpha E_a$, где $\alpha = const$. Константность величины α подтверждается всем опытом экспериментальных исследований в широком диапазоне напряженностей поля E_a , а также согласием результатов измерения поляризуемостей, получаемых в экспериментах по наблюдению самых разных поляризационных явлений, таких как светорассеяние, преломление и отражение света на границе двух сред, резонансные явления дисперсии и поглощения электромагнитных волн и др.

В нелинейной области взаимодействия атомов с полем E_a поляризуемость является функцией напряженности поля, т.е. $\alpha(E_a)$. Данная зависимость отражает обусловленность поляризуемости атома его радиусом. В этом случае размеры атома зависят не только от кулоновского (внутреннего) поля, действующего между ядром и внешними электронами, но и от поля E_a внешнего (силового) источника [14]. Зависимость поляризуемости атомов от интенсивности воздействия поля проявляется также в эффекте всестороннего растяжения электронной оболочки атома как результата взаимной поляризации атомов в плотных средах [2]. Дать объяснение всей совокупности поляризационных явлений, опираясь на представления о неопределенных размерах атомов и их размытых границах, не удастся. Более убедительной моделью атома является модель упругой сферической оболочки с четко выраженной границей.

3). Сопротивляемость всех веществ всестороннему сжатию является в конечном итоге следствием взаимной непроницаемости атомов, а следовательно, и их ограниченного объема. Разность между объемом, приходящемся на один атом

$V = 1/N$ (где N – атомная плотность), и собственным объемом атома $V = \frac{4\pi}{3} a_e^3$,

определяет свободный объем вещества V_c . Он обнаруживается в таких хорошо известных явлениях, как диффузия, тепловые колебания микрочастиц, испарение, микрофлуктуации плотности и диэлектрической проницаемости и др.

В свою очередь, свободный объем зависит от соотношения между радиусом атома a_e и межатомным расстоянием a ; их зачастую условно принимают как ван-дер-ваальсовы $a_B \left(= \frac{a}{2} \right)$ и ковалентные «радиусы» $a_{ков} \left(= \frac{a}{2} \right)$. Экспериментально установлено, что в большинстве случаев $a_B > a_e$, причем наибольшее различие $(a_B - a_e)$ наблюдается у атомов галогенов и у благородных газов и наименьшее – у металлов. У ковалентных систем, наоборот, $a_{ков} < a_e$, причем наибольшее различие $(a_e - a_{ков})$ имеет место у атомов металлов и наименьшее – у атомов галогенов и благородных газов. По сути величины a_B и $a_{ков}$ (также как и другие «радиусы») не являются характеристиками атома, представляя в большей степени структурные особенности плотного вещества. У атома как изолированной системы может быть только один радиус; им является поляризационный радиус. Все прочие «радиусы» лишь отражают генетическое родство с «абсолютным» радиусом. Тот факт, что величина поляризационного радиуса заключена между экспериментально определяемыми ван-дер-ваальсовым и ковалентным «радиусами» $(a_{ков} < a_e < a_B)$, может служить дополнительным аргументом в опровержении укоренившегося в атомной физике предположения о неопределенности границ атомов.

Убедительным эмпирическим доказательством замкнутого объема атома может служить наблюдаемое у атомов так называемое сродство к электрону (или протону), заключающееся в способности атомов притягивать к себе электроны (или протоны). Это означает, что в целом нейтральные атомы на своей поверхности имеют относительно небольшие электрические заряды. Происхождение этих зарядов связано с неполной взаимной компенсацией зарядов ядра q_+ и электронов q_- . Сродству электронов соответствует разностный заряд $\Delta q_s = q_+ + q_- \geq 0$. Для систем со сферически симметричным распределением заряда согласно теореме Гаусса такой суммарный заряд эквивалентен точечному положительному заряду Δq_s , помещенному в центр атома. В соответствии с классическими законами

электростатики этот заряд обладает электрическим потенциалом $\varphi = \frac{\Delta q_s}{a}$ и напряженностью электрического поля $E = \frac{\Delta q_s}{a^2}$, благодаря которым у атомов и проявляется сродство к электрону. Такое распределение зарядов $\Delta q_s > 0$ предполагает, то что за пределами сферы с радиусом a_e какие-либо проявления электронного заряда q_- полностью исключены.

При этом радиальное положение a_e внешних электронов по отношению к ядру детерминировано в соответствии с уравнениями всесторонне апробированных законов электростатики. Это дает право говорить о том, что для описания атома необходимо и достаточно иметь всего один, – абсолютный, радиус. Имеются все основания для того, чтобы в качестве такого абсолютного радиуса рассматривать поляризационный радиус a_e . Аналогичные рассуждения справедливы и для атомов, обладающих сродством к протону. Изменяется только направление атомного поля E .

Итак, граница атома не размыта, как это следует из представлений о диффузной природе волновых функций атомов, но строго задана в соответствии с определением поляризационного радиуса a_e . Данный вывод радикально отличается от квантовомеханического описания электронного строения атома.

Согласно квантовомеханической модели атома состояние электрона в атоме задается волновой функцией (орбиталью), которая для основного состояния имеет

вид $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(\frac{-a}{a_B}\right)$, где a_B – радиус Бора, a – координата в направлении

радиуса. Для установления пространственного положения электрона используется так называемая функция радиального распределения, определяемая для атома

водорода как $R = \frac{4a^2}{a_B^3} \exp\left(-\frac{2a}{a_B}\right)$. Максимуму этой функции соответствует наиболее

вероятный радиус при $a = a_B$. Аналогичный по своей структуре вид имеют

радиальные функции распределения и другие атомы [15]. Характерным для этих функций является экспоненциальный спад электронной плотности на расстояниях

$a > a_B$. На расстояниях $a \approx 2a_B$, соответствующих поляризационному радиусу, вероятность нахождения электрона резко падает. Хотя и остается конечной.

В отличие от квантовомеханической модели у рассмотренной выше оболочечной модели атома электронная оболочка ограничена радиусом a_e и электроны внешней оболочки не могут выходить за пределы сферы a_e . Тем не менее, благодаря присущему атомам сродству к электрону (или протону) у них, имеются эффективные заряды Δq_s , которые являются источниками соответствующих потенциалов и напряженностей электрического поля $E = \frac{\Delta q_s}{a^2}$. Быстропadaющий характер поля $E(a)$ этих зарядов напоминает хвост функции распределения электронной плотности $R(a)$. Данное обстоятельство позволяет в принципиальном отношении объяснить химическую активность атомов, оставаясь в рамках классического описания.

Удивительным представляется обнаруженное соответствие между орбитальным и поляризационным радиусами. На рис. 2 (см. приложение) приведены зависимости разности $(2a_0 - a_e)$ от порядкового номера таблицы Менделеева первых трех периодов. Для элементов 2-го периода углерода, кислорода, азота, фтора и неона имеет место точное равенство $2a_0 = a_e$. У атомов других периодов наблюдается асимптотическое приближение зависимости разности $(2a_0 - a_e)$ от номера элемента к некоторым постоянным величинам $\Delta a = 2a_0 - a_e$. Наибольшие разности Δa имеют щелочные атомы, минимальные – атомы благородных газов. Более или менее систематический характер зависимости $(2a_0 - a_e)$ от порядкового номера элемента в соответствующих периодах Таблицы позволяет сделать предположение о том, что различие между величинами $2a_0$ и a_e связано, скорее всего, с несовершенными расчетами орбитального радиуса a_0 . Основанием для данного утверждения может служить то, что расчет a_0 включает в себя процедуру нормирования подгоночных параметров (константы экранирования и/или эффективного главного числа). По экспериментальным данным потенциалов ионизации I атомов, которые без достаточного на то обоснования принимаются в качестве «абсолютных» энергий связи \mathcal{E} электронов в атоме. Данное предположение подтверждается наблюдаемой нерегулярностью в поведении разности $(2a_0 - a_e)$ в периодах (см. рис. 2). Особенно это заметно во втором периоде

в ряду Na–Mg–Al, где перепады между \mathcal{E} и I очень велики. Относительные изменения $\frac{2a_0 - a_e}{2a_0}$ находятся в пределах $0 \div 20\%$.

Выявленные корреляции между радиусами a_0 и a_e могут свидетельствовать о наличии глубинных и закономерных взаимосвязей между ними. Смысл этих взаимосвязей раскрывается в понимании взаимообусловленности между радиусом и энергией связи электронов в атоме. В частности равенство $a_e = 2a_0$ следует непосредственно из закона сохранения энергии. В соответствии с (3) для рассмотренных выше предельных состояний a_0 и a_e потенциальная энергия \mathcal{E}_n отличается ровно в два раза. Отсюда следует важное соотношение $a_e = 2a_0$.

ВЫВОД

В отличие от сложившихся в квантовой механике представлений о неопределенности размеров атомов и их размытых границах, в настоящей работе показано, что объем атома точно задан и характеризуется «абсолютным» радиусом, который можно определить на основании данных измерения поляризуемости атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с.
2. Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. – Новосибирск: Наука, 2004. – 511 с.
3. Финкельштейн Д.Н. Инертные газы. – М.: Наука, 1979. – 200 с.
4. Фано Н., Фано Л. Физика атомов и молекул. М.: Наука, 1980. – 656 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.
6. Price A.H. Dielectric Properties and Molecular Behavior. – 1969. Chi. 4. – p. 232-279.
7. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. – М.: Мир, 1981. – 319 с.
8. Дорфман А.Г. Диамагнетизм и химическая связь. – М.: Физматлит, 1961. – 231 с.
9. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. – М.: Наука, 1991. – 261 с.
10. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. – Новосибирск, Наука.
11. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.

12. Шпольский Э.В. Атомная физика. т.1. – М.: Наука, 1974, - 576 с.
13. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 240 с.
14. Делоне Н.Б. Атом в сильном поле лазерного излучения. – М.: Физматлит, 2002. – 64 с.
15. Минкин В.И. и др. Теория строения молекул. – М.: Высшая школа, 1997. – 570 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Поляризуемости и радиусы атомов благородных газов

Атом	$a \cdot 10^{24},$ см ³	$a_0,$ Å	$a_e,$ Å	$a_k,$ Å	$a_B,$ Å	$a_g,$ Å	$a_m,$ Å
H	0,667	0,53	0,87		1,2	0,26	–
He	0,205	0,29	0,58	0,96	1,25	1,1	–
Ne	0,396	0,354	0,73	1,18	1,60	1,3	0,54
Ar	1,640	0,66	1,18	1,45	1,92	1,83	0,85
Kr	2,484	0,79	1,41	1,60	1,98	2,1	1,03
Xe	4,0	0,99	0,58	1,77	2,18	2,47	1,44

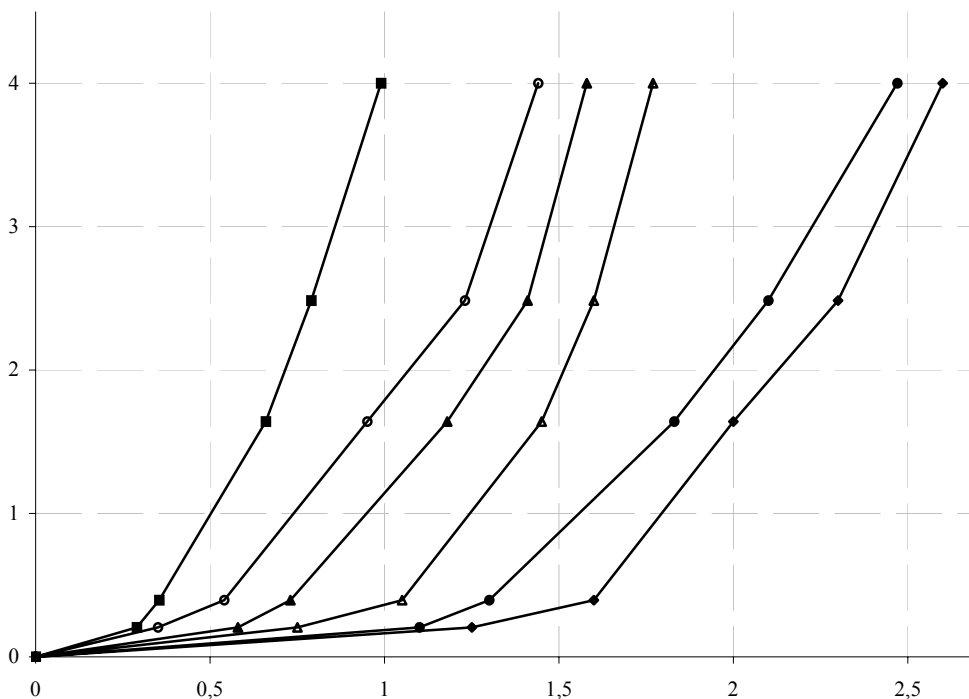


Рис. 1. Зависимости поляризуемости атомов благородных газов и водорода от типа радиуса:

- орбиталь
- ▲— кинетический
- кинетический (по вязкости)
- ▼— поляризационный
- ◆— ван-дер-ваальсовый
- магнитный

Таблица 2

Z	$(2a_0 - a_e)$	Z	$(2a_0 - a_e)$	Z	$(2a_0 - a_e)$	Z	$(2a_0 - a_e)$
Li	0,27	Na	0,55	K	0,8	Rb	1,0
Be	0,28	Mg	0,36	Ca	0,5	Sr	0,7
B	0,1	Al	0,6	Gr	0,5		
C	0,03	Si	0,39	Ge	0,36		
N	0,005	P	0,3	As	0,38		
O	0,009	S	0,2	Se	0,3		
K	-0,03	Cl	0,15	Br	0,25		
Ne	-0,02	Ar	0,14	Kr	0,14	Xe	0,4

II период
III период
IV период

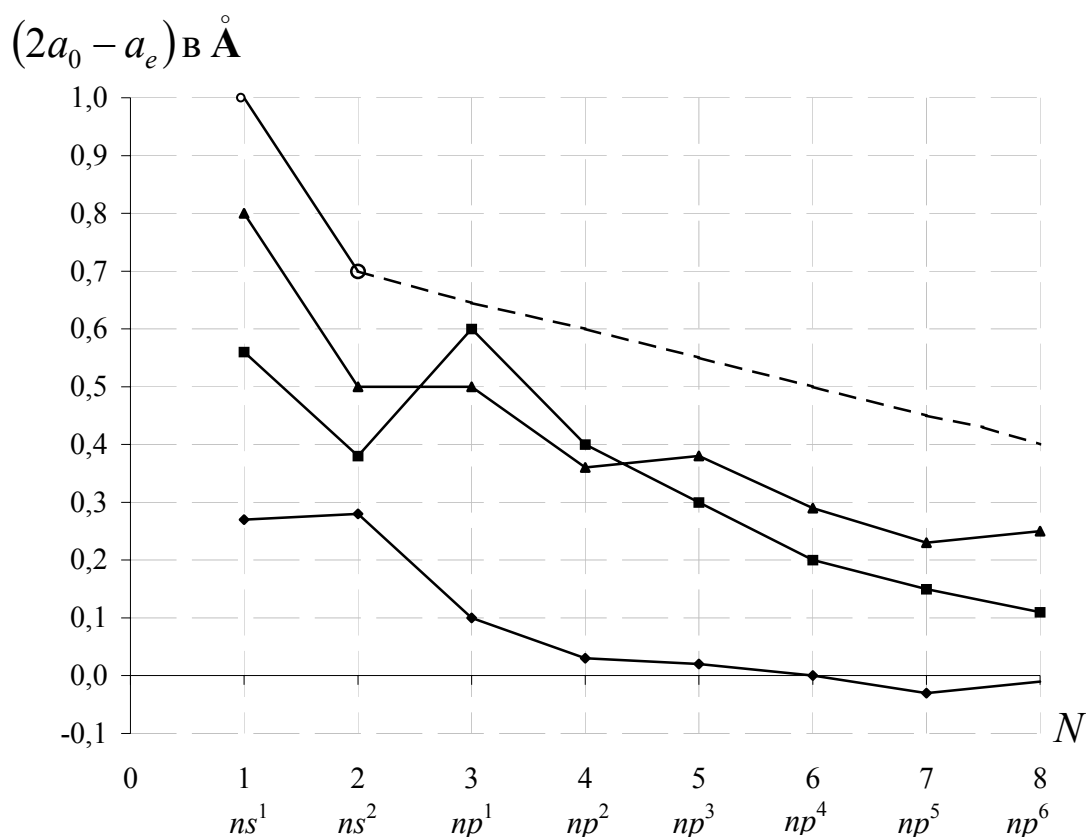


Рис. 2. Зависимость разности $(2a_0 - a_e)$ от порядкового номера таблицы Менделеева для:

- третий период
- ▲— четвертый период для s- и p-элементов
- -○- Re, Sr и Xe