

УЧРЕЖДЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ДИНАМИКИ СИСТЕМ И ТЕОРИИ УПРАВЛЕНИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН (ИДСТУ СО РАН)

А. А. Потапов

РЕНЕССАНС КЛАССИЧЕСКОГО АТОМА

Монография

Издательский Дом «Наука»
Москва
2011

УДК 29.29; 539.18:544.1

ББК 30.18:85.15

П 64

Потапов, А. А.
П 64

Ренессанс классического атома. — М.: Издательский Дом «Наука», 2011. — 444 с.

ISBN 978-5-9902332-8-7

Настоящая монография посвящена возрождению классической физики атома на новой эмпирической основе. Дан анализ состояния исследований в области атомной физики; показаны истоки заблуждений квантово-волновых представлений о сущности атома. На основе экспериментальных данных получило дальнейшее развитие диполь-оболочечная модель атома. По сути, расшифрована электронная структура атома. Определены основные атомные константы большинства элементов таблицы Д.И. Менделеева. Предложена естественная классификация атомов по признаку их электронного строения. Показана основополагающая роль атома в понимании электронного строения вещества и процессов структурообразования и химической эволюции. Заложены теоретические основы науки и вещества.

Книга рассчитана на специалистов, занимающихся исследованиями электронного строения атомов и вещества в целом.

Табл.: 28. Ил.: 89. Библиогр.: 288 назв.

УДК 29.29; 539.18:544.1

ББК 30.18:85.15

ISBN 978-5-9902332-8-7

© Потапов А. А., 2011

Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	9
ГЛАВА I. Атом как объект исследования	11
1.1. Становление атомистики как мировоззрения	11
1.2. Модели атома	14
1.2.1. Доквантовые модели	14
1.2.2. Боровская модель атома водорода	15
1.2.3. Боровская оболочечная модель атома	17
1.2.4. Квантовая модель атома водорода	19
1.2.5. Квантовая модель многоэлектронных атомов	21
1.2.6. Постквантовые модели атомов	24
1.2.7. Диполь-оболочечная модель атомов	24
1.3. Квантовая теория атома водорода	34
1.4. Квантовая теория многоэлектронных атомов	57
1.5. Состояние исследований и перспективы	66
1.5.1. Постановка проблемы	66
1.5.2. Классическое описание вещества	70
1.5.3. Квантовомеханическое описание вещества	73
Выводы	106
Литература	107
ГЛАВА II. Экспериментальные исследования электронного строения атомов	113
2.1. Основы экспериментального метода определения данных о веществе	113
2.2. Радиусы атомов и ионов	120
2.3. Потенциалы ионизации	129
2.3.1. Одноэлектронные (водородоподобные) системы	130
2.3.2. Двухэлектронные (гелийподобные) системы	138
2.3.3. Потенциалы ионизации атомов в изоэлектронных рядах (группах)	144
2.3.4. Потенциалы ионизации атомов в периодах	145
2.4. Сродство к электрону и электроотрицательность	161
2.5. Оптические спектры	163
2.5.1. Атом водорода	164
2.5.2. Атомы I группы таблицы Менделеева и водородоподобные спектры	178
2.5.3. Атом гелия. Атомы II группы таблицы Менделеева	188
2.5.4. Спектры многоэлектронных атомов	191
2.6. Рентгеновские спектры	195

Выводы	198
Литература	198
ГЛАВА III. Электронное строение атомов	201
3.1. Электронные конфигурации атомов	201
3.1.1. Уравнение движения электронов	201
3.1.2. Атом водорода и водородоподобные структуры	207
3.1.3. Атомы I группы	209
3.1.4. Атом гелия. Гелийподобные структуры	230
3.1.5. Атомы III группы	239
3.1.6. Атомы IV группы	245
3.1.7. Атомы V÷VIII групп	251
3.1.8. Переходные металлы	260
3.1.9. Атомы в возбужденном состоянии и ионы	269
3.2. Периодическая система атомов	273
3.2.1. Состояние исследований	273
3.2.2. Систематизация экспериментальных данных	277
3.2.3. Механизм формирования электронных оболочек атомов	287
3.2.4. Природа и механизм формирования периодичности атомов	293
3.2.5. Систематизация атомов по признаку их электронного строения	302
Выводы	307
Литература	308
ГЛАВА IV. Атом как основа понимания электронного строения веществ и материалов	311
4.1. Природа и механизм межатомных и межмолекулярных взаимодействий	312
4.1.1. Классическое описание	314
4.1.2. Квантовомеханическое описание	315
4.1.3. Гипотеза индукционной природы межчастичных взаимодействий	320
4.2. Природа и механизм формирования химической связи	327
4.2.1. Состояние исследований	328
4.2.2. Природа и механизм формирования химической связи, исходя из диполь-оболочечной модели	340
4.3. Строение вещества	363
4.4. Проблема создания искусственных веществ и материалов	374
4.5. Реакционная способность веществ	389
Выводы	409
Литература	412
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	416
ПРИЛОЖЕНИЕ	417

ПРЕДИСЛОВИЕ

При изложении материала в учебной и монографической литературе по атомной физике обычно придерживаются следующей логики. Сначала рассматриваются основные представления о квантовомеханических явлениях (явление теплового излучения, оптические и рентгеновские спектры, фотоэффект, комптоновский эффект и т.д.). Они принимаются в качестве обоснования необходимости перехода к квантовомеханическому (неклассическому) описанию явлений природы. Затем излагаются основы квантовомеханической теории атома водорода и многоэлектронных атомов. И затем следуют различные приложения квантовой механики в оптике, химии, электронике и т.д.

В предлагаемой монографии принят принципиально другой подход к изложению материала, согласно которому автор исходит из целевой установки на постижение сущности атомов и их электронного строения. В этой связи атом поставлен во главу угла всех теоретических построений в логической цепи: атом как объект исследования — экспериментальные данные, представляющие свойства и строение атомов, — систематизация экспериментальных данных — построение моделей электронного строения атомов — теоретическое описание принятых моделей атомов — следствия и приложения теории электронного строения атомов. Тем самым автор стремился к объективному исследованию атомов, опираясь на данные эксперимента.

В основание разрабатываемой неоклассической теории положена оболочечная модель атома, разработанная в первоначальном варианте в 20-х годах XX века Н. Бором. К сожалению, она не была завершена, а исследования по ее совершенствованию фактически были свернуты.

Причиной тому послужили революционные преобразования в физике, которые привели к представлениям о волновой природе материи. Созданная на этой «волне» квантовая механика обещала решить все накопившиеся на тот момент в атомной физике проблемы. К сожалению, не утвердившись в своих основаниях, квантовая механика стремительно перешла к построению теории атомов. Дискуссия об основаниях квантовой механики начата А. Эйнштейном, Э. Шредингером, Луи де Бройлем, с одной стороны, и Н. Бором, В. Гейзенбергом, В. Паули, — с другой, продолжается и по настоящее время. Сегодня приходит осознание ограниченных возможностей квантовой механики как научной теории вещества и тем более как основы научного мировоззрения.

В России эта тема долгое время находилась под негласным запретом. Сегодня ситуация, кажется, меняется. Знаменательным событием для научного сообщества стало издание на русском языке книги А. Аккарди «Диалоги о квантовой механике», РХД, 2004, а также выход в свет монографий: Хренников А.Ю. «Введение в квантовую теорию информации», Физматлит, 2003; Вильф Ф.Ж. «Логическая структура квантовой механики», УРСС, 2003; Демьянов В.В. Эфиродинамический детерминизм Начал. — Новороссийск: НГМА, РИО, 2004; Грызинский М. Об атоме точно: Семь лекций по атомной физике. — Новосибирск: ИМ СО РАН, 2004. — 94 с.; Ганкин В.Ю. и Ганкин Ю.В. «Как образуется химическая связь и протекают химические реакции». — М.: Граница, 2007. Эти монографии рассматривают разные предметные области квантовой механики, но все они едины в своей крайне критической оценке принципиальных возможностей квантовой механики как научной теории. Можно надеяться, что эти монографии послужат катализатором активности научных сотрудников и специалистов в обсуждении ключевой для естествознания проблемы — проблемы познания природы вещества и установления законов его организации.

Современный этап становления науки о веществе отличает появление новых экспериментальных данных, в первую очередь данных по потенциалам ионизации атомов и многозарядных катионов и по поляризуемостям атомов в основном и возбужденном состоянии. Эти величины несут самую непосредственную информацию о строении атомов и уже были использованы при разработке диполь-оболочечной модели атомов (А.А. Потапов «Электронное строение атомов», РХД, 2009). Настоящая монография по своей сути является уточнением данной модели и служит ее дальнейшим совершенствованием. Также предпринята попытка продемонстрировать принципиальную возмож-

ность создания на основе понимания электронного строения атомов прогностической теории электронного строения вещества.

С позиций понимания сути вопроса становятся понятными причины заблуждений и ошибок, лежащих в основании квантовой механики. Одной из распространенных ошибок является утверждение, что квантовая механика стала необходимым условием для становления и развития ведущих областей знания — химии, электроники, оптики, материаловедения. Но квантовая механика как метод теоретического описания вещества здесь не причем. Термин «квантовый» относится только к объекту исследования, характерной особенностью которого выступает признак дискретности (атомная дискретность, дискретность энергетических состояний атомов). Что касается «квантовой» теории, то, как показывает анализ, она представляется сегодня как «математика ради математики». Все, что приписывается квантовой механике со ссылкой на практические результаты и достижения — это не более чем иллюзорные достижения, когда желаемое выдается за действительное.

В этом отношении характерно еще одно общепринятое заблуждение. В учебной и монографической литературе даже в текстах критического содержания встречаются ссылки (в полной уверенности на их достоверность) на то, что выводы квантовой механики имеют «превосходное» экспериментальное подтверждение. Но «согласие» с экспериментом получено только для атома водорода. Оно получено с помощью не имеющего физического смысла уравнения Шредингера и представляется скорее подгонкой под известный результат, который был ранее получен в рамках теории Бора (1913 г.). Фактически произошла исторически значимая фальсификация выводов исходных положений квантовой механики. Убедительное доказательство несостоятельности уравнения Шредингера дано в работах Шпенькова Г.П. (доступен в Интернете).

Становится все более очевидным, что поставленная в 20-х годах проблема описания атома не может быть разрешена на основе волновых и вероятностных представлений. Вопрос достоверного описания вещества остается главным при построении теории. Этот вопрос приобрел практическую значимость в связи с появившимися в конце прошлого столетия надеждами на создание искусственных материалов и продуктов методом атомно-молекулярной сборки. Сегодня цели и задачи теории и практики оказываются общими, а фундаментальные исследования электронного строения вещества выходят на уровень инженерных расчетов элементов атомно-молекулярной сборки. По сути,

создание прогностической теории вещества можно рассматривать как социальный заказ со стороны практики (в лице нанотехнологии). В этом отношении предлагаемая неоклассическая теория атома может служить основой научного обеспечения и сопровождения технологии производства искусственных материалов и продуктов методом атомно-молекулярной сборки. Она опирается на законы классической механики и электростатики. Ее основные положения находят свое экспериментальное подтверждение. Используемые при построении теории модели доведены до уровня количественного описания.

Считаю своим долгом поблагодарить сотрудников редакционно-издательского отдела Института динамики систем и теории управления СО РАН и особенно О.И. Гречка и Е.Ю. Батурину.

Свои замечания и отзывы на монографию прошу направлять по адресу: alex_p@icc.ru или aleksey.potapov.icc@gmail.com.

А.А. Потапов

ВВЕДЕНИЕ

Основная цель атомной физики заключается в установлении электронного строения атомов и в теоретическом описании наблюдаемых явлений и эффектов на атомном уровне.

Общая схема построения монографии подчинена логике «от имеющихся экспериментальных данных и представлений (моделей) к формированию новых данных», обеспечивающих новое понимание механизмов образования электронной конфигурации атомов и атомного устройства в целом. Руководствуясь данной установкой, вначале анализируются имеющиеся экспериментальные данные, так или иначе характеризующие свойства и строение атомов. К ним с существенными оговорками можно отнести различные типы радиусов, такие как ван-дер-ваальсовы, металлические, ковалентные, ионные, орбитальные, кинетические и т.д., потенциалы ионизации, оптические и рентгеновские спектры. Анализ показал, что имеющийся в настоящее время эмпирический базис может стать основой для построения корректной модели и теории электронного строения атома.

В этой связи автор возвращается к исходным положениям эмпирического подхода к изучению вещества, с целью установления его принципиальных возможностей в отношении постижения сущности атома. Установлено, что основным источником эмпирической информации о внутриатомном строении являются электромагнитные свойства, количественной мерой которых служит электромагнитная восприимчивость, которая в свою очередь обусловлена поляризуемостью атомов — фундаментальным свойством, проявляющимся в способности их электронных оболочек к упругой деформации в электрических полях, а также потенциалы ионизации. Деформируемость атома предполагает связь поляризуемости с его геометрическими размерами и энергией внутриатомных взаимодействий, а потенциал ионизации — с энергетическим состоянием атома.

Материал монографии представлен следующим образом.

В I главе дан краткий анализ атомистических воззрений, которые стали основой для построения физических моделей атома доквантового периода. Рассмотрены модель атома Н. Бора и квантовая модель атома водорода. Здесь же представлены основы принятой в настоящее время квантовомеханической теории атомов. Показана несостоятельность основных положений квантово-волнового описания атомов. Сделан краткий анализ причин, затрудняющих построение корректной теории многоэлектронных атомов.

Во II главе выполнен анализ экспериментальных данных, так или иначе характеризующих свойства атомов, а также их пространственные и энергетические параметры. Показано, что имеющие широкое хождение так называемые радиусы (ван-дер-ваальсовы, ковалентные, металлические, ионные, орбитальные и др.) могут быть применены к атомам лишь с существенными оговорками. По сути, это означает, что у атома может быть только один радиус — радиус, имеющий статус атомной константы. Среди известных «радиусов» таковых нет.

Важным параметром атомов и ионов является потенциал ионизации, который (в приближении малости возмущения электронной оболочки в результате удаления электрона) имеет смысл энергии связи внешнего электрона с ядром или остовом, т.е. параметра, характеризующего устойчивость атома или иона. Анализ литературных данных позволил выявить ряд закономерностей в поведении потенциалов ионизации атомов и ионов.

Сделан анализ оптических и рентгеновских спектров с точки зрения информативности их электронного строения атомов. Предлагается новый подход к систематизации оптических спектров, основанный на представлениях о диполь-оболочечном строении атомов.

В III главе рассмотрены основы теоретического описания движения электронов по круговой и эллиптической орбите. Показана принципиальная возможность сведения многочастичной задачи атома к двухчастичной (двухзарядовой).

Развита планетарная модель Резерфорда-Бора в приложении к водородоподобным и гелийподобным системам. Модифицирована и усовершенствована оболочечная модель Бора в приложении к многоэлектронным атомам. В соответствии диполь-оболочечной моделью обсуждается электронная конфигурация атомов с разным числом электронов на оболочке. Дается расчет основных параметров атомов.

Предлагается новый подход к систематизации атомов по признаку их электронного строения. Выводится эмпирический закон периодичности элементов. Дается усовершенствованный вариант таблицы Менделеева.

IV глава посвящена атому как основе построения теории электронного строения вещества. Обсуждается проблема межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Анализируется природа и механизм физического и химического связывания атомов. Обсуждаются разные модели физической и химической связи. Рассматривается общий подход к построению теории вещества, а также проблема создания искусственных веществ и материалов. Предлагается объяснение реакционной способности веществ, исходя из дипольного строения атомов и молекул.

ГЛАВА I. Атом как объект исследования

В учении об атоме можно выделить следующие этапы его становления: 1) становление атомистики как мировоззрения; 2) эмпирический этап изучения атомного строения вещества; 3) анализ и систематизация экспериментальных данных; периодическая система элементов Д.И. Менделеева; 4) эмпирическое установление внутреннего электрон – протон – нейтронного строения атомов; 5) поиск приемлемых моделей атомов и теоретическое осмысление имеющихся экспериментальных данных.

Эти хронологически выстроенные этапы становления учения об атоме соответствуют методологии современного естествознания, заключающейся в установлении логически обусловленных причинно-следственных связей между наблюдаемыми явлениями и сущностью (природой) изучаемого объекта. Данная методология принята в качестве руководства при изложении материала монографии.

Важным представляется и то, что на всех этапах становления атомистики идея атомизма выступала как движущий потенциал эволюции в миропонимании и мировоззрении. Анализ смены атомистических воззрений доказывает, что переход на следующую, более высокую, ступень постижения сущности атома был обязан либо открытию элементарных микрочастиц, составляющих атом, либо появлению новых эмпирических знаний.

1.1. Становление атомистики как мировоззрения [1–6]

Одним из фундаментальных представлений, сложившихся в науке, является понятие об элементарных веществах, из которых состоят все остальные. Попытка объяснить на данной основе окружающий мир была предпринята еще древними натурфилософами. В основание учения Эмпедокла (490–430 до н.э.) и его последователей были положены представления о четырех вечно существующих первичных субстанциях (первостихиях, первоэлементах): огне, воде, воздухе, земле. Особенности проявления первоэлементов рассматривались в сочетании с такими качествами как сухость, влажность, тепло и холод. При этом для каждого элемента характерно наличие двух из четырех качеств, доступных в ощущениях человека. Так, земля считалась холодной и сухой, вода — холодной и влажной, воздух — теплым и влажным, огонь — горячим и сухим. Другим важным аспектом учения Эмпедокла было то, что из четырех первоэлементов могут возникать «осколки», которые позволяют объяснить образование соединений качественно различных веществ, и тем самым объяснить наблюдаемое в природе многообразие веществ.

В своих теоретических построениях Эмпедокл опирался непосредственно на наблюдения. Он обратил внимание на то, что при горении дерева сначала поднимается дым или воздух, а затем возникает пламя. Пары воды конденсируются на холодной поверхности, оказавшейся вблизи пламени. После сгорания дерева остается зола или земля. Эмпедокл объяснял горение как разложение горящего вещества на четыре составных элемента — землю, воздух, огонь и воду. Фактически Эмпедокл выполнил то, что по современной терминологии можно было бы назвать химическим анализом. В этих идеях не было ничего метафизического; это была всего лишь попытка осмыслить и объяснить наблюдаемое.

Первоначально древних греков — еще не дискретные элементы; это стихии, безразмерные сущности, обладающие одинаковыми свойствами в большом и малом. У первоэлементов древних наиболее важным свойством выступает текучесть, изменчивость формы как предпосылка для образования объектов окружающего мира.

Одним из родоначальников атомистики был Аристотель (384—322 до н.э.), которому удалось с единой точки зрения рассмотреть проблему соединения веществ и приобретения ими новых качеств. Аристотелю принадлежит первое определение элемента: «Все окружающее представляет собой элементы либо состоит из элементов... Элемент представляет собой то, на что можно разложить другие тела и что существует в них потенциально или действительно, но не может быть разложено само ни на что более простое или отличное от самого себя» [6].

Обобщая взгляды и представления своих предшественников, Левкипп (около 500—440 до н.э.) и Демокрит (около 460—370 до н.э.) создали атомистическое учение. Они сформировали понятие об атомах как о мельчайших, неделимых и однородных частицах первоматерии. Атомы могут иметь различную форму и размеры, что объясняет наблюдаемое разнообразие соединений. Согласно воззрениям Левкиппа и Демокрита, атомы находятся в «пустоте», что обеспечивает им способность к взаимодействию друг с другом. Порядок и расположение атомов в веществах существенно различаются; благодаря комбинациям из разных атомов и различным способам их соединения может образоваться бесконечное множество веществ.

Дальнейшим развитием идей Левкиппа — Демокрита стало учение Эпикура и Лукреция (около 99—55 до н.э.), которые ввели ограничения на размеры атомов, а также наделили атомы свойством «тяжести». Этим, по сути, завершается I этап в становлении атомистики как учения. На смену ему приходит эпоха философского осмысления. В это время начинают преобладать идеалистические воззрения.

Пришедшие на смену атомистикам философы смотрели на естественнонаучные проблемы как на второстепенные. Гораздо более важными они считали изучение природы человека и поиск путей совершен-

ствования общественного устройства. Этим можно объяснить то, что господствовавшие в античной философии школы от первых атомистов до Платона и Аристотеля оказали относительно слабое влияние на формирование атомистических представлений.

Как крайнюю идеалистическую позицию в учении (об атомах) следует выделить учение Платона (427–347 до н.э.), согласно которому все различающиеся по форме и размерам капсулы отождествляются с правильными многогранниками; они-то и представляют по Платону первоначала всех вещей. Надо отметить, что атомистика древних имела натурфилософский, умозрительный и, зачастую, мистифицированный характер. В таком виде она сохранилась до эпохи средневековья.

И только в XVII в. атомистические представления стали утверждаться и в сфере ученых. В значительной мере тому способствовали исследования Дж. Бруно, Г. Галилея. Наиболее значимые атомистические построения XVII в. принадлежат Р. Декарту, П. Гассенди и Р. Бойлю. Гассенди предположил существование особого рода атомов, которые вызывают чувственные ощущения (атомы света, атомы звука, атомы теплоты и т.п.). Он выдвинул гипотезу о возможности связывания атомов в молекулы. Он сделал выводы о различных кристаллических формах солей, о насыщаемости растворов и о процессах кристаллизации. По Р. Бойлю весь мир состоит из корпускул, имеющих определенную величину, форму и положение в пространстве. Корпускулы первого порядка, сцепляясь, могут образовывать корпускулы второго и более высокого порядка. Бойль дал новое определение понятию элемента: «... несмешиваемые тела, которые не составлены друг из друга, но представляют собой те составные части, из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние в конце концов могут быть разложены» [1]. Взгляды Галилея, Декарта, Гассенди и Бойля способствовали прогрессу в понимании ряда механических и химических свойств веществ и формированию механической картины мира, в которой атом играет ключевую роль. К концу XVII в. атомистика выглядит уже не как абстрактная универсальная концепция мироздания, но как рабочая гипотеза, приемлемая для постановки научных исследований. Атомистика данного периода уже отошла от натурфилософских спекуляций, но еще не достигла уровня научной теории. Характерной особенностью последующего этапа становления атомистики является переход безымянных в физике атомов, молекул и прочих корпускул к конкретным атомам данного вещества: водород, кислород, сера, золото и т.д.

Переломный момент наступил в связи с освоением в лабораторной практике весовых измерений. На основании тщательно выполненных измерений А. Лавуазье доказал, что масса является фундаментальным свойством, сохраняющимся в химических реакциях. Ж. Пруст открыл закон сохранения состава химических соединений. Дж. Дальтон в ре-

зультате количественных измерений осуществил переход от абстрактно понимаемого атома к реальному атому, данные о котором теперь стали получать непосредственно из эксперимента. Дальтон установил, что объемы реагирующих газов представляют собой отношения целых чисел (закон кратных отношений). Немаловажное значение имело то, что большая часть измерений выполнялась в газовой фазе; данное обстоятельство облегчало идентификацию атомарного состояния вещества и поиск закономерностей в новых отношениях между отдельными компонентами исследуемых соединений. Новаторские работы Дальтона не только поставили атомистику на качественно новый (количественный) уровень, но и позволили приблизить химию к уровню научной дисциплины. Итак, к началу девятнадцатого века понятие «атом» возродилось, но уже на новом научно-экспериментальном уровне.

Следующий шаг в становлении атомистического учения связан с открытием Д.И. Менделеевым (1869 г.) периодического закона элементов, который фактически положил начало новому этапу в развитии химии и естествознанию в целом. Менделеев представил периодический закон в форме периодической таблицы, которая явилась одним из выдающихся научных обобщений, отражающих объективную закономерность и органическую связь между химическими элементами. Периодическая таблица раскрыла внутренне присущие элементам связи и выстроила элементы в одну логическую линию развития от водорода до урана, продемонстрировала их единство и причинную обусловленность внутренним строением атомов. Периодическая таблица Менделеева позволила окончательно утвердиться в реальности существования атомов, а атомистические взгляды прочно вошли в науку и стали мощным стимулом для ее дальнейшего развития [7].

При всей своей значимости атомистика XIX века во многом оставалась ограниченной, а ее исходные положения представлялись не более, чем гипотезами. Многие научные открытия, в том числе и периодическая система элементов, не получили и на тот момент не могли получить строгого обоснования в рамках тогдашних атомистических представлений. Но роль атомистики на данном этапе ее становления, конечно же, бесспорна и чрезвычайно важна. Атомизм стал той идеологией, которая позволила преодолевать разрыв между реальными физическими объектами и идеальными образами; в этом отношении атомизм оказался бесконечно плодотворным и необходимым этапом в подготовке к следующему этапу становления атомистики.

1.2. Модели атома

1.2.1. Доквантовые модели [8–11]

Новый этап в становлении атомистики связан с рядом революционных открытий, свершившихся к концу XIX века. К ним в первую очередь

следует отнести открытие рентгеновских лучей (В. Рентген, 1895 г.), открытие явления радиоактивности (А. Беккерель, 1896 г.) и открытие электрона (Дж. Томсон и независимо Э. Вихарт, 1897 г.). Особенно важным для этого этапа становления «современной» атомистики было открытие электрона, являющегося составной частью атома.

Данное обстоятельство послужило основанием для построения электронных моделей атома. Одной из первых была модель, предложенная Перреном (1901 г.), в которой положительно заряженная частица окружена некоторым числом электронов (наподобие маленьким планетам), образуя тем самым нейтральную систему. В 1903 г. Дж. Дж. Томсон предложил модель атома, согласно которой атом представляет положительно заряженную сферу, с равномерно распределенными внутри электронами (модель «пудинга с изюмом»). В том же году Ш. Нагаока выдвинул модель, названную им «сатурнианской». Согласно этой модели центральная положительно заряженная частица окружена электронами на равных расстояниях друг от друга, которые вращаются с общей угловой скоростью. В последующем (1912 г.) модели Перрена и Нагаоки были усовершенствованы Дж. Никольсоном, а данные теории ему удалось соотнести с линиями спектра Солнца.

На основании данных эксперимента по рассеянию пучка частиц при прохождении через тонкую металлическую фольгу Э. Резерфорд (1911 г.) предложил планетарную модель атома. Согласно данной модели отрицательные электроны обращаются вокруг положительного ядра подобно планетам вокруг Солнца. Электроны и ядра имеют малые размеры по сравнению с размерами собственно атома, причем масса атома в преобладающей степени сосредоточена в ядре. Модель Резерфорда послужила основой для создания основополагающей для атомной физики модели Бора.

1.2.2. Боровская модель атома водорода [12–16]

Согласно модели атома Бора движение электронов в стационарных состояниях рассматривается в рамках классической механики. На это движение накладываются правила квантования, которые из всех возможных траекторий движения выделяют только заданные траектории. С целью достижения компромисса при описании строения атома водорода Бор был вынужден ввести постулаты [12, 13]: 1) электрон остается в стационарном состоянии до тех пор, пока не происходит переход на другую орбиту; 2) переход из стационарного состояния с энергией E_i в состояние с энергией E_j сопровождается испусканием или поглощением излучения с частотой ν , определяемой условием $h\nu = E_i - E_j$; 3) разрешенные стационарные состояния определяются условием равенства силы электро-

статического притяжения электрона к ядру и центробежной силы, возникающей при движении электрона по его орбите; 4) единственными разрешенными значениями углового момента электрона являются величины, кратные $\hbar$.

Расчет энергетических уровней, опирающийся на эти постулаты, привел к соотношению $\mathcal{E} = -R/n^2$, где R – постоянная Ридберга, n – главное квантовое число ($n = 1, 2, \dots$). Это выражение с высокой точностью (около 0,05%) описывает экспериментальные спектры.

Существенным для модели атома водорода Бора представляется то, что она понятна и имеет простой и ясный физический смысл. Наблюдаемую дискретность атомных спектров легко объяснить тем, что электронная орбита удовлетворяет граничным условиям образования стоячей волны [14–16].

$$n\lambda = 2\pi a, \quad (1.1)$$

где n – целое число, a – радиус орбиты электрона, λ – длина волны электрона.

Применение этого условия в сочетании с законом сохранения энергии для водородоподобного атома, т.е. атома с одним электроном, вращающимся вокруг ядра, содержащего Z протонов, приводит к выражению для полной энергии

$$\mathcal{E} = -\frac{Ze^2}{2a} = -\frac{mZ^2e^4}{2n^2\hbar^2} = \frac{Z^2\mathcal{E}_H}{n^2}, \quad (1.2)$$

в котором

$$a = \frac{n\lambda}{2\pi} = \frac{n\hbar}{mv}, \quad (1.3)$$

где $\lambda = \frac{h}{p}$, $p = mv$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка,

$$\mathcal{E}_H = -\frac{e^2}{2a_B}, \quad a_B \text{ – боровский радиус.}$$

Видно, что условие стоячей волны приводит к квантованию полной энергии, то есть энергия может принимать только дискретные значения, задаваемые главным квантовым числом n .

В последующем данная модель продолжала совершенствоваться. Вначале был учтен тот факт, что орбитальное движение происходит вокруг центра масс системы (а не вокруг ядра) с приведенной массой и точность согласования с экспериментом повысилась до 0,0015%. Следующий шаг был сделан А. Зоммерфельдом. В атоме Бора-Зоммерфельда электрон движется по эллиптическим орбитам, а степень эллиптичности определяется

азимутальным квантовым числом l , причем энергия орбит не зависит от эксцентриситета. Третье уточнение также было сделано А. Зоммерфельдом. В рамках данной модели он учел релятивистские эффекты и показал, что электрон движется вокруг ядра по незамкнутой орбите. Анализ имеющихся экспериментальных данных оптических спектров подтверждает применимость к их описанию теории Бора-Зоммерфельда.

Сегодня есть все основания для возрождения теории Бора-Зоммерфельда как полноценной квантовой теории водородоподобных атомов. Более того, «обвинения», которые были выдвинуты в адрес боровской модели, сегодня представляются совершенно безосновательными (см. раздел 1.5). Одна из претензий, предъявляемых к модели Бора, связана с тем, что она не применима к описанию многоэлектронных атомов. Но полуквантовая модель и не предназначалась для этой цели; именно поэтому в последующем Бор предложил другую, так называемую оболочечную модель атома (см. раздел 1.2.3).

1.2.3. Боровская оболочечная модель атома [12]

В своей оболочечной модели многоэлектронного атома Н. Бор исходил из предположения о разделении электронов на определенные группы, т.е. на электронные оболочки. Каждая электронная оболочка была представлена главным квантовым числом n . Под электронной оболочкой Бор понимал совокупность электронных орбит, которые характеризовались побочным квантовым числом k , то есть по Бору состояние электронов в атоме задавалось двумя квантовыми числами — главным n и побочным k . При построении своей модели атома Бор фактически использовал закон периодичности элементов Д.И. Менделеева; «... система Менделеева служила Бору важнейшим источником для новых теоретических представлений, она стояла перед ним как цель, требуя объяснения непонятной до тех пор причины периодичности свойств элементов. По сути дела Бор перевел на язык электронной теории основные мысли Менделеева о периодической зависимости свойств элементов и на основе менделеевской системы создал физическую теорию атома» (Б.М. Кедров) [7].

В своих построениях Бор исходил из предположения о последовательном захвате и связывании электронов в силовом поле ядра. При захвате первого электрона образуется атом водорода. Его круговая орбита l_1 соответствует квантовому числу $n=k=1$. У атома гелия оба электрона имеют одинаковые l_1 -орбиты. Электронные орбиты в атоме гелия образуют симметричную, устойчивую конфигурацию. Данная конфигурация сохраняется неизменной для всех последующих атомов (K -оболочка) [2, 7]. У атома лития орбита третьего электрона по Бору представлена как l_2 -орбита. Этот выбор обусловлен тем, что внедрение третьего электрона на K -оболочку невоз-

можно, а по данным спектроскопии он должен находиться на следующей, более высокой, L -оболочке, то есть ему соответствует двухквантовая орбита при $n=2$ и $\kappa=1$. В силу подобия электронных конфигураций у всех атомов I-й группы орбиты внешних электронов имеют вид n_{κ} , где n – номер элемента n -го периода, $\kappa=1$. У атома бериллия четвертый электрон размещается на той же 1_2 -орбите. Отличие ее от литиевой орбиты заключается только в их размере. Орбита следующего электрона в атоме бора в соответствии с данными спектроскопии представляет 2_2 -орбиту. У атома углерода предполагается наличие четырех 1_2 -орбит; данный вывод следует из предположения о равноправии четырех валентностей углерода. Электроны следующих элементов (азот, кислород, фтор и неон) образуют орбиты 2_2 . При этом распределение электронов по оболочкам с заданными n и κ Бор решает, исходя из принципа симметрии. Так, у атома неона, завершающего второй период заполнения, L -оболочка состоит из четырех эллиптических 1_2 -орбит ($n=2$, $\kappa=1$) и четырех круговых 2_2 -орбит ($n=2$, $\kappa=2$). Эти восемь орбит образуют завершенную симметричную конфигурацию. Аналогичным образом Бор строит модель атомов третьего и последующих периодов [14, 10].

Фактически данные исследования Бора стали основой для формальной теории периодической системы. Ее основные положения заключаются в следующем [2, 7].

1. Заполнение оболочек в атомах по мере роста порядкового номера Z происходит ступенчато, когда незавершенная оболочка с квантовым числом n начинает дозаполняться электронами с квантовым числом $(n+1)$ (кроме первых двух периодов).
2. В атоме каждого щелочного металла, открывающего соответствующий период, начинается заполнение новой оболочки; каждый период завершается атомом благородного газа.
3. Отдельные типы электронных конфигураций внешних оболочек атомов периодически повторяются.
4. У атомов, входящих в главные группы, происходит заполнение электронами внешних оболочек, а у атомов побочных подгрупп застраиваются предыдущие.

Таким образом, Бор заложил основы физического толкования периодического закона, а также развил представления о последовательном захвате и связывании электронов ядром и о последовательном заполнении электронных оболочек. Теория периодической системы Бора сразу же получила свое признание и послужила определенным стимулом для дальнейших исследований. Она сохранила свою привлекательность и значимость как наиболее физически обоснованная модель, опирающаяся на экспериментальные данные. Оболочечная модель выступает как альтернатива единственному официально принятому в настоящее время вероятностному описанию атома. И в этом отношении она имеет непреходящее значение.

1.2.4. Квантовая модель атома водорода [12, 13, 16–20]

Очередным шагом на пути к построению модели атома стала гипотеза Луи де Бройля (1924 г.) о том, что частица, движущаяся с импульсом p , имеет присущую ей длину волны $\lambda = h/p$. Подтверждением данной гипотезы на тот момент послужили эксперименты по дифракции электронов (К. Дэвиссоном и Л. Джермером в 1927 г.). Тем не менее, волновая гипотеза остается дискуссионной и по настоящее время (см. раздел 1.5). Вскоре идея де Бройля была принята Э. Шредингером (1926 г.): он предложил описывать движение микрочастиц с помощью уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (1.4)$$

где m — масса электрона, U — потенциальная энергия, ∇^2 — оператор Лапласа, ψ — волновая функция, $\mathcal{E}$ — полная энергия системы,

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка.

Оно описывает движение точечной массы в силовом поле. Но ее движение выражено не в координатах, как это обычно принято в классической механике, а в изменениях полной и потенциальной энергий. В 1926 г. М. Борн предложил вероятностную интерпретацию волн де Бройля («волны вероятности»). Ансамбль точечных масс представляет собой «плотность вероятности» нахождения частицы в данной точке пространства». Волновое уравнение Шредингера стало основой волновой (квантовой) механики. Сегодня между атомной физикой и квантовой механикой зачастую ставится знак равенства.

В квантомеханической (по сути — волновой) модели атома водорода, состоящего из ядра $+Ze$ и одного электрона с зарядом $-e$, движение электрона относительно ядра представляет собой движение частицы с тремя степенями свободы в центральном поле ядра. Потенциальная энергия в таком поле

$$U(r) = \frac{-Ze^2}{r}$$

зависит только от расстояния r электрона от ядра и не зависит от направления радиуса-вектора. Возможные значения энергии атома и соответствующие им волновые функции получают в результате решения уравнения Шредингера, так что [20, с. 146–148]

$$\mathcal{E}_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2}, \quad (1.5)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ — главное квантовое число, определяющее энергию различных состояний атома, $\hbar$ — постоянная Планка, c — скорость света, R — постоянная Ридберга.

В явном виде волновые функции получают в результате решения уравнения Шредингера (см. раздел 1.3)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.6)$$

где $R_{nl}(r)$ — радиальная составляющая волновой функции, а $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — угловая составляющая функция; она определяет угловое распределение электронной плотности. По сути волновая функция (1.6) и определяет квантовую модель атома.

Состояние атома наряду с главным квантовым числом n определяется также азимутальным (или орбитальным) квантовым числом l и магнитным квантовым числом m . Квантовое число $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ определяет изменение функции ψ в широтном направлении (с севера на юг). Квантовое число m определяет изменение функции ψ в меридиональном направлении (с востока на запад). Квантовые числа n, l, m полностью характеризуют состояние электрона в атоме.

Согласно квантовой модели, точное положение электрона в атоме в каждый момент времени установить нельзя в силу принципа неопределенности Гейзенберга. Состояние электрона в атоме задается волновой функцией ψ , которая зависит от координат в соответствии с (1.6). Величина $|\psi|^2$ представляет собой плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства. Состояние электрона в атоме задается распределением его заряда с некоторой плотностью — распределением электронной плотности $e|\psi|^2$. При этом электроны теряют четкое очертание и образуют электронное облако. Для s -состояний (при $l=0$) волновая функция и распределение электронной плотности имеют сферическую симметрию и обращаются в нуль на $(n-1)$ -й сфере; при этом в центре (на ядре) ψ и $|\psi|^2$ отличны от нуля. Для p -состояний ($l=1$) и d -состояний ($l=2$) волновые функции и распределения электронной плотности в разных направлениях различны и зависят от значения m . При этом ψ и $|\psi|^2$ обращаются в нуль на узловых поверхностях и всегда равны нулю в начале координат. Величина $4\pi R_{nl}(r)r^2$, называемая функцией радиального распределения, характеризует радиальное распределение электронной плотности (т.е. вероятность нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра, приходящуюся на единицу длины).

С целью объяснения тонкой структуры атомных спектров наряду с набором квантовых чисел n, l, m дополнительно к ним было введено магнитное спиновое квантовое число

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

которое характеризует наличие у электрона собственного момента импульса, так называемого спина.

Существенным представляется тот факт, что энергетические состояния атома водорода (и водородоподобных атомов) не зависят от квантовых чисел l , m и m_s . Это означает, что атом с некоторым значением энергии может находиться в нескольких состояниях, имеющих различные значения квантовых чисел l , m и m_s , когда имеет место вырождение состояний. В этом отношении «квантовая» модель атома водорода по формальному признаку не отличается от боровской модели (см. раздел 1.2.2).

Рассчитываемые по (1.6) энергии хорошо согласуются с экспериментальными данными оптического спектра водорода. Данное обстоятельство предопределило дальнейшую судьбу уравнения Шредингера как основы квантовой механики (см. раздел 1.3). Однако отсутствие физического смысла волновой функции, являющейся основой для вероятностного описания атома, фактически исключает возможность построения какой-либо реалистичной модели. Введение представлений об электроном как бесформенном облаке фактически снимает вопрос об электронной структуре атома. Понять умом вероятностную модель атома водорода невозможно. Поверить в нее — нет веских оснований. Остается предположить, что гипотеза, положенная в основание данной модели, неверна. В разделе 1.5 этот вопрос обсуждается подробно.

1.2.5. Квантовая модель многоэлектронных атомов [6, 18–21]

При переходе от водородоподобных атомов к более сложным (многоэлектронным) атомам расчетная схема их структуры и энергии резко усложняется. Обычно это объясняется прежде всего тем, что возникает необходимость учета взаимодействий электронов друг с другом и взаимодействий орбитальных и спиновых магнитных моментов.

С позиции квантовой (волновой) механики считается, что каждый электрон в атоме находится в квантовом состоянии, описываемом четырьмя квантовыми числами n , l , m и m_s . А состояние атома сводится к определенному сочетанию индивидуальных состояний отдельных электронов. В соответствии с принципом Паули в сложном атоме в каждом из возможных квантовых состояний может находиться не более одного электрона, т.е. состояния электронов в атоме должны отличаться хотя бы одним из квантовых чисел n , l , m и m_s [20, с. 150]. В данном одноэлектронном состоянии энергия электрона зависит не только от n , как в атоме водорода, но и от l ; от m и m_s она по-прежнему не зависит. Электроны с данными n и l , так называемые эквивалентные электроны, имеют одинаковые энергии и образуют электронную оболочку атома. Энергию

отдельного электрона в сложном атоме обычно представляют в виде, аналогичном энергии атома водорода [20, с. 150]

$$E_{n,l} = -\frac{hcRZ_{\text{эфф}}^2}{n^2}, \quad (1.7)$$

где $Z_{\text{эфф}} = Z - \sigma_{nl}$ – эффективный заряд, σ_{nl} – постоянная экранирования, учитывающая взаимодействие между электронами.

Электроны атома экранируют положительно заряженное ядро от рассматриваемого электрона. Предполагается, что электрическое поле ядра и остальных электронов, действующих на данный электрон в соответствии с (1.7), обладает сферической симметрией, как и кулоновское поле ядра в одноэлектронном атоме. При переходе к многоэлектронным атомам предполагается, что их электронные орбитали подобны орбиталам атома водорода; это так называемые водородоподобные орбитали. Принимая данное приближение, можно мысленно построить многоэлектронный атом, последовательно помещая на эти орбитали по одному электрону. Данный подход предложен В. Паули и возведенного в дальнейшей в ранг заполнения принципа [6, 21].

При построении модели атома в его основном состоянии также следует учитывать принцип запрета Паули (в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел), а также правило Гунда (на орбитали с одинаковой энергией электроны расселяются поодиночке) [6]. В процессе заселения электронами s - и p -валентных орбиталей в соответствующем n -ом периоде образуются типические элементы. Они принадлежат к группам IA (щелочные металлы; s^1), IIA (щелочноземельные металлы; s^2), IIIA (семейство бора, s^2p^1), IVA (семейство углерода, s^2p^2), VA (семейство азота, s^2p^3), VI (семейство кислорода, s^2p^4) и VII (семейство галогенов, s^2p^5). Атомы с замкнутыми оболочками s^2p^6 называют благородными газами. Внешние s - и p -электроны ответственны за химические свойства атомов, у типических элементов они называются валентными электронами. Орбитали d - и f -типа глубже погружены в общее электронное облако атома. В атомах переходных металлов (лантаноидов и актиноидов) эти орбитали оказывают меньшее влияние на химические свойства.

Согласно методу орбиталей в основном состоянии атом водорода имеет один электрон, занимающий $1s$ -орбиталь. У атома гелия два электрона. Образование атома гелия предлагается представлять как результат прибавления электрона к «голому» ядру (с зарядом $2e$). Этот электрон занимает $1s$ -орбиталь, которая отличается от $1s$ -орбитали атома водорода тем, что она менее диффузна, поскольку ядерный заряд притягивает электрон сильнее. Добавление второго электрона к иону He^+ приводит к образованию нейтрального атома, его энергия будет наименьшей,

если он присоединится к исходному $1s$ -электрону, и теперь результирующей электронной конфигурацией будет $1s^2$ (оба электрона находятся на одной $1s$ -орбитали). Такое представление атома гелия не учитывает взаимодействий между электронами и их распределения уже не являются ни сферически-симметричными, ни чисто экспоненциальными $1s$ -распределениями, а полная энергия атома не равна сумме энергий двух электронов, по отдельности занимающих $1s$ -орбитали.

У следующего атома периодической таблицы Менделеева, лития, первые два электрона занимают $1s$ -орбитали в поле притяжения ядра с зарядом $3e$. Однако в силу принципа Паули третий электрон не может быть присоединен к первым двум. Он попадает на следующую орбиталь ниже энергии. Таковой является одна из $2s$ - или $2p$ -орбиталей с $n=2$. Поскольку s -электроны в отличие от p -электронов характеризуются ненулевой вероятностью нахождения вблизи ядра, то $2s$ -электрон проникает через экран $1s$ -электронов и находится в более сильном потенциале, чем $2p$ -электрон (который не может проникнуть через электронный экран). Совокупные эффекты экранирования и проникновения приводят к разделению энергий $2s$ - и $2p$ - электронов; уровни $2s$ -электронов лежат ниже, чем у $2p$ -электронов (и сильнее связаны). То же самое относится и к электронам с более высоким главным квантовым числом, и предполагается, что энергии оболочки с $n=3$ будут меняться в ряду $3s < 3p < 3d$ из-за эффекта их проникновения (или его отсутствия) через внутренние экранирующие оболочки электронов с $n=1$ и $n=2$.

На основании предшествующего рассмотрения электронную конфигурацию атома лития можно представить следующим образом. Два первых электрона размещаются на $1s$ -орбитали с противоположными спинами. Третий электрон занимает следующую низшую орбиталь — $2s$ -орбиталь. Таким образом, электронной конфигурацией атома лития будет $1s^2 2s$, которую можно представить как центральное ядро, окруженное сферической оболочкой из двух электронов, которая в свою очередь окружена сферической оболочкой из одного электрона.

Обобщением рассмотренной схемы формирования оболочек атомов является так называемый аaufbau-принцип (как развитие принципа построения) [21]. Чтобы построить электронную конфигурацию атома с атомным номером Z , атомные орбитали представляют в последовательности энергий $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < \dots$ и затем размещают Z электронов, начиная с орбиталей ниже энергии, в соответствии с принципом Паули. При этом имеются по одной ns -орбитали, по три np -орбитали, по пять nd -орбиталей и по семь nf -орбиталей. Главному квантовому числу $n=1$ соответствует K -оболочка, $n=2$ — L -оболочка, $n=3$ — N -оболочка, $n=4$ — M -оболочка и т.д.

В своих основаниях водородоподобная модель многоэлектронных атомов далеко не бесспорна. В первую очередь сомнению подлежит допу-

щение об аддитивности водородных орбиталей, принимаемое при построении волновой функции многоэлектронного атома, а также нефизичность самой волновой функции (см. раздел 1.2.4). К анализу квантовомеханического описания многоэлектронных атомов вернемся в разделе 1.5.

1.2.6. Постквантовые модели атомов

Триумф квантовомеханического описания атома водорода во многом предопределил характер последующего этапа становления атомной физики. Долгое время считалось, что достигнутая непостижимо высокая точность описания атома водорода рано или поздно будет перенесена на другие атомы. К сожалению, за прошедшие 80 лет с момента создания квантовой механики эту идею претворить в жизнь не удалось. В современной атомной физике утвердился вывод копенгагенской школы о полноте и завершенности квантовой механики: «Физика достигла конца своего пути и дальнейшие прорывы невозможны» [22, с. 18]. Данная идеология остается господствующей в ортодоксальной науке и по настоящее время. Такое положение вещей далеко не способствовало всесторонним исследованиям в атомной физике. Тем не менее, к настоящему времени предложено достаточно большое число моделей атомов [23–24]. Приведенные в библиографическом списке ссылки [23–55] наверняка отражают действительное состояние данного вопроса лишь частично. Краткий обзор постквантовых моделей проделан в работе [23]. В настоящее время в Интернете организован сайт newkvant.narod.ru (автор: Вихрев В.В.), на котором за основу обсуждения принята модель падающего элеткрона, предложенная М. Гризинским [38], и на котором предлагается обсуждение проблемы строения атомов.

Анализ рассмотренных в [23] моделей выявляет определенную тенденцию к структурному усложнению электронной конфигурации атомов, начиная от точечного электрона через радиальные, тригональные и тетрагональные орбиты к представлениям о кольцеобразных, спиновых и вихревых структурах атомов. В таблице 1.1 сведены модели атомов в порядке их структурного усложнения.

К сожалению, большинство известных моделей умозрительны и недостаточны для окончательного понимания электронной конфигурации атома; необходимы новые идеи и/или дополнительные экспериментальные данные. Как показали последующие исследования, таковыми экспериментальными данными являются энергетические и структурные параметры. С другой стороны, анализ этих моделей показывает, что все они в той или иной мере совместимы с оболочечной моделью атома (см. раздел 1.2.3 и 4.1).

1.2.7. Диполь-оболочечная модель атома

Диполь-оболочечная модель атома [23] является развитием основополагающей и концептуально апробированной оболочечной модели, в

Таблица 1.1

Сводка моделей атомов

№ п/п	Модель атома	Автор (год)
1.	Точечный статический электрон	Томсон Дж. Дж. (1903) Конюшко В. И. (2002) Сурнин С. П. (2005)
2.	Точечный динамический электрон (планетарная модель)	Резерфорд Э. (1911) Бор Н. (1913)
3.	Оболочечная модель	Бор Н. (1921) Стонер Э. (1924) Паули В. (1925) Потапов А. А. (2006)
4.	Линейные проникающие орбиты	Зоммерфельд А. (1925) Демиденко В. Н. (1997)
5.	«Ротационный» атом	Шредингер Э. (1926)
6.	Линейные непроникающие орбиты (модель «пинг-понга»)	Мюллер М. (1992)
7.	Многогранные орбиты, включая триго- нальные (в виде треугольной звезды) и тетрагональные	Протоद्याконов М.М. (1957) Гризинский М. (2002)
8.	Кольцевая модель (электрон в виде кольца)	Снелльсон К. (1963) Кушелев А. Ю. (1988) Кожевников Д. Н. (1996)
9.	Электрон с траекторией в виде спирали	Гребенщиков Г. К. (1994) Агафонов К. П. (2003) Галиев Р. С. (2005)
10.	Тороидальный вихрь	Ацюковский В.А. (1974) Клевцов М.И. (1995)

начальном варианте предложенная Н. Бором (см. раздел 1.2.3). Согласно данной модели атом представляет собой многослойную структуру вложенных друг в друга электронных сферических оболочек. Устойчивость атомов достигается благодаря динамическому равновесию сил кулоновского притяжения электронов в центральном поле ядра и центробежных сил отталкивания вращающихся электронов. Однако ни модель Н. Бора, ни последующие модификации оболочечной модели атомов не смогли раскрыть электронную структуру атомов и объяснить механизм формирования электронных оболочек.

Радикальный шаг в усовершенствовании оболочечной модели атомов был сделан после введения в описание модели количественных характеристик: энергия связи E и геометрические параметры атома, полученные на основании данных измерения поляризуемости α этих атомов. Концептуальной основой диполь-оболочечной модели является теорема

Гаусса, согласно которой заряд на поверхности замкнутой полости равен сумме всех положительных и отрицательных зарядов внутри этой полости, а результирующий заряд эквивалентен точечному заряду. При заданном «составе» атома решаемая задача сводится к непосредственному установлению электронной конфигурации атома, т.е. к определению взаимного положения электронов по отношению друг к другу и к ядру. Тем самым удастся свести многочастичную (многоэлектронную) систему к двухчастичной (двухзарядовой) системе, состоящей из остова, имеющего положительный заряд $+eN_n$ (N_n — число электронов на внешней n -ой оболочке), и заряда внешней оболочки как системы взаимосвязанных между собой N_n электронов. Согласно данной модели устойчивость атома определяется электростатическим взаимодействием между нижележащей оболочкой и каждым из электронов вышележащей по отношению к ней оболочки. Энергия связи $\mathcal{E}$ электронов внешней оболочки обусловлена действием сил кулоновского притяжения валентных электронов к остову атома и сил взаимного отталкивания электронов внешней оболочки.

Одним из руководящих принципов, который был положен в основу построения диполь-оболочечной модели, является принцип минимума потенциальной энергии электронов. Согласно данному принципу электроны каждой из оболочек в результате взаимного отталкивания стремятся образовать правильную конфигурацию с равноудаленными электронами, так что атомы I группы таблицы Менделеева приобретают точечную конфигурацию, атомы II группы — линейную (зеркально-симметричную относительно ядра), атомы III группы — тригональную, атомы IV группы — тетраэдрическую и т.д. вплоть до атомов VIII группы, которым соответствует гексаэдрическая (кубическая) конфигурация. Согласно данной модели электроны локализованы в положении вершин перечисленных фигур (рис. 1.1). Электроны каждой отдельной оболочки тождественны, а их энергии вырождены. Для описания данной модели необходимо и достаточно иметь три параметра: n — число оболочек (или номер периода), N_n — число электронов на n -й оболочке и энергию связи $\mathcal{E}$ (потенциал ионизации) атома.

Данная модель атома в статике совместима с ее динамическим поведением в предположении, что каждый электрон вращается вокруг ядра (остова атома) по своей независимой эллиптической орбите, фокус которой совпадает с центром (ядром) данного атома (рис. 1.2). Характер вращательного движения электронов атомов с числом валентных электронов более 2 одинаков независимо от числа электронов на оболочке. При этом каждая электронная оболочка сохраняет свою правильную конфигурацию, как и в представлении статической модели атома. Это достигается за счет самосогласованного движения электронов в центральном поле ядра (остова) и в условиях их взаимного кулоновского отталкивания. Эллиптические орбиты образуют розетку с числом лепест-

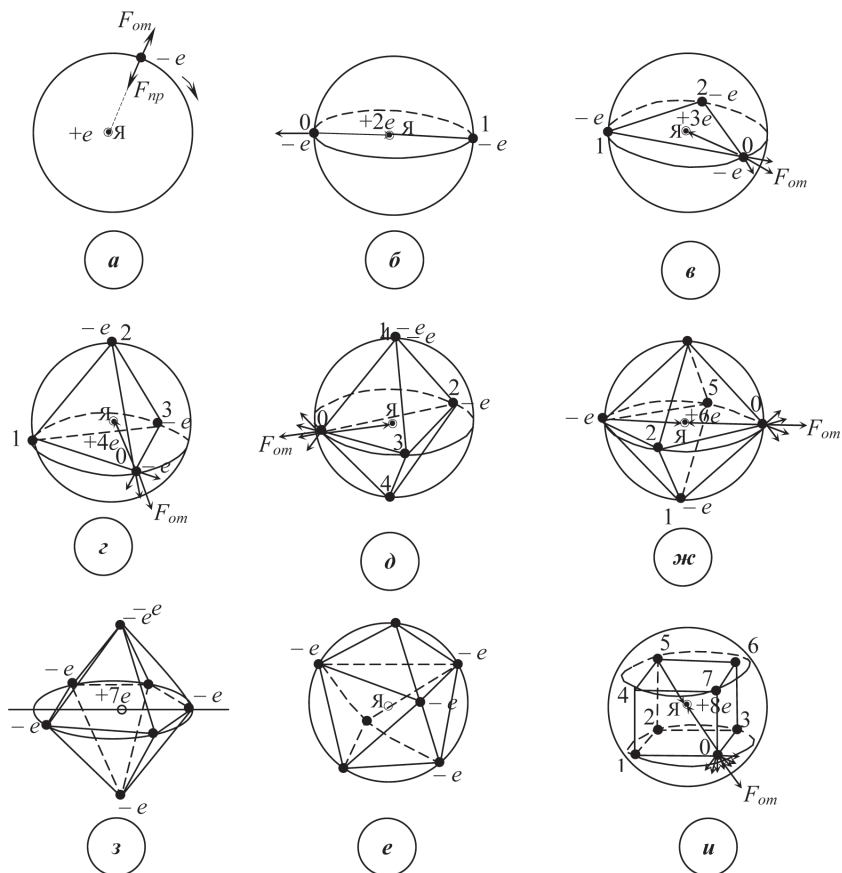


Рис. 1.1

Конфигурации одно-, 2-х, 3-х, 4-х, 5-и, 6-и и 8-и электронных оболочек атомов в виде правильных фигур: точка (а), отрезок линии (б), треугольник (в), тетраэдр (г), тригональная бипирамида (д), октаэдр (ж), гексаэдр (и). Стрелками показаны направления отдельных составляющих сил отталкивания F_{ee} , сил притяжения F_{om} электронов к ядру и результирующей силы взаимного отталкивания F_{ee} , действующих на выделенный (о) электрон. Здесь же приведены 7-и электронные конфигурации в виде пентагональной бипирамиды (з) и в виде октаэдра с одной «шляпкой» (е)

ков, равным числу валентных электронов (рис. 1.2). В результате у атома формируются выделенные направления с повышенной электронной плотностью, которые обеспечивают направленность связей в структуре молекул и плотных веществ [23].

С целью пояснения динамической модели атома на рис. 1.3 показан ряд фрагментов траектории электронов с разными фазами их вращатель-

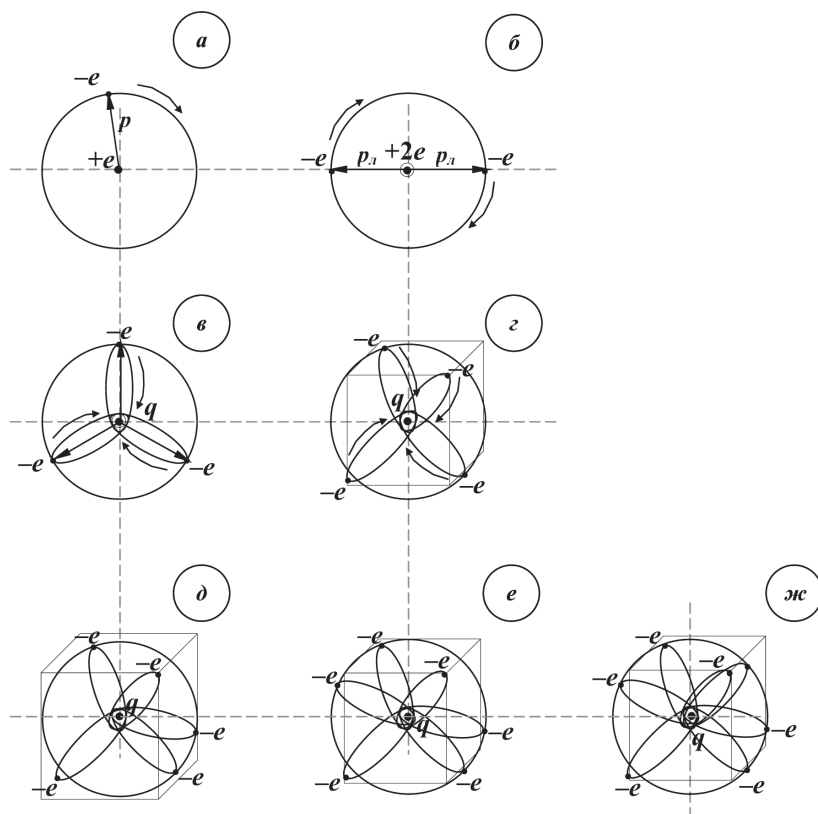


Рис. 1.2

Динамическая диполь-оболочечная модель атомов с разным числом электронов, образующих круговые (а, б) и эллиптические (в, г, д, е, ж) орбиты.

ного движения. Несмотря на то, что разным фазам движения электронов соответствуют разные радиусы, зеркальная симметрия электронов сохраняется на всем протяжении периода их обращения (рис. 1.3а). Это достигается за счет непрерывного поддержания минимума потенциальной энергии при постоянно действующей силе взаимного отталкивания электронов на линии их связи с ядром. При случайном отклонении электронов от равновесного положения (равного $d=2a_n$) расстояние между электронами уменьшается ($d < 2a_n$), что приводит к соответствующему увеличению энергии

отталкивания ($\mathcal{E}_{ee}=e^2/d$), в результате чего электрон возвращается в свое исходное положение, тем самым восстанавливая зеркально симметричную конфигурацию электронов. Аналогичным образом происходит поддержание исходной (статической) конфигурации при большем числе электронов на оболочке, вплоть до восьми электронов.

На рис. 1.3б представлена схематическая модель атома, принадлежащего III группе (с тремя электронами на внешней оболочке). Пун-

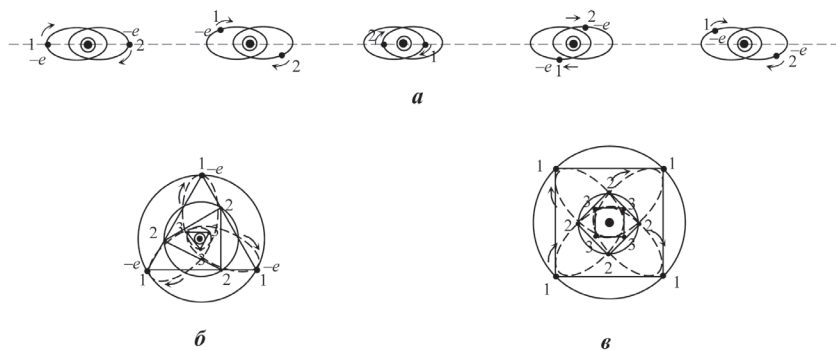


Рис. 1.3

Эллиптические орбиты атомов с разным числом электронов на внешней оболочке: а — орбиты 2-х электронной гипотетической оболочки с разными фазами движения электронов; б — орбиты 3-х электронной оболочки с разными фазами 1, 2, 3; пунктиром показаны эллиптические орбиты и соответствующие им равносторонние треугольники, вписанные в окружности; в — эллиптические орбиты 6-и электронной оболочки в плоскости основания правильной квадратной бипирамиды с разными фазами 1, 2, 3; пунктиром показаны эллиптические орбиты и соответствующие им квадраты, вписанные в окружности.

ктиром показаны их эллиптические орбиты. На траекториях каждого электрона отмечены три положения (1, 2, 3), соответствующие последовательным интервалам времени t_1 , t_2 , t_3 . Поскольку орбиты этих электронов идентичны, то для любого времени t относительное положение электронов, образующих равносторонний треугольник, сохраняется неизменным; треугольник, образованный электронами, как бы вписан в окружность, радиус которой периодически изменяется в соответствии с их эллиптическими орбитами.

Аналогичным образом можно представить движение 4-х электронной оболочки в виде тетраэдра, вписанного в сферу с подвижным радиусом, размер которого меняется в соответствии с пространственным положением электрона на его эллиптической орбите (рис. 1.3в), то есть радиус оболочки виртуально колеблется относительно своего ядра. При этом, как и в статике, правильная тетраэдрическая конфигурация сохра-

няется в результате автоматического поддержания системы в минимуме потенциальной энергии, благодаря непрерывному действию сил кулоновского отталкивания электронов.

При числе электронов на оболочке более четырех их формирование идет по механизму достраивания диагоналей куба, каркас которого образован тетраэдром из предшествующих 4-х электронов. 5-й электрон достраивает первую диагональ в виде смежных орбит на одной линии, 6-й электрон — 2-ю диагональ, 7-й электрон — 3-ю диагональ и 8-й электрон — последнюю, 4-ю диагональ (как показано на рис. 1.2). Тетраэдрическая конфигурация задает начальные условия для образования последующих пространственных фигур; она является простейшей из объемных конфигураций, удовлетворяющих требованию точного равенства расстояний между электронами. Такая фигура относится к числу платоновых тел и может быть вписана в сферу с радиусом, равным расстоянию между ядром и каждым из электронов. 5-й электрон, находясь в пределах 3-х мерного пространства, может занять одну из вершин куба, в который вписан 4-х электронный тетраэдр. Однако в реальной ситуации это состояние неустойчиво и благодаря взаимному отталкиванию электроны занимают более устойчивую конфигурацию треугольной бипирамиды (рис. 1.1д). Она очень близка к геометрии тетраэдра, вписанного в куб, с дополнительным электроном в одной из его вершин. Данное предположение имеет экспериментальное подтверждение — 5-и электронные атомы образуют молекулы с геометрией в форме треугольной бипирамиды. Геометрия традиционной бипирамиды позволяет сохранить независимость и идентичность всех пяти эллиптических орбит, а синхронное движение электронов по своим орбитам обеспечивает неизменность формы бипирамиды во времени при ее периодически изменяющейся геометрии.

Шестой электрон достраивает вторую диагональ куба и совместно с уже имеющимися пятью электронами в его вершинах они формируют правильную квадратную бипирамиду, по сути, представляющую октаэдр, т.е. правильный многогранник (относящийся к классу платоновых тел) с шестью вершинами (рис. 1.1ж). Шестиэлектронные оболочки атомов образуют сферу с переменным радиусом, изменяющимся в соответствии с периодическим движением электронов по своим эллиптическим орбитам. Правильная высокосимметричная конфигурация атомов VI группы подтверждается октаэдрической геометрией молекул, образуемых на их основе.

7-и электронные оболочки достраивают третью диагональ куба, у которого остается только одна незанятая вершина. Такая конфигурация несимметрична по отношению к ядру, поэтому между электронами возникают деформирующие силы, стремящиеся обеспечить баланс сил притяжения и отталкивания. При этом возможны конфигурации в виде одношапочной тригональной призмы (рис. 1.1з) или пентагональной бипирамиды (рис. 1.1е).

8-й электрон завершает построение гексаэдрической конфигурации; все восемь вершин куба заняты электронами. Высокая симметрия в расположении электронов обеспечивает строгую идентичность всех восьми орбит, а эллиптичность орбит делает их относительно независимыми. Высокосимметричная форма куба приводит к резкому снижению химической активности атомов VIII группы.

Атомы с 8-ю электронными оболочками имеют максимальные заряды $+8e$ на их остовах, что обеспечивает наибольшие величины энергии связи у атомов благородных газов, и, как следствие этого, их предельно высокую устойчивость.

Характерным признаком всех оболочек с числом электронов от 3 до 8 является относительная независимость электронных орбит, обеспечивающая принципиальную возможность образования независимых химических связей в процессе создания многоатомных молекул. Это достигается благодаря образованию эллиптических орбит, которые позволяют совместить независимость движения электронов на своих орбитах (и тем самым обеспечить динамическую устойчивость атомов) и сохранить одинаковыми для всех электронов оболочки энергии связи их с ядром (остовом).

Плоскости эллиптических орбит не фиксированы относительно центра атома и могут вращаться, образуя на достаточно больших временных интервалах квазисферическую оболочку атома. Данную организацию оболочек надо понимать следующим образом. В статике электроны образуют правильные конфигурации и тем самым обеспечивают устойчивость их оболочек. Как уже отмечалось выше, движения электронов по эллиптическим орбитам синхронизированы за счет непрерывного действия сил взаимного отталкивания между ними и сохраняющего тем самым правильную геометрию пространственного положения электронов в каждый момент времени. Это означает, что правильная фигура, вписанная в сферу, представляет соответствующую оболочку, а движение электронов по эллипсу приводит к периодическим колебаниям радиуса сферы-оболочки, т.е. электроны находятся в непрерывном движении на поверхности осциллирующей сферы-оболочки.

Устойчивость внутренних оболочек атомов с числом электронов до 18 или 32 обеспечивается более высокими энергиями связи и относительно большими размерами этих оболочек. Возможно, эллиптические орбиты внутренних 18-ти и 32-х электронных оболочек вырождаются в круговые (кольцевые), квазисферические оболочки с постоянным радиусом (см. раздел 3.1.8).

Относительная независимость оболочек объясняется тем, что энергия связи электронов нижележащей оболочки не менее, чем на порядок больше энергии связи вышележащей оболочки. Это достигается благодаря прогрессирующему увеличению энергии связи и соответствующему уменьшению размеров оболочек в процессе последовательного

увеличения заряда ядра (номера элемента); это результат действия так называемого эффекта самосжатия оболочек. Поэтому увеличение числа оболочек атома не предполагает ожидаемого пропорционального увеличения размеров атома. Их радиус не превышает $(2-3)A$. Например, число электронов атома криптона больше, чем, у атома аргона, в 2 раза, тогда как их радиусы различаются всего на 10%.

Диполь-оболочечная модель дает ясное представление об атоме как о целостном объекте с четко выраженными границами. Предлагаемую модель, как уже отмечалось, по праву можно считать преемницей оболочечной модели Бора (см. раздел 1.2.3). В основу его модели был положен принцип симметрии, который в диполь-оболочечной модели доведен до уровня количественного описания конкретных электронных конфигураций. Согласно данной модели электроны действительно, как и принято считать, неразличимы и тождественны, а их проявления во внешних полях всецело определяются симметрией исходных электронных конфигураций, являющихся следствием принципа минимума потенциальной энергии.

Диполь-оболочечная модель атома имеет надежное экспериментальное обоснование, опирающееся, в первую очередь, на соответствие рассчитываемых в рамках этой модели энергий связи с потенциалами ионизации. Имеющиеся между ними различия в численных значениях отражают различие этих величин в отдельных аспектах и могут служить предметом для последующих исследований с целью уточнения внутриатомного строения.

Хотелось бы еще раз обратить внимание на то, что диполь-оболочечная модель построена, в концептуальном отношении опираясь на принцип минимума потенциальной энергии, в соответствии с которым формирование электронных конфигураций должно осуществляться по правилу равного удаления электронов друг от друга. Аналогичное правило, известное как «метод отталкивания электронных пар», применяется в химии при построении молекулярных моделей (см. 4.2.1); его суть сводится к предположению о том, что связывающие электронные пары и неподеленные электронные пары каждого атома в молекуле должны принимать пространственное расположение, которое минимизирует отталкивание всех электронных пар, окружающих данный атом.

Правило равного удаления электронов друг от друга непосредственно следует из закона Кулона, согласно которому электроны стремятся находиться на максимально удаленном расстоянии друг от друга. В центральном поле ядра электроны соответствующих оболочек приобретают (как это было показано выше) симметричные электронные конфигурации. Высокая симметрия электронных конфигураций атомов соответствует обозначенному выше принципу минимума, которому соответствует наибольшая устойчивость атомов. Одним из следствий вы-

сокой организации атомов является принцип запрета Паули, который теперь наполняется предельно ясным физическим содержанием: электроны одной оболочки как одноименные заряды стремятся держаться на максимальном друг от друга расстоянии, в результате чего они занимают зеркально симметричную конфигурацию.

В качестве экспериментального подтверждения диполь-оболочечной модели также выступает эмпирический закон Мозли, согласно которому энергетическое состояние каждой из оболочек атома строго определено и отражает относительную независимость этих оболочек. Причем оболочки атома и число электронов на его отдельных оболочках точно соответствуют положению того или иного элемента в периодической таблице Менделеева, что также может служить прямым подтверждением диполь-оболочечной модели. Не менее убедительным доказательством оболочечной модели является скачкообразный характер изменения потенциалов ионизации при переходе от одной оболочки к другой (от одного периода к другому), наблюдаемый в рядах многозарядных катионов.

Убедительным доказательством правильной конфигурации электронных оболочек атомов могут служить молекулы, образуемые из этих атомов. Особенно показательны простые молекулы, геометрию которых легко определить. Например, молекулы типа BeH_2 , образуемые атомами II группы таблицы Менделеева, имеют строго линейную конфигурацию. Атомы III группы образуют тригональные молекулы, типа BH_3 ; атомы IV группы образуют тетраэдрические молекулы, типа CH_4 . Геометрия этих молекул подтверждает высокую симметрию исходных структур 3-х электронных и 4-х электронных оболочек атомов. Атомы V группы могут образовывать молекулы типа PCl_5 , имеющие геометрию тригональной бипирамиды, атомы VI группы образуют молекулы типа SF_6 с октаэдрической конфигурацией атомов; атомы VIII группы (атомы благородных газов) имеют предельно низкую активность, соответствующую наивысшей симметрии гексаэдрической (кубической) конфигурации. Молекулы с неподеленными парами, такие, как NH_3 , H_2O , HF , также являются следствием правильной (гексаэдрической) конфигурации атомов N , O , F , «лишние» электроны которых «встраиваются» в свободные вершины куба (рис. 1.2).

Наблюдаемая у кристаллов совершенная структура также всецело обязана электронному строению атомов. Пример тому — объемно-центрированная структура большинства металлов (как следствие гексаэдрического строения остовов атомов I группы), тетраэдрическая структура ковалентных кристаллов (как следствие тетраэдрической конфигурации атомов IV группы), гексагональная структура ионных кристаллов и т.д.

1.3. Квантовая теория атома водорода

Исходным для рассмотрения квантовомеханической задачи принимается гамильтониан системы, состоящей из точечного заряженного ядра с атомным номером Z , зарядом eZ и массой M , и одного электрона с массой m и зарядом $-e$ [51],

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} = -\frac{\hbar^2 \nabla_n^2}{2M} - \frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m} - \frac{Ze^2}{\left[(x_n - x_e)^2 + (y_n - y_e)^2 + (z_n - z_e)^2\right]^{1/2}}, \quad (1.8)$$

где T_n и T_e – кинетические энергии ядра и электрона, соответственно, V_{en} – потенциальная энергия системы; x_n, y_n, z_n и x_e, y_e, z_e – декартовы координаты ядра и электрона, соответственно,

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, ∇_n^2 и ∇_e^2 – операторы Лапласа. Выра-

жение (1.8) упрощается в результате преобразований к системе сферических координат с началом в центре масс (ц.м.). При этом потенциальная

энергия V_{en} сводится к виду $-\frac{Ze^2}{r}$ и представляет собой потенциал центрального поля. В результате такого преобразования выражение (1.8) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{-\hbar^2}{2(m+M)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} - \frac{Ze^2}{r}, \end{aligned} \quad (1.9)$$

где X, Y, Z – координаты центра масс, θ – полярный угол, φ – азимутальный угол,
 $r = \left[(x_n - x_e)^2 + (y_n - y_e)^2 + (z_n - z_e)^2\right]^{1/2}$, $\mu = \frac{mM}{m+M}$ – приведенная масса двух частиц.

Первый член гамильтониана (1.9) – это кинетическая энергия частицы с массой $(m+M)$, представляющая поступательное движение ц. м. атома по отношению к некоторому началу отсчета. Второй член представляет внутреннее движение электрона и ядра. Стационарное уравнение Шредингера имеет вид

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\text{ц.м.}}^2}{2(M+m)} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\text{ц.м.}}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \right] \Lambda(\mathbf{R}, r, \theta, \varphi) = [\mathcal{H}_t(\mathbf{R}) + \mathcal{H}_i(r, \theta, \varphi)] \Lambda(\mathbf{R}, r, \theta, \varphi) = \\
& = E^\lambda \Lambda(\mathbf{R}, r, \theta, \varphi), \quad \mathcal{H}_t(\mathbf{R}) = \frac{-\hbar^2 \nabla_{\text{ц.м.}}^2}{2(M+m)}, \quad \mathcal{H}_i(r, \theta, \varphi) = \frac{-\hbar^2 \nabla_{r, \varphi, \theta}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.10) \\
& \nabla_{r, \varphi, \theta}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \\
& \nabla_{\text{ц.м.}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad R^2 = X^2 + Y^2 + Z^2.
\end{aligned}$$

Здесь $H(\mathbf{R})$ и $H(r, \theta, \varphi)$ — гамильтонианы поступательного и внутреннего движения, соответственно, $\nabla_{r, \varphi, \theta}^2$ и $\nabla_{\text{ц.м.}}^2$ — операторы Лапласа во внутренних координатах r, φ, θ и координаты центра масс, соответственно, $\mathbf{R}$ — вектор расстояния от произвольно выбранного начало отсчета до ц.м.

Уравнение (1.10) является дифференциальным уравнением в частных производных, зависящим от координат $\mathbf{R}$ и r, θ, φ , которыми задается движение ц. м. и внутреннее движение в системе ц. м. соответственно. Величина Λ представляет собой функции от этих координат, которую можно записать в виде произведения двух функций $\Gamma(\mathbf{R})$ и $\psi(r, \theta, \varphi)$ так что

$$\Lambda(\mathbf{R}, r, \theta, \varphi) = \Gamma(\mathbf{R}) \psi(r, \theta, \varphi) \quad (1.11)$$

После подстановки (1.11) в (1.10) и деления на $\Gamma \psi$ получаем

$$\frac{1}{\Gamma} \mathcal{H}_t \Gamma + \frac{1}{\psi} \mathcal{H}_i \psi = E^\lambda \quad (1.12)$$

Это уравнение удовлетворяется для всех значений $\mathbf{R}$ и r, φ, θ , если оба члена в его левой части остаются постоянными. В новых обозначениях $H_t \Gamma = \mathcal{E} \Gamma$ и $H_i \psi = \mathcal{E} \psi$ оно принимает следующий вид:

$$\mathcal{E}_q + \mathcal{E} = \mathcal{E}^\lambda \quad (1.13)$$

Волновое уравнение свободной частицы с массой $(m+M)$, согласно (1.13) и (1.10), имеет вид

$$\mathcal{H}_t \Gamma(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\text{ц.м.}}^2}{2(m+M)} \Gamma(\mathbf{R}) = \mathcal{E}_q \Gamma(\mathbf{R}). \quad (1.14)$$

Решением данного уравнения является плоская волна

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \exp(-i \kappa \mathbf{R}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \mathbf{R}\right), \quad (1.15)$$

что дает непрерывный энергетический спектр

$$\mathcal{E}_q = \frac{p^2}{2(m+M)}, \quad (1.16)$$

где p — импульс ц.м.

Уравнение (1.13) содержит также уравнение Шредингера для внутреннего движения в атоме водорода, имеющее вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r,\varphi,\theta}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(r, \varphi, \theta) = \psi(r, \varphi, \theta) \mathcal{E}, \quad (1.17)$$

где $\nabla_{r,\varphi,\theta}^2$ определяется в (1.10). В уравнении (1.17) можно разделить радиальные и угловые переменные, приняв

$$\psi(r, \varphi, \theta) = \eta(r) Y(\varphi, \theta). \quad (1.18)$$

Подстановка этого выражения в (1.17) аналогично разделению переменных по (1.11)÷(1.14) дает

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2\mu Ze^2 r}{\hbar^2} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \mathcal{E} \right] \eta(r) = \lambda \eta(r), \quad (1.19)$$

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\varphi, \theta) = -\lambda Y(\varphi, \theta), \quad (1.20)$$

где λ — некоторая постоянная.

Разделение переменных φ и θ в (1.20) осуществляется стандартным образом:

$$Y(\theta, \varphi) = \Phi(\varphi) \Theta(\theta) \quad (1.21)$$

Подстановка этого выражения в (1.20) с последующим умножением на $\sin^2 \theta$ и делением на $\Phi \Theta$ дает

$$\frac{1}{\Theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right] \Theta = -\frac{1}{\Phi} \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Phi. \quad (1.22)$$

Правая и левая части уравнения равны при всех значениях θ и φ при условии, что они обе равны некоторой постоянной α . Тогда получаем два независимых дифференциальных уравнения

$$\left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right] \Theta = \alpha \Theta, \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -\alpha \Phi. \quad (1.24)$$

Уравнение (1.24) соответствует уравнению движения частицы на окружности. Его решение имеет вид

$$\Phi_m(\varphi) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad (1.25)$$

где $\alpha = m^2$ и в силу граничных условий для φ возможные значения для m равны $\pm 0, 1, 2, \pm \dots$.

Подстановка $\alpha = m^2$ в (1.23) дает

$$\left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \lambda \sin^2 \theta \right] \Theta = \alpha \Theta. \quad (1.26)$$

Решение задачи на собственные значения известно. Можно выполнить разложение в ряд уравнения (1.26) и из условия обрыва этого ряда следует, что $\lambda = l(l+1)$, где l принимает значения $0, 1, 2, 3, \dots$. А для каждого l величина m ограничена значениями $m = l, l-1, l-2, \dots, 0, -1, -2, \dots, -l$. При этих условиях соответствующими собственными функциями являются (нормированные) присоединенные полиномы Лежандра, зависящие от аргумента $\cos \theta$ и имеющие вид

$$\Theta_l^{|m|}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (1.27)$$

Функции $P_l^{|m|}$ известны. Подстановка (1.25) и (1.26) в (1.21) дает

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \varepsilon \Phi_m(\varphi) \Theta_l^{|m|}(\theta) = \varepsilon \left[\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi), \quad (1.28)$$

где $Y_{lm}(\varphi, \theta)$ – нормированные сферические функции с добавлением произвольного фазового множителя $\varepsilon = (-1)^m$ для $m > 0$ и $\varepsilon = 1$ для $m \leq 0$.

В качестве примера ниже приведены несколько функций Y_{lm} , соответствующих $l=0, 1, 2$:

$$\left. \begin{aligned} Y_{00} &= 1/2\sqrt{\pi}, & Y_{10} &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta, & Y_{1\pm 1} &= m \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi), \\ Y_{20} &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \sin^2 \theta - 1), & Y_{2\pm 1} &= m \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi), \\ Y_{2\pm 2} &= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\varphi). \end{aligned} \right\} \quad (1.29)$$

Радиальная часть уравнения Шредингера для водородоподобного атома определяется уравнением (1.19), где $\lambda=l(l+1)$ (в соответствии с решением (1.26) в виде ряда). Можно установить связь с дифференциальным уравнением для полиномов Лагерра, выполняя подстановки в (1.19)

$$\mathcal{E} = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (1.30)$$

и

$$r = \frac{n\hbar^2 x}{2\mu e^2 Z}, \quad (1.31)$$

где n — целое число, так что

$$\frac{d^2\eta(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\eta(x)}{dx} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] \eta(x) = 0. \quad (1.32)$$

В пределе $x \rightarrow \Gamma$ уравнение (1.32) принимает вид

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} - \frac{1}{4}\eta = 0, \quad (1.33)$$

Оно имеет решение

$$\eta = \exp\left(\frac{-x}{2}\right). \quad (1.34)$$

В пределе $x \rightarrow 0$ уравнение (1.32) можно привести к виду

$$\frac{d^2}{dx^2}(x\eta) - \frac{l(l+1)}{x^2}(x\eta) = 0. \quad (1.35)$$

Его решение имеет вид

$$x\eta = x^{l+1}, \quad \eta = x^l. \quad (1.36)$$

В общем случае решение уравнения (1.32) для всех значений x задается выражением

$$\eta(x) = U(x)x^l \exp\left(\frac{-x}{2}\right), \quad (1.37)$$

где $U(x)$ — полином.

Подстановка этого выражения в (1.32) приводит к дифференциальному уравнению

$$x \frac{d^2 U}{dx^2} + (2l + 2 - x) \frac{dU}{dx} + (n - l - 1)U = 0. \quad (1.38)$$

Это уравнение может быть решено путем разложения в ряд. При этом $U(x)$ являются присоединенными функциями Лагерра, если $n \geq l + 1$, где $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, а $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Пределы для n и l получают из условий обрыва ряда для $U(x)$. Полиномы Лагерра задаются формулой

$$L_{n+1}(x) = \exp(x) \frac{d^{n+l}}{dx^{n+l}} [x^{n+l} \exp(-x)]. \quad (1.39)$$

Присоединенные полиномы Лагерра, удовлетворяющие (1.38), можно получить, взяв $(2l+1)$ -ю производную от $L_{n+1}(x)$ по x :

$$U(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x) = \frac{d^{2l+1}}{dx^{2l+1}} L_{n+l}(x). \quad (1.40)$$

В результате радиальные функции можно получить путем подстановки (1.40) в формулу (1.37). Окончательно нормированные радиальные функции имеют вид

$$\eta_{nl}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Zr}{na} \right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{na}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na}\right), \quad (1.41)$$

где $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, $n = 1, 2, 3, \dots$, $n \geq l + 1$; a — боровский радиус для одноэлектронного атома или иона с приведенной массой μ ,

$$a = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \quad (1.42)$$

при $m \rightarrow \mu$, $a \rightarrow a_B$.

$$\left. \begin{aligned}
 \eta_{10} &= 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a} \right), \\
 \eta_{20} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a} \right), \\
 \eta_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a} \right), \\
 \eta_{30} &= \frac{1}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left[27 - \frac{18r}{a} + 2 \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{Zr}{3a} \right), \\
 \eta_{31} &= \frac{1}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left[6 \frac{Zr}{a} - \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{Zr}{3a} \right), \\
 \eta_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \exp \left(-\frac{Zr}{3a} \right).
 \end{aligned} \right\} \quad (1.42)$$

В качестве примера приведем несколько первых радиальных функций $\eta_m(r)$:

$$\left. \begin{aligned}
 \eta_{10} &= 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a} \right), \\
 \eta_{20} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a} \right), \\
 \eta_{21} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a} \right), \\
 \eta_{30} &= \frac{1}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left[27 - \frac{18r}{a} + 2 \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{Zr}{3a} \right), \\
 \eta_{31} &= \frac{1}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left[6 \frac{Zr}{a} - \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \right] \exp \left(-\frac{Zr}{3a} \right), \\
 \eta_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 \exp \left(-\frac{Zr}{3a} \right).
 \end{aligned} \right\} \quad (1.43)$$

Произведение сферической функции $Y_{lm}(\varphi, \theta)$ по (1.28) на радиальную функцию $\eta_{nl}(r)$ по (1.41) дает водородоподобные собственные функции. Соответствующие собственные значения для отрицательных энергий определяются формулой (1.37).

Среднее расстояние электрона от ядра $\langle r \rangle$ для водородоподобных атомов равно

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{nlm} &= \int_0^{\Gamma} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^* |r| \psi_{nlm} r^2 dr \sin \theta d\theta dr, \\ \langle r \rangle_{nl} &= \int_0^{\Gamma} \eta_{nl}(r) [r] \eta_{nl}(r) r^2 dr = \frac{\hbar^2 a}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right], \end{aligned} \quad (1.44)$$

где функции $\eta_{nl}(r)$ для $n = 1, 2, K$ определяются выражениями (1.41). Для $n = 1, Z = 1$ и $l = 0$, $\langle r \rangle = \frac{3a}{2}$. Поскольку ψ_{nlm} не является собственной функцией r , средняя величина r по (1.44) не совпадает с наиболее вероятной величиной r .

Наиболее вероятное значение η определяется через плотность вероятности $P(r, t)$ для системы, описываемой функцией $\psi(r, t)$, так, что

$$P(\mathbf{r}, t) = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.45)$$

то есть микрочастица в квантовой механике представляет собой не точку, а вероятность ее наблюдения в заданный момент времени. Чтобы определить вероятность обнаружения частицы в некотором элементе объема в заданный момент времени, нужно проинтегрировать (1.45) по соответствующей области пространства. Вероятность нахождения электрона внутри малой области между r и $r + \Delta r$ при $\Delta r \rightarrow 0$ равна

$$P_{nl}(r) = \lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\Gamma} \psi_{nlm}^* |r| \psi_{nlm} r^2 dr \sin \theta d\theta dr \right] = \eta_{nl}(r) \eta_{nl}(r) r^2. \quad (1.46)$$

Здесь $P_{nl}(r)$ — функция радиального распределения для водородоподобного атома (вероятность, рассчитанная на единицу длины). Кривые $P_{nl}(r)$ для состояния $1s$ водородоподобного атома приведены на рис. 1.1 для $Z = 1$ и $Z = 3$.

Наиболее вероятное значение расстояния электрона от ядра r_{nl} получается, если найти максимум функции $P_{nl}(r)$ по (1.46). Так, для $1s$ -функции ($n=1, l=0, m=0$) имеем

$$P_{10}(r) = [\eta_{10}(r)]^2 r^2 = 4 \left(\frac{Z}{a} \right)^3 r^3 \exp \left(-\frac{2Zr}{a} \right), \quad (1.47)$$

$$\frac{dP_{10}}{dr} = -8 \left(\frac{Z}{a} \right)^4 r^2 \exp \left(-\frac{2Zr}{a} \right) + 8 \left(\frac{Z}{a} \right)^3 r \exp \left(-\frac{2Zr}{a} \right).$$

Принимая $\frac{dP_{10}}{dr} = 0$ и разрешая уравнение относительно r , получаем наиболее вероятное значение r в основном состоянии ($n=1, l=1$):

$$r_{10} = \frac{a}{Z}. \quad (1.48)$$

Радиальное распределение плотности вероятности можно представить в виде

$$P_{nl}(r) = [r\eta_{nl}(r)][r\eta_{nl}(r)] = [R_{nl}(r)]^2, \quad (1.49)$$

где $P_{nl}(r)$ – радиальная амплитудная функция.

Важным свойством состояний водородоподобного атома является независимость его энергии от l и m . Атомы с определенными энергиями могут находиться в нескольких состояниях с различными значениями l и m (имеет место вырождение уровней энергии). Это связано со сферической симметрией атомов (когда энергия атома не зависит от значения проекции орбитального момента на произвольное направление) и с тем, что электрон в атоме движется в кулоновском потенциале ядра (что приводит к независимости энергии от l).

Сферические функции, описывающие угловую зависимость собственных функций водородоподобного атома, можно преобразовать от комплексного базиса к действительному для каждой совокупности с заданным l ($m = l, l-1, l-2, \dots, 0, -1, -2, \dots, -l$), соответствующей вырожденным собственным значениям. Применяя выражение для сферических функций согласно (1.15), получим для $l=0$

$$S = Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}, \quad (1.50)$$

для $l=1$

$$(p_x \ p_y \ p_z) = (Y_{1-1} \ Y_{11} \ Y_{10}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} +1 & i & 0 \\ -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \end{pmatrix}, \quad (1.51)$$

$$p_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \cos \varphi, \quad p_y = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin \theta \sin \varphi, \quad p_z = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta.$$

Произведение сферических функций (1.50) и (1.51) на радиальные функции (1.43) дают выражения для водородоподобных орбиталей

$$\begin{aligned}
 \psi_{1s} &= \sqrt{\frac{1}{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a}\right), \\
 \psi_{2s} &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a}\right), \\
 \psi_{2p_x} &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a}\right) \sin \theta \cos \varphi, \\
 \psi_{2p_y} &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a}\right) \sin \theta \sin \varphi, \\
 \psi_{2p_z} &= \frac{1}{8} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a}\right) \cos \theta.
 \end{aligned} \tag{1.52}$$

Комментарий. Решение уравнения Шредингера фактически сводится к поиску приемлемой пробной функции. В качестве таковой выбрана экспоненциальная функция. Использование экспоненты является общепринятым приемом при решении волновых уравнений. Дело в том, что применение функции $\psi : \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$ позволяет упростить задачу

благодаря сокращению экспоненциальных множителей после дифференцирования в уравнениях, типа (1.19). В несколько упрощенном виде решение уравнения (1.10) выглядит следующим образом. Подстановка в

(1.19) пробной функции $\psi - \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$ дает [52, с. 459]

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \right] = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{r} \right) \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \tag{1.53}$$

После дифференцирования (1.53) получаем

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{r^2}{a} - \frac{2r}{a} \right) \exp\left(-\frac{r}{a}\right) = \frac{2m}{\hbar^2} \left(\mathcal{E} + \frac{e^2}{r} \right) \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \tag{1.54}$$

После сокращения экспонент это уравнение можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{a^2} - \frac{1}{r} \left(\frac{2}{a} \right) = -\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2} - \frac{2me^2}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{r}. \tag{1.55}$$

Приравнивая члены, содержащие $\frac{1}{r}$, получаем

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (1.56)$$

Приравнивая свободные члены в (1.55), получаем

$$\mathcal{E} = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (1.57)$$

С учетом (1.56)

$$\mathcal{E} = -\frac{me^4}{2\hbar^2}. \quad (1.58)$$

С учетом $\hbar^2 = a_B me^2$

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{2a_B}. \quad (1.59)$$

То есть выбор волновой функции в виде экспоненты определяется не ее физическим смыслом, а единственно стремлением поиска решения математической задачи. После дифференцирования исходного уравнения (1.53) и сокращения экспоненциальных множителей в (1.54), уравнение (1.55) принимает вид, в котором нетрудно распознать классическое уравнение Гамильтона.

После перегруппировки членов в (1.55) получаем

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{ra} - \frac{1}{a^2} \right) - \frac{e^2}{r}. \quad (1.60)$$

При $r = a$ получаем известное уравнение для энергии движения частицы (электрона) на окружности:

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{e^2}{a}, \quad (1.61)$$

где первое слагаемое представляет кинетическую энергию, а второе — потенциальную. Этим можно объяснить, что полученная в результате решения уравнения Шредингера энергия связи (1.57) — (1.59) формально согласуется с данными эксперимента. Но только формально, поскольку входящий в уравнение (1.41) параметр $r_{10}(=a)$ представляет собой расстояние между ядром и максимумом функции радиального распределения электронной плотности и потому не может быть одновременно и радиусом a_B атома, который определяется из эмпирического выражения

$$I_H (= \mathcal{E}_H) = -\frac{e^2}{2a_B}. \quad (1.62)$$

Существенным представляется тот факт, что на момент решения уравнения Шредингера величины $\mathcal{E}_H$ и a_B уже были известны; они получены в «полуквантовой» теории Бора и имеют явный физический смысл (см. раздел 1.2.2).

Получается что вся приведенная выше процедура фактически свелась к нахождению и обоснованию волновой функции как таковой. Но волновая функция вовсе не является искомой величиной. Она не имеет физического содержания и все последующие построения на ее основе носят абстрактный умозрительный характер. Надо полагать, что волновая функция вообще является избыточным параметром, поскольку энергия связи $\mathcal{E}_H$ и радиус атома a_B обеспечивают исчерпывающее описание атома — его энергетическое состояние ($\mathcal{E}_H$) и его строение (a_B). В этом отношении необходимость в самом уравнении Шредингера вызывает большие сомнения. Далее этот вопрос рассматривается более детально.

Критический анализ квантовомеханического описания атома водорода. Как следует из предшествующего рассмотрения, основой квантовой теории атома водорода является уравнение Шредингера. Именно уравнению Шредингера отводится исключительная роль в формировании основ атомной физики и квантовомеханической методологии в целом. Становление квантовой механики сопровождалось острой дискуссией между корифеями науки: Н. Бор, В. Гейзенбер, В. Паули, М. Борн и их сторонники, с одной стороны, и А. Эйнштейн, Э. Шредингер, Луи-де-Бройль, П. Планк и их последователи с другой. Дискуссия проходила по линии обсуждения полноты квантовомеханического описания и концепции детерминизма и локальности процессов в микромире. Сегодня дискуссия о правомерности квантовомеханического описания явлений и процессов микромира возобновилась с новой силой, в первую очередь в связи с 1) затянувшимися ожиданиями продекларированной на этапе революционного переворота в физике результатов «чрезвычайной эффективности» квантовой механики и ее «исторической неизбежности», 2) появлением новых экспериментальных данных, таких как потенциалы ионизации и поляризуемости атомов и ионов; 3) потребностями практики, которые в значительной степени стимулированы быстрым развитием нанотехнологий; 4) появлением новых гипотез и моделей атомов, нуждающихся в их обсуждении.

В своем анализе будем исходить из маловероятного предположения о «непостижимой эффективности» математики, которая сама знает конечный результат. Нужно только поверить в это. В настоящее время глубокий и беспристрастный анализ принципиальных возможностей квантовомеханического описания выполнен в ряде основополагающих работ,

в первую очередь работ А.Ю. Хренникова [53], Ф. Вильфа, Д. Аккарди [55]. Надо полагать, что эти работы окажут значительное влияние на развитие событий в области построения неоклассической атомной физики.

Исходным для анализа правомерности квантовомеханического описания является уравнение Шредингера (1.17).

1. Оно описывает поведение точечной массы m электрона с зарядом в силовом поле ядра. Но движение этой массы выражено не в координатах, как это обычно принято рассматривать в случае частиц, а в изменениях полной и потенциальной энергии. Фактически в его основании заложены несовместимые понятия частицы и волны.

2. «...уравнение Шредингера не имеет строгого вывода. Оно не выводится, но устанавливается и правильность его подтверждается согласием с опытом...» [56, с. 487]. Но «согласие с опытом» достигнуто только для одного атома водорода, причем получено оно ценой нарушения логики и потери физического смысла конечного результата. Согласно выводам волновой механики электрон представляет собой бесформенное облако с максимальной плотностью заряда в центре ядра (!?). Но закон Кулона применим только к точечным зарядам, который, тем не менее, выступает в уравнении Шредингера в качестве основополагающего закона. Отсутствие физического смысла уравнения Шредингера делает его уязвимым для справедливой критики, а полученные с его помощью результаты не вызывают доверия.

3. Решением уравнения Шредингера, как было сказано, является волновая функция $\psi_{nlm}(r)$. Но волновая функция не является физической величиной; она представляет собой лишь искусственную математическую конструкцию. Это хорошо понимал и сам Шредингер, который считал, что «волновая функция сама по себе не должна и не может быть непосредственно интерпретирована в трехмерном пространстве, поскольку в общем случае она является функцией в конфигурационном, а не в реальном пространстве». Поэтому получаемые на ее основе выводы имеют умозрительный и субъективный характер. Принятая в квантовой механике вероятностная интерпретация квадрата волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$, как уже было отмечено, не имеет под собой ни логического, ни методологического обоснования. Нет и экспериментального подтверждения приятной в атомной физике вероятностной гипотезы.

Весьма показательной в этом отношении является позиция самого Э. Шредингера, который не мог согласиться с вероятностной интерпретацией волновой функции. В своих последующих после опубликования «уравнения Шредингера» работах он стремился завершить «волновую механику» путем выявления физического смысла волновой функции и создания приемлемой модели атома. Первоначально Шредингер полагал, что атом колеблется одновременно с двумя частотами, что приводит в процессе излучения света к биениям частот. В последующем представления об атоме как осцилляторе

неоднократно возрождались при разработке атомных моделей различных авторов. В противопоставлении борновской вероятностной интерпретации (см. раздел 1.3) Шредингер предложил электродинамическую интерпретацию волновой функции, основанную на классических представлениях электродинамики [25]. Согласно Шредингеру, электрон уже не точечный заряд, а непрерывный поток, формирующий пространственное распределение зарядов и токов. Размеры электрона имеют такой же порядок, что и размеры атомов. Плотности электронных зарядов ρ и токов j могут быть выражены через волновую функцию, принимая простой и ясный смысл:

$$\rho = -e\psi\psi^*, \quad j = \frac{ie\hbar}{2m}(\psi \text{grad}\psi^* - \psi^* \text{grad}\psi). \quad (1.63)$$

Эти выражения для ρ и j соответствуют одноэлектронным системам. В последующем Шредингер распространил эти уравнения на многоэлектронные системы. При этом он впервые ввел понятие матриц плотности. В квантовой химии матрицы плотности дают простое и ясное представление о роли каждого электрона и атомов в молекулах. Они оказались более подходящими при описании сложных систем по сравнению с волновыми функциями [25]. Произведение матрицы плотности на заряд электронов приводит к понятию электронного распределения зарядов, широко используемому в химии и в физике конденсированного состояния.

Шредингер был уверен в том, что классическая электродинамика применима к описанию атома. В случае атома водорода пространственное распределение зарядов и токов имеет круговую симметрию. Соответственно электрические и магнитные поля внутри и вне атома также симметричны и постоянны во времени. Поток электромагнитной энергии, плотность которого выражается вектором Умова-Пойтинга, замкнут сам на себя. Электромагнитная энергия не излучается и циркулирует внутри атома. В такой интерпретации Шредингеру удалось объяснить устойчивое состояние атома в стационарном состоянии.

Другим важным аспектом теории атома, на которую обратил внимание Шредингер, является собственное поле электрона. Дополнительно к энергии U он ввел потенциальную энергию U_s электронного заряда в его собственном поле, так что [25]

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + (E - U - U_s)\psi = 0,$$

где величина U_s определяется из уравнения Пуассона $\Delta\varphi = (-4\pi\rho)$, где φ — электростатический потенциал)

$$\nabla^2 U_s = \frac{e\nabla^2 V_s}{2} = 2\pi e\rho,$$

где V_s — потенциал собственного электрического поля электрона. Введение энергии U_s приводит к тому, что плотность заряда ρ на периферии атома убывает не экспоненциально, а быстрее, и потому обращается в нуль на конечном расстоянии от ядра. В результате атом принимает вполне определенные размеры. Тем самым уже тогда (1926 г.) Шредингер обратил свое внимание на проблему неопределенности радиуса атома и размытый характер его границ в современной интерпретации атома.

К сожалению, идеи Шредингера на момент их опубликования не нашли своего должного обсуждения, а в последующем возобладала вероятностная интерпретация волновой функции (см. раздел 1.3).

4. В исходном пункте рассматриваемой проблемы была сформулирована задача движения микрочастицы (электрона) на окружности. С этой целью было привлечено уравнение (1.8), которое традиционно включает в себя кинетическую и потенциальную составляющие энергии. В качестве потенциальной энергии принята энергия, соответствующая взаимодействию ядра и электрона по закону Кулона. Тем самым в исходном уравнении принято предположение о точечных зарядах ядра и электрона. На протяжении всей процедуры решения уравнения (1.8) данный постулат ни каким образом не подвергается сомнению. По сути в методическом отношении поставленная задача опирается на классические законы и сложившиеся в классической физике представления. Переход к вероятностной модели атома и ее интерпретации логически не был обусловлен. Он был всецело связан с поиском приемлемого решения исходного уравнения. По аналогии с волновым уравнением типа уравнения Гельмгольца [51], в качестве такового была выбрана экспонента (1.34). Но принятое таким образом решение оказалось ошибочным. Свидетельством тому могут служить следующие доводы.

Экспоненциальный вид орбитали по (1.34) означает, что

а) наиболее вероятное нахождение электрона в центре атома, т.е. в месте нахождения ядра;

б) электрон размазан в виде электронного облака, плотность которого определяется с помощью так называемой функции радиального

распределения $4\pi r^2 \psi^* \psi = \frac{4r^2}{a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right);$

в) механизм трансформации электрона-частицы (в свободном состоянии) в электрон-облако не установлен, и объяснить такой переход, исходя из имеющихся на сегодняшний день знаний, не представляется возможным. Например, возникает вопрос — как выглядит электрон, на-

ходясь в возбужденном состоянии или в преддиссоционном состоянии? Это сфера с радиусом $a = a_B n$ с экспоненциальным распределением заряда?! Где происходит переход от точки (электрон в свободном состоянии) к бесконечной сфере (электрон в возбужденном состоянии при $n \rightarrow \infty$)? Какие формы и размеры принимает электрон при переходе его в состав нейтрона (как микрочастицы, образованной из протона и электрона), имеющего радиус порядка 10^{-13} см; при этом его радиус оказывается меньше радиуса электронного облака на 5 порядков?! Эти и подобные им вопросы снимаются естественным образом, если сохранить за электронном статус элементарной частицы, параметры которой остаются неизменными при переходе ее от свободного состояния в связанное в составе атома или нейтрона;

г) простейшая волновая функция (орбиталь) имеет вид

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right); \text{ она соответствует низшему энергетическо-}$$

му состоянию ($n=1, l=0, m=0$) атома водорода, где a_B — радиус Бора. Следуя логике квантовомеханического описания, вероятность того, что электрон может находиться внутри сферической оболочки толщиной dr и радиусом r , равна [21]

$$4\pi r^2 \psi^* \psi = \frac{4r^2}{a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right). \quad (1.64)$$

Это упоминавшаяся выше функция радиального распределения. Максимум этой функции соответствует $r = a_B$ и определяет наиболее вероятный радиус (боровский радиус) атома водорода. Надо напомнить, что в квантовой механике под боровским радиусом понимается расстояние от ядра до наиболее вероятного нахождения электрона. Это означает, что согласно (1.64) вероятность нахождения электрона сохраняется и за пределами сферы $r \geq a_B$. А наличие заряда на периферии атома предполагает факт отталкивания им пробного электрона. Но большинству атомов, в том числе и атому водорода, присущ так называемый эффект сродства к электрону, заключающийся в способности атомов притягивать к себе электроны. Это экспериментальный факт, который надо понимать как наличие на поверхности атомов некоторого эффективного положительного заряда. Отсюда следует, что, согласно теореме Гаусса, заряд электрона не должен выходить за пределы сферы a_B . В противном случае должно наблюдаться не притяжение электрона к атому (благодаря эффекту сродства к электрону), а его отталкивание. Налицо явное противоречие между «диффузной» интерпретацией волновой функции и данными эксперимента.

Согласно (1.64), экспериментальный хвост волновой функции должен проявляться в зависимости поляризуемости атомов от напряженности электрического поля. Однако поляризуемость атомов – это атомная константа, и она (как это подтверждается экспериментом) практически не зависит от напряженности поля вплоть до величин $10^4 \div 10^5$ В/см;

е) экспоненциальная зависимость волновой функции предполагает неопределенность границы атома. С другой стороны, в соответствии с принятым в атомной физике определением радиуса [20, с. 156], он (радиус) должен быть равным радиусу сферы, содержащей в себе не менее 90% электронной плотности, что соответствует соотношению $a \approx (3 \div 4)a_B \approx 2A$. Как в таком случае можно представить образование молекулы водорода при ее меядерном расстоянии равным $0,74A$ (?). Чтобы такая молекула могла состояться, необходимо допустить возможность не только перекрывания электронных оболочек, но и «перекрытие» ядер атомов.

Нет ни одного эксперимента, подтверждающего экспоненциальный характер волновой функции. Таким образом, вероятностные представления, лежащие в основе описания атома водорода, не выдерживают проверку на их соответствие эксперименту.

5. Рассчитываемой величиной в квантовомеханической теории выступает энергия связи $\mathcal{E}_H$ по (1.30). Ее численное значение неплохо согласуется с измеряемой величиной – потенциалом ионизации I_H , $\mathcal{E}_H \approx I_H$. Полученное согласие между рассчитываемой и экспериментальной величинами стало основанием для утверждения веры в применимость уравнения Шредингера к описанию атома водорода (и водородоподобных систем). Фактически с этого момента началось формирование квантовомеханической концепции в атомной физике.

Однако поспешно сделанный вывод о согласии величин $\mathcal{E}_H$ и I_H оказался ошибочным. Дело в том, что хотя численно величины $\mathcal{E}_H$ и I_H равны, по своей сути они выражают разные аспекты модели атома. Рассчитываемая энергия $\mathcal{E}_H$ соответствует боровскому радиусу a_B , входящему в уравнение

квантовой механики $\mathcal{E}_H = -\frac{e^2}{2a_B}$, но радиус a_B по своему содержанию не

является радиусом в общепринятом понимании термина «радиус». Напомним еще раз, что радиус a_B в квантовой модели представляет собой расстояние r_{10} между ядром и максимумом функции радиального распределения P_{10} по (1.47). Это параметр модели атома и прямого отношения к радиусу атома в общепринятом смысле он не имеет. По определению [20], радиус атома равен радиусу сферы, в которой заключено (90-99)% электронной плотности. Если следовать данному определению, то радиус атома водорода, рассчитываемый по (1.47), оказывается равным $a = (3 \div 4)a_B$. Рис. 1.4 иллю-

стрирует различие между $r_{10} = a$ и радиусом a по определению. Фактически произошла подмена понятий, когда вместо действительного радиуса a атома введена «нужная» для согласования с экспериментом величина r_{10} . Выход из данного противоречия однозначен: величина $r_{10}(=a_B)$ — это параметр теории (подгоночный параметр), $a_B(e^2/2I)$ — это истинный радиус атома. И это не трудно показать.

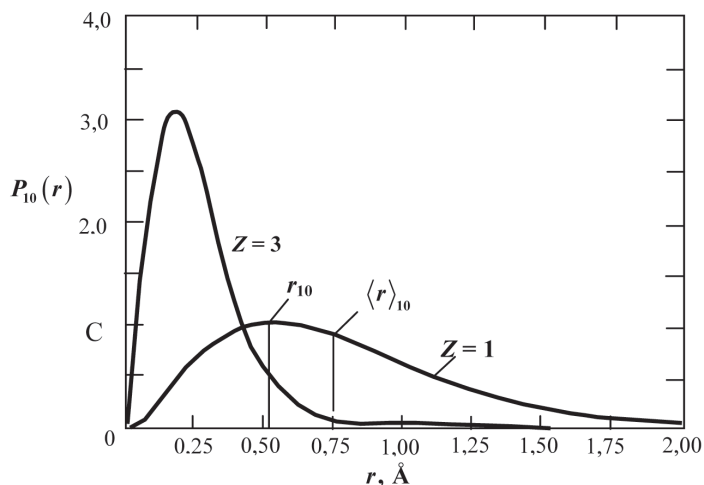


Рис. 1.4. Функция $P_{10}(r)$ по (1.46) для водородоподобных атомов с $Z=1$ и $Z=3$.

Потенциал ионизации I_H , так же как и энергия $\mathcal{E}_H$, связан с радиусом уравнением $I_H = -\frac{e^2}{2a_B}$. Здесь a_B выступает как действительный

радиус атома в соответствии с принятым методом измерения. Измерение потенциала I_H основано на влении взаимодействия атома с внешним электрическим полем E , которое обязано наличию у атома водорода дипольного момента p , так что энергия взаимодействия определяется как $\mathcal{E}_E = pE$; она регистрируется по наблюдаемым спектрам поглощения оптического излучения [14, 18, 57]. Дипольный момент по определению равен $p = ea_B$, где a_B — это расстояние между зарядами ядра $+e$ и электрона $-e$. Дипольный момент представляет собой жестко связанную систему зарядов, количественно определяемую энергией связи электрона с ядром, равной $I_H = -13,6$ Эв. Потенциал I_H в настоящее время измерен с высокой точностью (не хуже 0,1%). Поскольку величины I_H и a_B взаимосвязаны абсолютным

$I_H = -\frac{e^2}{2a_B}$. соотношением то и радиус атома водорода также определен

абсолютно на этом уровне точности. Здесь a_B выступает как действительный радиус, определяющий внешнюю границу оболочки атома. «Толщина» этой оболочки равна диаметру электрона. Внешнее поле E не может проникнуть во внутреннюю область атома, а собственно взаимодействие осуществляется через посредство сил электрического поля, прилагаемых к полюсам диполя. Поэтому положение электрона точно определено по отношению к ядру и характеризуется константой атома — его радиусом $a_B = 0,53\text{Å}$.

Итак, складывается следующая картина. С целью описания атомов предложено уравнение Шредингера, смысл которого остается не установленным и по настоящее время. Решением этого уравнения выступают экспоненциальные функции, которым со ссылкой на гипотезу Луи-де-Бройля предписана особая роль как волновых функций, содержащих всю информацию о строении атома. Чтобы придать благовидный смысл создаваемой системе понятий, волновую функцию домножают показательной функцией r^2 , имеющей обратный знак. В результате получается функция радиального распределения $P_{nl}(r)$ по (1.46), которая в таком виде приобретает смысл вероятности нахождения электрона внутри сферической оболочки толщиной dr . Характерной особенностью данной функции P_{nl} является наличие у нее экстремума на расстоянии r_{nl} от ядра, в частности, для атома водорода в основном состоянии ($n=1, l=0$). Этой величине r_{10} приписывается термин «радиус» и таким образом «решается» проблема согласования теории с экспериментом. Но расстояние r_{10} — это не радиус атома. Эту величину нельзя измерить, т.к. положение максимума функции P_{10} по (1.46) (соответствующее r_{10}) находится внутри гипотетического электронного облака и оно недоступно для зондирующего внешнего поля. Произошла элементарная подмена понятий, когда некоему виртуальному параметру теории r_{10} придается статус реального радиуса.

Следует также обратить внимание на то, что параметр $r_{10} = \frac{\hbar^2}{me^2}$,

численно равный боровскому радиусу a_B , получен ранее в теории Бора и получил экспериментальное подтверждение. Но радиус a_B по Бору — это радиус окружности, соответствующей круговой орбите электрона, т.е. это и есть действительный радиус атома водорода. Различие величин r_{10} и a_B по существу означает, что выбор решения уравнения Шредингера в виде экспоненциальной функции (1.34) является не правомерным. Полученное «согласие» рассчитываемой по (1.17) величины r_{10} с экспериментом оказывается обычной фальсификацией.

6. Обоснованием квантовомеханической модели электрона в атоме в форме облака с максимальной плотностью заряда вблизи ядра и экспо-

ненциально спадающим характером электронной плотности вдоль радиуса по (1.34) является принцип неопределенности В. Гейзенберга. Он сводится к утверждению, что координата движущейся микрочастицы всегда остается неопределенной, что в свою очередь приводит к выводу об отсутствии у электрона траектории движения, и потому дать описание микрочастицы в терминах классической механики невозможно. При этом дается ссылка на принципиальную невозможность экспериментального определения координаты (или импульса) микрочастицы [58–61].

Такое понимание атома формировалось в условиях ограниченного эмпирического базиса, когда анализ атомного строения опирался на имеющиеся у создателей квантовой механики данные по рассеянию микрочастиц и данные оптических и рентгеновских спектров. Эти данные получают с помощью аппаратуры, характерной чертой которой является разрушение начального состояния исследуемого объекта. Данное обстоятельство предопределило следующую логику рассуждений. Чтобы определить пространственное положение электрона как объекта исследования, необходимо длину волны зондирующего электромагнитного поля $\lambda(=c/\nu)$ уменьшить до размеров, соизмеримых с размерами электрона. Но уменьшение длины волны эквивалентно увеличению энергии зондирующего поля $h\nu=hc/\lambda$, (где ν – частота зондирующего поля, c – скорость света, h – постоянная Планка), так что при характерных для атомов размерах энергия становится достаточно большой для того, чтобы разрушить сам объект исследования. Возникла проблема неустранимого влияния «прибора» на энергетическое состояние атома, которая подвела к обоснованию идеи о невозможности определения положения электрона в атоме и которая нашла свое выражение в упомянутом выше принципе неопределенности В. Гейзенберга. Завершающим звеном этой логической цепочки стала идея М. Борна, предложившего вероятностное описание атома, согласно которому электрон представляется в виде бесформенного облака с переменной плотностью; а в качестве меры вероятности выступает волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера.

Ошибочность принципа Гейзенберга заключается в том, что он (принцип) относится к измерительной процедуре, но не к объекту исследования. Неопределенность координаты электрона в человеческом восприятии вовсе не исключает понятия траектории микрочастицы как таковой, оно неразрывно связано с понятием движения как всеобщей категории материального мира. Пример тому – планетарная модель Резерфорда-Бора, которая обеспечивает достоверное описание движения электрона, опираясь исключительно на законы классической механики (см. раздел 1.2.2). В настоящее время разработаны **неразрушающие методы измерения параметров атомов**, например, метод измерения поляризуемо-

сти атомов, дающий непосредственную информацию о строении атомов в невозмущенном состоянии [57] и проблема влияния «прибора» на объект снимается естественным образом. Последовательный и детальный анализ принципа неопределенности Гейзенберга дан в работе В. Вильфа [54], который убедительно показал всю несостоятельность применения принципа неопределенности к атому.

7. Согласно вероятностным воззрениям, атом водорода представляет собой оболочку со сферически симметричным распределением заряда и экспоненциально спадающей плотностью в соответствии с (1.34). Выше уже была показана физическая неадекватность данной модели. Рассмотрим эту модель с точки зрения взаимодействия атома с электромагнитным полем как одного из основополагающих явлений природы.

Сферически симметричное распределение заряда в данной модели означает, что атом является электрически нейтральным и поэтому он не имеет электрического (дипольного) момента. В электрическом поле такой атом ведет себя наподобие атомов благородных газов, т.е. он может себя проявлять только как поляризуемая сфера-оболочка. Взаимодей-

ствие в этом случае может быть представлено выражением $\mathcal{E}_E = \frac{\alpha E^2}{2}$,

где α — поляризуемость атома, которая определяется радиусом a атома в соотношении $\alpha = \kappa a^3$, где κ — коэффициент [57].

Отмеченная выше сферическая симметрия электронного заряда квантовомеханической модели атома предполагает единственный поляризационный механизм межатомных взаимодействий, интенсивность

которых можно оценить по формуле $u = -\frac{\kappa \alpha^2 I}{r^6}$, где κ — коэффициент,

α — поляризуемость, $\alpha \approx 0,67 \text{ \AA}^3$; I — потенциал ионизации, $I = 13,6 \text{ эВ}$; r — расстояние между атомами. По своим параметрам такой атом водорода сравним с параметрами атомов неона и аргона, характерной особенностью которых является низкая химическая активность и сохранение своего индивидуального атомного состояния в широком диапазоне термодинамических состояний. Проводя параллели и аналогии между атомами благородных газов и квантовомеханической моделью атома водорода, можно было ожидать у атомов водорода высокую инертность и сохранение атомарного состояния при нормальных условиях. Но на практике наблюдается диаметрально противоположное свойство водорода. Он чрезвычайно химически активен и даже при очень низких температурах переходит в связанное состояние в виде молекулярного водорода.

Согласно рассматриваемой диффузной модели, атом не имеет определенной границы и вероятность нахождения электрона даже на

значительных удалениях от ядра отлична от нуля. В этой модели поляризуемость атома должна определяться действительным радиусом a , как сферой, заключающей в себе (90–99)% электронного заряда. Такое отнесение соответствует определению радиуса атома [20, с. 156]. В первом приближении $a \approx 4a_B \approx 2\text{А}$ и ожидаемая для данной модели поляризуемость оказывается равной порядка $\alpha_H \approx 10\text{А}^3$, тогда как экспериментальная величина всего $\alpha_H \approx 0,67\text{А}$. Различие весьма значительное и оно свидетельствует о полной несостоятельности представлений о вероятностном характере распределения электронной плотности.

Не менее существенным представляется и другое принципиальное положение. То обстоятельство, что границы атома в квантовомеханической модели не определены, исключает саму возможность задания граничных условий вдоль радиуса атома и, как следствие этого, возможность получения дискретных решений исходного уравнения (1.17). В результате такая модель не может предсказывать наличие у атома водорода дискретных энергетических уровней в его возбужденном состоянии согласно $I_n = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$.

Неопределенность границ атома в квантовомеханической модели приводит к тому, что на больших удалениях от ядра связь заряда электрона с ядром должна быстро уменьшаться в соответствии с законом Кулона как $\mathcal{E}_n : \frac{eq}{r}$, где q – эффективный заряд электрона на расстоянии r от ядра. Если следовать этому закону, то на характерных внутриатомных расстояниях (порядка единиц А) энергия связи окажется существенно меньшей по сравнению с известной экспериментальной величиной $\mathcal{E}_H = 13,6\text{эВ}$. Но энергия $\mathcal{E}_H$ имеет статус атомной константы и потому она не должна зависеть от условий проведения эксперимента (от выбора параметров анализирующего поля E , плотности разреженного газа и др.).

При рассмотрении механизмов взаимодействия атома с внешним электрическим полем E важно иметь в виду и то, что электрическое поле не может проникать во внутреннюю оболочку атома, не разрушая его. Взаимодействие сводится к деформации электронной оболочки, а характер распределения заряда внутри оболочки играет второстепенную роль. Это означает, что получаемые в эксперименте данные по потенциалам ионизации и энергетическим уровням оптических спектров являются результатом взаимодействия поля E с «внешними» зарядами оболочки радиусом a , но не «радиусом» максимума функции радиального распределения заряда, как это следует из квантовой модели.

8. Раньше уже была отмечена характерная особенность решений уравнения Шредингера для атома водорода, которая заключается в том, что

энергии $\mathcal{E}_n$, соответствующие главному квантовому числу n , не зависят от азимутального l и магнитного m квантовых чисел. Считается, что эти уровни энергетически вырождены. Но волновым функциям ψ_{nlm} , с отличающимися квантовыми числами l и m при заданном n , соответствуют существенно различные конфигурации распределения заряда. Получается, что распределение заряда в атоме может изменяться практически в сколь угодно широких пределах (учитывая диапазон конфигураций s -, p -, d -, f -орбиталей), а энергия атома при всех этих трансформациях остается неизменной. Но такое допущение вступает в противоречие с принципом соответствия между энергией связи электрона с его пространственной конфигурацией и с еще более общим принципом минимума потенциальной энергии.

9. Согласно квантово-волновой теории орбитальному квантовому числу $l=0$ соответствует сферически подобная конфигурация атома, описываемая s -орбиталью. Специфической особенностью данной конфигурации выступает требование отсутствия у атома водорода орбитального углового момента [13–15] и, как следствие этого, — отсутствие момента количества движения, электрического и магнитного моментов.

Но это требование приходит в прямое противоречие с данными эксперимента по определению электрических и магнитных свойств, которые свидетельствуют о наличии у атомов электрических и магнитных моментов. Их наличие также подтверждают эффекты Штарка и Зеемана. Наличие у атома водорода орбитального момента объясняет тонкую и сверхтонкую структуру его оптического спектра (см. раздел 2.5).

Таким образом, принятую в настоящее время в научной и учебной литературе квантовомеханическую теорию и соответствующую модель атома водорода нельзя считать корректной и презентабельной; она не отвечает требованиям, которые обычно предъявляются к научным теориям. К ним в первую очередь надо отнести:

1) отсутствие физического смысла волновой функции ψ , получаемой в результате решения уравнения Шредингера;

2) необоснованное отождествление измеряемого радиуса атома с параметром квантовой модели — расстоянием r_{10} до максимума функции радиального распределения заряда электрона;

3) некорректное сравнение величины энергии связи $\mathcal{E}$, рассчитываемой по уравнению Шредингера, с измеряемой величиной потенциала ионизации I ; в квантовомеханической теории величины $\mathcal{E}$ и I несопоставимы, поскольку они содержат в себе принципиально различное содержание;

4) необоснованное отрицание локальности электрона и траектории движения электрона, которое исходит из идеи волновой функции, приводящей к представлениям об электроны как бесформенном электронном облаке; при таком подходе к пониманию атома фактически исключается сама

возможность изучения внутриатомного строения и тем самым отрицается познаваемость окружающего мира.

1.4. Квантовая теория многоэлектронных атомов

При переходе к многоэлектронным атомам их волновую функцию обычно представляют в виде произведения одноэлектронных орбиталей. При этом принимается допущение о неразличимости электронов. Это допущение следует из принципа неопределенности, согласно которому произведение неопределенностей координаты и скорости имеет порядок $\hbar$; если локализовать электрон в малой области, то его скорость будет неопределенной, что приводит к неопределенности его местонахождения. В результате в многоэлектронной системе нельзя предсказать, какой из электронов будет находиться в той или иной точке в некоторый момент времени, т.е. электроны неразличимы. Аналогичные следствия имеют место для системы тождественных частиц [51].

Многочастичную волновую функцию для n тождественных частиц записывают в виде $\psi(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_n)$ где r_i — координата i -й частицы. Тождественные частицы с целыми значениями углового спинового момента описываются симметричными многочастичными функциями, а тождественные частицы с полуцелыми значениями углового спинового момента описываются антисимметричными многочастичными волновыми функциями. Многочастичная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки любой пары электронов. Антисимметризованное представление одноэлектронных орбиталей как аппроксимацию многоэлектронной функции представляют в виде определителя $\psi(1, 2, 3, \dots, n)$:

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\psi_i(j)|, \quad (1.65)$$

где $\psi_i(j)$ означает i -ю одноэлектронную орбиталь j -го электрона. Перестановка двух электронов (перестановка двух столбцов в определителе) изменяет знак функции. Четное число перестановок дает положительный знак, а нечетное число перестановок — отрицательный.

Согласно принципу Паули, никакие два электрона не могут находиться в одном энергетическом состоянии. Если две строки в определителе одинаковы, он обращается в нуль. Если многоэлектронный гамильтониан не содержит спиновых операторов, то одноэлектронную орбиталь $\psi_i(j)$ в определителе (1.65) можно записать в виде произведения пространственного множителя $\Phi_i(j)$ и спинового множителя $\alpha(i)$ или $\beta(i)$. Для замкнутой оболочки с конфигурацией, состоящей из спаренных электронов, это приводит к функции

$$\psi(1, 2, 3, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \left| \Phi_i(j) \alpha(i) \beta(i) \right|, \quad (1.66)$$

где $\psi_i(j)$ означает i -ю пространственную орбиталь j -го электрона, а $\beta(i)$ и $\alpha(i)$ представляют его спиновые функции [51].

Полный гамильтониан для многоэлектронного атома можно записать в виде

$$\mathcal{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum \mathcal{H}^0(i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.67)$$

где слагаемое $\mathcal{H}^0(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$ представляет собой одноэлек-

тронный водородоподобный оператор для i -го электрона, обычно называемый гамильтонианом остова. Подстановка определителя (1.66) в выражение для вариационной энергии с учетом ортонормированности спиновых функций

$$\int_a \alpha^*(a) \alpha(a) dv_a (\text{спин}) = \int_a \beta^*(a) \beta(a) dv_a (\text{спин}) = 1, 0,$$

$$\int_a \alpha^*(a) \beta(a) dv_a (\text{спин}) = 0,$$

дает

$$\begin{aligned} W_0 &= \int_1 \int_2 \dots \int_n \psi^*(1, 2, \dots, n) \mathcal{H} \psi(1, 2, \dots, n) dv_1 dv_2 \dots dv_n = \\ &= \sum_{i=1}^{n/2} 2\mathcal{H}_{11}^0 + \sum_{j=1}^{n/2} \left(2\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \right). \end{aligned} \quad (1.68)$$

Суммирование по i и j проводится по $n/2$ пространственным атомным орбиталям, причем каждая пространственная орбиталь заполнена двумя электронами. Входящие в (1.68) слагаемые определяются следующим образом [51]:

1) интеграл остова

$$\mathcal{H}_{ii}^0 = \int_a \Phi_i^*(a) \mathcal{H}^0(a) \Phi_i(a) dv_a = \int_a \Phi_i^*(a) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_a^2 - \frac{Ze^2}{r_a} \right) \Phi_i(a) dv_a; \quad (1.69)$$

2) кулоновский интеграл

$$\begin{aligned} \langle ij | ij \rangle &= \int_a \int_b \Phi_i^*(a) \Phi_j(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_i(a) \Phi_j(b) dv_a dv_b = \\ &= \int_a \Phi_i^*(a) \left[\int_b \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_j(b) dv_b \right] \Phi_i(a) dv_a = \int_b \Phi_i^*(a) J_j(a) \Phi_i(a) dv_a, \end{aligned} \quad (1.70)$$

$J_i(a)$ — кулоновский оператор;

3) обменный интеграл

$$\begin{aligned}\langle i j | j i \rangle &= \int_a \int_b \Phi_i^*(a) \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_j(a) \Phi_i(b) d\nu_a d\nu_b = \\ &= \int_a \Phi_i^*(a) \left[\int_b \Phi_j^*(b) \left(\frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_i(b) d\nu_b \right] \Phi_j(a) d\nu_a = \\ &\quad \int_a \Phi_i^*(a) K_j(a) \Phi_i(a) d\nu_a ,\end{aligned}\quad (1.71)$$

где $K_j(a)$ — обменный оператор, действующий на одну из функций $\Phi_i(a)$; оператор $K_j(a)$ обменивает электроны a и b на i -й и j -й орбитах.

Следующий этап расчета заключается в минимизации энергии по (1.68) по функциям при условии ортонормировки атомных орбиталей. Это условие выполняется благодаря множителям Лагранжа $\mathcal{E}_{ij}$. Применяя вариационную процедуру [13, 51, 58] для W' , получаем

$$W' = W_0 - 2 \sum_{i,j}^{n/2} \mathcal{E}_{ji} S_{ij} = 2 \sum_i^{n/2} \mathcal{H}_{ii}^0 + \sum_{i,j}^{n/2} (2 \langle i j | i j \rangle - \langle i j | j i \rangle) - 2 \sum_{i,j}^{n/2} \mathcal{E}_{ji} S_{ij} , \quad (1.72)$$

где

$$S_{ij} = \int \Phi_i^*(a) \Phi_j(a) d\nu_a$$

является интегралом перекрытия. Вариация дает

$$\delta W' = 0 = 2 \sum_i \delta \mathcal{H}_{ii}^0 + \sum_{i,j} (2 \delta \langle i j | i j \rangle - \langle i j | j i \rangle) - 2 \mathcal{E}_{ji} \delta S_{ij} . \quad (1.73)$$

Вариация интеграла остова в (1.85) имеет вид

$$\begin{aligned}\delta \mathcal{H}_{ii} &= \delta \int_a \Phi_i^*(a) \mathcal{H}^0(a) \Phi_i(a) d\nu_a = \\ &= \int_a \delta \Phi_i^*(a) \mathcal{H}^0(a) \Phi_i(a) d\nu_a - \int_a \Phi_i^*(a) \mathcal{H}^0(a) \delta \Phi_i(a) d\nu_a = \\ &\quad 2 \int_a \delta \Phi_i^*(a) \mathcal{H}^0(a) \Phi_i(a) d\nu_a ,\end{aligned}\quad (1.74)$$

где одноэлектронный гамильтониан для a -го электрона соответствует (1.69).

Вариация кулоновского интеграла имеет вид

$$\begin{aligned}\delta \langle i j | i j \rangle &= 2 \int_a \int_b \delta \Phi_i^*(a) \Phi_j^*(b) \frac{e^2}{e_{ab}} \Phi_i(a) \Phi_j(b) d\nu_a d\nu_b + \\ &\quad + 2 \int_a \int_b \Phi_i^*(a) \delta \Phi_j^*(b) \frac{e^2}{e_{ab}} \Phi_i(a) \Phi_j(b) d\nu_a d\nu_b = \\ &= 2 \int \delta \Phi_i^*(a) J_j(a) \Phi_i(a) d\nu_a + 2 \int_b \delta \Phi_j^*(b) J_j(b) \Phi_j(b) d\nu_b .\end{aligned}\quad (1.75)$$

Аналогично вариация обменного интеграла имеет вид

$$\delta \langle i j | j i \rangle = 2 \int_b \delta \Phi_i^*(a) K_j(a) \Phi_i(a) dv_a + 2 \int_b \delta \Phi_j^*(b) K_i(b) \Phi_i(b) dv_b. \quad (1.76)$$

Последний член в (1.85) равен

$$\delta S_{ij} = \delta \int_a \Phi_i^*(a) \Phi_j(a) dv_a + \int_a \delta \Phi_i^*(a) \Phi_j(a) dv_b + \int_a \Phi_i^*(a) \delta \Phi_j(a) dv_a. \quad (1.77)$$

Подстановка (1.77), (1.76), (1.75) и (1.74) в (1.73) дает

$$\begin{aligned} \sum_i \left[4 \int \delta \Phi_i^* \mathcal{H}^0 \Phi_i dv + \sum_j \left(4 \int \delta \Phi_i^* J_j \Phi_i dv + 4 \int \delta \Phi_j^* J_i \Phi_j dv - 2 \int \delta \Phi_i^* K_j \Phi_i dv - \right. \right. \\ \left. \left. - 2 \int \delta \Phi_j^* K_i \Phi_j dv - 2 \varepsilon_{ij} \int \delta \Phi_i^* \Phi_j dv - 2 \varepsilon_{ji} \int \delta \Phi_j^* \Phi_i dv \right) \right] = 0. \end{aligned} \quad (1.78)$$

Здесь для упрощения записи индексы, относящиеся к электронам, опущены. Порядок суммирования по i и j внутри суммы $\sum_j$ произволен и может быть изменен. Выражение (1.78) можно преобразовать к виду

$$\sum \int \delta \Phi_i^* \left[\mathcal{H}^0 \Phi_i + \sum_j \left(2 J_j \Phi_i - K_j \Phi_i - \varepsilon_{ji} \Phi_j \right) \right] dv = 0. \quad (1.79)$$

Поскольку величина $\delta \Phi_i$ в (1.79) произвольна, выражение в скобках должно равняться нулю, что приводит к хорошо известному уравнению Хартри-Фока [51, 58]

$$\left[\mathcal{H}^0 + \sum_j \left(2 J_j - K_j \right) \right] \Phi_i = F \Phi_i = \sum_j \Phi_j \varepsilon_{ji}. \quad (1.80)$$

Для системы с n электронами, состоящей из замкнутых оболочек, имеется $n/2$ пространственных орбиталей Φ_i и элементы ε_{ji} образуют квадратную симметричную матрицу размером $(n/2) \times (n/2)$. Уравнение (1.80) можно записать в матричном виде

$$F \Phi = \Phi \mathcal{E}, \quad \int \Phi^* F \Phi dv = F^\Phi = \mathcal{E}, \quad (1.81)$$

где $\mathcal{E}$ — не обязательно диагональная матрица. Оператор F также содержит базис Φ , поэтому уравнение (1.80) является связанным интегродифференциальным уравнением. Решения Φ и $\mathcal{E}$ уравнения (1.80) или (1.81) могут быть получены с использованием численных методов. Для получения орбитальных энергий Хартри-Фока E_i обычно переходят при помощи унитарного преобразования u от базиса Φ к базису, в котором матрица $\mathcal{E}$ диагональна, так что

$$u^* F^\Phi u = u^* \varepsilon u = E, \quad \psi = \Phi u, \quad (1.82)$$

где ψ содержит орбитали Хартри-Фока. Т.е. если в уравнении (1.80) заменить $\mathcal{E}_{ji}\delta_{ij}$ и решить интегро-дифференциальные уравнения, то результирующий базис Φ будет тождественен базису ψ , определяемому выражением (1.82). При решении уравнения (1.80) с $\mathcal{E}_{ji}\delta_{ij}$, чтобы построить оператор Хартри-Фока F , необходимо знать базис Φ . Таким образом, выбирается набор Φ для вычисления оператора F , а затем с помощью уравнения (1.80) определяется новый набор Φ . Этот набор используется для повторного вычисления F , и получается новое решение. Процесс повторяется до тех пор, пока функции, используемые для вычисления F , не совпадут с окончательным решением – предельный случай самосогласованного поля (ССП) [13, 51, 59].

Орбитальная энергия Хартри-Фока для i -й орбитали получается из уравнения (1.80) для окончательного набора Φ , когда $\mathcal{E}_{ji} = \mathcal{E}_{ji}\delta_{ij}$, с помощью соотношения

$$\varepsilon_i = \mathcal{H}_{ii}^0 + \sum (2\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle), \quad (1.83)$$

где в $\mathcal{E}_i$ используется один индекс, относящийся к окончательным собственным значениям уравнений (1.80) или (1.81).

Сравнение орбитальной энергии (1.83) с выражением (1.68) для полной энергии в схеме Хартри-Фока приводит к выражению

$$W_0 = \sum_{i=1}^{n/2} W_{ii} = \sum_{i=1}^{n/2} (\varepsilon_i + \mathcal{H}_{ii}^0) = \sum_{i=1}^n \left[\mathcal{H}_{ii}^0 + \sum_j \left(\langle ij | ij \rangle - \frac{1}{2} \langle ij | ji \rangle \right) \right]. \quad (1.84)$$

Численное решение уравнения (1.80) для атомных орбиталей Φ_i и собственных значений $\mathcal{E}_i$ при наличии центра симметрии в атомной системе приводит к разделению угловых и радиальной переменных. Обычно в качестве угловой части функции Φ_i используются сферические функции, а радиальные функции определяются численно.

Выбор пробных функций заключается в представлении набора Φ в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), так что

$$\Phi = \chi a, \quad (1.85)$$

где χ – набор аналитических орбиталей, a – матрица. Используя вариационную процедуру к атомным орбиталам Φ_i в соответствии с (1.73) можно получить

$$\sum_i (\delta a_i)^+ \left[\mathcal{H}^x a_i + \sum_j (2J_j^x a_i - K_j^x a_i - \varepsilon_{ji} S^x a_i) \right] = 0. \quad (1.86)$$

Здесь верхний индекс χ при H, J, K и S означает матричное представление в базисе χ . Поскольку вариация δa_i коэффициентов a_i является произвольной, выражение в квадратных скобках должно равняться нулю; отсюда следует N уравнений следующего вида (N – размер базиса разложения χ):

$$\left\{ \chi^+ \left[\mathcal{H}^0 + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \chi dv \right\} a_i = \sum_j \varepsilon_{ji} S^Z a_j, \quad (1.87)$$

$$\left[\int \chi^+ F \chi dv \right] a_i = \sum_j S^Z a_j \varepsilon_{ji}, \quad F^Z a_i = \sum_j S^Z a_j \varepsilon_{ji}.$$

От выражений (1.87) обычно переходят к вековому уравнению. Это осуществляется посредством замены элементов ε_{ji} в (1.87) элементами $\varepsilon_{ji} \delta_{ij}$, так что

$$F^Z a_i = \sum_j S^Z a_j \varepsilon_{ji} \delta_{ij} = S^Z a_i \varepsilon_{ii}, \quad (F^Z - S^Z) a_i = 0. \quad (1.88)$$

Приравнявая детерминант системы уравнений для коэффициентов a_i нулю, получаем вековое уравнение

$$\text{Det} (F^Z - S^Z \varepsilon_{ii}) = 0. \quad (1.89)$$

Число корней этого уравнения равно размеру базиса χ в разложении (1.85). Оператор F и результирующее матричное представление χF в (1.89) можно вычислить, если известны коэффициенты a в (1.85), поэтому для решения полученных уравнений необходимо применять метод итераций.

Обычно в качестве базисного набора атомных орбиталей при применении метода линейной комбинации атомных орбиталей используют орбитали слэтеровского типа (ОСТ). По определению ОСТ представляют произведение безузловых функций $\eta_{n,n-1}(r)$ по (1.43) и сферических функций по (1.29), так что

$$S_{nlm}(r, \theta, \varphi) = f_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = (2\zeta)^{n+1/2} \frac{r^{n-1}}{\sqrt{(2n)!}} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (1.90)$$

где ζ – орбитальная экспонента, определяемая как

$$\zeta = \frac{Z - S}{n}, \quad (1.91)$$

где S – параметр экранирования, Z – порядковый номер атома, n – главное квантовое число.

Энергия электрона, описываемого такой функцией, имеет вид

$$E_{n,s}^* = -\frac{(Z-S)e^2}{2a_b n^{*2}}, \quad (1.92)$$

где n^* — эффективное квантовое число, a_b — боровский радиус.

Слэтером были сформулированы эмпирические правила для нахождения орбитальных экспонент ζ . Минимальный базисный набор ОСТ для атома включает в себя по одной функции для каждой занятой орбитами ССП с разными квантовыми числами n и l согласно (1.90). Следующим порядком аппроксимации (и усложнения) является удвоение числа ОСТ по отношению к минимальному базису. Такой удвоенный базис называют базисным набором, удвоенным по ζ . Для его улучшения надо увеличить число функций.

При расчетах энергии атомов с помощью наилучшей однотерминатной функции (Хартри-Фока) всегда остается погрешность, называемая корреляционной поправкой. Она связана с заменой истинного взаимодействия между электронами его самосогласованной средней величиной. Для нахождения корреляционной поправки применяют так называемый метод разложения. Он основан на применении детерминанта Хартри-Фока, к которому добавляются дополнительные детерминанты, представляющие соответствующие электронные конфигурации. Новая многоэлектронная функция принимает вид

$$\psi(1, 2, \dots, n) = \sum_I c_j \Delta_I, \quad (1.93)$$

где c_j — вариационные коэффициенты, а Δ_I — I -я детерминантная волновая функция как в (1.66). Коэффициенты в этом уравнении определяются обычным образом с помощью вариационного метода, приводящего к вековому уравнению.

В данном разделе представлена теория многоэлектронных атомов в соответствии с утвердившимися в атомной физике воззрениями. Фактически эта теория является логическим продолжением квантовой теории атома водорода (см. раздел 1.3). Как и прежде, в теории многоэлектронного атома поиск приемлемого решения математической задачи полностью подменяет необходимость осмысления физических процессов, характерных для многоэлектронных атомов (см. также раздел 1.5).

Квантовомеханическая теория многоэлектронных атомов основана на квантовомеханической теории атома водорода и потому в своих основаниях алогична, афизична и в целом несостоятельна. Вопреки этому она остается концептуальным основанием теоретической химии и тем самым выступает «законодательной» платформой в распространении знаний в науке и образовании.

Критический анализ квантовой теории многоэлектронных атомов. Основная идея построения квантовой теории многоэлектронных атомов

заключается в стремлении свести многочастичную задачу к двухчастичной. Выше была представлена современная квантовая теория атомов в кратком изложении. Она приведена здесь, чтобы упростить анализ основных положений теории, обращаясь непосредственно к «оригиналу».

Одним из основополагающих положений квантовой теории атома является принцип неразличимости электронов, который, как было отмечено выше, является следствием применения к электронам принципа неопределенности. Поэтому принято считать, что в многоэлектронной системе электроны неразличимы, а волновая функция атома может быть представлена как произведение одноэлектронных волновых функций. Однако идея неразличимости предполагает возможность сближения электронов по отношению друг к другу на какие угодно малые расстояния. Но такое допущение противоречит закону Кулона, согласно которому электроны должны избегать друг друга и находиться на максимально удаленных друг от друга расстояниях.

Согласно принципу неразличимости электронов, все электроны тождественны между собой и энергетически вырождены. С другой стороны, состояние электрона описывается волновой функцией ψ_{nlm} и, согласно принципу Паули, в атоме электроны не могут находиться в одном энергетическом состоянии, то есть они не могут иметь одинаковые энергии. Налицо два взаимоисключающих друг друга принципа.

С принципом неразличимости электронов непосредственно связана идея самосогласованного поля (ССП), лежащая в основе приведенного выше метода Хартри-Фока. Согласно методу самосогласования, взаимодействие выделенного электрона с каждым из других электронов заменяется его взаимодействием с некоторым усредненным полем, создаваемым всеми остальными электронами. С другой стороны, имеющиеся экспериментальные данные по рентгеновским спектрам атомов, а также скачкообразный характер зависимостей потенциала ионизации от степени ионизации свидетельствуют о локализации электронов на оболочках и об относительной независимости энергетических состояний электронов на этих оболочках. Данное обстоятельство означает, что атом имеет строго организованную структуру, а усреднение полей внутренних и внешних оболочек, различающихся по энергии на порядки, представляется совершенно не обоснованным. К тому же на этот счет имеется строгое научное обоснование в виде теоремы Гаусса, согласно которой заряд на поверхности оболочки определяется суммой всех зарядов внутри оболочки [52]. Это означает, что выделенный электрон взаимодействует только с электронами «своей» оболочки и только с положительным зарядом остова. Понятно, что с позиции реальной внутриатомной структуры метод СПП нельзя признать корректным. В этом отношении также нельзя считать обоснованным применение базисного набора слэтеровских орбиталей, который составляют одноэлектронные функции, типа водородоподобных функций. Но в отличие от последних, они

дополнительно включают константы экранирования, предназначенные для согласования расчета с экспериментом.

«Успешная апробация» уравнения Шредингера на примере атома водорода сыграла решающую роль в том, чтобы распространить его на многоэлектронные атомы. Этот перенос осуществляется в так называемом одноэлектронном приближении, согласно которому выделенный электрон находится в некотором усредненном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами. Как было сказано, для этого был разработан метод Хартри-Фока, в основании которого лежит процедура нахождения самосогласованного поля (ССП). Результатом СПП являются самосогласованные орбитали, которые и являются решением одноэлектронного уравнения Шредингера [13, 51, 58]. Но процедура СПП не имеет ни теоретического, ни экспериментального обоснования.

Атомные орбитали многоэлектронных атомов зависят от координат сложным образом. Эту зависимость можно представить только численным заданием их амплитуд или с помощью аналитических функций типа слэтеровских атомных орбиталей. Радиальную зависимость слэтеровских орбиталей можно представить в виде функции

$$R(r) = Ar^{n^*-1} \exp\left(-\frac{(Z-S)r}{a_0 n^*}\right),$$

которая предопределяет величину энергии связи по (1.30). Величина $e(Z-S)$, входящая в (1.92) и в $R(r)$, называется эффективным зарядом ядра, действующим на электрон на расстоянии r . Эффективный заряд ядра вводится с целью учета электрон-электронных взаимодействий. Но понятие эффективного заряда ядра по (1.92) не приемлемо, поскольку оно вступает в противоречие с оболочечным строением атома и с известной теоремой Гаусса [52]. В этом случае следует говорить об эффективном заряде остова атома.

Экспериментально установлено, что энергия связи (потенциалы ионизации) внешних и внутренних электронов, принадлежащих разным оболочкам, различаются в сотни и тысячи раз. Поэтому идея усреднения энергии СПП, заложенная в процедуре нахождения одноэлектронного уравнения Шредингера, совершенно не отвечает действительному строению атомов. Фактически усреднение внутреннего поля атома приводит к «стиранию» записанной в атоме структурной информации и тем самым исключает саму возможность изучения атома. Отсюда следует, что сведение многочастичной задачи многоэлектронного атома к одноэлектронному уравнению Шредингера, заложенное в методе Хартри-Фока, не правомерно. То же можно сказать и о методе эффективного заряда (и эффективного квантового числа) по уравнению (1.92); входящие в него величины S и n^* не имеют физического смысла и выполняют роль под-

гоночных параметров, используемых для согласования рассчитываемых величин энергии с экспериментом.

Единственным критерием правомерности теории может служить согласие рассчитываемых величин энергии связи многоэлектронных атомов с экспериментальными данными по потенциалам ионизации. Именно потенциал ионизации выступает в качестве «эталоны» при выполнении квантовомеханических расчетов. Но потенциал ионизации не является абсолютной мерой энергии связи электрона с ядром: в процессе измерения потенциала ионизации происходит значительная перестройка энергетического уровня конечного (ионизированного) состояния атома из-за перестройки электронной оболочки в результате удаления электрона (см. раздел 2.2).

Да и сам расчет энергии связи в этом случае теряет смысл, поскольку получаемые при этом данные не дают информацию о внутриатомном строении. Действительно, решение одноэлектронного уравнения Шредингера основано на применении волновых функций типа функций Слэтера (1.90). Они включают в себя параметры вынужденно принимаемых постоянной экранирования S и эффективного квантового числа n^* , которые подбирают таким образом, чтобы рассчитываемые величины $\mathcal{E}$ соответствовали, измеряемым величинам потенциалов ионизации I . Задача замыкается на себя. В этом отношении отнесение квантовомеханического метода к категории «*ab initio*» (из первых принципов) категорически не правомерно. И поскольку величины S и n^* не несут какого-либо физического смысла, то вся процедура расчета теряет смысл, а получаемый при этом результат не приближает к пониманию строения атомов.

Поскольку волновые функции многоэлектронных атомов генетически связаны с волновой функцией атома водорода, то к ним с полным основанием могут быть отнесены сделанные выше выводы о несостоятельности квантовомеханического описания атома водорода.

1.5. Состояние исследований и перспективы

1.5.1. Постановка проблемы

Сегодня при оценке возможностей квантовой механики зачастую в литературе и в СМИ приводятся шаблонные высказывания о ее, якобы, фундаментальности и чрезвычайно высокой значимости при решении практических задач. Это далеко не так. Происходит смешение разных понятий и разных сторон наблюдаемых явлений и эффектов.

Дело в том, что любое экспериментальное исследование должно предполагать наличие объекта исследования и измерительной аппаратуры, предназначенной для регистрации наблюдаемого (присущего данному объекту) явления или эффекта. Что касается «объекта», то он имеет атомар-

ную структуру и в этой связи квантован «по определению». При соответствующих условиях у вещества в эксперименте обнаруживается дискретный энергетический спектр, который принято представлять в таких терминах, как квантовый спектр, квантовые энергетические состояния, квантовый переход и т.д. Применение термина «квантовый» здесь также вполне приемлемо и обосновано. Но когда заходит речь об эффективности квантовой механики, то за этим кроется вовсе не объект исследования и его свойства, но способ описания наблюдаемого явления и/или эффекта. Таким образом, а) объект изучения, б) его свойства и проявления и в) теоретическое описание сливаются в единое целое, обозначаемое как квантовая механика.

Очевидно, что ответ на вопрос об эффективности квантовой механики должен сводиться к вопросу о действенности (эффективности) теоретического описания «квантового» объекта, конечной целью которого является установление природы и внутреннего строения исследуемого объекта. Отсюда следует, что единственным критерием эффективности и значимости квантовой механики может служить факт установления электронного строения атомов.

В предшествующих разделах был сделан анализ квантовомеханического (квантово-волнового) метода описания одноэлектронных и многоэлектронных атомов. Анализ выявил полнейшую несостоятельность данного метода и как способа познания атомного строения, и как способа описания атомов с целью создания прогностической теории вещества (как конечной цели науки о веществе). Такой анализ следует продолжить, поскольку в многочисленной учебной и монографической литературе по квантовой механике даются бездоказательные ссылки на то, что ее основные положения имеют необходимое теоретическое и экспериментальное обоснование. Наряду с этим анализом хотелось бы рассмотреть состояние и перспективы дальнейшего развития атомной физики.

Начнем с экскурса в историю становления атомной физики. Напомним ее основные вехи: 1) умозрительная атомистика древних; 2) экспериментальное подтверждение существования атома, ставшее возможным благодаря введению в научную практику весового (массового) метода измерений и позволившего различать элементы материи по их весу (массе); 3) накопление сведений о многообразии элементов и их систематизация, завершившаяся созданием таблицы Менделеева; 4) открытие сложного электрон-протон-нейтронного строения атома и, наконец, сегодняшний этап; 5) поиск приемлемых моделей внутриатомного строения. На всех этапах становления атомистики идея атомизма выступала как движущий потенциал эволюции в миропонимании и мировоззрении. Анализ смены атомистических воззрений показывает, что переход на следующую, более высокую ступень постижения сущности атома был обязан либо открытию элементарных микрочастиц, составляющих атом, либо появлению новых эмпирических знаний.

По своей сути современный этап атомной физики можно охарактеризовать как финалистский. Следуя этому определению, развитие атомной физики завершено в силу принципиальных ограничений, возникающих в процессе познания сущности (электронного строения) атома. Эти ограничения сформулированы в виде принципа неопределенности Гейзенберга, который в конечном итоге сводится к тому, что положение электрона в атоме определить невозможно и что на атомном уровне вступают в силу новые законы, отличные от классических законов макроскопических объектов [62].

Данная парадигма легла в основу построения так называемой Копенгагенской доктрины, разработанной в 20-х годах XX столетия Н. Бором, В. Гейзенбергом, М. Борном, П. Дираком, В. Паули, Дж. фон Нейманом. Согласно данной доктрине свойства микрообъектов являются специфически квантовомеханическими (неклассическими); с другой стороны, утверждается, что эти свойства характеризуют скорее лабораторные операции (но не частицы материи), которые можно описать только классическим способом. Налицо явное противоречие: квантовомеханические символы имеют отношение к неклассическим (= классическим) фактам [63–65].

Источником данного противоречия выступает утверждение, что физическая теория не дает приемлемого описания реальной действительности; она лишь описывает человеческий опыт. Согласно копенгагенской доктрине: «Не существует автономных квантовых событий, а только зависящие от наблюдателя квантовые элементы; то, что существует в том или ином квантовом состоянии, порождается наблюдением». Именно это утверждение не согласуется с повседневной практикой. Все, что нас окружает — это в конечном итоге атомно-молекулярные системы и для их существования и функционирования нет необходимости в стороннем наблюдателе. Да и сам наблюдатель — это атомно-молекулярный объект и его существование не требует непрерывного наблюдения за состоянием атомов и молекул, его составляющих [55, 64].

Нельзя создать физическую теорию, исходя из нефизических предпосылок, таких, как постулат о невозможности существования автономных (независимых от наблюдателя) структур. Фактически ортодоксальная интерпретация квантовой механики отрицает собственно физику, подчиняя ее психофизиологии человека-наблюдателя.

Наряду с копенгагенской интерпретацией квантовой механики достаточно широко распространена так называемая статистическая интерпретация, идущая от М. Борна. Ее главное отличие от копенгагенской интерпретации сводится к тому, что квантовая механика не применима к описанию единичных микрообъектов. Спустя почти три десятилетия после рождения квантовой механики Ш. Эвереттом была сформулирована новая интерпретация квантовой теории, которая получила название

«многомировая интерпретация квантовой механики». Ее основная цель заключается в сохранении детерминизма при истолковании волновой функции [53, 66].

Известны и другие интерпретации квантовой механики, хотя все они так или иначе сводятся к обсуждению проблемы полноты квантовой теории [24, 53, 55, 62–79]. Следует заметить, что квантовая теория формировалась в процессе, по сути, философских дискуссий в отношении ограниченности и недостаточности классической физики микрочастиц. Хронология событий в борьбе за идеалы квантовомеханического мировоззрения у нас в СССР представлена (хотя и несколько однобоко и предвзято) в книге А.С. Сони́на [79]. Анализируя ход дискуссии 30-х – 50-х годов, все больше убеждаешься в том, что логически обоснованная позиция сторонников классических представлений в физике фактически была низведена до уровня никчемной борьбы с «космополитизмом» и «физическим идеализмом». Так или иначе, но сегодня мы вынуждены констатировать, что в атомной физике сформировалось и всячески поддерживается убеждение в том, что квантовомеханическое учение (как оно было сформулировано в рамках идеологии копенгагенской школы) является завершенным и единственно правильным (например, [62–65]). Конечно, такая позиция совершенно неприемлема для большей части научного сообщества. Показательно, что и основоположники квантовой механики – А. Эйнштейн, Луи-де-Бройль, Э Шредингер, М. Планк были противниками вероятностной интерпретации микропроцессов. Для Эйнштейна квантовая механика была сугубо статистической теорией, а волновая функция имела смысл описания вероятностных свойств микрочастиц по ансамблю. Приблизительно такой же позиции придерживался и Шредингер (см. раздел 1.4). Он был уверен в том, что классическая электродинамика применима к описанию атома. В такой интерпретации Шредингеру удалось объяснить устойчивое состояние атома в стационарном состоянии.

В настоящее время глубокий и беспристрастный анализ принципиальных возможностей квантовомеханического описания выполнен в ряде основополагающих работ, в первую очередь работ В.В. Демьянова [36], Ф. Вильфа [54], А. Хренникова [53], Д. Аккарди [55]. Исследования в области построения неоклассической атомной физики ведутся широким фронтом, хотя возможности проведения этих исследований ограничены в силу монополистического положения в атомной физике квантово-волновой парадигмы.

Сегодня дискуссия о концептуальных основах атомной физики приобрела особую значимость в связи с практической потребностью в теоретическом обеспечении нанотехнологии. Интерес к основаниям квантовой механики также резко возрос в связи с интенсивными исследованиями в области создания квантовых компьютеров, криптографии и телепортации. Данное обстоятельство предполагает очередной виток

дискуссии основ квантовой механики на принципиально ином уровне, отличающемся своей практической направленностью. И хотя объект исследования при этом зачастую выходит за пределы, ограничиваемые рамками атомной физики, можно с большой вероятностью ожидать, что в результате данной дискуссии будет, наконец, разрешена проблема теоретических основ электронного строения вещества. В этой связи и с учетом рассмотренных выше подходов к описанию атомов, целесообразно еще раз вернуться к анализу действительных возможностей известных методов описания атомно-молекулярных систем. Их можно подразделить на два принципиально различных направления — классическое и квантовомеханическое (квантово-волновое).

1.5.2. Классическое описание вещества

Современные представления об электромагнитной природе вещества были заложены в конце 19 века Лорентцем в его классической электронной теории [80], согласно которой вещество представляется как совокупность заряженных микрочастиц (электронов и ядер). В основании его теории лежит предположение о том, что уравнения Максвелла позволяют дать достоверное описание поля в любой точке пространства и в любой момент времени. Электромагнитное поле Лорентца задается двумя векторами — напряженностями электрического e и магнитного h полей. С помощью этих полей записывается система уравнений Лорентца-Максвелла, представляющая основу классической электродинамики. Микроскопические поля e и h представляют собой «изначальные» поля, порождаемые движением электронов и ядер микрочастиц. Именно эти поля являются носителями сил межчастичного взаимодействия [57, 80]. Выстраивается цепь причинно обусловленных звеньев: атомы и/или молекулы — электромагнитное поле — силы межчастичного взаимодействия — надатомная и/или надмолекулярная структура. Концептуальным основанием теории Лорентца выступает электрон и его динамическое поведение. Данное обстоятельство предопределило в последующем логическую линию исследований вещества от микро к макро в виде теории электронного строения вещества.

По характеру передачи силового поля обычно выделяют статические и флуктуационные взаимодействия. В первом случае рассматривается энергия электростатического взаимодействия между i -ми электронами выделенной молекулы с распределением окружающих j -х зарядов. При относительно больших расстояниях между микрочастицами энергию электростатического взаимодействия можно представить в виде суммы нескольких членов разложения энергии u_{el} в ряд по степеням r^{-1} [51, 57, 81]

$$u_{el} = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ji}} = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_j} \sum_{L=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^L P_L(\cos \omega_{ij}), \quad (1.94)$$

где $r_{ij} = r_j - r_i$, r_j и r_i — расстояния до точечных зарядов относительно выделенного центра, $r_{ij}^2 = r_j^2 + r_i^2 - 2r_j r_i \cos \omega_{ij}$, где ω_{ij} — угол между расстояниями r_j и r_i , $P_L(\cos \omega_{ij})$ — полином Лежандра, первые два члена которого определяются как $-P_1(\cos \omega_{ij}) = \cos \omega_{ij}$, $P_2(\cos \omega_{ij}) = \frac{2 \cos \omega_{ij} - 1}{2}$.

В свою очередь функцию $P_L(\cos \omega_{ij})$ можно выразить через сферические функции Y_{LM} , так что

$$P_L = \frac{4\pi}{L+1} \sum_{M=-L}^L Y_{LM}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{LM}(\theta_j, \varphi_j),$$

тогда уравнение (1.94) можно записать в виде [51]

$$\begin{aligned} u_{el} &= \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} \sum_i e_i (r_i)^L Y_{LM}^*(\theta_i, \varphi_i) \left(\frac{4\pi}{2L+1} \right)^{1/2} \sum_j \frac{e_j}{r_j^{L+1}} Y_{LM}(\theta_j, \varphi_j) = \\ &= \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L T_{LM}^*(i) T_{LM}(j). \end{aligned} \quad (1.95)$$

Введенный здесь оператор $T_{LM}(j)$ относится к центральной микро-частице, а оператор $T_{LM}(i)$ — к окружающим ее зарядам. Выражение (1.95) представляет собой формулу мультипольного разложения, включающего в себя члены с монополем ($L = 0$), диполем ($L = 1$), квадруполем ($L = 2$), октуполем ($L = 3$), гексадекаполем ($L = 4$) и т.д. Это означает, что любую систему распределения зарядов в веществе можно представить как совокупность электрических моментов, отвечающих за различную пространственную протяженность — точечную (монополь), линейную (диполь), поверхностную (квадруполь), объемную (октуполь) и т.д. Мультипольные моменты представляют строение микрочастиц и тем самым в принципе обеспечивают количественное описание веществ на атомно-молекулярном уровне. Для этого необходимо иметь данные по мультипольным (дипольным, квадрупольным, октупольным и т.д.) моментам, которые непосредственно связаны с электронным строением атомов и молекул. К сожалению, достоверные данные по высшим (квадрупольным, октупольным и т.д.) моментам практически отсутствуют, что существенно ограничивает возможности электростатического подхода к описанию веществ методом разложения электронной плотности по мультипольным моментам микрочастиц согласно (1.95).

Наряду с электростатическими силами взаимодействия между микрочастицами вещества также действуют так называемые поляризационные и индукционные силы. Природа их связана с динамическим характером поведения электронов и тепловым движением микрочастиц. Быстрые перемещения микрочастиц относительно друг друга приводят к их взаимной поляризации микрочастиц, что вызывает у них возникновение индуцированных дипольных моментов, что в свою очередь является

причиной возникновения флуктуационно-индукционной энергии межчастичных взаимодействий. Для описания данного вида энергии применяется теория дисперсионного взаимодействия [57, 81]. В простейшем случае рассматриваются две микрочастицы (атомы, молекулы), у которых собственные дипольные моменты равны нулю. Тепловые флуктуации, например, диполя p_i^s вызывают соответствующие флуктуации электрического поля $E_1(r, t)$, которое обуславливает в системе 2 индуцированный дипольный момент $p_2^s(r_2, t) = \alpha_2 E_1(r_2, t)$, где α_2 — поляризуемость системы 2. Поле $E_1(r_2, t)$, создаваемое спонтанным дипольным моментом $p_1^s(r_1, t)$ в месте расположения второй системы, равно

$$E_1(r_2, t) = \frac{3n(p_1^s(r_1, n) - p_1^s(r_1, t))}{r^3}.$$

Аналогично, спонтанный дипольный момент $p_2^s(r_2, t)$ системы 2 индуцирует в первой системе момент $p_1^s(r_1, t) = \alpha_1 E_2(r_1, t)$. Такой механизм индуцированных диполей лежит в основе понимания индукционных сил взаимодействия в так называемых ван-дер-ваальсовых системах [82]. В соответствии с законом электростатики энергию взаимодействия двух дипольных моментов можно записать в виде [83]

$$u(r) = \frac{p_1 \cdot p_2}{r^3} - \frac{3(p_1 \cdot r)(p_2 \cdot r)}{r^5}.$$

Так как дипольные моменты p_1 и p_2 параллельны, то потенциальную

энергию дипольных моментов следует записать в виде $u(r) = -\frac{2p_1 p_2}{r^3}$

или в скалярном представлении $u(r) = -\frac{4\alpha_2 p_1^2}{r^6}$, где $p_2 = \alpha_2 E = 2\alpha_2 p_1 / r^3$, а

соотношение $p_1^2 = \alpha_1 \mathcal{E}$ — представляет упругую дипольную поляризацию атомов, где $\mathcal{E}$ — энергия связи валентных электронов с атомом. В общем случае мгновенное распределение заряда, соответствующее совокупности мультиполей одной микрочастицы, индуцирует мультипольные моменты у другой микрочастицы. Взаимодействие этих моментов и обуславливает дисперсионную энергию по (1.95).

Электростатическое описание открывает путь для объяснения наблюдаемых свойств веществ, а в ряде случаев дает вполне удовлетворительное количественное описание. Примером тому могут служить «модельные» вещества, у которых соответствующее взаимодействие можно выделить в чистом виде. Однако в подавляющем большинстве случаев межчастичные взаимодействия реальных веществ носят смешанный характер, и выделение статических и поляризационных вкладов представляет трудную задачу. Электростатическое описание фактически предопределило последующий этап становления науки о веществе.

Уравнение (1.95) находит широкое применение при изучении межмолекулярных взаимодействий [82, 83]. Возможности методов, основанных на электростатическом описании, во многом определяются наличием данных по мультипольным моментам микрочастиц, образующих исследуемое вещество. К сожалению, эти данные не всегда отвечают требованиям, которые предъявляются при выполнении конкретных расчетов. Принципиальные трудности при определении параметров межмолекулярных взаимодействий возникают при исследовании реальных веществ (в конденсированном состоянии), когда межмолекулярные расстояния становятся соизмеримыми или даже меньшими размеров самих молекул. В этом случае приходится учитывать реальный атомный рельеф молекул, что далеко не всегда удается сделать. Этим можно объяснить тот факт, что существующие методы описания вещества ограничены континуальным приближением, когда у используемых для этих целей моделей приходится пренебрегать атомно-молекулярной дискретностью вещества [57, 84]. Можно ожидать, что при наличии данных, представляющих электронное строение атомов, возможности методов, основанных на электростатическом описании, существенно расширятся.

С другой стороны, опыт исследований в области межмолекулярных взаимодействий подсказывает возможность постановки и осуществления исследований электронного строения атомов и их внутриатомных взаимодействий. Обоснованием таких исследований является общность уравнения (1.95). Таким образом, принципиальных ограничений на применение законов электростатики к описанию электронного строения вещества, в том числе электронного строения атомов, нет (см. раздел 3.1).

1.5.3. Квантовомеханическое описание вещества

Оно основано на применении уравнения Шредингера [56, 58, 61]

$$H\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (1.96)$$

где H — оператор Гамильтона (гамильтониан), определяющий полную энергию системы; ψ — волновая функция; $\mathcal{E}$ — собственные значения энергии системы.

$$H = -\sum \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{e_{ij}} + \frac{1}{2} \sum \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|},$$

где e и Z — заряд электрона и ядра соответственно; m и M — массы электронов и ядре соответственно; ∇^2 — оператор Лапласа; r и R — координаты электронов и ядер соответственно; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка; индексы i и j относятся к электронам, а α и β — к ядрам. Волновая функция ψ

является решением уравнения Шредингера, которой придается смысл амплитуды вероятности, а квадрату волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ отводится роль относительной плотности вероятности обнаружить электрон в точке с координатами x, y, z . Как уже было ранее отмечено, уравнение Шредингера и волновая функция введены в атомную физику в качестве постулатов, которые в рамках самой квантовой механики не совместимы [56]. Решение уравнения Шредингера для атома водорода совпадает с ранее полученным выражением для энергии связи в рамках теории Бора [12, 13]. В этом отношении уравнение Шредингера — это не более чем подгонка под уже известный результат, обеспечивающая необходимое согласование с экспериментом.

В формальном отношении уравнение Шредингера представляет собой систему трех известных уравнений — соотношение для длин волн де Бройля, закон сохранения энергии движения электрона на орбите и волновое уравнение колебаний, полученное для звука Гельмгольцем и для света в вакууме — Максвеллом [85]. Отсутствие физического смысла у волновой функции, соответствующей волне де Бройля, сразу же переводит уравнение Шредингера в категорию сугубо математических уравнений и его применение к описанию реальных физических явлений требует соответствующего обоснования. Математика — это язык физики. Но физика изучает только реальные объекты, представленные либо натурной, либо физически обоснованной моделью.

Первоначальным толчком для возникновения квантово-волновой теории вещества стала гипотеза де Бройля (1924 г.) о наличии у микрочастиц волновых свойств, проявляющихся в том, что свободной точечной частице соответствует плоская монохроматическая волна, фронт которой движется прямолинейно и равномерно с той же скоростью и в том же направлении, что и частица. Тем самым в научный обиход было запущено новое понятие — ψ функции как некоторой псевдофизической величины, предназначенной для описания состояния микрочастиц. По аналогии с классическим выражением для волны волновую функцию постулировали в виде [54]

$$\psi = \psi_0 \exp i \left(\frac{\bar{p}\bar{r} - Et}{\hbar} \right), \quad (1.97)$$

где i — мнимая единица; ψ_0 — «амплитуда», $\bar{p}$, E , $\bar{r}$, t — импульс и кинетическая энергия частицы, радиус-вектор точки пространства в момент времени t соответственно, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка.

Также было постулировано, что квазистационарная плотность точечной частицы $\frac{\partial N}{\partial v}$ (где ∂v — бесконечно малый объем пространства вокруг точки с координатами x, y, z) определяется как

$$\frac{\partial N}{\partial v} = \psi(x, y, z, t) \psi^*(x, y, z, t).$$

Из этого соотношения следует, что доля частицы в момент времени t с координатами x, y, z равна $\partial N = \psi \psi^* \partial v$.

Согласно де Бройлю вместе с частицей движется фронт волны ψ -функции, имеющей вид по аналогии с классическим выражением для

волны $\psi = \psi_0 \exp i(kr - \omega t)$, где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Отсюда следует, что движущийся (вместе с частицей фронт волны) должен перемещаться равномерно и прямолинейно со скоростью $v = \frac{\omega}{k}$, где $\omega = \frac{E}{\hbar}$ и $\lambda = \frac{2\pi \hbar}{p}$, то есть

в этом случае следует принять скорость фронта волны де Бройля и скорость частицы точно равными, что практически неосуществимо. Отсюда

следует вывод, что величины $\frac{2\pi \hbar}{p}$ и $\frac{E}{\hbar}$ нельзя интерпретировать как

длину волны и частоту колебаний некоторой величины, выступающей в роли характеристики некоторой среды. Дело в том, что если какая-либо величина, которая принимается для описания состояния среды, колеблется, то скорость фронта волны колебаний должна зависеть только от параметров данной среды (таких, как упругость, диэлектрическая и магнитная проницаемость). В пустом пространстве могут распространяться только электромагнитные волны со световой скоростью c , являющейся фундаментальной константой [57]. Это означает, что в природе не существует объектов, подчиняющихся выражению (1.97), а гипотеза ψ -функции представляется неверной.

Отсюда следует вывод, что в исходном пункте подобных рассуждений допущена логическая ошибка. В поисках смысла волновой функции ψ Борном предложена вероятностная интерпретация в виде квадрата волновой функции $|\psi(x, y, z)|^2$ [54, 67]. По аналогии с определением интенсивности излучения, равной квадрату амплитуды электромагнитной волны, Борн предложил рассматривать величину $|\psi|^2$ как вероятность нахождения частицы в каждой точке пространства. Согласно данной версии величина $\psi^*(x)\psi(x)dx$ пропорциональна вероятности нахождения частицы в промежутке между x и $x + dx$.

Однако переход от нефизической величины, каковой представляется ψ -функция, к величине $|\psi|^2$, которую наделяют физическим смыслом, далеко не очевиден. Очевидно другое. Операция возведения в квадрат ψ -функции не может породить новое качество у величины $|\psi|^2$, поскольку математические операции над величинами являются чисто количественными операциями. Только физическая величина имеет основание для описания материального объекта, в том числе электрона. Нефизическую величину можно

рассматривать только в псевдоинформационном смысле [86]. Кроме того, согласно Борну величина $|\psi(x, y, z)|^2$ представляет вероятность нахождения электрона в точке с координатами x, y, z . Фактически его трактовка основана на классических представлениях о локализации микрочастицы. Таким образом, переход от ψ к $|\psi|^2$ не раскрывает сути проблемы, не вносит и не может внести какой-либо ясности в понимание квантово-волнового описания атома.

Тщательный анализ основ квантовой механики выполнен Ф. Вильфом [54]. Он точно указал на первоисточник всех возникших в последующем проблем квантовомеханического описания вещества: это идея де-Бройля о том, что материальный частице присущи волновые свойства, заключающиеся в том, что такой частице сопутствует плоская монохроматическая волна, фронт которой движется прямолинейно и равномерно вместе с этой частицей. Вильф убедительно раскрывает всю бессодержательность и бессмысленность введения в обращение искусственной конфигурации, называемой ψ -функцией. Логика его рассуждений следующая.

Исходя из гипотезы де-Бройля, Э. Шредингер предположил, что ψ -функция точечного электрона в центральном поле ядра может быть решением уравнения типа

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \left(\mathcal{E} - \frac{e^2}{r} \right) \psi, \quad (1.98)$$

где $\mathcal{E}$ — полная энергия электрона, e — элементарный заряд электрона и ядра.

Следуя Шредингеру, ψ -функция свободной точечной частицы должна стать решением уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \mathcal{E} \psi$$

или, в частном случае, — уравнения

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \mathcal{E} \psi. \quad (1.99)$$

Решением данного уравнения является - ψ -функция в постулированном де-Бройлем виде $\psi = \psi_0 \exp \frac{i}{\hbar} (Px - \mathcal{E}t)$, где $\mathcal{E} = \frac{P^2}{2m}$, P — импульс свободной частицы, полная энергия $\mathcal{E}$ которой тождественно совпадает с кинетической. Учитывая, что $\mathcal{E} = i\hbar \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t}$, уравнение (1.98) приводит к соотношению $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$, которое можно преобразовать к операторной форме

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \psi. \quad (1.100)$$

Именно в такой форме сформулирован основополагающий постулат в виде «принципа соответствия» [51]: динамические переменные классической механики (координаты и импульсы) заменяются в квантовой механике эрмитовыми операторами.

Чтобы установить явный вид операторов импульса и энергии, достаточно было обратиться к сравнению соотношений (1.99) и (1.100), из которого непосредственно следует, что $\mathcal{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $P = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Очевидно, что для реализации принципа соответствия необходимо установить явный вид операторов всех физических величин, характеризующих исследуемую физическую систему. К сожалению, именно это требование при составлении уравнения Шредингера не было выполнено. Понимание устройства атома было заменено формальным описанием в виде дифференциального уравнения и его свойствами. Произошла подмена экспериментального подхода к познанию природы чисто математическим описанием.

Сформировалась атмосфера убежденности в «непостижимой эффективности» математики, когда сами физики стали сознательно отказываться от установления истинных причин природных явлений, подменяя их и ограничиваясь чисто математическими понятиями и конструкциями. Именно данное обстоятельство подтолкнуло в свое время к заявлению о принципиальной невозможности сохранить в квантовой механике классическую наглядность и физическую реальность. По убеждению Дирака и Гейзенберга, именно в математическом описании природы видится путь к истине в физике, а необходимость наглядных представлений или физических объяснений — это не более чем пережиток классической физики. К сожалению, данная позиция утвердилась в атомной физике и стала ее парадигмой.

Очевидно, что данная финалистская позиция приводит к призыву фактической остановки естественного хода познания материального мира. Более взвешенной позиции придерживался А. Эйнштейн, который полагал, что вероятностное описание атома — это вынужденно временная мера, и на ее смену придет описание детерминистическое. Эту оптимистическую позицию поддерживает большая часть признанных физиков-теоретиков. В этом отношении показательна подборка высказываний ведущих ученых по насущным проблемам современной физики (<http://shal-14.boom.ru/sost1.htm>).

Тем не менее, поиски основополагающей роли ψ -функции в описании природы явлений не прекращаются и поныне. В стремлении найти оправ-

дание квантово-волновой парадигмы и обосновать правомерность уравнения Шредингера предлагаются самые различные интерпретации волновой функции, из которых наиболее обсуждаемыми являются [53]: 1) волновая интерпретация, восходящая к идеям Шредингера, который предлагал рассматривать ψ -функцию как реальную физическую волну; близкую по смыслу версию разрабатывают в настоящее время Г. Шпеньков [46] и В. Спиридонов [87]; 2) согласно копенгагенской интерпретации, разработанной основателями квантовой механики Н. Бором, В. Гейзенбергом, В. Паули, ψ -функция «по определению» содержит всю исходную информацию о состоянии индивидуальных микрочастиц; 3) ансамбль-интерпретация, предложенная А. Эйнштейном, Х. Маргенау, А. Ланде, Л. Баллентайном, согласно которой ψ -функция может быть применима к описанию вероятностных свойств большого ансамбля микрочастиц; 4) интерпретация ведущей волны де Бройля-Бома как результат совмещения ансамбль-интерпретации по п. 3 и волновой интерпретации по п. 1; ее можно представить в наглядной модели не тонущего шарика на гребне морской волны как образа электрона на гребне волновой функции.

Анализ показывает, что все попытки выявить у волновой функции физический смысл не увенчались успехом. И каких-либо надежд на решение этой проблемы в будущем не предвидится.

Не все остается понятным и в отношении экспериментального подтверждения волновой природы вещества. Основным доказательством при этом служит ссылка на эксперимент по рассеянию медленных электронов на поверхности монокристалла [88, с. 170], впервые выполненный Г. Дэвиссоном и Л. Джермером еще в 1927 году. В этом эксперименте пучок электронов направлялся нормально к поверхности монокристалла никеля, который имел свободу вращения относительно пучка электронов. Картину рассеяния определяли на основании зависимости тока детектора от энергии налетающих на мишень электронов и углов их рассеяния электронов. Именно данный эксперимент якобы выявил дифракционную картину и подтвердил тем самым гипотезу де Бройля о волновых свойствах материи.

К сожалению, этот основополагающий эксперимент не был должным образом исследован, и в настоящее время имеются все основания для сомнений в правомерности его выводов [26, 89]. Действительно, наблюдаемая картина рассеяния электронов напоминает ту, которую получают в результате дифракции рентгеновских волн. Но при этом ряд фактов не находит своего объяснения в гипотезе волновой природы вещества. Одним из возражений, выдвигаемых против выводов эксперимента Дэвиссона и Джермера, является то, что рассеяние обязано не объемному, а поверхностному эффекту [88]. Об этом могут свидетельствовать следующие аргументы: 1) при уменьшении скорости электронов следовало бы ожидать ослабления наблюдаемой дифракционной картины в связи с

уменьшением глубины проникновения электронов в кристалл. Но эксперимент демонстрирует обратное; 2) нанесение пленки металла в два атомных слоя на поверхность исследуемого кристалла приводит к практически полному исчезновению первоначальной картины [89, 90].

К сказанному следует добавить то, что если индукционный механизм передачи электромагнитного излучения находится в полном соответствии с общепринятой моделью дифракции, то этого нельзя сказать о прохождении электронов через вещество. Действительно, при энергиях электронов (в пучке) более $5 \div 10$ эВ свободное распространение электронов в веществе невозможно без нарушения его структурной целостности. У никеля энергия связи электронов с решеткой менее 5 эВ, а энергия налетающих электронов в описываемом эксперименте порядка 50 эВ! Кроме ударного воздействия на кристалл, в данном эксперименте необходимо учитывать энергию электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия, которые значительно больше энергии связи электронов в невозмущенном состоянии кристалла.

Поставленный в те далекие времена эксперимент можно по-разному интерпретировать. Наиболее убедительным выглядит предположение о том, что поток электронов модулируется электромагнитным излучением (возникающим в результате торможения электронов на поверхности образца), а также вторичным излучением, обусловленным квантовыми переходами электронов на более глубокие энергетические уровни, освободившиеся в результате воздействия быстрых налетающих на поверхность образца электронов [88, 90].

По мнению Гришаева [88], наблюдаемый в эксперименте Дэвиссона и Джермера эффект является естественным проявлением эффектов низковольтовой электронографии. Вывод Гришаева основан на том, что механизм взаимодействия электронов и рентгеновских лучей с мишенью существенно различен. Он предполагает неволновой механизм взаимодействия, а его причиной является эффект вторичной эмиссии электронов. Не поддается объяснению наблюдаемый эффект, если рассматривать микрочастицы и исследуемый образец в разных системах отсчета, в которых их скорости различаются [88, 90] в пределе нулевой скорости «налетающих» микрочастиц (тогда $\lambda \rightarrow \infty$). Другим возражением существования волновых свойств у микрочастиц может служить основополагающий эксперимент Резерфорда. Как известно, данный эксперимент был направлен на исследование внутриатомного строения с помощью метода рассеяния α -частиц. Скорости α -частиц порядка $2 \cdot 10^9$ см/с соответствует длина волны де Бройля $\lambda = 6,5 \cdot 10^{-13}$ см. Радиус ядра атомов золота (которые использовались в эксперименте) равен $\approx 10^{-13}$ см. Отсюда следует, что длина волны де Бройля соизмерима с размерами ядра атома; поэтому можно было ожидать, что α -частицы должны были бы огибать ядра и исключали бы тем самым возможность обратного рассеяния α -частицы, наблюдаемого в эксперименте Резерфорда. Тем са-

мым прямой метод рассеяния α -частиц на ядрах атомов должен приводить к выводу о том, что α -частицы представляют собой корпускулы, и волновые свойства у них отсутствуют [90].

Зачастую в учебной и специальной литературе в качестве аргумента в пользу волновых свойств микрочастиц дается ссылка на эксперимент с рассеянием частиц на двух щелях. Однако это лишь мысленный эксперимент [91, 92]. Поставить натурный эксперимент по рассеянию микрочастиц, например, электронов, весьма проблематично, поскольку для этого необходимо исполнить щели с шириной, соизмеримой с размерами самих электронов. Тем не менее попытка дать экспериментальное доказательство волновой природы микрочастиц продолжают [93]. Тонамура и др. опубликовали результаты эксперимента, согласно которому электроны проходят между двумя параллельными пластинами и отклоняются тонким проводником с положительным потенциалом. Это устройство по своему действию на электроны идентично экрану с двумя щелями. В эксперименте счетчиков электронов. Каждый электрон ускоряется в поле тока и попадает флуоресцентную пленку, которая выступает в роли первичного звена в формировании выходного сигнала. Авторы данного эксперимента получили характерную для интерференции полосчатую картину на экране монитора и считают, что это результат того, что каждый электрон в данном эксперименте проходит одновременно через обе щели. Но выводы авторов не убеждают, поскольку основное возражение связано с не учитываемым характером взаимодействия электронов с электронно-ионным строением поверхности применяемой в эксперименте флуоресцентной пленки.

Принципиально по-другому к данной проблеме подошел Н. Носков, который в своих работах (доступен в Интернете) показал, что соотношение де Бройля может быть истолковано как наличие продольных колебаний частиц в центральном поле ядра. Эти колебания обусловлены эффектом запаздывания потенциала. Полученное Носковым уравнение для длины продольных колебаний имеет вид

$$\lambda = \frac{2H}{mv_{\phi} f^2}, \quad (1.101)$$

где H — коэффициент пропорциональности, m — масса электрона, v_{ϕ} — фазовая скорость, $f = v_{\text{л.м.}}/v_{\phi}$, $v_{\text{л.м.}}$ — линейная максимальная скорость частицы.

Данное уравнение существенно отличается от соотношения де Бройля: 1) скорость частицы — фазовая; 2) коэффициент H зависит от вида взаимодействия; если взаимодействия имеют электрическую при-

роду, то $H = h$, как в соотношении де Бройля $\lambda = \frac{h}{mv}$; 3) в выражении

(1.101) введен коэффициент запаздывания f , представляющий зависимость между линейной максимальной и фазовой скоростью части-

цы. Длина волны по (1.101) характеризует волновой характер движения электрона в поле ядра, но не волновые свойства собственно электрона в интерпретации де Бройля.

Идея запаздывания потенциала в приложении к описанию атома водорода также обсуждается В.И. Zubовым [30].

В качестве дополнительного аргумента в доказательстве всеобщности волновых свойств веществ зачастую делается ссылка на эксперименты по дифракции нейтральных микрочастиц на вещества. Дифракцию нейтральных частиц также можно объяснить, не прибегая к гипотезе о якобы присущих микрочастицам волновых свойствах. Дело в том, что внешний (поверхностный) слой атомов (или молекул) любого вещества имеет дипольное строение. Под действием нескомпенсированных сил со стороны внутренних атомов или молекул атомы, лежащие на границе раздела фаз, поляризуются и приобретают дипольные моменты [57, с.84]. Этот дипольный слой атомов (молекул) создает повышенную активность образца за счет дополнительного (по отношению к объему образца) дипольного вклада в энергию взаимодействия налетающих микрочастиц с поверхностью образца. Ориентация дипольных моментов атомов (молекул) поверхности всегда неизменна, она нормальна к границе раздела. Поэтому можно ожидать, что энергия взаимодействия анализирующих микрочастиц с поверхностью будет зависеть от их электронного строения и от угла падения пучка данных микрочастиц на поверхность. Энергию взаимодействия микрочастиц с поверхностью можно оценить по

формуле $u = -\frac{\alpha p^2}{r^6} \cos \varphi$, где α — поляризуемость исследуемых микрочастиц, p — дипольный момент атомов (молекул) поверхностного слоя, r — расстояние между микрочастицами и пограничными атомами (молекулами), φ — угол наклона пучка микрочастиц по отношению к поверхности образца.

В работе [93] приведены результаты наблюдений интерференции холодных нейтронов, фуллеренов и ряда больших молекул. Результаты этих экспериментов (выполненных группой исследователей под руководством А. Цайлингера) показывают, что возникновение волн де Бройля не зависит ни от результатов, ни от формы молекул [93, с. 323]. Так что полученные данные совершенно не укладываются в принятые в квантовой механике представления о формировании интерференции на двух щелях и о явлении дифракции в целом. Глубокий анализ явлений дифракции и интерференции сделан Демьяновым В.В. в его фундаментальных трудах «Эфиродинамический детерминизм Начал» (Новосибирск: НМГА, РИО, 2006. — 462 с.). Им аргументировано показана вся бессодержательность представлений о явлениях «дифракции» и «интерференции» элементарных частиц. Он доказал, что эти «явления» оказываются

лишь внешним подобием волновых дифракционных картин от электромагнитных волн. В действительности они представляют собой результат волнообразного броуновского рассеяния потока электронов на тепловых флуктуациях атомов на границе щели или отверстия.

Таким образом, методология квантово-волнового описания микрочастиц построена на экспериментах типа эксперимента Девиссона-Джермера, результаты которых не однозначны и требуют дополнительных исследований. Других каких-либо свидетельств в пользу волновой природы материи нет. Оказывается, что все здание волновой механики, ставшей основой атомной физики и теоретической химии, зиждется на крайне слабой, не прошедшей должной экспериментальной проверке идеи о присущих материи волновых свойствах. Тем не менее, все это выдается за высочайшее достижение науки. Вопреки действительному положению дел, в официальной литературе утверждается, что квантово-волновая механика имеет требуемое согласование с экспериментом.

Последствия этих ошибочных представлений весьма плачевны. В первую очередь это относится к интерпретации электронного строения атомов и молекул, включая «обоснование» периодичности элементов таблицы Д.И. Менделеева. Гипотеза волновой функции ψ породила цепь аналогичных гипотез и надуманных нагромождений: $\psi \rightarrow |\psi|^2 \rightarrow \rho|\psi|^2 dv \rightarrow \psi_{n,l,m,s} \rightarrow R_n(r)Y_{l,m}(\varphi, \theta) \rightarrow$ электронное строение атомов $\rightarrow$ электронное строение молекул и вещества в целом (см. разделы 3 и 4).

Квантовомеханические представления об электронном строении атомов.

В настоящее время квантовомеханическое описание атомов возведено в ранг наивысших достижений атомной физики. Более того, считается, что принятое в таком виде описание атомов служит подтверждением самой методологии квантовой механики. Оно лежит в основании современной химии и тем самым формирует всю систему представлений о вероятностном распределении электронной плотности в атомах и вещества в целом.

Вопрос о строении вещества является одним из важнейших в естествознании. Он имеет мировоззренческое значение как основа для понимания мироустройства. Он имеет и практическое значение как основа создания искусственных веществ и материалов и, в конечном итоге, создания техносферы, а затем и ноосферы. Поэтому важно знать, насколько обоснован и логичен вывод квантовомеханической теории строения атомов как основы теории вещества.

Ранее было отмечено, что модель многоэлектронных атомов строится, исходя из предположения о том, что их орбитали являются водородоподобными! Эта гипотеза (В. Паули, 1920), вопреки элементарной логике, в последующем была возведена в ранг принципа «заполнения». Затем данный принцип был положен в основание теоретической химии, и тем самым была закреплена концепция квантовомеханического строения атомов и вещества в целом (см. раздел 1.4).

Суть идеи водородоподобных атомов заключается в следующем. Сама возможность решения уравнения Шредингера для атома водорода в виде волновой функции $Y_{n,l,m}(r, \varphi, \theta)$ предопределила ее дальнейшую судьбу. Сложился миф об особой роли и предназначении волновой функции $Y_{n,l,m}(r, \varphi, \theta)$ атома водорода. В результате она была принята в качестве исходного и основополагающего элемента с целью пространственного описания многоэлектронных атомов и, соответственно, описания объектов окружающего мира. В процедурном отношении это означает, что строение многоэлектронных атомов должно подчиняться некоторому закону подобия и содержаться в «фундаментальной» структуре функции $Y_{n,l,m}(r, \varphi, \theta)$. Для этого оказалось достаточным отождествить орбитали (волновые функции) многоэлектронных атомов с соответствующей волновой функцией $Y_{n,l,m}(r, \varphi, \theta)$ атома водорода из семейства волновых функций, задаваемых набором «магических» квантовых чисел n, l, m , которые якобы несут первичную информацию о строении атомов.

Исходя из сегодняшнего понимания проблемы, следовало бы сходу отменить концепцию квантовомеханического подхода к описанию атомов со ссылкой на несостоятельность самой волновой функции $Y_{n,l,m}(r, \varphi, \theta)$, физический смысл которой так и не удалось установить за прошедшие почти 90 лет со дня ее провозглашения. На этом в принципе можно было бы подвести итог и сделать заключение о полной несостоятельности квантовомеханического описания строения вещества. С другой стороны, хотелось показать противоречивость вероятностно-волновых представлений, лежащих в основе принятого на сегодняшний день описания атомов.

Как уже было сказано, описание орбиталей многоэлектронных атомов осуществляется с помощью набора квантовых чисел n, l, m и s , полученного для атома водорода (см. раздел 1.2.4). В последующем эта идея закрепились в виде аффбай-принципа (принципа построения), в соответствии с которым атомная орбиталь многоэлектронного атома конструируется путем последовательного присоединения водородных орбиталей [6, с. 380; 21, с. 486]. Но первоначальный смысл их претерпел удивительные метаморфозы. Главное квантовое число n , которое представляет дискретность энергетических уровней атома водорода $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_H / n^2$ ($\mathcal{E}_H$ — энергия связи атома водорода в основном состоянии), теперь приобрело смысл порядкового номера n электронных оболочек атомов. Азимутальное квантовое число l , несущее смысл квантования орбитального углового момента атома водорода, при переносе его на описание многоэлектронных атомов трансформировалось в параметр, ответственный за геометрическую форму атомных орбиталей: при $l=0$ s -орбитали имеют шарообразную форму; при $l=1$ p -орбитали имеют гантелеобразную форму, при $l=2$, d -орбитали имеют форму четырехлепестковых розеток и т.д. Эти представления легли в основу построения электронных конфигураций атомов путем последовательного присоединения электронов в ряду атомных орбиталей: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < \dots$. При заданном

главном числе n , энергии подуровней s -, p -, d -, f -состояний последовательно увеличиваются, а в пределах каждого из этих подуровней энергии атомов представляются вырожденными.

Эта уже упомянутая выше аффбай-методология стала основой построения идеализированной схемы энергетических уровней водородоподобных атомных орбиталей [6, с. 390]. Однако достаточно обратиться к экспериментальным данным по оптическим и рентгеновским спектрам, а также к данным по энергии связи (потенциалам ионизации), чтобы убедиться в полной несостоятельности данной схемы. Произошла явная подмена понятий: закон квантования энергетических уровней атома водорода принят в качестве основания для структурной организации многоэлектронных атомов. Но это принципиально разные объекты: в первом случае — это спектр возбужденного состояния атома водорода, а во втором — энергия связи основного, невозмущенного состояния атомов. Кроме этого, предположение о структурной организации атомов по принципу аддитивности водородоподобных атомных орбиталей совершенно неприемлемо: характер внутриатомных взаимодействий у атома водорода и у многоэлектронных атомов существенно различный; например, присущие многоэлектронным атомам электрон-электронные взаимодействия у атома водорода вообще отсутствуют как таковые.

Итак, согласно квантовомеханическому описанию каждому набору чисел n, l, m соответствует своя определенная конфигурация, которая выступает в роли образцовой (стандартной) конфигурации и которая принимается для переноса и отождествления ее с конфигурацией орбитали соответствующего многоэлектронного атома. Главное квантовое число n может принимать любое число из ряда $n = 1, 2, 3, \dots$. Оно определяет энергию связи атома, так что $\mathcal{E}_n = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$, где $\mathcal{E}_H$ — энергия связи атома водорода в невозмущенном состоянии, а также радиус атома $a = a_B$ и

$\mathcal{E}_H = -\frac{e^2}{2a_B}$ (см. раздел 3). Квантовое число n отвечает за радиальную составляющую $R(r)$ волновой функции $\psi_{nlm} : A \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right)$.

Азимутальное (орбитальное) квантовое число l может принимать значения в пределах от 0 до $(n-1)$. Оно характеризует распределение заряда в широтном направлении θ («с севера на юг») в сферической системе координат. Вторая угловая составляющая волновой функции, задаваемая квантовым числом m , определяет ее изменение в меридиальном направлении φ («от востока к западу»). Это число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$. Угловую составляющую волновой функции ψ_{lm} представляют в виде $\Phi_{lm} = \Theta_{lm} \exp(im\varphi)$, где Θ_{lm} (Θ) — волновая функция в азимутальном на-

правления, φ — азимутальный угол, Θ — полярный угол. При рассмотрении «структуры» атомных орбиталей ψ_{lm} также следует принимать во внимание вероятностный характер распределения электронной плотности.

В этом отношении весьма показательным представляется введение так называемой функции радиального распределения $P(r) = r^2 \psi^*(r)\psi(r)$. Эта искусственно сформированная функция определяет вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра, а произведение $P(r)dr$ — вероятность нахождения электрона в сферическом слое, ограниченном радиусами r и $r+dr$. Следуя концепции вероятностного распределения электрона, величина $|\psi|^2 dr$ характеризует вероятность обнаружить электронов в элементарном объеме dv , а само понятие электрона как частицы заменяется на понятие «облако вероятности обнаружения электрона». Именно такие «облака» стали формой «наглядного» изображения атомных орбиталей ψ и, соответственно, электронного строения атомов!

Чтобы понять логику, которая привела к вероятностному представлению электрона как облака вероятности, обратимся к простейшим, принятым в атомной физике примерам. Исходным звеном построения системы атомных орбиталей является орбиталь основного состояния

$$\text{атома водорода} \quad \psi = (\pi a_B^3)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) \quad (n=1, l=0).$$

Экспоненциальный вид орбитали показывает, что наиболее вероятно найти электрон у ядра (на ядре?). Но это нонсенс. Ссылка на особенное «квантовое» поведение электрона не убеждает, поскольку в исходном уравнении Шредингера содержатся члены, представляющие взаимодействие зарядов по закону Кулона. Потом, как объяснить феномен трансформации электрона — частицы — в электронное облако? Оказывается, что основополагающие положения квантовой механики приняты на веру, без каких-либо убедительных доказательств и при отсутствии экспериментального подтверждения данной гипотезы.

Все известное из того, что относится к доказательству модели диффузного распределения электрона в пространстве, так или иначе сводится к формуле, когда «непонятное объясняется понятным образом через посредство еще более непонятного». Например, для объяснения устойчивости атома прибегают к идее крутизны волновой функции, благодаря которой осуществляется регулирование соотношения между кинетической и потенциальной энергиями, в результате чего достигается некоторый оптимальный баланс между ними [13, с. 85]. Как здесь понимать кинетическую и потенциальную энергии, если они определены только в отношении точечных (квазиточечных) объектов? Что из себя представляет электронное облако? Если оно принципиально отличается от классического электрона-частицы, то, надо полагать, и закон взаимодействия его с ядром также должен быть неклассическим?

Тем не менее, именно $1s$ -орбиталь атома водорода в соответствии с принципом заполнения принята в качестве исходной (и размерной) единицы, с помощью которой строится вся система атомных орбиталей много-электронных атомов. Надо напомнить, что $1s$ -орбиталь — это волновая функция, которая является решением уравнения Шредингера для атома водорода в его невозмущенном (основном) состоянии. Она не зависит от угловых координат и имеет сферическую симметрию с экспоненциально спадающей плотностью заряда. $2s$ -орбиталь также обладает сферической симметрией, но ее радиальная функция $R_n(r)$ имеет узловую поверхность — сферу с радиусом $r = a_B$, на которой вероятность обнаружения электрона равна нулю; максимум плотности вероятности нахождения электрона соответствует радиусу $a = 4a_B$. $3s$ -орбиталь имеет две таких сферических поверхности, а $4s$ -орбиталь — три и т.д. Согласно квантовой структуре — ns орбиталей, атом представляет собой систему электронных облаков, образованных из центрального шарообразного облака ($n = 1$) и ряда ($n - 1$) облакообразных сферических оболочек с переменной плотностью, экспоненциально спадающей в направлении от центра каждой из оболочек к их периферии. Мысленно такую структуру атома представить, конечно, можно. **Дать какое-либо разумное объяснение этим структурам на основе имеющихся в настоящее время знаний не представляется возможным.**

В этой ситуации единственный способ разрешить противоречие и тем самым подтвердить или опровергнуть предполагаемую модель атома — обратиться к эксперименту. В этом отношении мы располагаем хорошо изученным оптическим спектром атома водорода. Он представляет собой линейчатый спектр, соответствующий $\mathcal{E}_n = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$, закону где $\mathcal{E}_H$ — энергия связи в основном состоянии ($n = 1$), n — главное квантовое число. Каждая линия спектра имеет тонкую и сверхтонкую структуру. Остается убедиться в соответствии структуры ψ_{n00} -орбитали наблюдаемому спектру.

Во-первых, приведенная выше формула $\mathcal{E}_n = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$ получена для точечных зарядов (в соответствии с законом Кулона). С другой стороны, согласно структуре ψ_{n00} электрон представляет собой набор электронных облаков, включая центральное облако ($n = 1$), плотность которого максимальна в центре атома, т.е. на его ядре. Такое распределение заряда должно предполагать действие закона, существенно отличного от закона Кулона. Налицо явное противоречие теории и эксперимента. Во-вторых, если следовать структуре ψ_{n00} -орбитали, то каждому уровню спектра должно соответствовать $(n - 1)$ линий. Но, чтобы удовлетворить наблюдаемому спектру испускания, необходимо потребовать, чтобы все внутренние оболочки-облака были прозрачными для излучения, что, по сути, равносильно отрицанию таких оболочек, а, следовательно, и самой функции ψ_{n00} . В-третьих, веро-

ятностный закон распределения заряда - ψ -орбиталей должен проявляться в сильно размытом характере линий спектра. Но линии спектра атома водорода хорошо различимы и, более того, позволяют выявить у них тонкую и сверхтонкую структуру. В-четвертых, наличие у ψ -орбиталей протяженных в пространстве хвостов предполагает сильную зависимость энергии $\mathcal{E}_n$ от напряженности внешнего поля E . Но имеющиеся экспериментальные данные напрочь отрицают этот вывод модели ψ -орбитали. Об этом также свидетельствуют данные исследований поляризуемости (как атомной константы) и эффекта Штарка. В-пятых, представления об облакообразном электроне исключают понятие орбитального движения электрона, которое лежит в основе понимания природы и механизмов формирования тонкой и сверхтонкой структуры спектра атома водорода.

Этот нескончаемый перечень противоречий и недоразумений, конечно же, лишь следствие неправомерности самой идеи волновой функции электрона.

Другая принципиальная ошибка, допущенная в самом основании квантовомеханической теории, связана с понятием радиуса. Выше она была рассмотрена при анализе атома водорода в основном состоянии. Ошибка заключается в том, что в качестве радиуса в квантовой модели атома принимается расстояние a_0 между ядром и максимумом функции радиального распределения. Радиус атома водорода в возбужденном состоянии равен $a_n = a_B n^2$. Орбитальный радиус a_B связан с «действительным» (по определению) радиусом a_n лишь опосредовано, как $a_n = a_0 k$. В этой связи неизбежно возникает ошибка в определении радиуса в возбужденном состоянии.

Логика рассуждения здесь следующая. Измерению подлежит потенциал ионизации I_n , который связан с радиусом a_n атома с помощью

соотношения
$$I_n = \frac{-e^2}{2a_B n^2} = \frac{-e^2}{2a_n}.$$
 Энергия связи $\mathcal{E}_n$ в квантовой те-

ории рассчитывается по такой же формуле $\mathcal{E}_n = \frac{-e^2}{2a'_B n^2}$; при этом они,

казалось бы, хорошо согласуются между собой, т.к. $I_n \approx \mathcal{E}_n$. Но различие заключается в том, что радиус a_B — это действительный радиус атома, определяющий внешнюю границу сферы атома и, соответственно, границу, на которой происходит взаимодействие с внешним электрическим полем E , а радиус $a'_B = a_0$ — это параметр модели, который никак не связан с данными эксперимента.

Возникает дилемма выбора: либо a'_B , либо a_B . Критерием выбора выступает практика (т.е. измерения). Этому критерию удовлетворяет радиус a_B , который абсолютно связан с измеряемой величиной I_n , поскольку

$$I_n = \frac{-e^2}{2a_B n^2}.$$
 В приближении имеем $a'_B = a_B$. Численные значения a_B и a'_B

равны, но «радиусы», относящиеся к разным моделям атома, принципиально различны.

Очевидно, что радиус a'_B как параметр нереалистичной модели (расстояние от ядра до максимума функции радиального распределения) не может быть принят для описания пространственного строения атомов. Радиус a_B и потенциал ионизации I взаимосвязаны между собой «абсолютным» образом в полном соответствии с законом Кулона. В случае атома водорода величина I с хорошим приближением равна энергии связи электрона $-e$ с ядром $+e$, обусловливаемой силой кулоновского

взаимодействия между этими зарядами, т.е. $F = \frac{e_+ e_-}{a_B^2}$. В этом выраже-

нии величина a_B — расстояние между зарядами, т.е. между ядром и электроном. Поскольку сила F и энергия I точно заданы (точно определены в эксперименте), то расстояние a_B точно определенным. Отсюда следует вывод, что действительный радиус атома водорода — это боровский радиус a_B круговой орбиты электрона.

В выражение для волновой функции ψ_{nlm} также входит боровский радиус a_B , но здесь он выступает в качестве некоторого параметра, характеризующего умозрительную модель ψ_{nlm} . Поскольку радиус a_B , полученный на основании данных измерения, не равен радиусу атома a'_B в модели - ns орбитали атома водорода, то следует единственно возможный вывод: квантовомеханическое описание атома водорода, основанное на представлении его в виде атомной орбитали, не состоятельно.

Таким образом, волновая функция ψ_{nlm} атома водорода, принимаемая в качестве основополагающей функции для описания строения атомов, не выдерживает объективной критики и в очередной раз подтверждает несостоятельность принятой в квантовой механике волновой природы атомов.

За атомом водорода следует атом гелия, имеющий два электрона. Его квантово-волновое описание достигается с помощью волновой функции $\psi = \psi_1 \psi_2$, где ψ_1 и ψ_2 — орбитали первого и второго электронов. Согласно принципу Паули оба электрона могут занимать одну орбиталь

при условии, что их спины различаются $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Такое состояние

электронов получило название спаренных электронов. В этом заключается «обоснование» электронной конфигурации $1s^2$ атома гелия. Смысл такого новообразования остается неопределенным и скрывается за ширмой «квантовой природы» микрочастиц. Не раскрыта и структура гелия.

Действительно, различие орбиталей ψ_1 и ψ_2 обычно связывают в квантовомеханической теории с наличием электрон-электронного взаимодействия. При этом предполагается, что это взаимодействие незначительно и

не нарушает сферическую симметрию атома. Но данное допущение противоречит экспериментальным данным: электрон-электронное взаимодействие приводит к почти двукратному изменению энергии связи (см. раздел 2.2.3). Т.е. уже в исходном пункте построения вычислительной схемы делаются совершенно необоснованное допущение, которое ставит под сомнение конечные результаты квантовых расчетов.

Известные методы расчета атома гелия, включая метод теории возмущения, фактически являются подгоночными, когда получение правильного (нужного) результата достигается путем выбора подходящего базиса из волновых функций типа волновых функций Слэтера. Такого рода функции включают в себя подгоночные параметры типа констант экранирования или эффективных квантовых чисел [13, 21].

В этом отношении не менее показательное рассмотрение атомов I группы. Первым из них является атом лития. Принцип Паули запрещает, чтобы третий электрон находился на заполненной $1s$ -орбитали и он вынужден разместиться на следующей орбитали. Для $n = 2$ возможны либо $2s$ -орбиталь, либо $2p$ -орбиталь. Считается, что, в отличие от водородоподобных атомов, у лития вырождение энергий снимается благодаря отличию внутриатомных взаимодействий от центрального характера взаимодействия. В силу особенности s - и p -орбиталей [21, с. 487] предполагается, что $2s$ -электрон проникает через экран, создаваемый $1s$ -электронами, и в результате этого находится под непосредственным воздействием электростатического потенциала ядра; что касается $2p$ -электрона, то его проникновение сквозь экран из $1s$ -электронов затруднительно. Из этого делается вывод о том, что в результате совместного действия эффектов экранирования и проникновения происходит разделение энергий $2s$ - и $2p$ -электронов; $2s$ -электроны оказываются сильнее связанными.

Конечно, такое объяснение не убеждает, поскольку оно построено на допущении о нефизическом явлении взаимного проникновения электронных облаков. К нефизичности самих орбиталей добавляется нефизичность «явления» проникновения. К тому же контуры $2s$ - и $2p$ -функций фактически перекрывают один и тот же внутриатомный объем, и предположение о разделении функций и тем более пренебрежение одной из них представляется умозрительным и нелогичным. Несмотря на это, гипотеза о пространственном разделении $2s$ - и $2p$ -орбиталей принята в качестве обоснования сферической конфигурации волновой функции третьего электрона атома лития, т.е. $2s$ -орбитали [21, с. 486].

Если следовать рассмотренной ранее гипотезе подобия, то структура атомов I группы должна соответствовать орбитали ψ_{n00} атома водорода. Выражения для первых трех волновых функций приведены ниже [51]

$$\begin{aligned}
 \psi_{10} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{Zr}{a_B} \right), \\
 \psi_{20} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_B} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{2a_B} \right), \\
 \psi_{30} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_B} + \frac{2Z^2 r^2}{a_B^2} \right) \exp \left(-\frac{Zr}{3a_B} \right),
 \end{aligned} \tag{1.102}$$

где r — радиус-вектор, соответствующий выделенной точке, a_B — борковский радиус, Z — порядковый номер элемента.

Радиальные зависимости этих орбиталей показаны на рис. 1.5. Здесь же приведены радиальные зависимости $\psi^2(r/a_B)$. Первая из них представляет водородоподобные атомы в основном состоянии. Затем осуществляется «перенормировка» в результате чего вторая орбиталь ψ_{20} приписывается атому лития, третья — атому натрия. Последующие орбитали ψ_{40} (атома калия),

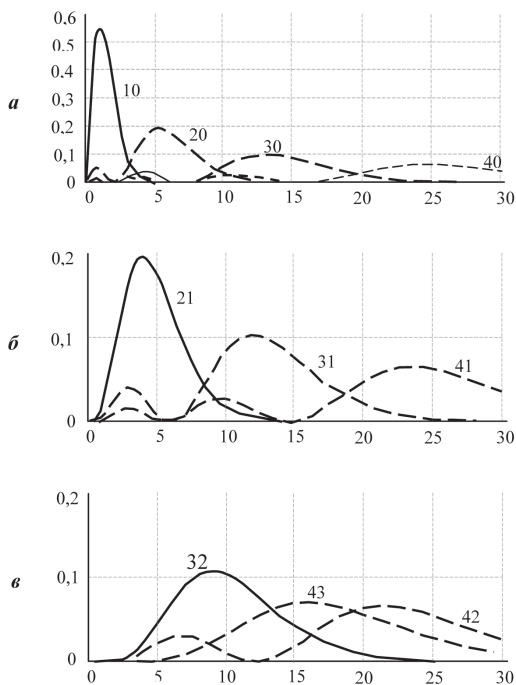


Рис. 1.5. Радиальная зависимость простейших атомных 1s-, 2s- и 3s-орбиталей.

ψ_{50} (атома рубидия) и ψ_{60} (атома цезия) подобны тем, что приведены на рис. 1.5. Общим для них является экспоненциально спадающий характер и максимальная вероятность найти электрон вблизи ядра (?). Характерным для всех орбиталей также является то, что вероятность обнаружить электрон на большом расстоянии r от ядра хотя и мала, но конечна (?). Все возражения, выдвинутые ранее в отношении орбитали атома водорода, справедливы и в отношении к вновь сконструированным орбиталам ψ_{n00} .

Различие между орбиталью атома водорода и орбиталями атомов I группы в том, что у орбитали водорода число n — это номер энергетического уровня атома в возбужденном состоянии, а у орбиталей ψ_{n00} — это номер оболочки атома. Произошла явная подмена. Решения уравнения атома водорода в возбужденном состоянии оказались приравненными электронным состояниям атомов I группы в основном (невозмущенном) состоянии. Конечно, такое отождествление неправомерно и недопустимо. Последствием этого шага стало смешение порядковых номеров оболочек атома и главных квантовых чисел атома в возбужденном состоянии, когда отсчет возбужденных состояний принимается как продолжение нумерации оболочек атома. Такое смешение привело к неимоверной путанице в систематике атомных спектров и в еще большей степени затруднило расшифровку атомных спектров и их интерпретацию.

Другой примечательный факт. Все волновые функции ψ_{nlm} начинаются из центра атомов, независимо от числа внутренних оболочек n . Это означает, что все орбитали с номером n вынуждены пересекать орбитали с номерами 1, 2, ..., $(n - 1)$. Отсюда следует, что результирующее распределение электронной плотности становится все более сглаженным по мере увеличения числа оболочек (в силу вероятностного, облакообразного распределения каждого электрона). Во-первых, такое положение орбиталей должно быть обосновано; даже в облакообразном виде электроны не могут не взаимодействовать между собой. А во-вторых, такое строение атомов с перекрывающимися оболочками противоречит экспериментально установленной оболочечной структуре атомов и, соответственно, структуре периодической таблицы Менделеева. С увеличением квантового числа n обоснование сферичности ns -орбиталей становится еще более проблематичным из-за появления новых np -, nd -, nf -, ng - и nh -орбиталей и их быстрого ветвления.

Очевидно, что стремление дать обоснование факту сферической симметрии ns -орбиталей, который подтверждается всем наличным эмпирическим материалом (данные потенциалов ионизации, оптические и рентгеновские спектры), выглядит как неудачная попытка любыми средствами подогнать выводы квантово-волновой теории под экспериментальные результаты.

В принципе ничего нового не предъясняется при попытке дать обоснование сферической симметрии ns -орбиталей атомов II группы. При-

водимые аргументы те же, что и в случае атома гелия, хотя их убедительность только снижается по мере увеличения квантового числа n .

Ситуация усугубляется в еще большей степени при переходе к рассмотрению атомов III и последующих групп таблицы Менделеева. Для атомов 2-го периода $n = 2$, разрешенные квантовые числа l могут принимать значения 0 ($2s$ -орбиталь) или 1. При $l = 1$ имеют место p -орбитали, которые отличаются наличием у электрона орбитального углового момента; ему соответствует квантовое число m , которое может принимать значения $+1, 0, -1$. Разным значениям m соответствуют орбитали с разными ориентациями p_x -, p_y - и p_z -орбиталей. Если следовать принципу Паули, то каждой p -орбитали соответствует по две антипараллельные ориентации спинов. В результате валентные электроны атомов второго периода (B, C, N, O, F, Ne) последовательно заполняют все шесть p -состояний. Волновая p -функция имеет вид

$$\psi_{2p} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \begin{cases} \cos\theta & (m=0) \\ \sin\theta \cos\theta & (m=+1) \\ \sin\theta \sin\varphi & (m=-1), \end{cases} \quad (1.103)$$

где r , θ и φ – радиус и углы в сферической системе координат.

Из этого уравнения следует, что все 6 p -орбиталей имеют одинаковые конфигурации, что предполагает у них одинаковые энергетические состояния. Но данный вывод противоречит эксперименту. Энергии атомов в каждом из периодов таблицы Менделеева существенно различаются между собой и, более того, они имеют близкую к линейной зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента в соответствующем периоде. И наоборот, тот факт, что энергии связи p -элементов различаются между собой, может свидетельствовать о неприменимости уравнения (1.103).

Из уравнения (1.103) также следует, что действительный радиус a - p атомов (как радиус сферы, заключающей в себе 90–99% электронной плотности) оказывается несоизмеримо больше их орбитальных радиусов a_0 . Рассчитываемые по (1.103) радиусы находятся в пределах $a \approx (3 \div 4)a_0$. Подстановка в это соотношение литературных данных по орбитальным радиусам p -элементов приводит к нереалистическим значениям радиусов a , особенно для атомов I и II группы таблицы Менделеева. Из данного факта также следует неправомерность применения уравнения (1.103) к описанию электронного строения атомов.

На рис. 1.6 приведены p -орбитали, характеризующие распределение электронной плотности в виде $\rho\left(\frac{r}{a_0}\right)$. Угловое распределение электронной плотности, соответствующее p -орбиталям, имеет вид ган-

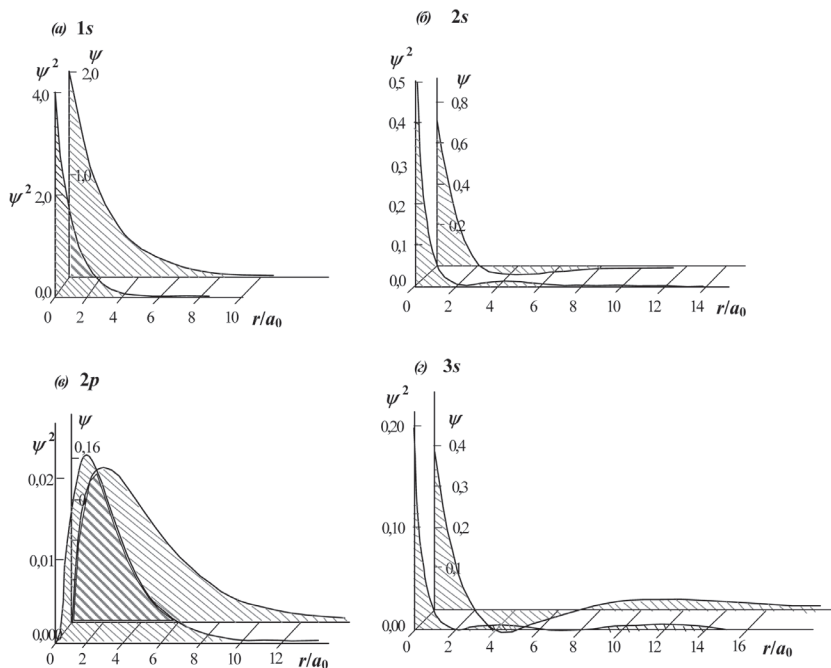


Рис. 1.6. Распределение электронной плотности ρ атома водорода для разных квантовых чисел n, l .

телей, ориентированных по осям x , y и z . Возможно, что такой гантелеобразный вид p -орбиталей подтолкнул к мысли объяснить химическую связь, исходя из идеи направленного взаимного проникновения электронных оболочек атомов вдоль оси симметрии функции распределения

электронной плотности $\rho\left(\frac{r}{a_0}\right)$. Собственно, эта гипотеза в последую-

щем закрепились в виде теории химической связи, которая стала одним из важных факторов в самоутверждении квантово-волнового учения. Более того, в учебной и монографической литературе утвердилось мнение, что геометрия простых молекул служит экспериментальным подтверждением правильности принятой квантово-волновой методологии. Как показывает анализ, все это не более чем желаемое, которое выдается за действительное. Чтобы согласовать «квантовые» «картинки» с реальным строением молекул, потребовалось прибегнуть к надуманной гипотезе гибридизации связей.

Картина становится еще более запутанной при рассмотрении электронного строения атомов третьего и последующих периодов. Так, при $n=3$

число типов орбиталей должно возрастать до 9; к s - и p -орбиталям прибавляются $5d$ -орбитали ($l = 2$), которые имеют более сложную пространственную конфигурацию (в виде гантелей и четырех лепестковых розеток). Но у атомов 3-го периода (n -оболочки) такого рода конфигурации вообще отсутствуют. При $n = 4$, к s -, p -, d -орбиталям прибавляются еще 7 типов f -орбиталей, большинство из которых в принципе не удастся изобразить в реальном пространстве. На этом увеличение числа орбиталей не заканчивается; у атомов последующих оболочек должны появиться g -, h - и i -орбитали.

К этому следовало бы добавить еще и то, что квантовые числа m входят в показатель экспоненциальной функции, которая, будучи комплексной функцией, в принципе не может быть отображена в действительном пространстве.

Представляемые для демонстрации электронного строения атомов «квантовые» ψ -картинки нельзя воспринимать как реальные структуры; это не более чем гипотетические построения, которые не имеют ни теоретического, ни экспериментального подтверждения.

Все это лишний раз подтверждает абсурдность идеи отождествления решений уравнения Шредингера для абстрактного атома водорода (у реального атома водорода отсутствуют какие-либо орбитали, кроме гипотетической s -орбитали) с действительными конфигурациями атомов и их переноса на описание электронного строения реальных многоэлектронных атомов. Это равносильно тому, что возводить высотное здание без фундамента.

Невозможность применения квантово-волновых представлений к описанию электронного строения атомов сейчас стало очевидным. Все попытки решить уравнение Шредингера хотя бы для атома гелия (не говоря уже о многоэлектронных атомах) оказались безрезультатными. Принятое на сегодняшний день одноэлектронное приближение уравнения Шредингера, основанное на идее самосогласованного внутриатомного поля, в принципе исключает постановку задачи изучения электронного строения атомов, поскольку в основе данного подхода заложена процедура усреднения электронной плотности по всему объему атома. Круг замкнулся: надуманная идея, приписывающая микрочастицам волновые свойства, дискредитировала сама себя. Атомная физика, которая по своему предназначению, казалась бы, должна заниматься изучением электронного строения атома, фактически пришла к выводу о невозможности ее осуществления в рамках квантово-волновой парадигмы.

К числу важнейших достижений квантовой механики причисляют возможность объяснения с ее помощью строения периодической таблицы элементов Д.И. Менделеева. Основой для этого служит описание атома с помощью набора квантовых чисел n , l , m . Главное квантовое число n соответствует нумерации периодов таблицы. Азимутальное квантовое число l отвечает за конфигурацию электронов в каждом из периодов; при этом число l может принимать численные значения $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

Квантовое число m представляет орбитали с различными ориентациями; число m может принимать следующие значения: $m = l, l - 1, l - 2, \dots, -l$. Дополнительно к этим правилам примыкает **принцип исключения Паули**, согласно которому «любую орбиталь могут занимать не более двух электронов, при этом их спины должны иметь противоположные направления». На основании этого свода правил был сформулирован уже упомянутый выше **принцип заполнения**.

Согласно данному принципу, электрон заселяет самое нижнее энергетическое состояние. Вторым электрон подселается к первому (с учетом противоположной ориентации их спинов). Третий электрон переходит на следующую, более высокую орбиталь, четвертый спаривается с ним и т.д. Чтобы построить электронную конфигурацию атома с порядковым номером Z , надо построить ряд из орбиталей соответствующих последовательностей энергий $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < \dots$ с последующим размещением Z электронов, начиная с орбиталей низшей энергии, в соответствии с принципом Паули.

Сегодня данный подход остается основой для объяснения периодичности элементов. K -оболочку ($n = 1$) образуют 2 электрона (с противоположными спинами), L -оболочку ($n = 2, l = 0, \pm 1$) образуют 8 электронов, M -оболочку ($n = 3, l = 0, \pm 1, \pm 2$) согласно методу заполнения должно формировать 18 электронов. Но в реальной таблице Менделеева M -оболочка имеет всего 8 электронов. Более того, все внешние оболочки атомов VIII группы также имеют по 8 электронов, то есть уже на третьем периоде произошел сбой в изложенном выше порядке построения таблицы Менделеева.

Этот сбой нельзя объяснить случайным отклонением от некоторого фундаментального закона, лежащего в основании построения периодической таблицы Менделеева. Изложенный принцип заполнения в корне ошибочен. Он не соответствует действительной периодичности элементов, проявляющейся в строгом построении 8-и электронной конфигурации внешних оболочек (завершающих каждый из периодов) (см. раздел 3.2). Он не учитывает и не «замечает» факт дозаполнения внутренних оболочек d - и f -электронами, выстраивая их в один ряд с внешними (валентными) электронами. Собственно принцип заполнения не отражает самого главного в построении периодической таблицы — энергетического состояния атомов. Этому принципу соответствует идеализированная схема заполнения энергетических уровней водородоподобных орбиталей, которые, как уже было показано, весьма условно могут характеризовать действительную эволюцию химических элементов. Принцип Паули носит частный и вынужденный (*ad hoc*) характер, выражая из всех возможных внутриатомных сил взаимодействий самые слабые-спин-спиновые взаимодействия. Чтобы обосновать различие между s - и p -электронами, приходится наряду с понятием оболочек вводить новые искусственные образования типа подоболочек, электронных слоев и т.п. [9].

Конечно, полученный результат можно было бы предвидеть. Формальное описание атомов на основании абстрактных квантовых чисел не может заменить описание действительного электронного строения атомов. Строение таблицы Менделеева является результатом естественных процессов самоорганизации электронов в центральном поле ядер, приведших к химической эволюции элементов (см. раздел 3.2).

Считается, что именно квантовая механика дала исчерпывающее объяснение образованию молекул. Квантовомеханическое объяснение основано на формализме атомных орбиталей и простой идее, заключающейся в том, что при достаточном сближении атомов результирующая волновая функция системы из этих атомов должна учитывать неразличимость электронов; в этом случае волновую функцию системы можно представить как суперпозицию волновых функций исходных атомов, типа $\psi = k_1\psi_1 + k_2\psi_2$. Получаемая таким образом волновая функция ψ принимается для расчета энергии связи атомов, которая выступает в качестве критерия устойчивости образуемой молекулы и служит критерием согласования расчета с данными эксперимента.

Независимо от того, насколько верны проводимые расчеты, результат этих расчетов не может претендовать на выход за пределы принятого в исходном пункте формализма волновых функций. Этот вывод подтверждается хотя бы тем, что в конечное выражение для энергии связи атомов в молекуле входят такие специфические слагаемые, как кулоновский и обменный интегралы, а также специфические понятия типа интеграла перекрывания, которые обязаны сугубо «квантовой природе» микрочастиц. Очевидно, что квантово-волновое описание не приближает к пониманию природы и механизмов образования химической связи.

Принято считать, что с помощью волновой механики удалось найти объяснение устойчивости атомов. Оно сводится к тому, что нужно решить уравнение Шредингера и найти тем самым его решения, которым соответствуют энергии связи электрона в центральном поле ядра (остова). Это поле задано изначально и обязано заряду ядра атома. Фактически это означает, что сначала подбирается уравнение, которое удовлетворяет условию устойчивости атома, а после этого констатируется данный факт как доказательство устойчивости атома [54, с. 238].

Приводимое в атомной физике объяснение механизма достижения устойчивости атомов также не убедительно. «Недостаток», который приписывается классическим представлениям в рамках планетарной модели Резерфорда-Бора, в квантово-волновой механике не устраняется. Дело в том, что модель падающего на ядро электрона, принятая в квантово-волновой теории атома водорода, не исключает собственно движения электрона, в каком бы экзотическом (облакообразном) виде его не представляли [21, с. 479]. В кулоновском поле ядра электрон приобретает колебательный характер, что неизбежно предполагает движение с ускоре-

нием вдоль радиуса атома. И проблема объяснения устойчивости атома в данном случае только усугубляется, поскольку ускорение обусловлено изменением скорости движения (в отличие от движения электрона по круговой орбите, для которого скорость электрона постоянна, а ускорение связано лишь с изменением направления вектора движения).

Итак, можно констатировать, что за истекшие более чем 80 лет с момента создания квантовой теории атома водорода теория многоэлектронных атомов продемонстрировала свою ограниченность и бесперспективность. Данный неутешительный вывод следует, если при определении уровня действенности теории руководствоваться объективными критериями оценки: 1) соответствием теории эксперименту; 2) применимости ее на практике; 3) внутренней непротиворечивостью и логикой вывода. Рассмотрим, насколько соответствует перечисленным требованиям общепринятая в современной атомной физике квантовая теория атомов в приближении Хартри-Фока.

Рассчитываемой величиной квантовой теории атома является энергия — либо полная энергия атома, либо энергия связи отдельных электронов. Причем наибольший интерес представляет энергия отдельных электронов [94, с. 202]. Исходя из критерия соответствия по п. 1 расчеты многоэлектронной теории атомов должны быть согласованы с экспериментальными данными по потенциалам ионизации. Ограничимся рассмотрением атомов в основном (невозбужденном) состоянии. Как было показано в разделе 1.2.5, решение уравнений Хартри-Фока проводится численно. Полученные функции обычно представляют в виде таблиц [47]. В свою очередь, на основании данных радиальных функций могут быть найдены энергии, соответствующие внешним оболочкам. Результаты расчета так или иначе сравниваются с данными по потенциалам ионизации, то есть в качестве «эталона» для сравнения, как уже было отмечено ранее, в конечном итоге выступает потенциал ионизации. Но потенциал ионизации не является абсолютной мерой энергии связи электрона с ядром. Дело в том, что при определении потенциала ионизации происходит значительная перестройка энергетического уровня конечного (ионизированного) состояния атома за счет перестройки электронной оболочки в результате удаления электрона [57]. Поэтому потенциал ионизации можно считать равным энергии связи только в некотором достаточно грубом приближении. Это означает, что и погрешность всех квантовых расчетов энергетических величин, не может быть меньше инструментальной погрешности потенциала ионизации. Что касается погрешности теоретической модели, то ее трудно оценить в силу того, что до настоящего времени отсутствует единый подход к выбору базиса атомных орбиталей. И, главное, не установлена связь волновой функции с реальным внутриатомным строением. Здесь уместно еще раз обратить внимание на то, что метод Хартри-Фока (основанный на методе самосогласованного поля) зачастую совершенно безосновательно относят к абсолютному методу ab

initio. Дело в том, что сама процедура самосогласования предполагает «уточнение» (оптимизацию) пробного набора волновых функций путем введения соответствующих подгоночных параметров.

В известном справочнике по свойствам атомов и ионов [25] приведены параметры радиальных функций валентных электронов. Сами функции заданы в аналитическом виде и получены путем разложения в ряд по базису слэтеровских атомных орбиталей (см. раздел 1.4). В данном случае погрешность расчетов дополнительно повышается в связи с неопределенностью эмпирических констант экранирования и эффективных (слэтеровских) главных квантовых чисел, используемых при построении слэтеровских атомных орбиталей. Иногда в качестве атомных констант приводятся данные расчета радиусов атомов [95]. Погрешность их расчета еще большая, поскольку формулы для расчета включают энергию связи и эффективный заряд, определяемые через константу экранирования.

Таким образом, по пункту «соответствие эксперименту» квантовую теорию многоэлектронных атомов в самом оптимистическом варианте можно оценить на уровне 10%, что фактически граничит с уровнем качественного описания.

Обратимся к рассмотрению квантовой теории атомов с точки зрения удобства ее применения при проведении практических расчетов. Как было показано в разделе 1.4, уравнением квантово-волнового метода является интегродифференциальное уравнение. Его приходится решать численным интегрированием, поэтому волновая функция получается не в аналитическом виде, а в виде таблиц численных значений [51, 59]. Расчеты атомов не относятся к числу рутинных и далеко не всегда могут служить инструментом в повседневной практике. Общую схему решения уравнения квантовой теории атомов можно представить в следующем виде: выбор базисного набора атомных орбиталей → линейная комбинация атомных орбиталей → процедура самосогласования потенциалов → решение детерминанта Хартри-Фока → введение поправок типа поправки на конфигурационные взаимодействия. Конечно же, такую громоздкую процедуру проведения расчетов трудно признать приемлемой для практических приложений, доступных рядовым пользователям.

Рассмотрение последнего пункта анализа квантовой теории атомов «внутренняя непротиворечивость и логика выбора» начнем с уже упоминавшейся цитаты из классического учебника по атомной физике: «... уравнение Шредингера не имеет строгого вывода. Оно не выводится, но устанавливается, и правильность его подтверждается согласием с опытом» [56, с. 487]. В то же время в многочисленной учебной и монографической литературе утверждается, что фундаментом современной атомной физики является квантовая механика, в основе которой лежит волновое уравнение Шредингера. Сегодняшний подход к решению уравнения Шредингера основан на гипотезе о неразличимости электронов

и последующей процедуре самосогласования потенциалов входящих в атом электронов (см. раздел 1.4). Результатом данного одноэлектронного приближения является волновая функция, квадрат которой выражает вероятность нахождения электрона в некотором элементарном объеме. Вероятностная интерпретация волновой функции приводит к представлениям об электронном облаке, т.е. фактически к модели бесструктурного атома. Тем самым атомная физика ограничила себя и свое развитие на уровне представлений о бесструктурном атоме (см. раздел 1.3 и 1.4).

Отсюда следует, что квантовая теория многоэлектронных атомов не отвечает ни одному из перечисленных выше требований, предъявляемых к «обычным» теориям при оценке их правомерности. Прошло достаточно много времени (более 80 лет) для того, чтобы выявить и реализовать потенциальные возможности квантовой теории атома. Надо полагать, что эти возможности исчерпаны. Необходимы новые идеи, новые подходы к построению действенной теории многоэлектронных атомов.

Таким образом то, что сегодня принято считать современной теорией многоэлектронных атомов, не выдерживает элементарной критики. Вопреки действительному положению вещей, в атомной физике утверждается обратное: будто бы обоснованием квантовомеханического подхода служит согласование рассчитываемых величин с экспериментом. Все поставлено с ног на голову. Создается ложное представление о действительном состоянии науки о веществе. И, как следствие, многочисленные ссылки на специфику квантовых эффектов, затрудняющих постановку и практическую реализацию квантовой теории. Происходит смешение совершенно разных явлений: квантовые явления, связанные с дискретностью энергетических уровней атомов и молекул в их возбужденном состоянии, и явления, связанные с размерами атомно-молекулярных систем. Первые существенны только в условиях сильного возмущения основного состояния микрочастиц и потому никакого отношения к проблеме построения искусственных атомно-молекулярных систем, предназначенных для работы в нормальных условиях эксплуатации, не имеют. Все «тонкости» атомно-молекулярной сборки наносистем находят свое исчерпывающее объяснение в рамках классических представлений об атомных и молекулярных взаимодействиях.

Анализ динамики становления науки о веществе показывает, что логическая линия ее развития (см. выше) претерпела сбой на этапе «неэмпирическое описание», когда физическое осмысление явлений и процессов материального мира было подменено математическими абстракциями типа волновых функций. Приходится констатировать, что физика электронного строения многоэлектронных атомов зашла в тупик. Переход к описанию молекул и плотных веществ строится на основе различных процедур, которые в конечном итоге сводятся к комбинации атомных орбиталей исходных атомов. Поэтому все недостатки, присущие квантовомеханическому методу описания отдельных атомов, переносят-

ся на описание молекул и плотных веществ. Очевидно, что необходимо вернуться к исходным позициям доквантового периода науки о веществе и восстановить прерванную логику научных исследований в области электронного строения вещества.

Другие подходы к описанию многоэлектронных атомов. Исследования электронного строения вещества ведутся широким фронтом, хотя и рассредоточены по разным разделам физики. В каждом из этих разделов выработаны характерные для данной области физики методология и инструментарий. Все большее распространение находят методы компьютерного моделирования [19, 96–100], которые в некоторой степени способствуют сближению различных методов описания объектов. Вообще в области электронного строения вещества наряду с традиционным противостоянием классической и квантовой идеологий всегда имело место встречное движение, направленное на поиск компромисса между квантовомеханическим и классическим описанием вещества. Примеры тому — принцип соответствия Бора [12], теорема Гелмана-Фейнмана [19, 101], теория дифференциальной топологии и качественной динамики [101, 102], теория динамических систем [103], математическая химия [104] и др. Особо надо отметить метод функционала электронной плотности, который позволил в своем описании фактически освободиться от волновой функции и перейти к измеряемой величине — электронной плотности [105] как параметру теории. В этом отношении симптоматично высказывание [106]: «По существу, сейчас мы приходим к переоценке роли классических методов в атомной физике. Успехи этих методов, обнаруженные в последние десятилетия, связаны с недостаточной разработанностью старой классической атомной механики [107], вытесненной новой квантовой теорией».

По определению, атомная физика должна заниматься изучением свойств и строения атомов. В свою очередь свойство того или иного объекта является функцией «состава», «структуры» и «энергии взаимодействия». «Состав» атома определяется зарядом ядра и числом электронов, и при рассмотрении атома как объекта исследования является априори заданной величиной. «Энергия взаимодействия» — это энергия, характеризующая устойчивость атомов, которая определяется энергией связи выделенного электрона по отношению к ядру; это измеряемая величина, получаемая в экспериментах по удалению электрона (электронов) с внешней или с одной из внутренних оболочек атома. «Структура» атома — это электронная конфигурация атома, которая определяет взаимное расположение электронов относительно ядра и относительно друг друга и которую предстоит установить. Таким образом, свойство атома является функцией энергии связи (потенциала ионизации) и электронного строения (структуры) атома; т.е. получаемая в эксперименте величина свойства (мерой которого служит обобщенная восприимчивость [108]) является функцией «структуры» и внутриатомных взаимодействий. Такая неоднозначность связи «свойства» со

«структурой» резко ограничивает возможность экспериментального метода исследования атомов (см. раздел 2). Именно этим можно объяснить то, что в атомной физике теоретические исследования преобладают. Более того, зачастую теоретические исследования реальных объектов смешиваются с абстрактными философскими рассуждениями.

Стремление раскрыть физический смысл уравнения Шредингера и дать ему доступную для понимания классическую интерпретацию было и остается актуальным и по настоящее время. Показательной в этом отношении является работа М.Х. Шульмана [109], в которой автор предлагает рассматривать представления о квантовых объектах как об аналогах **классических осцилляторов**. Используя аналогию с теорией электрических цепей, Шульман предлагает применить метод комплексных величин к механическим осцилляторам. Движение осциллятора под действием внешней гармонической силы с частотой описывается такими же уравнениями, что и процессы в электрической цепи.

Другим примером построения неоклассической теории атома может служить теория, разработанная К.П. Агафоновым [41]. Он исходит из обобщенного закона инерции и предположения о том, что к традиционным характеристикам силового поля как материального объекта — энергии и импульса — следует добавить мнимую или скрытую массу силового поля и жесткость его при деформировании. В качестве исходного уравнения движения заряженной частицы во внешнем электромагнитном поле он принимает уравнение Лорентца

$$F \pm q(\mathbf{u}, \mathbf{B}) + m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = 0, \quad (1.104)$$

где F — внешняя электрическая сила; $\pm q$ — заряд микрочастицы; $\mathbf{u}$ — скорость частицы; $\mathbf{B}$ — индукция магнитного поля; $m \frac{d\mathbf{u}}{dt}$ — сила инерции микрочастицы, $\frac{d\mathbf{u}}{dt} = \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}$, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор траектории. Известно, что движение по (1.104) происходит по винтовой линии. В отсутствие энергообмена с внешней средой ($F=0$) имеет место движение частицы по инерции с постоянной поступательной скоростью $\mathbf{u}$ и неизменным радиусом винтовой траектории, модуль которого определяется соотношением

$$r = \frac{m\mathbf{u}}{q\mathbf{B}}. \quad (1.105)$$

С целью обобщения движения частицы по (1.104) Агафонов включает в это уравнение член, учитывающий взаимодействие данной частицы с собственным силовым полем, так что

$$\left[\frac{\mathbf{u}}{c}, \mathbf{K} \right] + m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = 0, \quad (1.106)$$

где вектор $\mathbf{K} = \pm qc\mathbf{B}$. Здесь первое слагаемое представляет векторную форму закона Гука для упругого деформирования частицей или зарядом собственного силового поля как своеобразной материальной среды, в котором K — модуль упругости силового поля; $\frac{\mathbf{u}}{c}$ — относительная или

релятивистская деформация. Природа данного деформирования обусловлена конечной скоростью распространения света в вакууме; при $c = \Gamma$ упругая сила в уравнении становится равной нулю. Радиус траектории такого движения равен

$$r = \frac{m u c}{K}. \quad (1.107)$$

Уравнение (1.106) представляет обобщенный закон инерции, согласно которому вращение частиц является их имманентным свойством. В этом отношении корпускулярно-волновой дуализм получает свое конкретное и наглядное выражение в системе частица — поле, а классический закон инерции Галилея представляет предельный случай нулевого силового поля, когда

$$K = 0, \quad \frac{du}{dt} = 0, \quad u = \text{const}.$$

Уравнение (1.106) спирального или винтового движения свободной частицы может быть представлено в виде [41]

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{K u}{m c} \quad (1.108)$$

или, после соответствующих преобразований,

$$\left(\frac{d^2 r}{dx^2} \right) u^2 = \frac{K u}{m c}. \quad (1.109)$$

На основании (1.108) и (1.109) можно получить волновое уравнение

$$\frac{d^2 r}{dx^2} u^2 = \frac{d^2 r}{dt^2}, \quad (1.110)$$

которое выражает одно из основных положений квантовой механики: движение материальной частицы по инерции в отсутствие внешних сил и полей сопровождается волновым процессом.

Возможна и другая форма представления волнового процесса. В уравнении (1.110) второе слагаемое представляет собой центростремительное ускорение в процессе вращения частицы вокруг оси спирали

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{(iu)^2}{r} = -\frac{u^2}{r}.$$

При подстановке этой величины в (1.110) и после соответствующих преобразований можно получить

$$\frac{d^2 r}{dx^2} - \frac{2mW}{\hbar^2} r = 0, \quad (1.111)$$

где $W = \frac{mu^2}{2}$ — кинетическая энергия частицы.

В классической и квантовой механике полная энергия движущейся частицы равна сумме кинетической T и потенциальной U энергии $\mathcal{E} = T + U$. Тогда уравнение (1.111) можно записать в виде волнового уравнения Шредингера

$$\frac{d^2 r}{dx^2} = \frac{2mr}{\hbar^2} (\mathcal{E} - U). \quad (1.112)$$

Его отличительной особенностью является то, что вместо вероятностной ψ -функции в это уравнение входит радиус винтовой траектории микрочастицы.

Для нестационарного состояния атома в теории Агафонова также получено уравнение, по форме совпадающее с нестационарным уравнением Шредингера, в которое входит другой физический параметр — частота колебаний системы [41].

Представления об электроны, движущемся по спирали, позволяют создать наглядную модель атома (см. раздел 1.2.6), а также дать описание с помощью волновых уравнений. Эта идея не нова и нашла свое отражение также в работах [27, 42]. При этом предполагается, что электрон участвует в одновременном движении по орбите вокруг ядра и в винтовом движении относительно орбитальной траектории. В результате движение электрона принимает спиралеобразный характер, а волновая функция приобретает смысл радиуса винтовой линии электрона.

Принципиально другой подход к расчету электронных систем предложен Л. Томасом и Э. Ферми. В теории Томаса-Ферми распределение частиц в многочастичной системе характеризуется не волновой функцией, а электронной плотностью. При этом описание состояний отдельных электронов с применением индивидуальных волновых функций заменяется статистическим средним. Квазиклассическое приближение, лежащее в основе модели Томаса-Ферми, не выполняется на малых расстояниях от ядра и вдали от него. Оптимальная область приложения теории Томаса-Ферми соответствует тяжелым атомам с достаточно большим числом электронов. Модель Томаса-Ферми не дает возможности описа-

ния деталей электронного строения атома, но передает общий характер распределения электронной плотности [111]. Теория Томаса-Ферми не нашла своего продолжения в атомной физике.

Другой подход к решению уравнения Шредингера основан на методе **псевдопотенциала**, идея которого принадлежит Э. Ферми. Его внедрение в практику расчетов стало возможным после установления связи псевдопотенциала с методом ортогонализированных плоских волн. Дело в том, что взаимодействия валентных электронов с электронами атомного остова относительно невелики и электроны атомного остова и ядро можно рассматривать как единое целое, не имеющее внутренней структуры. В этом случае истинную потенциальную энергию всех электронов представляется возможным заменить некоторым эффективным потенциалом. С его помощью могут быть получены одноэлектронные волновые функции и соответствующие им энергии одноэлектронных состояний [112, 113]. Применение метода псевдопотенциала к атомам ограничено волновыми представлениями об электронном строении атомов. Этот метод весьма близок к методу определения внутриатомных энергий в диполь-оболочечной модели (см. раздел 3).

Интересные исследования в отношении применимости квантомеханического описания атомов выполнены Ю.И. Кулаковым [114]. В своих исследованиях он исходит из свойств симметрии элементов. Атомы водорода и водородоподобные катионы обладают симметрией, которые описываются группой Малкина и Манько $SU(2) \times SO(4, 2)$. Ее представление характеризуется четырьмя квантовыми числами n, l, m и m_s (см. раздел 1.3). Что касается остальных атомов, то они, по его мнению, не обладают какой-либо групповой симметрией. Наличие симметрии в одном случае и отсутствие ее в другом является главным свидетельством принципиального различия сравниваемых систем, то есть многоэлектронные атомы в принципе нельзя описать по образцу атома водорода с помощью квантовых чисел n, l, m и m_s . К множеству химических элементов, по их мнению, скорее применима симметрия, описываемая группой Румера-Фета $SU(2) \times SU(2) \times SO(4, 2)$. Ее представление характеризуется пятью квантовыми числами, которые представляют собой порядковые номера соответственно гипермультиплета в исходной последовательности, супермультиплета в гипермультиплете, мультиплета в супермультиплете, дублета в мультиплете и химического элемента в дублете. «В основе этого деления лежит не строение внешней оболочки атома, а факт существования универсальной симметрии Румера-Фета, присущей всему множеству химических элементов как единому целому» [114].

Как уже было отмечено, в последнее время стали все более заметными тенденции к снятию противопоставления квантовомеханического и классического описаний атомов и атомных процессов. Примером тому может служить установленная связь волновой функции с электронной плотностью (например, при построении теории функционала электрон-

ной плотности) [111, 115], рассмотренные выше неоклассические теории атомов, новые квазиклассические и классические методы описания столкновительных и излучательных атомных процессов в плазме [106]; классические методы оказались эффективными и при рассмотрении эффектов Штарка и Зеемана, которые обычно относят к сугубо квантовым задачам. Опять же, симптоматично высказывание «Сейчас мы приходим к переоценке роли классических методов в атомной физике» [106].

Имеются и более категоричные заявления в оценке современной атомной физики. Например, Г. Шпеньков [46] считает, что квантовомеханическая теория атома ошибочна и мифологична; принципиальную ошибку Шредингера Шпеньков видит в том, что в исходном волновом уравнении совершенно безосновательно вместо волнового числа ($= 2\pi/\lambda$) введена потенциальная функция; он утверждает, что ψ -функция выступает как математический образ волнового процесса и отражает реальную картину потенциально-кинетического поля.

Несомненный интерес представляют исследования А.Ю. Хренникова [53]. Они не имеют прямого отношения к теории многоэлектронных атомов, но они важны в методическом и концептуальном отношении. Хренников считает, что проблему квантовомеханического описания следует решать, опираясь на так называемые предквантовые теории. Одним из примеров такого рода теорий может служить **бомовская** механика. В ее основе лежит идея ведущей волны де Бройля. При этом динамика электрона описывается уравнением Ньютона. Но вместе с этим вводится новое понятие **квантовой силы**, которая также влияет на траекторию электрона, то есть каждая микрочастица из ансамбля находится в «несиловом» поле окружающих ее микрочастиц. Хренников считает, что бомовская механика не решает проблемы квантовой механики, а выход за ее пределы представляется совершенно формальным [53]. По его мнению, важную роль в утверждении копенгагенской концепции сыграли так называемые теоремы невозможности. Согласно этим теоремам результаты квантовой механики не могут быть получены с привлечением какой-либо статистической модели и как следствие этого — нельзя создать детерминистическую модель, дающую более детальное описание природы [53]. Было доказано несколько теорем невозможности, из которых наибольшую популярность получила теорема Белла, в которой он обосновал явление нелокальности (наличие действия на расстоянии) и которое в последующем вроде бы нашло свое экспериментальное подтверждение [115].

Другой вариант выхода за пределы квантовой механики А.Ю. Хренников предлагает в своей **предквантовой классической статистической теории поля** [53]. Он показал, что квантовая механика может быть представлена как асимптотическая проекция классической статистической механики, но с бесконечномерным фазовым пространством. Данная теория, по утверждению автора, более фундаментальна, чем квантовая механика. Квантовая ме-

ханика неполна, а средние значения **наблюдаемых**, предсказываемые квантовой механикой, являются приближением действительных статистических средних, которые следуют из теории Хренникова.

Рассмотренные выше теории многоэлектронных атомов далеко не исчерпывают всех исследований в данной области. Это скорее примеры альтернативных теоретических построений, которые должны пройти этап открытой дискуссии с целью выработки оптимального варианта теории. И пока трудно отдать предпочтение той или иной теории или тому или иному подходу. Нужен тщательный анализ и всестороннее исследование вновь появляющихся теорий атомного строения. К сожалению, обсуждение **классических** и **неоклассических теорий** в настоящее время затруднено в связи с предвзятым к ним отношением со стороны редакций академических журналов.

Выводы

1. Атомизм как учение об атомном строении материи возродилось на новой эмпирической основе, когда была установлена сложная электрон – протон – нейтронная структура атома. Данное обстоятельство послужило импульсом к поиску приемлемых теоретических моделей атома. Этот процесс, начавшийся в начале XX века, завершился созданием квантовой теории атома водорода (1926 г.) и квантовой теории многоэлектронных атомов в приближении Хартри-Фока (1930 г.). На их основе была сформирована атомная физика, которая в методологическом отношении сохранилась до настоящего времени.
2. В основание квантово-волнового описания атомов в настоящее время положено уравнение Шредингера, которое не имеет ни теоретического, ни экспериментального обоснования. Описание атомов опирается на умозрительные и не подтвержденные представления об электронных орбиталях. Имеются основания для сомнений в правомерности уравнения Шредингера даже в приложении его к атому водорода, являющегося фундаментом всего здания современной атомной физики.
3. Возможность описания атома водорода с помощью уравнения Шредингера в свое время вселила надежды на применимость квантовой теории к многоэлектронным атомам. Однако многолетние ожидания в создании такой теории не оправдались. Более того, вероятностно-волновые представления о характере движения электрона в атоме и по сей день вызывают критическое отношение к самой теории многоэлектронных атомов, а лежащие в основании теории концептуальные положения находятся в про-

тиворечии с данными эксперимента. Приходит осознание того, что возможности квантовой механики в построении действенной теории многоэлектронных атомов исчерпаны и становится все более очевидной необходимость новых альтернативных подходов. Косвенным подтверждением тому может служить наметившееся в последнее время стремление к снятию противопоставлений квантовомеханического и классического описаний атомов.

4. К настоящему времени предложен ряд моделей атомов и альтернативных теорий, претендующих на создание неоклассической атомной физики. Их главный недостаток видится в том, что все они не имеют достаточного эмпирического обоснования. Сегодняшнюю ситуацию в атомной физике можно охарактеризовать как тупиковую, когда возможности старой (квантово-волновой) теории исчерпаны, а созданию новой теории препятствует сложившийся в атомной физике консерватизм и догматизм, поддерживаемые неведением и безразличием большей части ученых и нескрываемым лицемерием и эгоизмом адептов, апологетов и эпигонов квантово-волнового учения.

Литература

1. Чудинов В.А. Атомистические концепции в современном естествознании. — М.: Наука, 1986. — 176 с.
2. Соловьев Ю.И., Трифонов Д.Н., Шамин А.Н. История химии: Развитие основных направлений современной химии. — М.: Просвещение, 1984. — 765 с.
3. Становление химии как науки. Всеобщая история химии. — М.: Наука, 1983. — 464 с.
4. Штрубе В. Пути развития химии. — М.: Мир, 1984. — Т. 1. — 239 с.
5. Кривокорытова З.В. Философский камень XX века. — М.: Наука, 1969. — 144 с.
6. Дикерсон З., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: пер. с англ. в 2-х т. — М.: Мир, 1982. — 652 с.
7. Трифонов Д.Н. Структура и границы периодической системы. — М.: Атомиздат, 1969. — 272 с.
8. Джеммер М. Эволюция понятий квантовой механики. — М.: Наука, 1985. — 384 с.
9. Барсуков Д.А., Ельяшевич М.А. Основы атомной физики. — М.: Научный мир, 2006. — 648 с.
10. Волков А.И. Строение атомов и периодический закон. — М.: Новое знание, 2006. — 196 с.
11. Уиттекер Э. История теории эфира и электричества: Современные теории (1900–1926 гг.). — Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. — 464 с.

12. Бор Н. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1970. — 584 с.
13. Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. — М.: Мир, 1977. — 436 с.
14. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. — М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1956. — Т. 1. — 591 с.
15. Шидловский А.И. Атом водорода — самый простой из атомов. 1 из 5 частей. — Минск: ВЭВЭР, 1997. — 127 с.; М.: УРСС, 1998. — 78 с.; М.: Вестник, 2000. — 64 с.; М.: Висма, 2002. — 80 с.; М.: ЛКИ, 2007. — 144 с.
16. Толмачев В.В., Скрипник Ф.В. Квазиклассическая и квантовая теория атома водорода: Москва; Ижевск: РХД, 2008. — 132 с.
17. Вихман Э. Квантовая физика. — М.: Наука, 1974. — 416 с.
18. Ельяшевич М.А. Периодический закон Д.И. Менделеева, спектры и строение атома // Периодический закон и строение атома. — М.: Атомиздат, 1971. — С. 41–106.
19. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. — М.: Солон-Пресс, 2005. — 536 с.
20. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Сов. энциклопедия, 1988. — Т. 1. — 704 с.
21. Эткинс П. Физическая химия. — М.: Мир, 1980. — Т. 1. — 581 с.
22. Поппер К.Р. Квантовая теория и раскол в физике. — М.: Логос, 1998. — 192 с.
23. Потапов А.А. Электронное строение атомов. — Москва; Ижевск: РХД, 2009. — 264 с.
24. Милантьев В.П. История возникновения квантовой механики и развития представлений об атоме. — М.: ЛИБРОКОМ, 2009. — 208 с.
25. Власов А.Д. Атом Шредингера // Успехи физических наук. — 1993. — Т. 163. — № 2. — С. 97–103.
26. Шаляпин А.Л., Стукалов В.И. Введение в классическую электродинамику и атомную физику. — Екатеринбург: изд-во УГТУ, 1999. — 193 с.
27. Гребенщиков Г.К. Физика от Григория. — СПб., 2005. — 184 с.
28. Кожевников Д.Н. Кольцеобразные модели молекул // Журн. физ. химии. — 1996. — Т. 70. — № 6. — С. 1134–1137.
29. Рыков А.В. Гипотеза о природных причинах орбит атома водорода [Электронный ресурс] / А.В. Рыков — Режим доступа: <http://www.inauka.ru/analysis/article/35685/>.
30. Зубов Р.И. Математическая проблема квантования. — Саранск: изд-во Сарат. ун-та, 1989. — 56 с.
31. Ермаков В.И. Введение в единую механику. — М.: ЕрмАК, 1997. — 80 с.
32. Перминов А.А. Теория мироздания. — М.: изд-во «Одна восьмая», 2005. — 108 с.
33. Сурнин С.П. Структура атома. — М., 2005. — 8 с.
34. Шабетник В.Д. Фрактальная физика. — М.: Профиздат, 2000. — 415 с.
35. Протодяконов М.М., Герловин И.М. Электронное строение и физические свойства кристаллов. — М.: Наука, 1975. — 358 с.
36. Демьянов В.В. Эфиродинамический детерминизм Начал. — Новосибирск: НГМА; РИО, 2004. — 568 с.

37. Ходьков А.Е., Виноградова М.Г. Основы космогонии. — СПб.: Недра, 2004. — 336 с.
38. Гризинский М. Об атоме точно. Семь лекций по атомной физике. — Новосибирск, 2004; [Электронный ресурс] / М. Гризинский — Режим доступа: <http://www.iea.cyf.gov.pl/gryzinski/ramkirus>.
39. Snelson K. Snelson s Atoms. [Электронный ресурс] / К. Snelson — Режим доступа: http://www.kennethsnelson.net/articles/snelsons_atom_hans_von_beyer.htm.
40. Кушелев А., Полищук С., Писаржевский С. Формы, механизмы, энергия наномира // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. — 2002. — № 6. — С. 72–76.
41. Агафонов К.П. Физика реального мира. — М., 2005. — 128 с.
42. Галиев Р.С. Концепция динамической структуры атома в пространстве потенциальных сфер. — Минск: Технопринт, 2005. — 234 с.
43. Коновалов В.К. Основы новой физики и картины мироздания. [Электронный ресурс] / В.К. Коновалов — Режим доступа: <http://www.newphysics.narod.ru/bookrus.htm>.
44. Ацюковский В.А. Общая эфиродинамика. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 584 с.
45. Клевцов М.И. Раскрытие тайн мироустройства. — М.: ТОО «Петрол-М», 1995. — 168 с.
46. Shpenkov G.P., Kreidik L.G. Schr dinger s Errors of Principle // Galilean Electrodynamics. — 2005. — V. 16. — № 3. — P. 51–56.
47. Kreidik L., Shpenkov G.P. Atomic Structure of Matter-Space Bydgoszcz, 2001. — 584 p.
48. Цивинский С.В. Физика XXI века. — М.: Компания «Спутник+», 2007. — 408 с.
49. Канарев Ф.М. Начало физхимии микромира. — Краснодар: КГАУ, 2005. — 510 с.
50. Солоневич Ю. О природе света и химических элементов. [Электронный ресурс] / Ю.О. Солоневич — Режим доступа: <http://www.membrana.ru/articles/renders/2002/06/20/115400.html>.
51. Флайгер У. Строение и динамика молекул. — М.: Мир, 1982. — Т. 1. — 408 с.
52. Офир Дж. Физика. Т. 2. — М.: Мир, 1981. — 288 с.
53. Хренников А.Ю. Введение в квантовую теорию информации. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 254 с.
54. Вильф Ф.Ж. Логическая структура квантовой механики. — М.: Эдиториал УРСС, 2003. — 256 с.
55. Аккарди Л. Диалоги о квантовой механике. Гейзенберг, Фейнман, Академус, Кандидо и Хамелеон на ветке. — Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2004. — 448 с.
56. Шпольский Э.В. Атомная физика. — М.: Физматгиз, 1963. — Т. 1. — 576 с.
57. Потапов А.А. Деформационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2004. — 511 с.

58. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, 2001. — 519 с.
59. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М.: Мир, 1978. — 662 с.
60. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в квантовую физику. — М.: Наука, 1988. — 328 с.
61. Толмачев В.В., Федотов А.А., Федотова Г.В. Основы квантовой механики. — Москва; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. — 240 с.
62. Гейзенберг В. Физика и философия. Часть и целое. — М.: Наука, 1989. — 400 с.
63. Пенроуз Р. Путь к реальности или законы, управляющие Вселенной. — Москва; Ижевск: РХД, 2007. — 912 с.
64. Бунге М. Философия физики. — М.: Прогресс, 1975. — 218 с.
65. Лакатос И. Фальсификация и методология научно-исследовательских программ // В кн.: Кун Т. Структура научных революций. — М.: ООО «Издательство АСТ», 2001. — 608 с.
66. Марков М.А. О трех интерпретациях квантовой механики. — М.: ЛИБРОКОМ, 2010. — 112 с.
67. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. — М.: Высшая школа, 1963. — 620 с.
68. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. — М.: Физматлит, 1959. — 524 с.
69. ачков Ю.В. Вероятностная революция в науке. — М.: Научный мир, 1999. — 144 с.
70. Янчилин В.Л. Логика квантового мира. — М.: Новый центр, 2004. — 151 с.
71. Лошак Ж. Наука и тень. — Москва—Ижевск: РХД, 2009. — 264 с.
72. Александров А.Д. Проблемы науки и позиция ученого. — Л.: Наука, 1988. — 510 с.
73. Вайнберг С. Мечты об окончательной теории: Физика в поисках самых фундаментальных законов природы. — М.: Едиториал УРСС, 2004. — 256 с.
74. Чудинов Э.М. Природа научной истины. — М.: Политиздат, 1977. — 312 с.
75. Севальников А.Ю. Интерпретации квантовой механики. — М.: ЛИБРОКОМ, 2009. — 192 с.
76. Петров Ю.И. Парадоксы фундаментальных представлений физики. — М.: ЛИБРОКОМ, 2009. — 336 с.
77. Готт В.С. Философские вопросы современной физики. — М.: Высшая школа, 1988. — 343 с.
78. Делокаров К.К. Методологические проблемы квантовой механики в советской философской науке. — М.: Наука, 1982. — 352 с.
79. Сонин А.С. Физический идеализм. — М.: Физматлит, 1994. — 224 с.
80. Лорентц Х.А. Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового излучения. — М.: Гостехиздат, 1956. — 472 с.
81. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982. — 312 с.

82. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. — 792 с.
83. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. — М.: Наука, 1977. — 672 с.
84. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2000. — 336 с.
85. Соколов А.А., Тернов И.М. Квантовая механика и атомная физика. — М.: Просвещение, 1970.
86. Kalanov T.Z. The correct theoretical analysis of the foundations of quantum mechanics // J. of Ultra Scientists of Physical Sciences. — 2004. — V. 16. — № 2. — P. 191–198.
87. Спиридонов В.П. Квантово-полевая модель электронно-ядерных систем // Российский химический журнал. — 1994. — Т. 38. — № 6. — С. 93–106.
88. Этот цифровой физический мир [Электронный ресурс] / А.А. Гришаев — М.: 2000. — 202 с. — Режим доступа: <http://newfiz.narod.ru/digwor/digwor/> (дата).
89. Калашников С.Г. Дифракция медленных электронов как поверхностный эффект // ЖЭТФ. — 1991. — Т. 11. — № 4. — С. 385.
90. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. — М.: изд-во «Граница», 2007. — 320 с.
91. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М. Фейнмановские лекции. — М.: Мир, 1997. — Вып. 3. — 238 с.
92. Полторацкий Б.Ф. От физики к гипотезам. — М.: изд-во ООО «Мэйлер», 2008. — 28 с.
93. Грипштейн Дж., Зайонц А. Квантовый вызов. Современные исследования оснований квантовой механики. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. — 400 с.
94. Хартри Д. Расчеты атомных структур. — М.: ИЛ, 1960. — 271 с.
95. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат, 1980. — 240 с.
96. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. — М.: Мир, 1986. — 364 с.
97. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. — М.: Наука, 1990. — 176 с.
98. Белашенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. — М.: МИСИС, 2005. — 408 с.
99. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. — М.: Едиториал УЗСС, 2003. — 376 с.
100. Киселев Н.Н. Компьютерное конструирование неорганических соединений. — М.: Наука, 2005. — 289 с.
101. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. — М.: Мир, 2001. — 532 с.
102. Шмидт Ф.К. Математические основы теории катастроф и ее приложение в физической химии. — Иркутск: Иркутский ун-т, 2003. — 153 с.
103. Кадомцев Б.Б. Динамика и информатика. — М.: Редакция журнала «Успехи физических наук», 1990. — 400 с.
104. Химические приложения топологии и теории графов: пер. с англ.; под ред. Р. Кинга. — М.: Мир, 1987. — 560 с.

105. Погосов В.В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 328 с.
106. Буреева Л.А., Лисица В.С. Возмущенный атом. — М.: Издат, 1997. — 464 с.
107. Борн М. Лекции по атомной механике. — М.: Едиториал УРСС, 2005. — 312 с.
108. Потапов А.А. Молекулярная диэлькометрия. — Новосибирск: Наука, 1994. — 285 с.
109. Шульман М.Х. Вариации на темы квантовой теории. — М.: Едиториал УРСС, 2004. — 96 с.
110. Ohanian H.C. What is a spin? // Amer. J. Phys., 1986. — V. 54. — № 6. — P. 500. [Имеется перевод: В сб. Физика за рубежом. Серия Б. — М.: Мир, 1988. — С. 68–79.].
111. Марч Н., Кон В., Вашишта П. и др. Теория неоднородного электронного газа. — М.: Мир, 1987. — 400 с.
112. Шунин Ю.Н. Потенциалы и псевдопотенциалы // RAUScientific Report. Computer Modeling. New Technologies. — 1998. — V. 2. — P. 34–49.
113. Коэн М.А., Хейне Ф., Филлипс Дж.К. Квантовая механика вещества // Успехи физических наук. — 1984. — Т. 142. — № 2. — С. 309–329.
114. Кулаков Ю.И. Теория физических структур. — М.: Юниверс Контракт, 2004. — 847 с.
115. Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. — 2002. — Т. 172. — № 3. — С. 336–348.

ГЛАВА II. Экспериментальные исследования электронного строения атомов

Трудности построения приемлемой теории электронного строения атомов в первую очередь связаны с отсутствием необходимой эмпирической информации о их внутреннем строении. Дело в том, что внешняя электронная оболочка атома ведет себя подобно эффективному экрану для внешних зондирующих электрических полей. Данное обстоятельство резко ограничивает возможности экспериментальных методов исследования внутриатомного строения. Для получения достоверной информации о структуре атомов необходимы неdestructивные методы исследования. Это означает, что воздействие на атом в процессе измерения должно удовлетворять условию малости возмущения электронной оболочки исследуемого атома или иона. В этом отношении наиболее приемлемыми являются методы нерезонансного взаимодействия вещества с электромагнитным полем. Вместе с этим основной объем экспериментальных данных получен спектроскопическими методами, которые не могут быть отнесены к разряду неразрушающих. Данные обстоятельства послужило в свое время поводом для пессимистических настроений в отношении возможностей эмпирического метода познания внутреннего строения атомов.

Сегодня в нашем распоряжении огромный объем данных, включающий в себя данные как нерезонансных, так и спектроскопических измерений. В отношении к изучению внутриатомного строения эти данные пока еще не проанализированы в должной мере. В данном разделе предпринята такая попытка.

2.1. Основы экспериментального метода определения данных о веществе

Единственным способом получения исходной информации о строении вещества является так называемый метод черного ящика [1-3]. Теоретической основой данного метода является теория линейного отклика, представляемая соотношением $x = \chi X$, которая заключается в установлении и описании характера отклика вещества на внешнее воздействие X ; величина χ — это обобщенная восприимчивость, являющаяся функцией отклика x и несущая исходную информацию о строении вещества [2-4]. В общем случае величина χ представляет результат совокупного действия составляющих его атомов, так что

$$\chi = \alpha N, \quad (2.1)$$

где N — атомная плотность, а коэффициент пропорциональности α — обобщенная поляризуемость — выступает в данном случае как элементарное свойство, т.е. свойство, приведенное к одному атому. Как всякое «свойство», поляризуемость атома является функцией «состава» N , «структуры» s и «энергии связи» U . Данную задачу можно существенно упростить, если обеспечить условие малости межатомных взаимодействий (т.е. задать $U \rightarrow 0$). На практике это достигается, благодаря выполнению измерений величин χ и N в газовой фазе при относительно небольших давлениях, т.е. при условии

$$\alpha = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{\chi}{N} \quad [2, 5].$$

Входящая в приведенное выше уравнение

$$x = \chi X \quad (2.2)$$

обобщенная восприимчивость χ является количественной мерой обобщенного свойства; она представляет одно из главных свойств (по признаку воздействующего физического поля X) из числа механических, тепловых, электрических, магнитных и оптических [3]. Данная классификация применима и по отношению к атомам. Однако при этом следует учесть специфику эксперимента, заключающуюся в первую очередь в том, что измерение величины χ должно выполняться в газовой фазе при относительно невысоком давлении.

В этих условиях «механическая» восприимчивость и, соответственно, «механическая поляризуемость» оказываются весьма малыми; механическое воздействие возможно только через посредство механического контакта между атомами, что в принципе исключает возможность прямых измерений механической поляризуемости свободных (несвязанных) атомов.

С другой стороны, явление **механической деформации** хорошо известно и проявляется в столкновительных процессах и явлениях упругой деформации твердого тела под воздействием механического воздействия. Описание механической деформации достигается с помощью уравнения упругости (закон Гука) $F = \kappa \Delta a$, где κ — коэффициент упругости. Не вызывает сомнения то, что природа механической деформации связана с конечной упругостью электронных оболочек атомов, образующих соответствующее вещество. В первую очередь это относится к веществам, образование которых осуществляется за счет перекрывания электронных оболочек составляющих их атомов таких, как ковалентные, металлические и ионные кристаллы. Данное обстоятельство может служить косвенным подтверждением механической поляризуемости атомов.

Собственно факт механической поляризуемости атомов как способность к деформации их электронных оболочек под действием механических воздействий непосредственно следует из данных по энергиям связи валентных электронов с остовом атома, получаемых на основании измерений по-

тенциалов ионизации (см. раздел 2.3), т.е. механические свойства атомов, мерой которых служит механическая поляризуемость (обратная коэффициенту упругости κ), самым непосредственным образом связана с энергетическим параметром, однозначно характеризующим состояние атома! В свою очередь, энергия системы определяется действующими в этой системе силами. По заданным силам в соответствии с законами классической механики можно определить траектории движения микрочастиц. Тем самым задача движения электронов в центральном поле ядра в принципиальном отношении может быть сведена к задаче механики, т.е. ее решению на основании законов Ньютона (или следствий из них) [6, 7]. Наглядным примером тому может служить решение уравнения движения электрона в центральном поле ядра, соответствующее планетарной модели Резерфорда-Бора (см. раздел 1.2.2). Данный подход применим во всех случаях, когда в системе определены действующие силы. Отсюда следует оптимистический вывод, заключающийся в том, что величина энергии связи (потенциал ионизации) несет в себе информацию о внутреннем строении атома. Этот вывод важен в методическом отношении с точки зрения возможности установления внутриатомной структуры.

Понятие «тепловой поляризуемости» по отношению к отдельному атому не применимо, поскольку тепловые величины, измеренные при низких давлениях газа, соответствующих его идеальному состоянию, не чувствительны к атомной структуре. Можно говорить о проявлениях тепловой поляризуемости при высоких температуре и давлении вещества, но возможности использования этих данных с целью изучения внутриатомного строения пока весьма неопределенны.

В соответствии с уравнением (2.2) воздействие на систему микрочастиц N магнитным полем H вызывает отклик этой системы в виде магнитной восприимчивости χ_m , которая выступает в качестве количественной меры магнитных свойств данной системы [3, 8]. Приведенная

величина $\alpha_m = \frac{\chi_m}{N}$ представляет магнитную поляризуемость α_m отдельного атома. Эта величина имеет статус атомной константы и в этом отношении содержит в себе искомую информацию о внутреннем устройстве атомов. К сожалению, численные значения поляризуемости α_m атомов малы, что затрудняет их экспериментальное определение.

В этом отношении более представительными оказываются электрическая χ_e и оптическая χ_n восприимчивости. Электрическая восприимчивость χ_e служит мерой электрических свойств вещества в соответствии с материальным уравнением

$$P = \chi_e E, \quad (2.3a)$$

где P – поляризация, E – напряженность электрического поля.

Уравнение (2.3) является частным случае уравнения (2.2). В свою очередь восприимчивость χ_e определяется аналогично (2.1), так что

$$\chi_e = \alpha_e N, \quad (2.4)$$

где в качестве коэффициента пропорциональности выступает электрическая поляризуемость α_e .

Поляризуемость α_e также относится к категории атомных констант и отражает фундаментальное свойство электронных оболочек, проявляющееся в способности атомов к деформации под действием внешних электрических полей [3, 4]. Это означает, что поляризуемость α_e является источником исковой информации о внутриатомном строении. Численные значения поляризуемости α_e больше магнитной поляризуемости на 3–4 порядка, что предопределяет исключительную важность электрической поляризуемости для установления электронного строения атомов. Именно исследования поляризуемости атомов обеспечили прорыв в осознании принципиальной возможности изучения строения и позволили раскрыть («расшифровать») электронное строение атомов [4].

Существенным представляется то, что поляризуемость α_e измеряется в условиях малости возмущения исходного состояния атомов. Данное обстоятельство служит необходимым и достаточным условием для получения достоверной информации о внутриатомном строении и тем самым снимает проблему «неопределенности» электронной конфигурации атомов. Также надо отметить, что поляризуемость α_e атомов может быть измерена с высокой точностью (до 0,02%) [3].

В настоящее время получены достоверные данные по поляризуемостям значительной части атомов таблицы Менделеева [9–12]. В таблице П.2.1 (см. Приложение) сведены поляризуемости атомов в соответствии с их порядковым номером Z в таблице Менделеева. Эти данные приняты для построения зависимости $\alpha(Z)$ (см. рис. 2.1). Здесь представлены элементы первых четырех периодов, для которых поляризуемости определены с достаточно высокой точностью [12]. Зависимость $\alpha(Z)$ обнаруживает регулярное поведение поляризуемости в соответствии с периодическим характером заполнения электронных оболочек атомов. Из рис. 2.1 видно, что наибольшие значения α у атомов щелочных металлов, а минимальные — у атомов благородных газов. В пределах каждого из периодов поляризуемость атомов плавно уменьшается по мере увеличения порядкового номера элемента таблицы Менделеева. В четвертом периоде эта закономерность для $4s$ - и $4p$ - элементов также сохраняется.

Наблюдаемое поведение $\alpha(Z)$ вполне согласуется со сложившимися представлениями об электронном строении атомов. У атомов I группы Таблицы (атомы щелочных металлов) на внешней оболочке имеется по одному электрону, который связан с остовом атома относительно слабыми силами. А у атомов VIII группы оболочка заполнена полностью и электро-

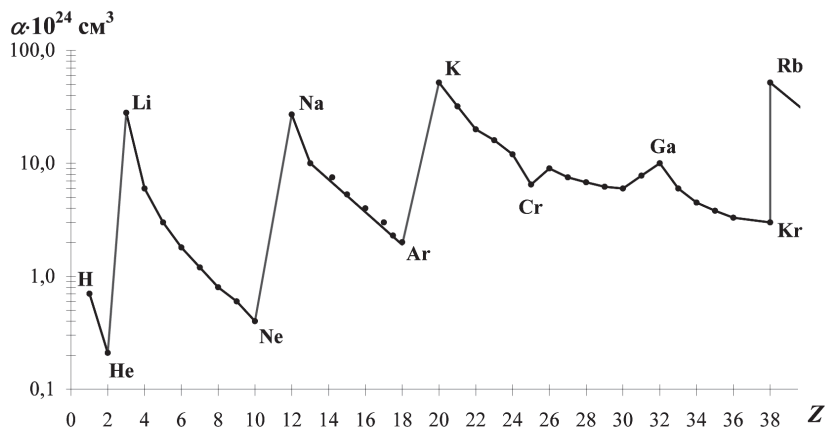


Рис. 2.1. Потенциалы ионизации элементов таблицы Менделеева в зависимости от их порядкового номера Z

ны на этой оболочке имеют наибольшую энергию связи с ядром. Этим объясняется, что наблюдаемое поведение $\alpha(Z)$ у атомов I группы поляризуемости (как мера податливости) имеет наибольшую величину, а у атомов VIII группы — наименьшую; у промежуточных атомов она плавно изменяется от максимума к минимуму. Наблюдаемая нерегулярность в поведении $\alpha(Z)$ элементов IV периода (см. элементы Cr и Cu на рис. 2.1) связана с особенностями заполнения данной оболочки $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -электронами. В целом поведение зависимости $\alpha(Z)$ вполне закономерно и отражает внутреннее строение атомов периодической таблицы Менделеева.

Наличие сегодня высокоточных данных по поляризуемостям атомов позволяет рассмотреть проблему атомного строения на качественно новом уровне. Исходным для такого рассмотрения принимается концептуальное положение, согласно которому источником первичной информации об электронном строении атомов выступает явление деформационной поляризации.

В уравнении (2.4) поляризуемость α представляет собой исходную величину, причинно обусловленную электронным строением атома. Как всякое «свойство», поляризуемость атома является функцией «состава», «структуры» и энергии. Под «составом» в данном случае надо понимать общее число электронов и ядро, имеющее заряд $+eZ$, где Z — порядковый номер элемента периодической таблицы Менделеева. Для каждого элемента «состав» атома однозначно определен и его можно считать заданным. Что касается «структуры» атома, то под этим термином следует

понимать его электронную конфигурацию (т.е. взаимное расположение электронов в атоме). Именно «структура» атома непосредственным образом связана с выбором приемлемой модели атома как основы построения теории его электронного строения. Понятно, что «структура» атома самым непосредственным образом связана с энергией внутриатомных взаимодействий, т.е. в общем случае поляризуемость атома является функцией структуры s и энергии $\mathcal{E}$ при заданном «составе» N атома, т.е. $\alpha = \alpha(s, \mathcal{E})_{N=const}$. Величины s и $\mathcal{E}$ взаимосвязаны и взаимообусловлены, что предполагает принципиальную возможность построения непротиворечивой модели электронного строения атомов.

Оптические свойства по своей сути относятся к электрическим (вернее — электромагнитным) свойствам. Выделение их в отдельный подкласс связано со спецификой получаемой в эксперименте информации в виде оптических и рентгеновских спектров. Это приводит к тому, что в большинстве практических случаев измерению подлежит не диэлектрическая восприимчивость χ_e , как таковая, а интенсивность поглощения χ_n'' (или излучения), соответствующая резонансной частоте данной спектральной линии [13, 14]. При этом описание эксперимента осуществляется, как и прежде, в соответствии с (2.2), так что

$$P'' = \chi_n'' E, \quad (2.36)$$

где P' — параметр, характеризующий интенсивность поглощения падающей электромагнитной волны $E = E_0 \exp(i\omega t)$, где E_0 и ω — амплитуда и частота данной электромагнитной волны. Приведенная величина

$\alpha_n'' = \frac{\chi_n''}{N}$ представляет индивидуальные свойства атомов; ее можно трактовать как способность атомов к резонансному (избирательному) взаимодействию с электромагнитным полем. Данные по α_n'' несут полезную информацию о дискретном (квантовом) характере энергетических уровней атомов.

Здесь величины χ'' и α'' — это мнимые составляющие комплексной восприимчивости χ^* и поляризуемости α^* , соответственно определяемые как $\chi^* = \chi' + i\chi''$ и $\alpha^* = \alpha' + i\alpha''$, где χ' и α' — действительные составляющие восприимчивости и поляризуемости, соответственно. Такое комплексное представление измеряемых величин широко распространено в физике диэлектриков при описании поведения веществ в частотной области [2, 15]. При этом поведение χ' отражает поляризационные свойства, а поведение χ'' — свойства веществ, связанные с поглощением энергии анализирующего поля E .

Аналогичное описание в виде дисперсионных уравнений применимо и к резонансным явлениям [2, 3, 16]. Возникает вопрос, насколько метод отклика дает достоверную информацию, получаемую в спектроскопическом эксперименте? В общем случае критерием применимости

теории возмущения, которая лежит в основе метода отклика, является условие малости возмущения $\Delta\mathcal{E}$ исходного энергетического состояния $\mathcal{E}$ объекта, так что $\Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$. Что касается атомов, то даже для простейшего атома водорода его энергия в первом возбужденном состоянии $\mathcal{E}_2 = 3,4$ эВ при $n = 2$ многократно отличается от его энергии $\mathcal{E}_1 = 13,6$ эВ при $n = 1$ в невозмущенном состоянии. В этом отношении измеряемая энергия $\mathcal{E}_2$ и энергии более высоких уровней $\mathcal{E}_n$ ($n > 2$), казалось бы, не удовлетворяют требованию малости возмущения исходного состояния атома. Ситуация усугубляется еще в большей степени для энергии ионизации атомов, у которых кардинальным образом изменяется структура, когда нейтральный атом становится положительно заряженным ионом.

Но атом — это не обычный объект. Его энергетические уровни коррелированы и подчиняются определенной закономерности. В простейшем случае атома водорода энергии $\mathcal{E}_n$ в возбужденном состоянии связаны между собой уравнением $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_H/n^2$, где $\mathcal{E}_H$ — энергия связи в основном состоянии, n — главное квантовое число. По-видимому, надо говорить не о возмущении энергетического состояния атома, а о характерных состояниях атома водорода, отражающих его природу и электронное строение; при этом каждый из энергетических уровней несет свою независимую информацию о состоянии и структуре атома (см. раздел 2.5).

Задача усложняется при рассмотрении многоэлектронных атомов, для которых переход одного из электронов в возбужденное состояние неизбежно приводит к изменению энергетического состояния остова атома. Фактически это эквивалентно возмущению исходного состояния атома, и задача исследователя сводится к установлению величины этого возмущения и его влияния на точность измерения соответствующего энергетического уровня $\mathcal{E}_n$. При таком понимании проблемы измерения данные оптических спектров и потенциалов ионизации атомов могут рассматриваться как параметры, несущие самую непосредственную информацию о строении атомов. В процедурном отношении необходимо и достаточно определить систематическую погрешность измерения энергии n -го уровня $\mathcal{E}_n$ или потенциала ионизации I_n .

Таким образом, исходная информация о строении атомов может быть получена с помощью экспериментов, основанных на возмущении энергетического состояния атомов путем слабого воздействия на них внешними полями, в первую очередь магнитным и электрическим. Количественной мерой данной информации являются магнитная и электрическая восприимчивость. Эти величины причинно обусловлены индивидуальными свойствами атомов, которые представляют магнитная и электрическая поляризуемости, соответственно, как способность электронных оболочек атомов к упругой деформации.

Наряду с этим широкое распространение, как уже отмечалось, находят методы исследования атомов, основанные на наблюдении откли-

ка атомов на «силовое» электрическое и/или магнитное поля. Вначале такие исследования были выполнены на плотных средах с применением нерезонансной (не спектроскопической) аппаратуры; они выявили такие эффекты, как эффекты Керра и Поггеля (проявляющиеся в зависимости диэлектрической восприимчивости от напряженности электрического поля), эффекты Фарадея и Коттон-Мутона (проявляющиеся в зависимости диэлектрической восприимчивости от напряженности магнитного поля) [2, 3]. В применении к изучению атомов (в приближении малости их взаимодействия) нерезонансные методы не всегда эффективны из-за их недостаточной высокой чувствительности.

Возможности методов возмущения резко возрастают с использованием резонансного воздействия на атомы, которые реализуются с помощью спектроскопической аппаратуры. В их основе лежит регистрация параметров спектральных линий атомов — их интенсивность, смещение относительно центральной линии, расщепление линии и т.д. Также широкое распространение находят методы Штарка и Зеемана [3, 9].

В таблице приведены физические макро- и микроскопические величины свойств, которые могут быть приняты для изучения электронного строения атомов.

Таблица 2.1

Свойства	Восприимчивость, χ	Поляризуемость, α
электрические	диэлектрическая восприимчивость, χ_e	электрическая поляризуемость, α_e
магнитные	магнитная восприимчивость, χ_m	магнитная поляризуемость, α_m
электромагнитные (оптические)	электромагнитная восприимчивость, χ_{em}^*	оптическая поляризуемость, α_{em}^*

Свойства вещества неотделимы от его геометрических размеров.

Если атом рассматривать как сферическое образование, то для описания его геометрии достаточно располагать одним параметром — радиусом. Поэтому рассмотрение экспериментальных данных начнем с краткого обзора состояния исследований радиуса атомов.

2.2. Радиусы атомов и ионов

Параметры атомов изначально не выделены (не заданы) природой, и единственный способ их определения сводится к эксперименту. На практике для этого необходимо решить «обратную» задачу, т.е. определить атомные константы путем экстраполяции данных измерения соответствующих физических величин на атомный уровень. Этот метод достаточно хорошо проработан и сводится к измерению физических величин в условиях иде-

ального состояния вещества. Фактически этим достигается условие малости межчастичных взаимодействий и, соответственно, условие аддитивности физических свойств вещества по плотности (по числу микрочастиц вещества). Осуществление программы по измерению атомных констант стало возможным после того, как появились надежные методы и средства измерения поляризуемости и потенциалов ионизации атомов.

Этому этапу предшествовали интенсивные исследования «модельных» веществ в конденсированном состоянии, направленные на установление строения вещества. В результате были получены и систематизированы данные по различным физическим свойствам, которые затем были приняты для установления связи их с атомными величинами. Принципиальным недостатком такого подхода является необоснованный перенос макроскопических величин на атомный уровень, при котором фактически отождествляются макро- и микроскопические свойства вещества, а наличие межчастичных взаимодействий игнорируется (см. раздел 3.1).

В настоящее время для описания размеров атома используются около десятка различного рода атомных радиусов, таких, как ван-дер-ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. Каждый из них несет вполне определенный смысл, соответствующий применяемому методу регистрации или принимаемой модели атома. Сам факт такого обилия радиусов обычно объясняют вероятностным характером волновых функций, принимаемых при квантовомеханическом описании электронного строения атома. Согласно волновым представлениям, атомы не имеют четких границ, а их радиус относят к некоторой условной сфере, в которой заключена «подавляющая часть электронной плотности атома (90-98%)» [17, с. 40]. При этом наблюдаемое различие численных значений между разными радиусами может достигать 100% и более.

Ван-дер-ваальсовы радиусы принято определять как расстояние между центрами соседних атомов в конденсированном состоянии вещества [17-18]. Здесь уже в самом определении делается совершенно неоправданное терминологическое отождествление радиуса с половинным расстоянием между ближайшими атомами. В качестве атомного радиуса «ван-дер-ваальсов радиус» выступать не может как минимум по двум причинам: а) между атомами молекулярных веществ в конденсированном состоянии остается «зазор», обусловленный взаимным отталкиванием одноименных зарядов на их поверхностях (присущих всем атомам и проявляющийся в так называемом явлении сродства 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 (температуры, давления и др.). Данное выше определение ван-дер-ваальсова радиуса относится в большей степени к характеристике вещества — его межатомному расстоянию, и, по существу, не может вы-

ступать в роли атомного параметра. Вместе с этим понятно, что истинный радиус атома не может быть больше, чем ван-дер-ваальсово расстояние между атомами.

Ковалентный радиус a_k — это половинное расстояние между центрами ковалентно связанных атомов [18, 19]. Ковалентный радиус — также условное понятие, не отражающее действительные размеры атома. Это параметр молекулы, который характеризует длину химической связи. К атому ковалентный радиус применим в пределах слабой химической связи. В настоящее время ковалентные радиусы атомов систематизированы и представлены в виде таблиц [10, 19].

К числу атомных радиусов также относят металлические и ионные радиусы [17, с. 156]. Однако по своей сути, так же как ван-дер-ваальсовы и ковалентные радиусы, они не отвечают своему основному предназначению, заключающемуся в описании атомов как индивидуальных структурных единиц. По определению металлические радиусы — это половинные расстояния между атомами (ионами) в кристаллической структуре металла. Ионные радиусы оцениваются на основании кратчайших меж ядерных расстояний в кристаллах галогенидов щелочных металлов. В обоих случаях меж ядерное расстояние подменяется понятием радиуса, а в качестве объекта исследования выступают не атомы, а ионы. К ним (металлическим и ионным системам) понятие радиуса не применимо в принципе.

Таким образом, ни один из перечисленных выше «радиусов» не может претендовать на роль действительного радиуса атома. Это важные структурные параметры вещества, но к атому они имеют лишь косвенное отношение. Во избежание терминологической путаницы следовало бы закрепить за ними соответствующий их физическому смыслу термин «расстояния» между атомами или ионами, а именно: «ван-дер-ваальсово расстояние» как расстояние между атомами благородных газов или молекулярных веществ; «ковалентное расстояние» — расстояние между химически связанными атомами в составе молекул или ковалентных веществ; «межионное расстояние» — расстояние между центрами анионов и катионов, составляющих ионные кристаллы; «металлическое расстояние» — расстояние между катионами, образующими металлические вещества. Такое переименование ни в коей мере не снижает значимость этих структурных параметров для физики вещества. Все это продиктовано лишь стремлением к упорядочению структурных параметров в соответствии с разными иерархическими уровнями вещества.

С некоторыми оговорками к категории радиусов атомов могут быть отнесены кинетические и магнитные радиусы. Смысл термина «кинетический радиус» следует из широко используемого в физике атомных столкновений понятия эффективного сечения атомных столкновений. Кинетический диаметр — это расстояние между центрами незаряженных частиц в состоянии соударения. Кинетические радиусы получают на ос-

новании данных измерения эффективных диаметров в экспериментах по рассеянию частиц и измерению вязкости [20, 21]. Магнитный радиус — это эффективное расстояние между ядром и электронами атома. Магнитные радиусы могут быть найдены на основании уравнений связи их с магнитной восприимчивостью [8, 21, 22]. К сожалению, данные по кинетическим и магнитным радиусам отрывочны и разрознены и носят скорее оценочный характер. Во всяком случае, выступать в качестве атомных констант они не могут.

Особое положение среди других радиусов занимает орбитальный радиус a_0 [18, 19]. Орбитальный радиус входит в основополагающие уравнения атомной физики, а орбитальный (боровский) радиус атома водорода относится к числу фундаментальных констант. Под орбитальным радиусом обычно понимают радиусы главных максимумов радиальной плотности атомных орбиталей [23]. Это рассчитываемая величина. Расчет величины a_0 включает в себя процедуру нормирования подгоночных параметров (таких как константа экранирования и/или эффективное главное число) по экспериментальным данным потенциалов ионизации I атомов. В этой связи орбитальные радиусы могут быть условно отнесены к категории полумпирических и приняты для сравнительного анализа радиусов.

Данные по ван-дер-ваальсовым, ковалентным и орбитальным радиусам сведены в таблице П 2.2 (см. Приложение). Сравнение фактологических данных подтверждает вывод об условности используемых в настоящее время ван-дер-ваальсовых и ковалентных радиусов. Различие между ними достигает 100% и более.

Таким образом, среди известных в настоящее время «радиусов» нет радиуса, удовлетворяющего физическому смыслу и содержанию понятия «атомный радиус». С другой стороны, имеющийся в настоящее время фактологический материал свидетельствует о том, что все структурные уровни вещества отличает естественная определенность физических границ на уровне атомов, молекул и межфазовых поверхностей. Эти границы формируются в результате действия сил межчастичных взаимодействий, первопричиной которых выступает атом с его способностью к перераспределению электронной плотности в процессах структурообразования.

Очевидно и обратное. Жесткие границы поверхностей кристаллов и определенность геометрических размеров молекул и вещества в целом должны предполагать жесткость границ атомов, из которых они образованы. Более того, она (жесткость) имеет количественное выражение в виде энергии связи $\mathcal{E}$ электронов с атомом (экспериментально определяемое с помощью потенциала ионизации I). Представляется существенным, что величина $\mathcal{E}(I)$ максимальна в исходном состоянии атомов и сохраняется таковой при их переходе в состав молекул и веществ. Все это может служить неопровержимым доказательством определенности геометрических размеров атомов. Данный вывод находит свое подтверждение в фундаментальном

явлении деформационной поляризации, заключающемся в способности электронных оболочек к упругой деформации во внешних электрических полях [3]. Можно привести и другие аргументы, свидетельствующие о строгой локализации электронов на сфере (на оболочке) атома, радиус которой определяется энергией кулоновского взаимодействия электрона с ядром (остовом атома). Налицо явное противоречие между экспериментальными данными об электронном строении вещества и принятым в атомной физике квантово-волновым описанием вещества (см. раздел 1.5).

Истоки возникшего противоречия так или иначе связаны с принципом Гейзенберга, согласно которому, если та или иная величина не наблюдаема (т.е. точно не может быть измерена), то эта величина в Природе не существует. В частности, если не удастся измерить в некоторый момент времени координату движущейся частицы, то это может означать, что такая величина не существует; отсюда следует абсурдный вывод — у движущейся частицы (например, электрона) траектории движения нет (соответственно нет и орбиты электрона). Отрицание орбиты электрона равносильно отрицанию радиуса (в общепринятом в геометрии смысле) у атома. Взамен ему вводится так называемый орбитальный радиус, которому соответствует расстояние от ядра до максимума функции радиальной плотности электронов. Но это даже не условный радиус; он не удовлетворяет приведенному выше определению радиуса атома как радиуса сферы, заключающей в себе 90—98% электронной плотности, поскольку положение максимума радиальной плотности весьма размыто и занимает значительный объем воображаемой сферы; и совсем не понятно, как определить орбитальный радиус у многоэлектронных атомов, которые имеют несколько максимумов функций радиального распределения, соответствующих ns -, np -, nd - и т.д. орбиталям атома (см. разделы 1.3—1.5).

Такое понимание атома формировалось в условиях ограниченного эмпирического базиса, когда анализ атомного строения опирался на имеющиеся у создателей квантовой механики данные по рассеянию микрочастиц, а также данные оптических и рентгеновских спектров. Эти данные получены с помощью аппаратуры, характерной чертой которой является разрушение начального состояния исследуемого объекта. Возникла проблема, известная как влияние «прибора» на энергетическое состояние атома. Обоснование идеи невозможности определения пространственного положения электрона в атоме закрепилось в виде принципа неопределенности В. Гейзенберга. Завершающим звеном этой «логической» цепочки стала идея М. Борна, предложившего вероятностное описание атома, согласно которому электрон представляется в виде аморфного облака с переменной плотностью, а в качестве меры вероятности выступает волновая функция, которая является решением уравнения Шредингера (см. разделы 1.3—1.5).

В создавшейся ситуации, когда само понятие радиуса атома остается не раскрытым, построение последовательной теории атомного стро-

ения становится весьма проблематичным. Да и сама постановка задачи о построении такой теории представляется совершенно бессмысленной.

К числу измеряемых радиусов может быть отнесен так называемый поляризационный радиус, введенный в рассмотрение автором [18]. Поляризационный радиус — это эффективное расстояние между ядром и внешними электронами атома, определяемое в соответствии с эмпирическим уравнением [3]:

$$\alpha = \kappa a_n^3, \quad (2.5)$$

где κ — коэффициент, соответствующий принятой модели атома. Характерной особенностью поляризационного радиуса по (2.5) является то, что он представляет атом как целое, как результат интегрального отклика на внешнее электрическое поле. Уравнение (2.5) подтверждается многочисленными исследованиями, а его предельно простой вид объясняется тем, что атомы имеют сферическую симметрию и для их геометрического описания достаточно одного параметра — радиуса [3, 4].

«Внедрению» поляризационного радиуса по (2.5) длительное время препятствовала неопределенность коэффициента κ , входящего в (2.5). С другой стороны, внутренняя связь радиуса a_n с поляризуемостью α , в которой содержится искомая информация о внутриатомном строении, делает величину поляризационного радиуса чрезвычайно значимой для установления электронной структуры атомов. Этот вывод следует непосредственно из обобщенного уравнения связи между «свойством» (α) и «структурой» (a) (2.5). Вместе с этим его можно трактовать как уравнение, раскрывающее содержание метода определения радиуса атома на основе измерения поляризуемости α . В этой связи радиусу a_n , входящему в (2.5), было присвоено название «поляризационный радиус» [4]. В настоящее время понятие «поляризационный радиус» в семействе известных типов атомов отсутствует, что можно объяснить отсутствием до самого последнего времени соответствующей методологии и корректного уравнения связи между величинами α и a . В этом отношении важно дать обоснование поляризационному радиусу и раскрыть его содержание и физический смысл [3, 4].

В первом приближении атомную систему можно представить в виде мгновенного диполя, образуемого связанными между собой эффективным зарядом q_+ положительного ядра (или остова атома) и эффективным зарядом q_- валентных электронов, которые находятся на расстоянии a , так что $p = aq$ (в приближении $q_+ = q_- = q$). Диполь представляет жестко связанную структуру, прочность которой определяется энергией связи между ядром (или остовом) атома и внешними электронами. Энергию связи $\mathcal{E}$ (или потенциал ионизации I) с учетом теоремы о равномерном распределении энергии можно представить в виде $\mathcal{E}(\approx I) = -q^2/2a$, где a — расстояние между эффективными зарядами q ; в данном соотношении

количественная определенность эмпирической величины $\mathcal{E}$ (или I) предопределяет однозначность численного значения величины a .

В электрическом поле E на заряды диполя p действует пара разнонаправленных сил $F_+ = q_+ E_a$ и $F_- = q_- E_a$, которые вызывают растяжение (или сжатие) диполя на Δa ; в свою очередь, оно приводит к возникновению индуцированных дипольных моментов $p_i = \Delta a q$, совокупность которых формирует макроскопическую поляризацию P и соответствующую ей и принимаемую для измерения диэлектрическую восприимчивость χ , которая, в свою очередь, непосредственно связана с поляризуемостью α по (2.1). Надо подчеркнуть то, что точками приложения сил F являются квазиточечные заряды $q_{\pm}$, которые, находясь на расстоянии a между остовом и валентными электронами, устанавливают естественную границу атома. Тем самым явление электрической поляризации как результат взаимодействия атомного диполя с электрическим полем непосредственным образом раскрывает внутренне присущую связь между поляризационным радиусом и измеряемой величиной — поляризуемостью.

Таким образом, поляризационный радиус — это эффективное расстояние a_n между ядром и валентными электронами атома. Согласно данному определению радиус атома представляет собой величину, которая точно задает размеры атома; неопределенность радиуса атома ограничивается только размерами собственно ядра и электронов. В данной формулировке поляризационный радиус a_n наиболее полно отвечает заложенному в термине «радиус» смыслу.

В качественном отношении поляризационный радиус находится в полном соответствии с другими «радиусами». Сравнение численных значений разных радиусов показывает, что для большинства атомов выполняется неравенство $a_B > a_n > a_k$, которое отражает физический смысл каждого из сравниваемых радиусов. Здесь еще раз следует отметить, что поляризационный радиус, так же как и другие «радиусы», является условным (эффективным) радиусом. Область его применения связана с расчетами параметров межчастичных взаимодействий. Отличие поляризационного радиуса от других «радиусов» в том, что он самым непосредственным образом связан с «абсолютным» радиусом атома (см. ниже).

Определенность в отношении понятия «поляризационный радиус» появилась в связи с уточнением коэффициента в обобщенном уравнении (2.5) [3, 4]. Приведем соответствующие выкладки. Для этого вновь обратимся к явлению поляризации как основополагающему свойству атомов образовывать индуцированные внешним полем E дипольные моменты [2, 3]

$$p_i = \alpha E. \quad (2.6)$$

Механизм поляризации связан с перераспределением внутриатомных зарядов в результате воздействия на них внешнего поля E и обязан фундаментальному свойству атомов — способности к упругой деформа-

ции их электронных оболочек. Конечная жесткость электронных оболочек атомов является следствием конечной энергии связи электронов с его ядром. В простейшем случае атома водорода поляризация приводит к смещению зарядов ядра и электрона на Δa относительно радиуса a атома. В результате этого возникают индуцированные дипольные моменты $p_i = e\Delta a$ (e — элементарный заряд), которые надежно регистрируются в экспериментах по взаимодействию вещества с электромагнитным полем. Даже в этом самом простом случае смещение зарядов может быть вызвано двояким образом: а) в результате растяжения (сжатия) связи между ядром и электроном, когда направление мгновенного диполя атома и направление внешнего поля совпадают; б) в результате изгиба связи (поперечного смещения зарядов связи), когда эти направления взаимно перпендикулярны. Механизм изгибной поляризации связан с изменением длины диполя за счет его изгиба под действием электрического поля в перпендикулярном направлении к диполю, т.е. $\vec{p} \perp \vec{E}$. Вклад «сдвиговой» поляризации имеет второй порядок малости по приращению Δa длины

диполя, поскольку $\frac{\Delta a}{a} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta b}{a} \right)^2$, где Δb — смещение диполя в пер-

пендикулярном направлении. Поэтому сдвиговой поляризацией атомов в первом приближении можно пренебречь, а поляризуемость атомов считать преимущественно деформационной. У многоэлектронных атомов поляризация представляет собой сложную совокупность смещений зарядов. В общем случае для установления связи между радиусом и поляризуемостью необходимо составить уравнение баланса сил, действующих на внешние электроны. С одной стороны, это пара сил $F_E = \pm eE$, действующих на заряды $\pm e$ атома со стороны внешнего поля E . Под действием этой поляризующей силы в соответствии с законом Гука $F_E = \pm \kappa \Delta a$ (где κ — постоянная упругости связи между ядром и электроном). Заряды смещаются на некоторую величину Δa . В приближении «тяжелого» ядра (остова) это смещение обязательно в основном смещениям внешних электронов. Поляризующую силу F_E с учетом (2.6) можно представить в виде

$$F_E = \frac{ep_i}{\alpha}.$$

С другой стороны, поляризующему смещению Δa противодействуют внутриатомные силы кулоновского притяжения. Они возникают как реакция атома на возмущение начального распределения его зарядов. Смещение одного из зарядов атома на Δa приводит к изменению силы

на связи от $F_a = -\frac{e^2}{2a^2}$ до $F'_a = -\frac{e^2}{2(a + \Delta a)^2}$. Разность между ними дает

$\Delta F_a = F_a - F'_a \approx -\frac{e^2}{2a^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a}$. Отсюда следует уравнение баланса сил, соответствующее новому равновесному состоянию возмущенного атома,

$$\frac{ep_i}{\alpha} = \frac{e^2}{2a^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a}. \quad (2.7)$$

Индукцированный диполь $p_i = e\Delta a_p$ формируется в результате деформации диполя $p = ae$ атома, выделенного в направлении поля E . Используя формулу усреднения $\overline{\Delta a} = \frac{\Delta a_p + 2\Delta a_{\perp}}{3}$ и учитывая, что $\Delta a_{\perp} = 0$, получаем $\Delta a_p = 3\Delta a$, так что уравнение (2.7) дает

$$\alpha = 3a^3. \quad (2.8)$$

В общепринятой модели быстро вращающегося вокруг ядра (остова) электрона атом представляется в виде квазинепрерывной сферы. Это означает, что в любом выделенном направлении диполь p «по полю E » всегда имеет своего двойника «против поля E ». В этом случае индуцированный момент p_i складывается в результате растяжения (сжатия) одного диполя и сжатия (растяжения) второго диполя, так что $p_i = (\Delta a_p + \Delta a_p)e = 2\Delta a_p e$. С учетом усреднения ориентаций по направлениям смещение Δa_p по полю E будет равно $\Delta a_p = \frac{3}{2}\Delta a$. Подстановка этой величины в уравнение баланса сил (2.7) приводит к такому же соотношению (2.8). Можно показать, что эта формула справедлива для атома гелия и гелийподобных атомов. Более того, эта формула ранее [20] была применена к расчету многоэлектронных атомов в приближении малости радиуса их остовов.

Входящая в уравнение (2.8) поляризуемость является эффективной (наблюдаемой) величиной. Соответствующие им радиусы также являются эффективными. Поэтому уравнения (2.5) и (2.6) могут быть приняты для определения поляризационного радиуса $a = a_n$ лишь в первом приближении. В таком виде они не учитывают особенности диполь-оболочечного строения атомов.

Выражения для поляризационного радиуса могут быть уточнены, если учесть в исходном уравнении баланса (2.4) эффект экранирования заряда ядра (остова атома), а также дипольную структуру валентной оболочки. В этом случае уравнение принимает вид

$$\frac{e^2 N \Delta a_p}{\alpha} = \frac{eq}{2a^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a}, \quad (2.9)$$

где q – эффективный заряд остова атома, $p_i = e\Delta aN$ – эффективный дипольный момент внешней оболочки, N – число валентных электронов.

Здесь введением эффективного заряда q остова учитывается эффект экранирования, обусловленный различной электронной плотностью внешней оболочки остова (см. раздел 3). Кроме этого здесь учтено то, что для атомов с числом N валентных электронов индуцированный дипольный момент равен $p_i = e\Delta a_p N$, отражая тем самым вклад в результирующий дипольный момент p всех N составляющих локальных дипольных моментов $p_{ia} = e\Delta a_p$. С учетом этих поправок уравнение (2.5) принимает вид

$$a_n = \left(\frac{\kappa \alpha}{\sigma N} \right)^{1/3}, \quad (2.10)$$

где σ – константа экранирования, $\sigma = \frac{q}{e}$, κ – коэффициент, учитывающий мгновенную ориентацию диполей p_{ia} по отношению к полю E .

2.3. Потенциалы ионизации

Потенциал ионизации представляет собой энергию, необходимую для отрыва электрона от атома или иона. Инструментальная погрешность измерения потенциалов ионизации достаточно высока и оценивается на уровне (0,1-1)%. Данные по потенциалам ионизации систематизированы и сведены в виде таблиц [18, 19].

Потенциал ионизации является мерой устойчивости атомов и выступает в качестве паспортной характеристики атома. Данные по потенциалам ионизации представлены в многочисленных справочниках, например [24, 25]. Численные значения первых потенциалов ионизации приведены в таблице П 2.3. По этим данным построена зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента (рис. 2.2). Эта зависимость выявляет периодичность потенциалов ионизации атомов, ставшую основой доказательства периодического закона элементов.

Потенциал ионизации I – это величина, характеризующая энергетическое состояние электронов в атоме, и в этом отношении она является непосредственным источником информации об электронном строении атомов. К сожалению, величину потенциала ионизации в общем случае нельзя отождествлять с действительной энергией связи $\mathcal{E}$ электрона в атоме. Отличие величины I от действительной энергии связи $\mathcal{E}$ электрона обусловлено неопределенностью энергетического состояния атома в процессе отрыва электрона при его ионизации. Данное обстоятельство в значительной мере затрудняет анализ применимости данных по потенциалам ионизации к решению проблемы электронного строения атомов. Этим, в частности, можно объяснить то, что огромный фактологический материал по потенциалам ионизации, по сути, еще не исследован и не востребован атомной физикой.

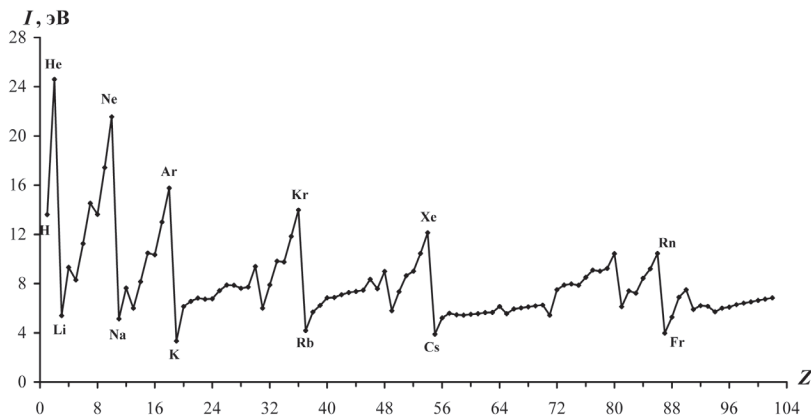


Рис. 2.2. Поляризуемость атомов в зависимости от их порядкового номера в таблице Менделеева

С учетом предшествующего опыта [3, 4], обратимся к анализу данных по потенциалам ионизации, руководствуясь принципом «от простого к сложному». С этой целью рассмотрим последовательно одно-, двух- и многоэлектронные системы в соответствии с периодичностью элементов в группах и в периодах таблицы Менделеева.

2.3.1. Одноэлектронные (водородоподобные) системы

К категории одноэлектронных систем в настоящей работе наряду с атомом водорода и водородоподобными катионами также отнесены атомы щелочных металлов и щелочноподобные катионы, т.е. Li^- , Na^- , K^- , Rb^- и Cs^- - подобные катионы, имеющие по одному электрону на внешней оболочке.

Одноэлектронные системы являются наиболее простыми для их теоретического изучения. Для них известно строгое решение двухчастичной задачи связанных между собой электрических зарядов ядра и электрона. В этом отношении атом водорода выступает как некий эталон абсолютного соответствия рассчитываемых и экспериментальных величин. Очевидно, что получаемые данные для водородоподобных и квазиводородоподобных систем должны быть соотнесены с данными энергии связи атома водорода. При этом атом водорода выступает в качестве образцовой модели для анализа более сложных двухчастичных (квазидвухчастичных) систем, структурно изоморфных атому водорода. Такой подход позволяет относительно простыми средствами исследовать большой класс ионных систем, важных в теоретическом и практическом отношении.

Для описания водородоподобных систем (в основном состоянии) используют два параметра — энергию связи $\mathcal{E}$ электрона с ядром и радиус

сферы a , образованной вращающимся электроном в центральном поле ядра. Атом водорода — единственный атом, для которого энергия связи $\mathcal{E}$ точно равна потенциалу ионизации I . Это объясняется тем, что у атома водорода конечное состояние ионизированного атома определяется энергией ядра, которая многократно превышает потенциал ионизации I . Для нашего рассмотрения атом водорода является ключевым; для него электродинамическая задача имеет точное решение. К атому водорода применима теория Н. Бора (см. раздел 1.2.2)

$$\mathcal{E}_H = -\frac{e^2}{2a_B}, \quad (2.11)$$

где a_B — боровский радиус, рассчитываемый по формуле $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка, m и e — масса и заряд электрона.

Рассчитываемая величина $\mathcal{E}_H$ неплохо согласуется с экспериментально определяемым потенциалом ионизации $I_H \approx \mathcal{E}_H = 13,595$ эВ [26].

Водородоподобные катионы. Двухчастичную (электрон-ядерную) структуру, подобную структуре атома водорода, имеют также многозарядные катионы типа K^{N+} (где $N = Z - 1$). Такие катионы образуются путем последовательного удаления всех электронов атома кроме одного, последнего. Изоморфность структур атома водорода и водородоподобных катионов предполагает возможность применения для расчета энергии связи катионов соотношений типа (2.11) [27]

$$\mathcal{E}^{N+} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_B} = \mathcal{E}_H Z^2, \quad (2.12)$$

где Z — порядковый номер элемента таблицы Менделеева, $\mathcal{E}^{N+}$ — потенциал ионизации N -го порядка, $\mathcal{E}_H$ — энергия связи атома водорода. Эта формула представляет полную энергию системы взаимодействующих между собой зарядов ядра $+Ze$ и электрона $(-e)$, находящихся на расстоянии друг от друга, равном a_B/Z . Здесь энергия связи $\mathcal{E}_H$ атома водорода выступает в качестве естественной меры и энергетической единицы для расчета потенциалов ионизации многозарядных катионов типа K^{N+} . Экспериментальные данные по многократным потенциалам ионизации I^{N+} взяты из монографии [28]. Они приведены в таблице П 2.4 (см. Приложение). Здесь же приведены рассчитанные в приближении (2.12) энергии $\mathcal{E}^{N+}$, которые приняты для сравнения с данными эксперимента. На рис. 2.3 показана зависимость приведенной

величины $\left(\frac{I^{N+}}{\mathcal{E}^{N+}}\right)^{1/2}$ от порядкового номера элемента Z . Из рис. 2.3.

видно, что различие между рассчитываемыми и экспериментальными вели-

чинами становится заметным только при достаточно больших Z . Они практически совпадают, в целом подтверждая кулоновский характер взаимодействия электрона с ядром катиона. Различие становится заметным для катионов с зарядом (порядковым номером) $Z \geq 30$. При дальнейшем увеличении Z величина

$\left(\frac{I^{N+}}{\mathcal{E}^{N+}}\right)^{1/2}$ закономерно растет по экспоненциальному закону.

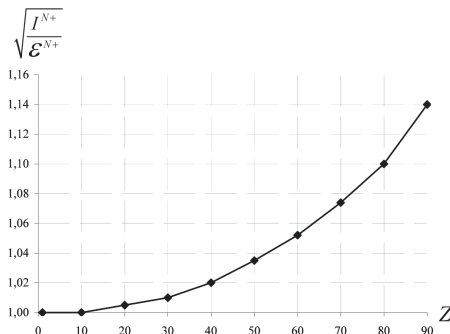


Рис. 2.3. Зависимости приведенной величины $\sqrt{\frac{I^{N+}}{\mathcal{E}^{N+}}}$ водородоподобных катионов от порядкового номера элемента Z

Наблюдаемое поведение величины $\left(\frac{I^{N+}}{\mathcal{E}^{N+}}\right)^{1/2}$ по-видимому, связано с релятивистским эффектом, проявляющемся в зависимости массы электрона от его орбитальной скорости v

$$m = m_0 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.13)$$

где m_0 — масса электрона при малых величинах скорости v , c — скорость света.

При достаточно больших Z радиус орбиты уменьшается в соответствии с законом a_B/Z , что приводит к увеличению орбитальной скорости v электрона согласно закону сохранения момента количества движения $mva = \text{const}$, так что $v = v_0 Z$, где v_0 — скорость электрона на орбите атома водорода. Отсюда следует, что отклонение потенциала ионизации I^{N+} от рассчитываемой энергии связи $\mathcal{E}^{N+}$ соответствующего катиона можно объяснить увеличением массы электрона при больших Z (и больших скоростях v), входящей в сохраняющуюся величину момента количества движения.

С учетом релятивистского эффекта выражение (2.13) для энергии связи следует записать в следующем виде:

$$\mathcal{E}^{N+} = \mathcal{E}_H Z^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-1/2}, \quad (2.14)$$

где $v = v_0 Z$, c — скорость света.

При $x > Z$ поправка (2.13) становится заметной ($> 2\%$) и при $Z = 90$ достигает 20%, что в первом приближении соответствует экспериментальным величинам I^{N+} .

Таким образом, планетарная модель Резерфорда-Бора с высокой точностью применима к водородоподобным одноэлектронным катионам во всем диапазоне ядерных зарядов.

Атомы щелочных металлов (элементы I группы таблицы Менделеева — *Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*) могут быть отнесены к категории квазиводородоподобных атомов. Основанием для этого может служить их изоморфность атому водорода. На их внешней оболочке, как и у атома водорода, находится по одному электрону. Их остовы в соответствии с теоремой Гаусса [4, 29] имеют единичные положительные заряды (как и у атома водорода). В приближении недеформируемых электронных оболочек атомы щелочных металлов оказываются подобными атому водорода. Казалось бы, подобие зарядовых конфигураций должно привести к подобию их свойств, в первую очередь их энергий связи и радиусов атомов. Однако имеющиеся экспериментальные данные по потенциалам ионизации I не подтверждают этого. Энергетические величины всех атомов щелочных металлов находятся в достаточно узких пределах (3,6÷5,4) эВ (см. таблицу П 2.3) и значительно отличаются от ожидаемой величины атома водорода ($I_H \approx 13,6$ эВ). Это означает, что кроме изоморфности зарядовых структур атомов, очевидно, необходимо также учитывать особенности дипольного строения электронных оболочек атомов (см. раздел 3.1).

На рис. 2.4 приведена зависимость потенциалов ионизации I от порядкового номера Z ионизации I_n атомов I группы. Наблюдаемое поведение $I_n(Z)$ подтверждает относительно слабую зависимость потенциалов ионизации атомов от общего числа электронов и от числа электронных оболочек; наибольшие изменения в величине I_n имеют место при переходе от атомов 2-го к 3-му и 4-му периодам, потенциалы атомов последующих периодов находятся приблизительно на одинаковом уровне.

Примечательно, что такое же поведение наблюдается и у аналогичной зависимости энергии связи $\mathcal{E}_n(Z)$ валентного электрона (под номером 2), получаемой независимым способом по данным измерения поляризуемости [3]; по отношению к потенциалам I_n они систематически смещены. Подобным же образом ведут себя высшие потенциалы ионизации одноэлектронных катионов: на рис. 2.4 приведены зависимости второго потенциала I_n^{2+}

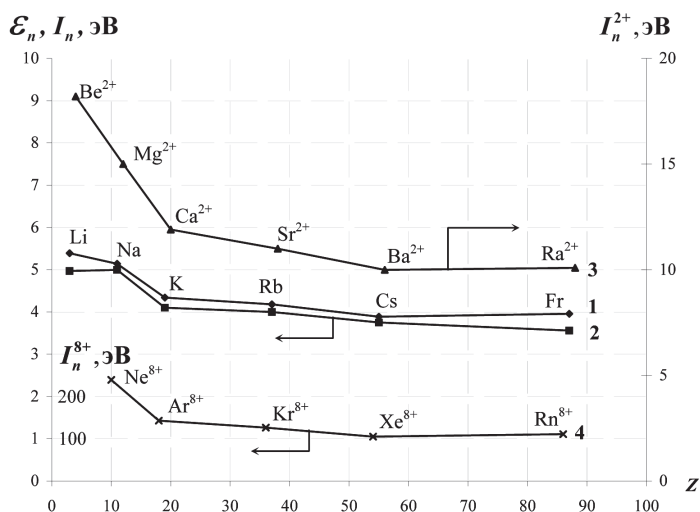


Рис. 2.4. Потенциалы ионизации атомов I группы I_n (1) и энергии связи E_n (2), вторые потенциалы ионизации атомов I группы I_n^{2+} (3) и восьмые потенциалы ионизации I_n^{8+} (4) в таблице Менделеева

атомов II группы (под номером 3) и восьмого потенциала I_n^{8+} атомов VIII группы [11] (под номером 4); надо полагать, что поведение промежуточных потенциалов ($I_n^{3+} + I_n^{7+}$) будет таким же, как у $I_n^{2+}(Z)$ и $I_n^{8+}(Z)$. Подобие рассмотренных зависимостей (рис. 2.4) может свидетельствовать об одинаковой организации электронных оболочек атомов как следствие проявления общего для всех атомов щелочных металлов и одноэлектронных катионов механизма внутриатомных взаимодействий.

Такое поведение $I(Z)$ вполне соответствует модели квазиводородоподобных атомов. Данное обстоятельство объединяет все атомы I группы таблицы Менделеева. Представляется существенным, что относительные изменения потенциалов ионизации не превышают 30% и это при том, что число электронов, например, у франция почти в 30 раз больше, чем у лития. Из данного факта следует, что интенсивность взаимодействия внешнего электрона с остовом у всех атомов приблизительно одинакова. Такой характер взаимодействия предполагает наличие эффекта экранирования заряда ядра электронами внутренних оболочек.

Идея экранирования ядер усредненным самосогласованным полем электронов в принципе известна и применяется в различных теориях атомной физики. При этом предполагается частичное экранирование, эффективность которого зависит от расстояния между ядром и электронами. В пределе идеальной компенсации заряда ядра электронами внутренних обо-

лочек имеет место известная в электростатике теорема Гаусса [29]. Согласно теореме Гаусса поток электрического поля через замкнутую поверхность определяется полным зарядом, заключенным в полости, охватываемой этой поверхностью. Следуя данному определению, заряд на поверхности сферы щелочного атома равен $+e(Z - Z_{oc}) = +e$, где e — элементарный заряд, Z — порядковый номер элемента в таблице Менделеева, Z_{oc} — число электронов внутри полости атома, $Z_{oc} = Z - 1$. В результате многоэлектронная конфигурация атомов I группы сводится к простейшей системе из двух квазиточечных зарядов — единичному положительному заряду $+e$ остова атома и заряду $-e$ внешнего электрона. Эти квазиточечные заряды взаимодействуют по закону Кулона, обеспечивая, как и в случае с атомом водорода, устойчивую электрон-ядерную конфигурацию.

Предположение о наличии эффекта экранирования приводит к выводу, что энергия связи атомов I группы должна быть меньше их потенциалов ионизации (см. раздел 3). Данное обстоятельство приводит к еще большему различию энергий $\mathcal{E}_I$ от энергии $\mathcal{E}_H$. Так что эффект резкого падения энергии связи при переходе от атома водорода к атомам I группы остается в рамках современной атомной физики не объяснимым.

В разделе 3.1.3 доказываем, что согласно теореме Гаусса, все валентные электроны должны занимать оболочки с энергией $\mathcal{E}_H/4 = 3,4$ эВ, соответствующей разрешенной круговой орбите с квантовым числом $n = 2$, а различие между наблюдаемыми величинами потенциалов ионизации I и гипотетической энергией связи $\mathcal{E}_I = 3,4$ эВ объясняется фактическим экранированием заряда остова его собственной оболочкой, так что $\sigma = \frac{q}{e}$.

В таком случае наблюдаемое поведение $I_I(Z)$ объясняется тем, что изменяется постоянная экранирования σ , которая, как и следовало ожидать, уменьшается от *Li* и *Fr* по мере увеличения числа внутренних оболочек атома. У лития *K*-оболочка (всего 2 электрона) предельно прозрачна для валентного электрона и его константа экранирования σ имеет максимальную из числа щелочных металлов величину. У рубидия и цезия она почти не меняется ($\sigma_{Rb} = 1,11$, $\sigma_{Cs} = 1,07$), что, собственно, и отображает зависимость $I_I(Z)$ на рис. 2.4.

Квазиводородоподобные катионы. К категории квазиводородоподобных катионов в настоящей работе отнесены катионы с одним электроном на внешней оболочке, образуемые в результате последовательного удаления электронов с внешней оболочки атомов каждого из периодов таблицы Менделеева. К ним относятся *Li*-, *Na*-, *K*-, *Rb*-, *Cs*- и *Fr*-подобные катионы. При анализе данных их потенциалов ионизации будем исходить из модели жестко связанных между собой зарядов — электронного заряда внешнего электрона и положительного заряда остова, равного $+eN$, где N — порядковый номер элемента в соответствующем периоде. В приближении жестких

остовов катионы можно рассматривать как квазиводородоподобные, по аналогии с квазиводородоподобными атомами (см. выше). В этом случае к ним может быть применено уравнение, по смыслу близкое к (2.12), т.е.

$$\mathcal{E}^{N+} = \mathcal{E}_{Men} N_n^2, \quad (2.15)$$

где N_n — порядковый номер элемента в n -ом периоде; $N = 1, 2, 8, \dots$; $N+$ — порядок ионизации, $N = N - 1$; $\mathcal{E}_{Men}$ — потенциал ионизации атома щелочного металла n -го периода. Здесь величина $\mathcal{E}_{Men}$ выполняет роль энергетической меры в соответствующем периоде, аналогичную I_H в (2.12), а роль порядкового номера N_n в периоде аналогична номеру Z в (2.12).

В соотношении (2.15) предполагается, что взаимодействия между остовом атома и внешними электронами носят сугубо кулоновский характер. Причем, согласно теореме Гаусса, заряд $+eN_n$ остова катиона определяется порядковым номером элемента N_n в периоде, а радиус ка-

тиона, соответственно — величиной $\frac{a_{Men}}{N_n}$, где a_{Men} — квазиборовский

радиус атома щелочного металла n -го периода. С помощью формулы (2.15) были рассчитаны потенциалы ионизации $\mathcal{E}_{Men}^{N+}$ для катионов всех семи периодов. Они существенно превышают соответствующие экспериментальные величины I_n^{N+} . На рис. 2.5 нанесены зависимости $\sqrt{I_n^{N+}}(N)$ по-

строенные по экспериментальным данным I_n^{N+} [24, 28] (см. таблицу П

2.4); здесь же приведена «эталонная» зависимость $\sqrt{\mathcal{E}^{N+}}(N)$ для нескольких первых водородоподобных катионов, для которых рассчитанные и экспериментальные данные точно совпадают.

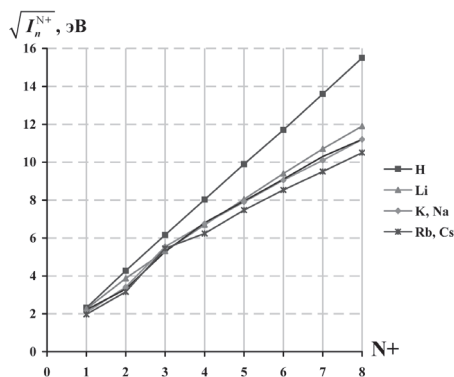


Рис. 2.5. Зависимость $\sqrt{I_n^{N+}}$ от порядка ионизации $N+$ атомов в соответствующих периодах, начинающихся атомами I группы — Li, Na, K, Rb, Cs

Существенным представляется тот факт, что полученные зависимости линейны на своих характерных участках и в этом отношении они отвечают принятой выше модели. Различие проявляется в том, что теоретические зависимости по (2.15) (на графике не показаны) лежат существенно выше экспериментальных. Минимальное различие имеет место у *Li*-подобных катионов; различие увеличивается с номером элемента в периоде.

Сказанное можно проиллюстрировать, представляя экспериментальные потенциалы I_n^{N+} в виде зависимостей приведенных величин I_n^{N+}/N^2 (см. рис. 2.6). Эти зависимости дают наглядное представление, каким образом потенциал ионизации, приведенный к единице заряда, изменяется по мере увеличения заряда на остова катиона. Наибольшие изменения потенциала приходится на область низких степеней ионизации ($N \approx 1 \div 3$), а в области максимальной величины $N (=7)$ эта зависимость стремиться к насыщению, отражая поведение константы экранирования $\sigma_n(N)$. По данным $\sigma_n(N)$ можно найти эффективные заряды q_n для каждого остова катиона и, соответственно, действительную энергию связи атома $\mathcal{E}_n$ и его радиус a_n (см. раздел 3.1).

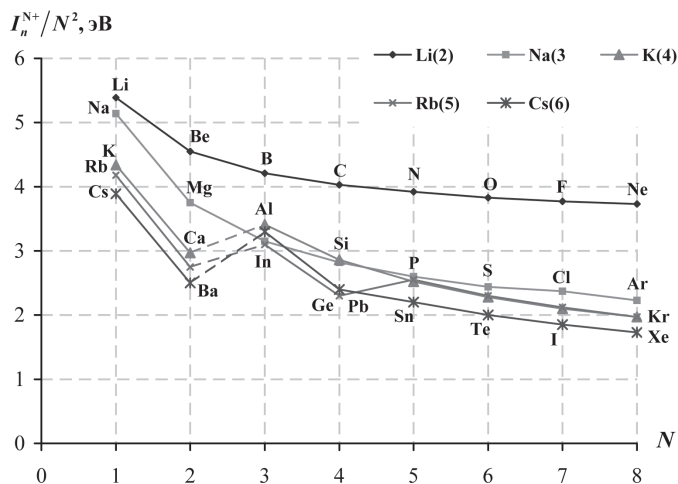


Рис. 2.6. Зависимость приведенной величины I_n^{N+}/N^2 от порядкового номера атома в соответствующих периодах, начинающихся атомами I группы – Li (2), Na (3), K (4), Rb (5), Cs (6)

Примечательно, что зависимости $\sqrt{I_n^{N+}}(N)$ (рис. 2.5) и I_n^{N+}/N^2 (рис. 2.6) у *K*- и *Rb*- подобных катионов практически совпадают между собой. И это при том, что они принадлежат удлинненным 4-му и 5-му периодам

таблицы Менделеева. Такое поведение этих зависимостей может означать то, что основные свойства катионов формируются и определяются преимущественно конфигурацией их остовов. Изменение числа электронов на внутренних оболочках катионов 4-го и 5-го периодов весьма слабо влияет на характер выходных зависимостей $\sqrt{I_n^{N+}}(N)$

Об этом также свидетельствуют относительно небольшие разрывы у зависимостей $\sqrt{I_n^{N+}}(N)$ *K*-, *Rb*-, *Cs*- и *Fr*- подобных катионов при переходе от Me^{2+} - к Me^{3+} -катионам (на рис. 2.6 показаны пунктиром), которые связаны с удалением электронов внутренних оболочек, принадлежащих элементам переходных металлов соответствующих периодов; при этом крутизна зависимостей $\sqrt{I_n^{N+}}(N)$ остается практически постоянной.

2.3.2. Двухэлектронные (гелийподобные) системы

К категории двухэлектронных систем в настоящей работе отнесены гелийподобные катионы, а также атомы щелочноземельных металлов (ЩЗМ) и соответствующие им двухэлектронные катионы, т.е. *Be*-, *Mg*-, *Ca*-, *Sr*-, *Ba*- и *Ra*-подобные катионы, имеющие на своих внешних оболочках по два электрона. Для всех атомов и катионов системообразующим элементом выступает атом гелия. Данное обстоятельство дает право использовать двухэлектронную модель атома гелия для расчета энергии связи и радиуса *He*-подобных и ЩЗМ-подобных катионов.

Атом гелия. Гелий является самым устойчивым из всех существующих атомов. Его потенциал ионизации равен $I = 24,6$ эВ [3]. В модели круговой орбиты с зеркально симметричными электронами [4] теоретическая величина энергии связи $\mathcal{E}_{He} = 27,2$ эВ характеризует невозмущенное состояние атома, тогда как потенциал ионизации I соответствует сильно возмущенному состоянию атома.

Электронная конфигурация атома гелия предоставляет уникальную возможность проверки применимости к нему закона Кулона. Действительно, переход от водорода к гелию сопровождается увеличением заряда ядра в два раза. Поэтому взаимодействие ядра, имеющего заряд $+2e$, с зарядом электрона $-e$, которые находятся на расстоянии $\frac{a_B}{Z} = \frac{a_B}{2}$ (где a_B – боровский радиус, Z – порядковый номер), согласно закону Кулона следует записать так:

$$\mathcal{E}_{He}^{2+} = -\frac{e^2 Z^2}{2a_B} = -\frac{4e^2}{2a_B} = 4\mathcal{E}_H, \quad (2.16)$$

т.е. энергия связи катиона гелия должна быть равной учетверенной энергии связи атома водорода $\mathcal{E}_H$. Величина $\mathcal{E}_{He}^{2+} = 54,4$ эВ по (2.12) точно

равна второму потенциалу ионизации гелия [11] и тем самым она подтверждает применимость закона Кулона к описанию катиона гелия He^+ . Данное равенство можно объяснить прямым (неэкранированным) характером взаимодействия ядра с внешними электронами атома гелия.

С другой стороны, первый потенциал I гелия приблизительно (с погрешностью порядка 10%) равен половине второго потенциала ионизации. Это означает, что второй электрон на орбите атома гелия испытывает дополнительную силу, приводящую к уменьшению энергии связи каждого из электронов с ядром. Очевидно, что этой силой является сила взаимного отталкивания электронов, также имеющая кулоновское происхождение. Поэтому в выражении для энергии связи атома гелия этот вклад должен быть учтен, так что

$$\mathcal{E}_{He} = -\frac{e^2 Z^2}{2a_B} + \frac{e^2 Z}{2a_B} = \mathcal{E}_H (Z^2 - Z). \quad (2.17)$$

Здесь второй член представляет собой энергию отталкивания электронов друг от друга, разделяемых расстоянием $\frac{2a_B}{Z}$ [14]. Для гелия ($Z = 2$)

формула (2.17) дает $\mathcal{E}_{He} = 27,2$ эВ, что соответствует ожидаемой (теоретической) энергии. Это означает, что принятая здесь модель зеркально симметричных относительно ядра электронов в целом правильно описывает электронное строение атома гелия. Данный вывод имеет чрезвычайно важное значение, заключающееся в экспериментальном обосновании модели равноотстоящих от ядра электронов. При этом кулоновское отталкивание электронов представляет собой механизм поддержания электронной конфигурации гелия в устойчивом состоянии (в минимуме потенциальной энергии). Данное фундаментальное положение естественным образом раскрывает смысл принципа запрета Паули. Что касается наблюдаемого различия между $\mathcal{E}$ и I , то оно объясняется систематической погрешностью измерения потенциала ионизации, обусловленной возмущением исходного состояния атома в процессе ионизации, когда оставшийся в атоме электрон с орбиты с радиусом a_{He} вынужден переходить на орбиту катиона с радиусом a_{He^+} .

Гелийподобные катионы. Подобную атому гелия конфигурацию имеют также He-подобные катионы, которые образуются путем последовательного удаления электронов, кроме двух последних. Другими словами, двухэлектронные катионы изоморфны атому гелия. В этой связи можно ожидать, что уравнение (2.17) будет применимо и к описанию He-подобных катионов.

Рассчитанные по (2.17) энергии связи $\mathcal{E}^{N+}$ He-подобных катионов представлены в таблице П.2.6. Здесь же приведены литературные данные по потенциалам ионизации I^{N+} атомов [28], а также разности $\Delta I^{N+} =$

($\mathcal{E}^{N+} - I^{N+}$) соответствующих катионов. Регулярный характер изменения параметров катионов позволил прибегнуть к интерполяции данных с порядковым номером $Z \geq 40$ с дискретностью шага $\Delta Z = 10$. Эти данные приняты для построения соответствующих зависимостей энергии связи и потенциала ионизации от порядкового номера Z (заряда ядра) элемента таблицы Менделеева (см. рис. 2.7).

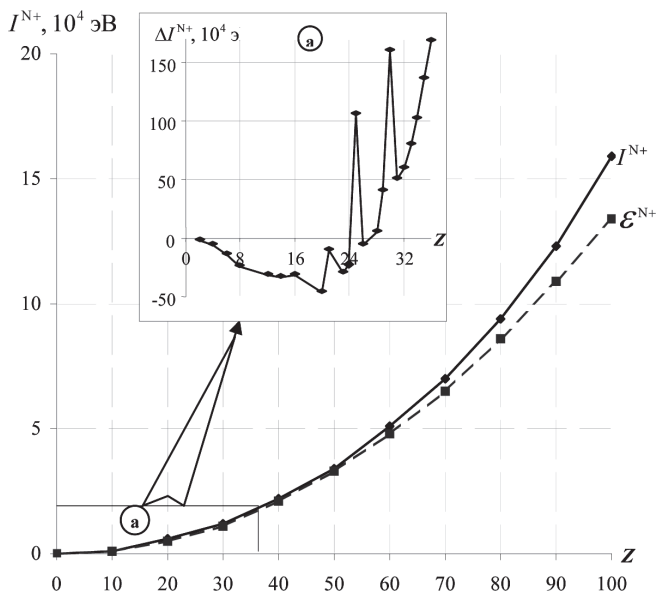


Рис. 2.7. Зависимость потенциалов ионизации I^{N+} и энергии связи $\mathcal{E}^{N+}$ двухэлектронных катионов от порядкового номера элемента Z .

На вставке приведена зависимость приращений ΔI^{N+} от порядкового номера в области относительно небольших величин Z

С учетом эффекта перестройки валентной оболочки, вызванной удалением одного из валентных электронов, зависимости $\mathcal{E}^{N+}(Z)$ и $I^{N+}(Z)$ вплоть до $Z \approx 30$ практически совпадают. При $Z > 30$ они начинают расходиться и при $Z = 100$ различие достигает 15%. Такое поведение может служить хорошей иллюстрацией применимости формулы (2.17) для описания Не-подобных катионов, а также применимости к ним исходной трехчастичной двухэлектронной модели атома с зеркально симметричным положением электронов, подобно соответствующим зависимостям водородоподобных катионов.

Различие только в численных значениях величин $\mathcal{E}^{N+}$ и I^{N+} . Относительные изменения величин I^{N+} имеют один порядок. Можно предположить, что, как и в случае с водородоподобными катионами, различие

между экспериментальными величинами I^{N+} и теоретическими $\mathcal{E}^{N+}$ обусловлено релятивистским эффектом, проявляющимся в связи с увеличением орбитальной скорости электронов при больших Z .

В области относительно небольших величин $Z < 20$ различие между $\mathcal{E}^{N+}$ и I^{N+} связано с начальным различием $\mathcal{E}$ и I у атома гелия, равным около 10%. Оно обусловлено упомянутой выше методической погрешностью измерения потенциала ионизации, когда в результате ионизации баланс внутриатомных сил изменяется и радиус катиона и его энергия связи также изменяются (см. раздел 3.1.4). По мере увеличения Z это различие уменьшается (см. вставку рис. 2.7) и у кальция ($Z = 20$) становится равным около 1%. В области $Z \approx 18 \div 20$ наблюдается локальный достаточно широкий минимум зависимости разности $\Delta I = \mathcal{E}^{N+} - I^{N+}$ от Z , после чего правая ветвь этой зависимости круто поднимается вверх. Такое поведение можно объяснить прогрессирующим влиянием основного вклада в результирующую энергию $\mathcal{E}^{N+}$ в области больших Z по (2.17).

В области $Z \approx 18 \div 34$ у зависимости $I^{N+}(Z)$ наблюдается своеобразный «спектроскопический» эффект, проявляющийся в виде острых «пигов» (см. вставку на рис. 2.6). Можно выделить три пика, соответствующих катионам скандия ($Z = 21$), хрома ($Z = 24$) и цинка ($Z = 30$), высоты этих пиков относительно невелики и равны соответственно 40, 110 и 140 эВ. Разрешение подобных пиков порядка 10^2 эВ стало возможным благодаря тому, что функция $I^{N+}(Z)$ в этой области Z имеет почти «нулевой» уровень. Первый пик, соответствующий скандию ($Z = 21$), связан с началом заполнения внутренней оболочки атомов 4-го периода таблицы Менделеева. Ионизация атома скандия осуществляется, благодаря отрыву слабосвязанного электрона с внешней N -оболочке, предположительно имеющей тригональную конфигурацию (см. раздел 3.2). Второй и третий пики можно объяснить спецификой электронного строения атомов хрома ($Z = 24$) и меди ($Z = 29$). Вопреки эмпирическому правилу заполнения оболочек предыдущих атомов N -оболочки, на внешних оболочках хрома и меди размещается не по два электрона, а предположительно по три (см. раздел 3.2). Этот факт связан со спецификой заполнения внутренней M -оболочки $3d$ -электронами. Подобные «аномалии» в поведении $I^{N+}(Z)$ можно предсказывать и у ниобия, рутения, палладия и др. атомов, у которых на внешних оболочках также размещаются не по два электрона, а по три. На графике ожидаемые пики трудно зарегистрировать в силу высокой крутизны зависимости $I^{N+}(Z)$. В результате относительно небольшие скачки энергии оказываются неразличимыми на фоне большой крутизны функции $I^{N+}(Z)$.

Тот факт, что энергия связи катионов хорошо удовлетворяет чисто электростатическому выражению (2.7) (отвечающему кулоновскому взаимодействию), позволяет с высокой точностью перенести модель атома гелия на *He*-подобные катионы.

Квазигелийподобные атомы. В структурном отношении к *He*-подобным системам близки атомы II группы таблицы Менделеева, имея на своих внешних оболочках по два электрона. Согласно теореме Гаусса (см. выше) эти электроны находятся в центральном поле остова атома, имеющего заряд $+2e$, такой же, как и у *He*-подобных систем. Поэтому в приближении абсолютно жестких остовов к атомам II группы (*Be*, *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Ra*) может быть применена принятая выше модель с зеркальной симметрией электронов относительно ядра атома (катиона).

Данные по I атомам II группы приведены в таблице П 2.3. По этим данным построена зависимость $I(Z)$ (см. рис. 2.8). Здесь можно выделить два почти линейных участка — *Be-Mg-Ca* и *Ca-Sr-Ba*. Сам факт уменьшения потенциала с увеличением номера n периода можно связывать с увеличением радиуса атомов (из-за увеличения числа оболочек), а также с изменением интенсивности «межоболочечных» взаимодействий (см. раздел 3.1.5). Различие крутизны зависимости $I(n)$ на ее отмеченных выше участках связано с различием числа электронов на соответствующих субоболочках, а также с изменением константы экранирования в зависимости от порядкового номера в каждом из периодов.

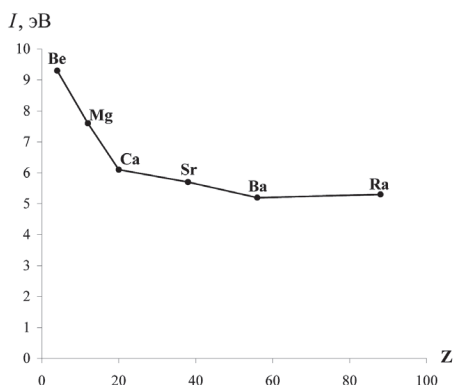


Рис. 2.8. Потенциалы ионизации I атомов II группы в зависимости от порядкового номера Z

В целом поведение зависимости $I(Z)$ вполне закономерно и подтверждает предположение о том, что все атомы II группы находятся на одном энергетическом уровне $n = 2$, соответствующем $\mathcal{E}_{II} = 6,8$ эВ (см. раздел 3.1.5). А наблюдаемые отклонения потенциалов I_{II} от гипотетической величины $\mathcal{E}_{II}$ обусловлены наличием у атомов эффекта экранирования, аналогичного рассмотренному выше эффекту у атомов I группы.

Квазигелийподобные катионы. К разряду квази-*He*-подобных катионов в настоящей работе приняты катионы, имеющие на своих внеш-

них оболочках по два электрона. К ним относятся катионы, образуемые путем удаления у атомов соответствующих периодов внешних электронов, кроме двух последних; это *Be*-, *Mg*-, *Ca*-, *Sr*-, *Ba*- и *Ra*-подобные катионы. Такого рода катионы K_n^{N+} структурно изоморфны атомам щелочноземельных металлов (ЩЗМ), которые, в свою очередь, изоморфны атому гелия. Заряд катиона K_n^{N+} , принадлежащий n -му периоду таблицы Менделеева, равен $N = N - 2$, где N — порядковый номер элемента в соответствующем n -ом периоде. Общим для всех ЩЗМ-подобных катионов K_n^{N+} признаком является их соответствие структуре ns^2 -элементов. В силу изоморфного подобия описание такой системы возможно с помощью уравнения (2.7), которое в приложении к катионам принимает вид

$$\mathcal{E}_n^{N+} = \mathcal{E}_{Men} (N_n^2 - N_n), \quad (2.18)$$

где $N = N - 2$, N_n — порядковый номер атома в n -ом периоде таблицы Менделеева; $\mathcal{E}_{Men}$ — энергия связи атомов I группы n -го периода.

С помощью формулы (2.18) были рассчитаны потенциалы ионизации катионов со второго по шестой периоды. Все они оказались существенно завышенными по сравнению с экспериментальными величинами I^{N+} (таблицы П 2.7). На рис. 2.9 нанесены зависимости $I^{N+}(N^2 - N)$ [24, 28]. В целом зависимости по (2.18) правильно передают сущность

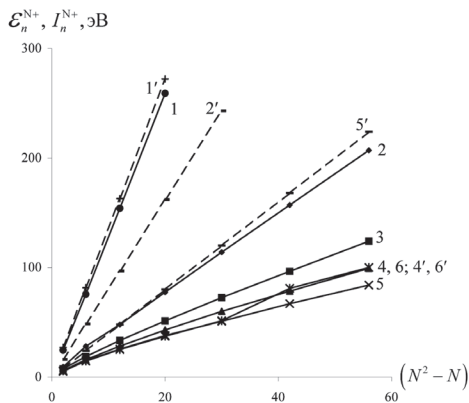


Рис. 2.9.

Потенциалы ионизации I^{N+} (экспериментальные величины) и энергии связи $\mathcal{E}^{N+}$ (теоретические величины) катионов с двумя электронами на внешней оболочке в зависимости от величины $(N^2 - N)$, где N — порядковый номер атома в соответствующем периоде; теоретические величины $\mathcal{E}^{N+}$ показаны пунктиром, а экспериментальные — сплошными линиями:

- 1, 1' — для He-подобных катионов (*He*, Li^+ , Be^{++} , B^{3+});
- 2, 2' — для Be-подобных катионов (*Be*, B^+ , C^{2+} , N^{3+} , O^{4+} , F^{5+} , Ne^{6+});
- 3, 3' — для Mg-подобных катионов (*Mg*, Al^+ , Si^{2+} , P^{3+} , S^{4+} , Cl^{5+} , Ar^{6+});
- 4, 4' — для Ca-подобных катионов (*Ca*, Ba^+ , Gr^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} , Br^{5+} , Kr^{6+});
- 5, 5' — для Sr-подобных катионов (*Sr*, In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , F^{4+} , I^{5+} , Xe^{6+}).

принимавшей двухэлектронной модели ЩЗМ-подобных катионов; на своих характерных участках они линейны, а их крутизна уменьшается при увеличении порядкового номера катиона структурообразующего ЩЗМ-атома. Однако различие в крутизне экспериментальных (2-6) и теоретических (на графике не показаны) зависимостей (рис. 2.9) велико, что еще раз подтверждает необходимость учета эффекта экранирования. Улучшить соответствие экспериментальных и рассчитываемых величин можно, если при расчете энергии связи использовать полученные выше приведенные потенциалы I^{N+}/N^2 (см. табл. П 2.5 и рис. 2.6). В таблице П 2.7 приведены рассчитываемые величины $\mathcal{E}^{(N-2)+}$ и экспериментальные $I^{(N-2)+}$ потенциалы многозарядных катионов (двухэлектронных ЩЗМ-подобных систем). Построенные по этим данным зависимости $\mathcal{E}^+(N-2)$ (на рис. 2.9 — $I' \div 4'$) хорошо согласуются с аналогичными экспериментальными зависимостями.

2.3.3. Потенциалы ионизации атомов в изоэлектронных рядах (группах)

При рассмотрении атомов I и II групп таблицы Менделеева в качестве эталонов сравнения могут быть приняты соответственно атом водорода и атом гелия. Подобный анализ атомов последующих групп невозможен, поскольку в природе отсутствуют атомы с тремя и большим числом электронов на одной (единственной) оболочке (как у водорода и гелия). Остается только одна возможность относительного сравнения потенциалов I (безотносительно теоретической величины $\mathcal{E}$) в группах (в изоэлектронных рядах). Такой анализ позволяет выявить закономерности формирования оболочек атомов (при заданном числе электронов и, соответственно, при заданной конфигурации валентной оболочки).

На рис. 2.10 показаны зависимости потенциала ионизации I атомов от числа валентных электронов для каждой из восьми групп таблицы Менделеева. Все зависимости $I(n)$ ведут себя более или менее единообразно. Все они имеют ниспадающий характер в направлении увеличивающегося числа внутренних оболочек. Наблюдается достаточно регулярное увеличение потенциала I при переходе от I группы к последующим вплоть до VIII группы. Характерно, что при этом абсолютные изменения потенциала I также увеличиваются в направлении $I \rightarrow VIII$. В целом такое поведение потенциалов ионизации можно объяснить, во-первых, тем, что с увеличением числа оболочек в атоме его радиус должен увеличиваться, а энергия связи валентных электронов уменьшается. Во-вторых, по мере увеличения числа внутренних оболочек «прозрачность» атома уменьшается (в результате эффекта экранирования) и энергия связи валентных электронов также падает (см. раздел 3.1). Наблюдаемые отклонения от регулярного поведения зависимостей $I(n)$ следует связывать с несовершенством измеряемой величины I , отягощен-

ной систематической погрешностью, обусловливаемой неопределенностью конечного состояния атома в результате его ионизации. В частности, этим объясняется положение зависимостей $I(n)$ второй и третьей групп, для которых эффекты перестройки валентной оболочки ионизированного атома существенно различаются (имеет место переход от 2-х электронных к 3-х электронным оболочкам).

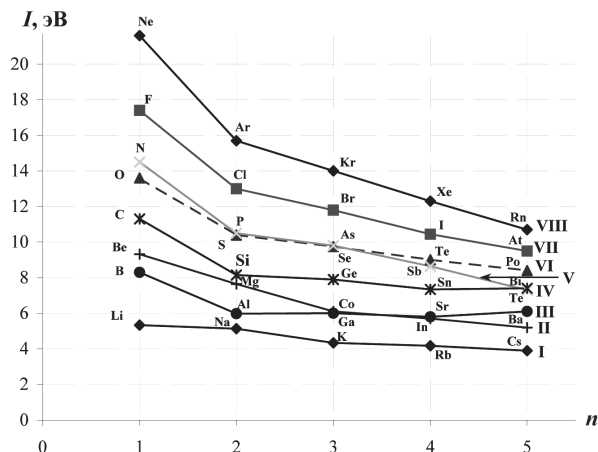


Рис. 2.10. Потенциалы ионизации в зависимости от порядкового номера n периода для разных групп (I-VIII) таблицы Менделеева (изоэлектронные ряды)

Обращает на себя внимание то, что так называемые d - и f -элементы внутренних оболочек атомов оказывают относительно слабое влияние на характер зависимостей $I(n)$ в каждом из периодов. Это может означать, что оболочки атомов относительно независимы, и влияние их друг на друга незначительно.

Несомненно, что регулярный характер зависимостей $I(n)$ отражает закономерности в формировании электронного строения атомов.

2.3.4. Потенциалы ионизации атомов в периодах

Безусловный интерес представляет поведение потенциалов ионизации в периодах таблицы Менделеева. Общая картина поведения $I(Z)$ представлена на рис. 2.2. Как было отмечено, эта зависимость выявляет периодичность потенциалов I атомов, ставшую основой эмпирического доказательства периодического закона элементов. Вместе с этим она несет важную дополнительную информацию. К числу специфических проявлений относится пилообразный характер изменения потенциала ионизации атомов в пределах отдельных периодов. Необъяснимым остается эффект

размывания периодичности потенциалов ионизации с повышением номера периода, «флуктуирующий» характер потенциалов ионизации переходных металлов и другие особенности поведения зависимости $I(Z)$. В этой связи целесообразно обратиться к детальному анализу зависимости $I(Z)$.

На рис. 2.11 первые потенциалы атомов представлены в виде зависимостей от порядкового номера N_n атома в каждом из периодов. Здесь показаны внешние оболочки с соответствующими им ns - и np -элементами, но не показаны внутренние оболочки с d - и f -электронами. Такое представление потенциалов ионизации в виде зависимостей $I(N_n)$ делает их более наглядными и позволяет выявить ряд дополнительных особенностей периодичности $I(Z)$. Так, экстраполяция поведения $I(N_n)$ ns -элементов на $N \rightarrow 0$ отсекает на оси I конечные энергии. Величина этой «остаточной» энергии увеличивается с увеличением номера n обо-

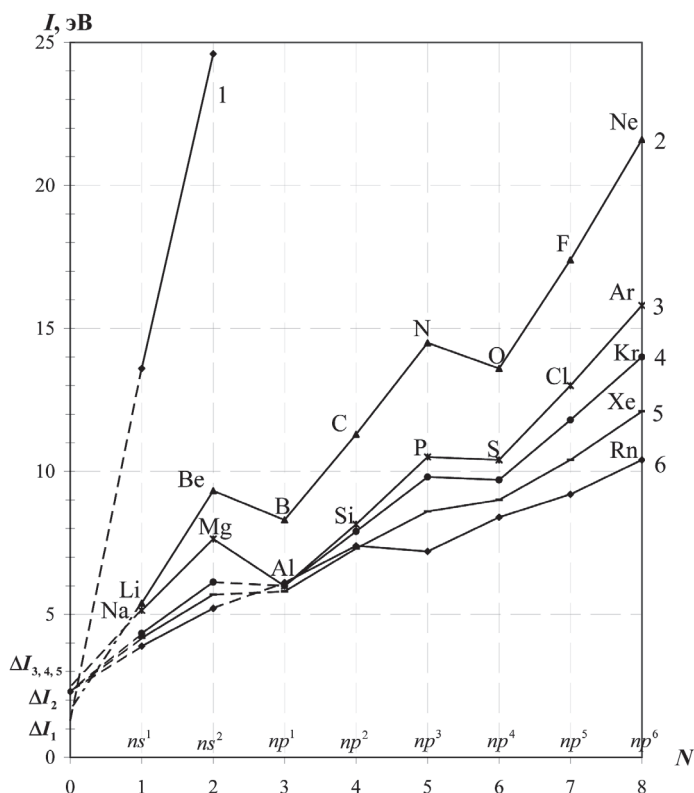


Рис. 2.11. Потенциал ионизации ns - и np -атомов в зависимости от порядкового номера N в n -ом периоде, $n = 1 \div 6$

лочки. Наличие «остаточных» энергий ΔI у остовов атомов может означать наличие на поверхности остова «остаточного» заряда, природу которого еще предстоит выявить (см. раздел 3.1).

У всех зависимостей $I(N_n)$ отчетливо проявляется пилообразный характер изменения потенциалов в каждом из периодов. Также можно заметить изменение крутизны усредненной зависимости $I(N_n)$ при переходе от *ns*-элементов к *np*-элементам.

Рассмотрение аналогичных зависимостей высших потенциалов I^{Z+} не прибавляет понимания причин такого поведения. На рис. 2.12 в качестве примера приведены вторые I^{2+} и третьи I^{3+} потенциалы ионизации в зависимости от порядкового номера N_n *ns*- и *np*-элементов в соответствующем *n*-ом периоде. Как можно видеть, они такие же изрезанные и нерегулярные. С трудом можно усмотреть отдельные участки $I(N_n)$ с регулярным поведением.

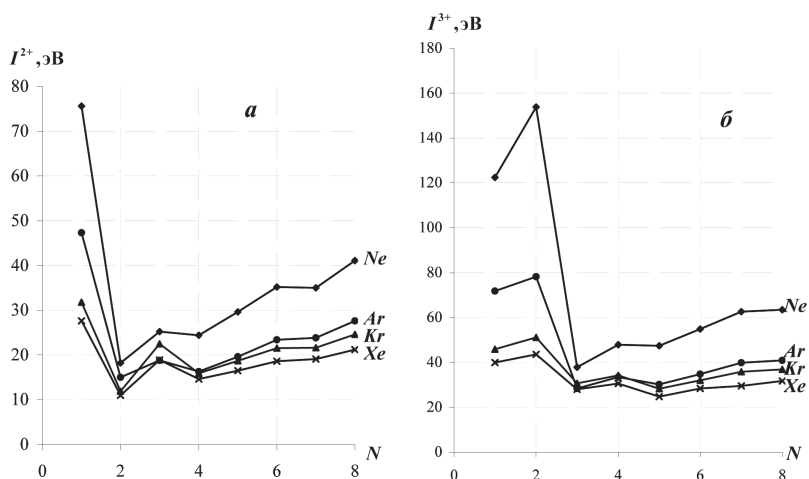


Рис. 2.12. Вторые и третьи потенциалы ионизации в зависимости от порядкового номера в периоде для разных периодов

Если поведение потенциалов $I(n)$ в группах имеет более или менее регулярный характер и может быть объяснено с точки зрения изменения регулярного изменения радиуса атомов (см. раздел 3.1), то поведение $I(N_n)$ в рядах (периодах) пока не поддается разумному объяснению. Такое положение дел свидетельствует о крайне несовершенных представлениях об электронном строении атомов, принятых в настоящее время в атомной физике (см. раздел 1.5).

Существенным при анализе зависимостей $I(N_n)$ является то, что как уже отмечалось, потенциал ионизации I в общем случае не равен энергии

связи $\mathcal{E}$ электронов. Разность между ними ($\mathcal{E} - I$) зависит от числа валентных электронов, что, возможно, и объясняет причину наблюдаемой нерегулярности у зависимостей $I(N_n)$ (рис. 2.10, 2.11). Поэтому для обсуждения этих зависимостей необходимо располагать данными по энергиям связи (см. раздел 3.1).

Рассмотрим данные потенциалов ионизации катионов атомов в каждом из периодов в зависимости от величины заряда $+eN$ остова (или от степени ионизации I^{N+}) соответствующего атома. При построении этих зависимостей $I^{N+}(N)$ (см. рис. 2.13) были использованы табличные данные [18, 24] (см. таблицу П 2.8). В целом потенциалы ионизации ионов закономерно увеличиваются с увеличением их зарядов $+eN$ в ряду $N = 1, 8, K$ для всех атомов (их оболочек). Из рисунка видно, что зависимости $I^{N+}(N)$ для всех n рядов лежат ниже своих гипотетических зависимостей $I_g^{N+}(N)$ (показаны пунктиром), соответствующих закону прямой пропорциональности, т.е. $I_g^{N+} = I_g \cdot N$, где I_g — первый потенциал ионизации атома, соответствующий заряду $N = 1$. Наименьшие отклонения потенциалов I^{N+} от «идеального» потенциала имеют одно- и двухэлектронные (7 и 8-зарядные) катионы (на рис. 2.13, $N = 8$). Относительные различия этих потенциалов всего около (2–3)%. Наибольшие отклонения потенциалов ($I^{N+} - I_g^{N+}$) наблюдаются в области низких зарядов катионов ($N = 1 \div 3$); они достигают (25÷30)%. Такое сильное различие между величинами ($I^{N+} - I_g^{N+}$) для низших ($N = 1 \div 3$) и высших ($N = 7, 8$) потенциалов уже трудно объяснить изменением потенциалов ионизации за счет перестройки электронной конфигурации катиона в результате удаления электрона в процессе ионизации катиона. Когда на оболочке один или два электрона ($N = 7, 8$), то данный эффект просто отсутствует «по определению» (поскольку сам факт взаимодействия в данном случае возможен

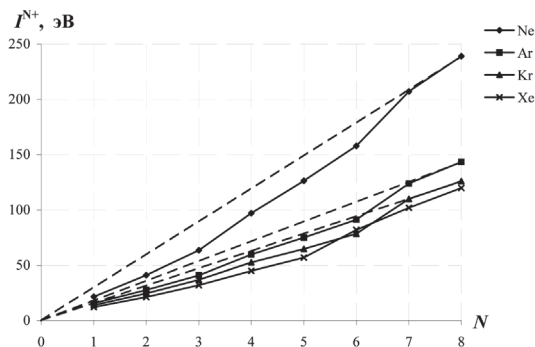


Рис. 2.13. Потенциалы ионизации I^{N+} атомов благородных газов в зависимости от заряда остова $+eN$ атома (от степени ионизации $N+ = N - 1$).

Пунктирные линии — экстраполяция поведения зависимостей $I^{N+}(N)$ потенциалов одно- и двухэлектронных катионов

только при числе электронов, равным двум или более). Зависимости $I^{N+}(N)$ иллюстрируют возможность исследования количественных эффектов межэлектронных взаимодействий.

На рис. 2.13 видно, что каждая из зависимостей потенциала ионизации I^{N+} с заданным зарядом N от номера и оболочки катиона и зависимости первого потенциала $I^*(n)$ в ряду атомов благородных газов подобны (в соответствующем масштабе); они имеют быстро спадающую ветвь этой зависимости и ее последующее насыщение (см. рис. 2.10).

На рис. 2.14а показано семейство зависимостей потенциалов ионизации I_2^{N+} катионов от порядкового номера N_2 элемента во 2-ом периоде таблицы Менделеева. Эти зависимости характеризуют поведение потенциалов I_2^{N+} каждого из атомов 2-го периода в порядке уменьшения числа электронов на их внешней оболочке. Видно, что в результате экстраполяции потенциалов одно- и двухэлектронных катионов на $N \rightarrow 0$ образуются лучи (пунктирные линии), имеющие общую точку в начале координат. Это может означать, что потенциалы катионов с одним и двумя электронами удовлетворяют линейному соотношению $I_n = \Delta I_n N_n$, где ΔI_n — приращение потенциала, обусловленное приращением числа N на единицу. При заданном заряде $+Ne$ на остова катиона данное соотношение соответствует модели пары электронов, расположенных симметрично относительно ядра (остова).

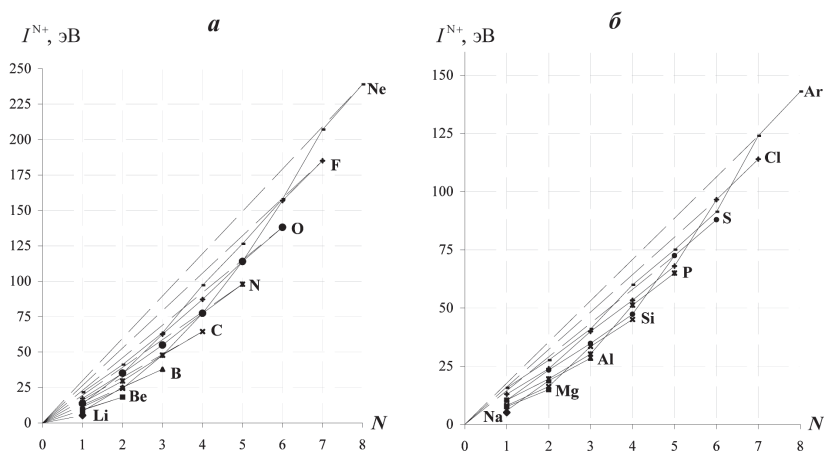


Рис. 2.14. Потенциалы ионизации катионов 2-го (а) и 3-го (б) периодов в зависимости от степени их ионизации (в зависимости от заряда остова катиона).

Пунктирными линиями показаны лучи, образуемые в результате экстраполяции потенциалов катионов с одним электроном для $N = 8$ и $N = 7$.

Следствием выявленной закономерности является эмпирическое правило совпадений, согласно которому потенциалы одно- и двухэлектронных катионов, принадлежащие одному периоду, равны независимо от порядкового номера N , т.е. $I_{N+1}^{N+} = I_{N+2}^{N+}$, где N — порядковый номер атома в соответствующем периоде, подстрочные индексы $N+1$ и $N+2$ указывают на число валентных электронов катионов, имеющих степень ионизации $N+$. Природа данного явления обсуждается в разделе 3.1.5. Другой небезынтересный факт видится в том, что для потенциалов одноэлектронных катионов данного периода выполняется соотношение $I_n^{N+} = I_n^{N+} N_n^2$, которое свидетельствует о применимости к ним модели квазиводородоподобных систем. На рис. 2.14б представлена аналогичная зависимость для атомов 3-го периода. Анализ потенциалов ионизации I_n других периодов ($n = 4-6$) показывает, что полученные для них зависимости подобны рассмотренным выше зависимостям $I^{N+}(N)$ (рис. 2.14а).

В целом потенциалы ионизации катионов выступают важным источником информации о внутриатомном строении; вариация их зарядов позволяет исследовать составляющую электрон-электронных взаимодействий (в пределах одной оболочки).

С целью более детального рассмотрения поведения потенциалов ионизации представим их в приведенном виде $i = \frac{I^{N+}}{NI^{+}}$. В таком виде удается наблюдать относительно малые изменения потенциалов в зависимости от заряда остова атома в каждом из периодов. В результате этого можно выявить характер поведения потенциалов атомов в зависимости от числа электронов на их внешней оболочке.

На рис. 2.15 показаны приведенные потенциалы i катионов атомов 2-го периода в зависимости от степени ионизации $N+$ (от числа электронов на внешней оболочке). Для удобства анализа этой зависимости $i(N_2)$ она разделена на две составляющие: а) *Be-B-C-N* и б) *O-F-Ne*. На рис. 2.15а наблюдаются 4 четко различимых ступеньки $i(N)$, которые принадлежат катионам бериллия (*Be*), бора (*B*), углерода (*C*) и азота (*N*). Такое поведение находит свое объяснение с позиций диполь-оболочечной модели [4] (см. раздел 3.1).

Начальный участок а–б соответствует атому *Be* и его однозарядному катиону. Их приведенные потенциалы близки к единице; из этого следует, что энергия связи каждого из электронов атома *Be* в полном соответствии с законом Кулона равна половине энергии связи единственного валентного электрона катиона Be^{+} , что соответствует модели зеркально-симметричных электронов относительно ядра атома (см. раздел 3.1). Наблюдаемое равенство $i_2^{+} = i_2^{2+}$ тождественно равенству $2I_2^{+} = I_2^{2+}$, согласно диполь-оболочечной модели валентные электроны атома *Be* и катиона Be^{+} имеют орбиты, близкие к круговым. Следующая ступенька

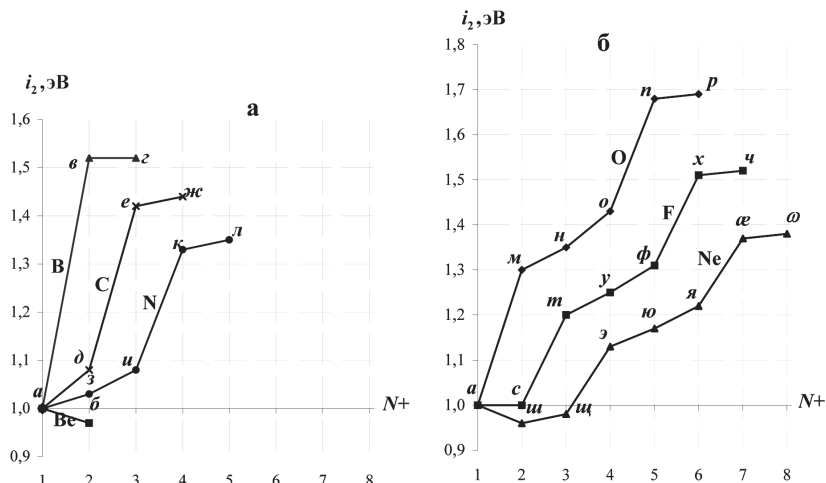


Рис. 2.15. Приведенные потенциалы $i = I^{N+}/NI^{N+}$ атомов 2-го периода в зависимости от порядкового номера N в периоде:

а — одноэлектронные катионы атомов *Be*, *B*, *C* и *N*;

б — одноэлектронные катионы атомов *O*, *F*, *Ne*

а-в-г наблюдается у атома бора. Согласно диполь-оболочечной модели атом бора имеет 3 независимых эллиптических орбиты, которые образуют динамический правильный треугольник.

Известно, что энергия связи электрона на эллиптической орбите значительно меньше энергии связи этого электрона на круговой орбите (см. раздел 3.1). Это означает, что в результате однократной ионизации атома бора оставшиеся два валентных электрона переходят на общую квазикруговую оболочку, что и обуславливает энергетический скачок а-в. Вторичной ионизации атома бора соответствует удаление одного из валентных электронов с круговой орбиты катиона B^{2+} . Характер ионизации катионов B^{2+} и B^{3+} такой же, как у атома *Be* и катиона Be^+ (участок

а-б), так что $i_3^{2+} = i_3^{3+}$ или $\frac{I_3^{3+}}{3I_3^+} = \frac{I_3^{2+}}{2I_3^+}$.

Следующая ступенька *а-д-е-ж* формируется в результате последовательного удаления электронов с внешней оболочки атома углерода *C*. Начальный участок *а-д* обязан переходу от тетраэдрической структуры атома C^+ к тригональной структуре катиона C^{2+} . Перепад Δi на этом участке *а-д* относительно небольшой в связи с тем, что эллиптические орбиты электронов представляются почти независимыми. Амплитуда скачка *д-е* формируется в результате перехода катиона C^{2+} , имеющего три эллиптических орбиты, к катиону C^{3+} , имеющего два электрона на

общей для них круговой орбите; различие энергии связи электрона на эллиптической и круговой орбитах обуславливают наблюдаемый скачок Δi на данном участке $d-e$. Пологий участок $e-ж$ соответствует удалению одного из электронов с круговой орбиты и согласно установленному правилу аддитивности приведенных потенциалов $i_4^{3+} = i_4^{4+}$ или $\frac{I_4^{3+}}{3I_4^{+}} = \frac{I_4^{4+}}{4I_4^{+}}$, где подстрочный индекс 4-порядковый номер N углерода во 2-ом периоде таблицы Менделеева.

Аналогичным образом формируется ступенька потенциала i $a-з-и-к-л$, соответствующая последовательной ионизации атома азота. Она смещена на единицу заряда относительно предыдущей ступеньки $a-ж$. У атома азота 5 независимых эллиптических орбит; атому азота предшествует тетраэдрическая структура атома углерода, поэтому можно предположить, что 5-й электрон образует независимую эллиптическую орбиту, вписанную в одну из свободных вершин куба, в которую своими четырьмя вершинами вписан углеродный тетраэдр. В результате две эллиптические орбиты выстраиваются вдоль одной из диагоналей куба. Электроны этих орбит образуют с остовом атома два равновеликих и разнонаправленных локальных диполя, дающих нулевой дипольный момент этой диагонали (так называемая неподеленная пара). Орбиты на данной диагонали отличаются от размеров других трех независимых орбит; они имеют большие размеры, а потому несколько меньшие энергии связи электронов на орбитах, выстроенных вдоль данной диагонали. Этим можно объяснить относительно плоские участки $a-з-и$ зависимости $i(N)$: сначала удаляется одна из наиболее слабо связанных орбит и атом N ионизируется, принимая тетраэдрическую конфигурацию, как у атома углерода. Далее зависимость $a-з-и-к-л$ фактически повторяет предшествующую зависимость $a-d-e-ж$ атома углерода в последовательности тетраэдрическая — тригональная — зеркально-симметричная конфигурации.

При переходе к атому кислорода обнаруживаются особенности у зависимости $i(N)$. Вместо ожидаемого пологого начального участка зависимость $i(N)$ (рис. 2.156) начинается со скачка потенциала Δi (участок $a-м$). Такое поведение $i(N)$ можно объяснить тем, что из 6 эллиптических орбит 4 орбиты выстраиваются вдоль 2-х диагоналей и 2 относительно независимые орбиты сохраняют конфигурацию предшествующего тетраэдра. Наличие второй диагонали приводит к дополнительному уменьшению энергии связи атома кислорода; об этом свидетельствует то, что потенциал ионизации кислорода (13,6 эВ) немного меньше потенциала атома азота (14,5 эВ). Удаление одного из электронов предполагает разрушение одной из пар связанных вдоль диагонали куба эллиптических орбит. В результате этого структура образуемого при этом катиона O^{2+} приобретает более устойчивое состояние (о чем свидетельствует скачок Δi $a-м$). Далее следует последовательный переход к тетраэдрической кон-

фигурации катиона O^{3+} (участок м-н), тригональной конфигурации катиона и затем переход к круговой орбите (о-п-р) катионов O^{5+} и O^{6+} .

Зависимости $i(N)$ фтора и неона подобны рассмотренной выше зависимости $i(N)$ кислорода. Их отличает лишь то, что они смещены по отношению к кислороду на одну и две единицы N . Им соответствуют плоские участки зависимости $i(N)$ *а-с* и *а-ш-щ*, соответственно, обусловленные ионизацией электронов со связанными вдоль диагоналей парами орбит. Участки зависимости *с-т-у-ф-х-ч* у фтора и *щ-э-ю-я-ж-ω* у неона полностью повторяют структурные переходы *а-м-н-о-п-р* кислорода.

У наблюдаемых зависимостей $i(N)$ катионов атомов 2-го периода можно отметить следующие характерные особенности: 1) зависимости $i(N)$ всех атомов единообразны и отражают особенности их структурообразования; 2) у всех катионов имеются плоские участки зависимости (*а-б*, *в-г*, *е-ж*, *к-л*, *п-р*, *х-ч*, *ω-ж*), которые представляют положение электронов на круговой орбите; 3) скачки потенциалов Δi *а-в*, *д-е*, *н-к*, *о-п*, *ф-х*, *я-ж* обязаны переходу от независимых эллиптических орбит к круговым орбитам; 4) образование оболочек первых четырех атомов в данном периоде идет по пути последовательного повышения пространственной размерности: точка, линия, поверхность, объем (см. рис. 2.15а); 5) образование оболочек последующих атомов осуществляется в результате формирования эллиптических орбит, дополнительных к независимым орбитам, встроенным в «первый» тетраэдр; процесс их структурообразования представлен на рис. 2.15б участками *а-м-н-о*, *а-с-т-у-ф*, *а-ш-щ-э-ю-я*, который отражает формирование «второго» тетраэдра. «Вкупе» первый и второй тетраэдры образуют октет (с кубической конфигурацией) атома неона.

Аналогичные зависимости $i_3(N_3)$ атомов 3-го периода представлены на рис. 2.16. В общем и целом они передают основные особенности структурообразования оболочек атомов 3-го периода, как и у рассмотренных выше катионов атомов 2-го периода. В первом приближении можно говорить только о количественном различии между ними. В рамках диполь-оболочечной модели они находят свое полное объяснение (см. раздел 3.1).

Исследования потенциалов ионизации атомов выявили еще одну удивительную закономерность, которую можно записать в виде эмпирического правила:

$$(N+1)I_{N+1}^{(N+1)+} - (N+2)I_{N+1}^{N+},$$

где N — порядковый номер атома в соответствующем периоде, подстрочные индексы $N+1$ и $N+2$ указывают число валентных электронов у катиона, имеющего степень ионизации $N+$ и $(N+1)+$. Природа данного явления обсуждается в разделе 3.1.5.

Анализ экспериментальных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что оболочки атомов имеют строгую структурную организацию, всецело определяемую числом электронов на оболочке в полном соот-

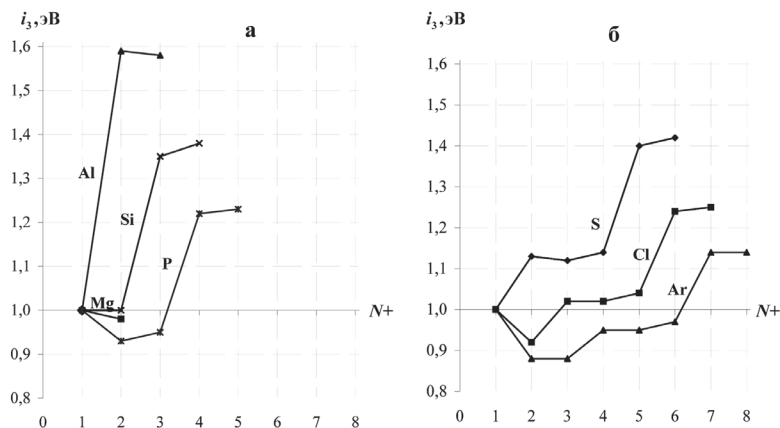


Рис. 2.16. Приведенные потенциалы $i = I^{N+}/NI^{N+}$ атомов 3-го периода:

а — одноэлектронные катионы атомов Mg, Al, Si и P;

б — одноэлектронные катионы атомов S, Cl и Ar

ветствии с принципом минимума потенциальной энергии, который проявляется в симметрии электронных конфигураций.

Каждая из оболочек атома состоит из N тождественных и энергетически неразличимых электронов, они образуют либо одно- и двухэлектронные круговые орбиты, либо независимые эллиптические орбиты атомов с числом валентных электронов более двух. Сосуществование электронов с различной конфигурацией (типа s - и p -электронов) на одной оболочке и наличие подоболочек у атомов одного периода, как это принято считать в рамках квантомеханических представлений об электронном строении атомов, экспериментально не подтверждается.

Имеющиеся на сегодняшний день данные по потенциалам ионизации атомов и многозарядных катионов [15] позволили выявить ряд основополагающих закономерностей в формировании электронных оболочек, а также наблюдать собственно межоболочечные переходы. На рис. 2.17 в качестве примера приведены фрагменты зависимости $I^{Z+}(Z)$, соответствующие переходам между разными периодами (между разными оболочками). Здесь показаны участки зависимостей по 2 потенциала, соответствующих семи и восьми электронам внешней n -й оболочки, и по 2 потенциала, соответствующих одному и двум электронам внутренней $(n-1)$ -й оболочки для каждого периода. Численные значения потенциалов для каждого периода изменяются непрерывно в соответствии с числом удаляемых электронов: с внешней n -й — седьмого и восьмого электрона и с внутренней $(n-1)$ -й — первого и второго. Здесь ось N_n соответствует числу электронов на n -й оболочке.

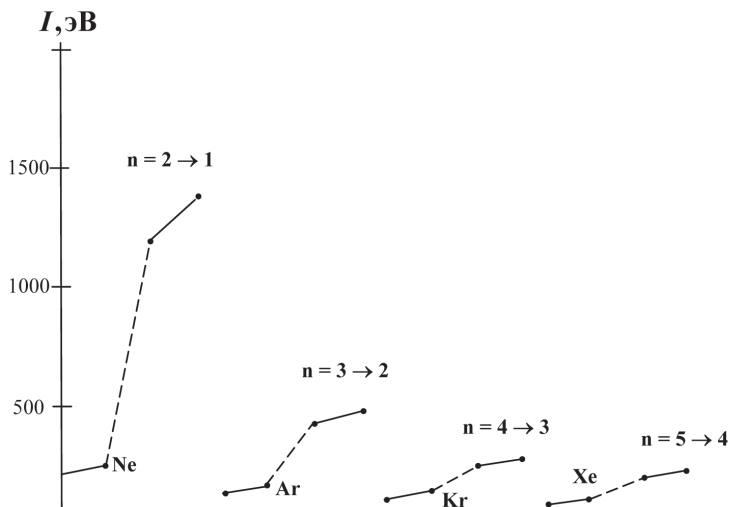


Рис. 2.17. Скачки потенциалов ионизации в области перехода между внешней оболочкой, представленной катионами K^{7+} и K^{8+} ($N=7$ и 8), и остовом атома, представленным катионами K^+ и K^{2+} ($N=1$ и 2)

Из рис. 2.17 видно, что при переходе от внешней оболочки n к субоболочке $(n-1)$ потенциалы I^{N+} изменяются скачкообразно, а перепад между ними достигает десятков и сотен эВ, что многократно превышает численные значения потенциалов I^{N+} в пределах одной оболочки. Такое поведение потенциалов I^{N+} означает, что энергия связи электронов нижележащих оболочек не менее, чем на порядок превышает энергию связи электронов вышележащих оболочек, что собственно и обеспечивает каждой оболочке высокую устойчивость и относительную автономность.

Аналогичный вид имеют зависимости потенциалов $I^{N+}(N_n)$ в области формирования валентной оболочки. На рис. 2.18 приведены по четыре потенциала ионизации I^{N+} атомов II группы таблицы Менделеева для каждого из периодов n (каждой оболочки n). Эти зависимости также свидетельствуют о скачкообразном поведении энергетического состояния атомов и подтверждают тем самым относительную независимость их оболочек.

На рис. 2.19 приведены потенциалы ионизации (их корней $\sqrt{I}$) гелий- и литийподобных катионов атомов I группы лития, натрия, калия, рубидия и цезия) в зависимости от номера n периода (оболочки). Это соответственно потенциалы ионизации $I_{Li}^+ - I_{Li}^{2+}$; $I^{9+} - I_{Na}^{10+}$; $I^{17+} - I_K^{18+}$; $I_{Rb}^{35+} - I_{Rb}^{36+}$; $I_{Cs}^{53+} - I_{Cs}^{54+}$. Они представляют собой энергии, необходимые для образования катионов, имеющих на своих оболочках по одному и по два электрона соответственно. Зависимости потенциалов $\sqrt{I}$ имеют регулярный характер и подчиняются определенной закономерности; одна из

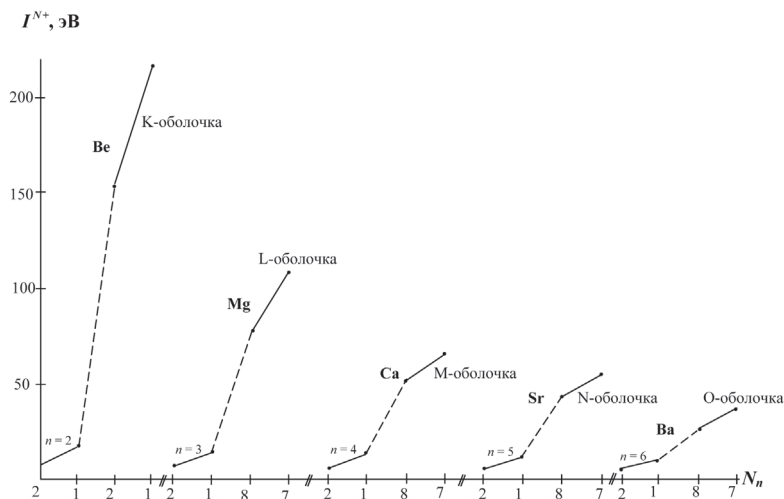


**Рис. 2.18. Скачки потенциалов в области переходов
«остов – валентная оболочка»:**

$N = 2 - 1$ соответствует одно- и двухзарядным катионам внешней оболочки 2-х электронных атомов Be, Mg, Ca, Sr и Ba; $N = 8 - 7$ соответствует одно- и двухзарядным катионам остовов этих атомов

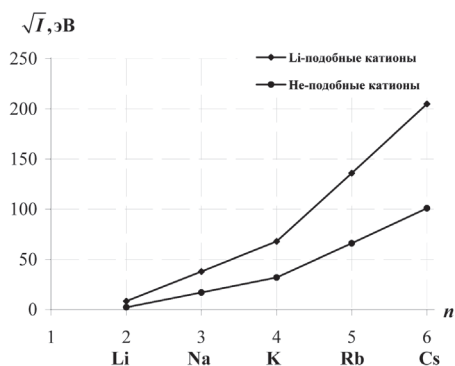


Рис. 2.19. Корни квадратные из потенциала $\sqrt{I}$ гелий- и литий подобных катионов атомов I группы (Li, Na, K, Rb, Cs)

них соответствует функции $I^{(Z-1)+} = \mathcal{E}_n(Z^2 - Z)$, а другая – функция $I^{(Z-1)+} = \mathcal{E}_H Z^2$, $\mathcal{E}_H$ – энергия связи атома водорода. На рис. 2.19 они представлены в зависимости от номера оболочки n атомов I группы таблицы Менделеева.

Разность между потенциалами $I_{Li}^{2+} - I_{Li}^{+}$; $I_{Na}^{10+} - I_{Na}^{9+}$; $I_K^{18+} - I_K^{17+}$; $I_{Rb}^{36+} - I_{Rb}^{35+}$; $I_{Cs}^{54+} - I_{Cs}^{53+}$ соответствует разности потенциалов соответствующих катионов внешней L -оболочки и внутренней K -оболочки. Скачки потенциалов катионов между оболочками как минимум на порядок превышают изменение потенциала ионизации в пределах одной оболочки (одного периода).

На рис. 2.20а, б, в, г показаны зависимости потенциалов ионизации многозарядных катионов натрия, калия, рубидия и цезия в области перехода между K - и L -оболочками. Эти зависимости построены по данным потенциалов водородоподобных, гелийподобных, литийподобных, бериллийподобных, борподобных и углеродподобных катионов [28, 30, 31]. Они образованы путем последовательного удаления (ионизации) всех электронов вплоть до одного электрона для H -подобных катионов, до двух электронов для He -подобных катионов, до трех электронов для Li -подобных катионов, до четырех электронов для Be -подобных катионов, до пяти электронов для B -подобных катионов и до шести электронов для C -подобных катионов.

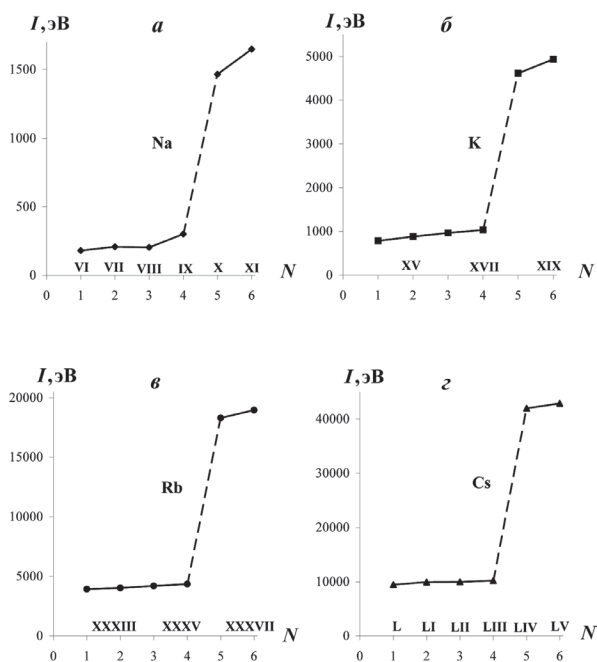


Рис. 2.20. Потенциалы ионизации многозарядных катионов в области перехода между K - и L -оболочками:

а — натрий; б — калий; в — рубидий; г — цезий

По оси ординат откладывается величина N , характеризующая порядок ионизации атомов в принятых в атомной спектроскопии единицах, например KXV (катион калия XV порядка). Здесь же нанесена нумерация (1-6), представляющая относительное положение катионов. Все зависимости $I(N_n)$ однотипны и иллюстрируют скачкообразные переходы между K - и L -оболочками.

На рис. 2.21 и 2.22 приведены потенциалы ионизации I^{Z+} многозарядных катионов атомов аргона и криптона в зависимости от порядка ионизации Z^+ . Выбор атомов Ar и Kr определялся наличием имеющихся экспериментальных данных I^{Z+} [32] (таблица П 2.9). Эти зависимости $I_{2,3}^{Z+}(Z)$ позволяют проследить, как изменяется энергия связи электронов с ядром при непрерывном уменьшении числа Z электронов на внешней оболочке. Зависимости $I_{2,3}^{Z+}(Z)$ иллюстрируют тот факт, что в пределах одной оболочки потенциалы I^{Z+} изменяются относительно медленно, и скачкообразно они изменяются при переходе с одной оболочки на другую. Этот факт подтверждает относительную независимость и структурную устойчивость оболочек атома. Разрывы у зависимостей $I^{Z+}(Z)$ разграничивают оболочки по энергиям и наглядно отражают процесс формирования атомов.

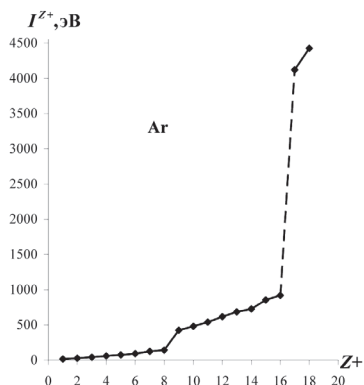


Рис. 2.21. Потенциалы ионизации I^{Z+} многозарядных катионов атома аргона в зависимости от порядка ионизации Z^+

Пунктирной линией показаны переходы между оболочками

Зависимости $I^{Z+}(Z)$ в пределах каждого из периодов ведут себя почти непрерывным образом и не обнаруживают каких-либо регулярных скачков. Это относится как внешним 8-и электронным оболочкам атомов Na , Ar и Kr , так и к внутренней 8-и электронной оболочке атома Ar и 18-и электронной оболочке атома Kr . Такое поведение потенциалов ионизации предполагает тождественность электронов на каждой из оболочек. В центральном поле остова атома такие электроны должны иметь конфигурацию со сферической симметрией и электроны, принадлежащие одной оболочке, должны иметь одинаковые энергии (т.е. они должны быть энергетически вырожденными).

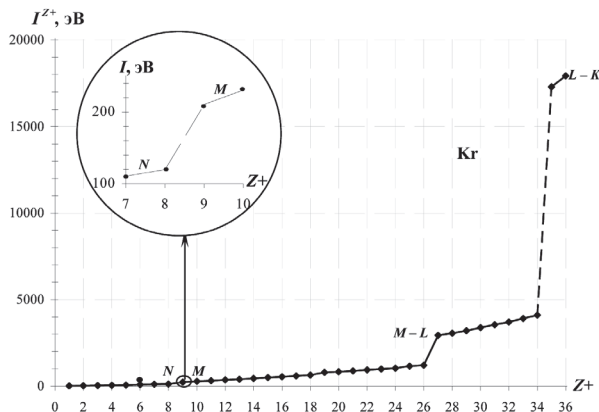


Рис. 2.22. Потенциалы ионизации I^{Z+} многозарядных катионов атома криптона в зависимости от порядка ионизации $Z+$

Пунктирными линиями показаны переходы между оболочками N-M, M-L и L-K

Отсюда следует важный вывод. Оболочки представляют собой единое сферическое образование и не имеют внутренней структуры типа подоболочек. Этот вывод не укладывается в сложившиеся на сегодняшний день представления в атомной физике, согласно которым каждому главному квантовому числу n соответствует так называемый слой, который состоит из ряда оболочек, определенных численным значением азимутального квантового числа [33]. Это означает, что в таком случае 8-и электронные оболочки (слои) должны иметь 2-х электронные и 6-и электронные подоболочки, а 18-и электронные слои-оболочки должны включить 2-х электронных, 6- и электронные и 10-и электронные подоболочки. Представляющие это подоболочки так называемые s -, p - и d -электроны имеют различные конфигурации и, казалось бы, в соответствии с предполагаемым делением оболочек на подоболочки должны иметь различающиеся энергии. Но эксперимент не выявляет каких-либо скачков потенциала в пределах каждой из оболочек (периодов), соответствующих главному квантовому числу (n). Это служит неоспоримым доказательством того, что реальные оболочки атомов представляют собой единые сферические (лучше квазисферические) структурные образования.

С целью повышения «разрешающей способности» данных по потенциалам ионизации имеющиеся данные I^{Z+} катионов криптона пред-

ставлены в приведенном виде, так $i = \frac{I^{Z+}}{Z I^+}$ что (рис. 2.23). В таком

приведенном виде можно видеть «флуктуации» потенциалов на уровне погрешности их измерения. В целом зависимость $i(Z+)$ криптона точно

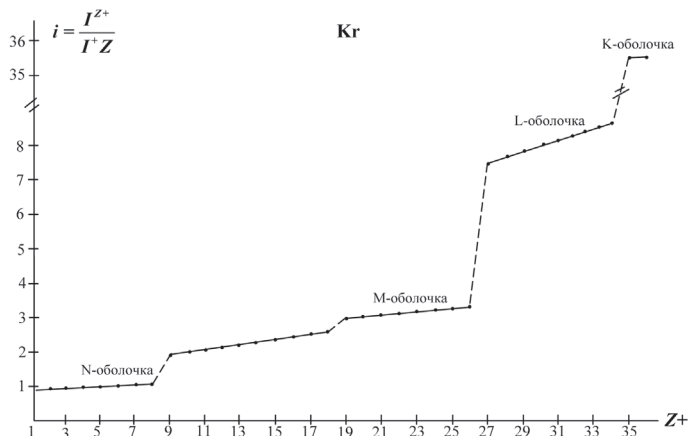


Рис. 2.23. Приведенные потенциалы ионизации $i = I^{Z^+} / I^+ Z$ катионов атома криптона в зависимости от порядка ионизации Z^+

повторяет его зависимость $I^{Z^+}(Z^+)$ по рис. 2.22. Вместе с этим они выявляют особенности формирования оболочек, в том числе 18 электронной M -оболочки. Из рис. 2.23 видно, что величинам $Z = 1 \div 8$ соответствует внешняя N -оболочка, $Z^+ = 9 \div 26$ — M -оболочка, $Z^+ = 27 \div 34$ — L -оболочка и $Z^+ = 35, 36$ — K -оболочка. Это означает, что атомы, начиная с Se и по Zn принадлежат не 4-му периоду (N -оболочке), а M -оболочке. M -оболочка содержит 18 электронов и имеет четко различимые границы с N - и L -оболочками. Заполнение M -оболочки происходит в два этапа: сначала формируется 8-и электронная M -оболочка и завершается атомом аргона; затем, после того, как заложены основы N -оболочки (атомы калия и кальция), начинается дозаполнение M -оболочкидесятью атомами (от Se до Zn). Характер заполнения M -оболочки практически не отличается от характера заполнения L - и N -оболочек. Единственное отличие видится в том, что начало дозаполнения M -оболочки сопровождается небольшим скачком потенциала i , природа которого вполне понятна и связана с неизбежной структурной перестройкой данной оболочки.

Чтобы проследить последовательность и особенности заполнения M -оболочки, на рис. 2.24 приведены зависимости $i(Z^+)$ ряда атомов, которые принято классифицировать как d -элементы 4-го периода. Здесь в качестве «опорного» атома принят кальций, который имеет на своей N -оболочке 2 электрона. За ним следует атом скандия, с которого начинается стадия дозаполнения внутренней M -оболочки. Об этом свидетельствует тот факт, что потенциалы $i(Z^+)$ катионов кальция и скандия находятся на одном энергетическом уровне, соответствующем M -оболочке. Это может означать, что последующий электрон скандия не задерживается на внешней N -оболочке,

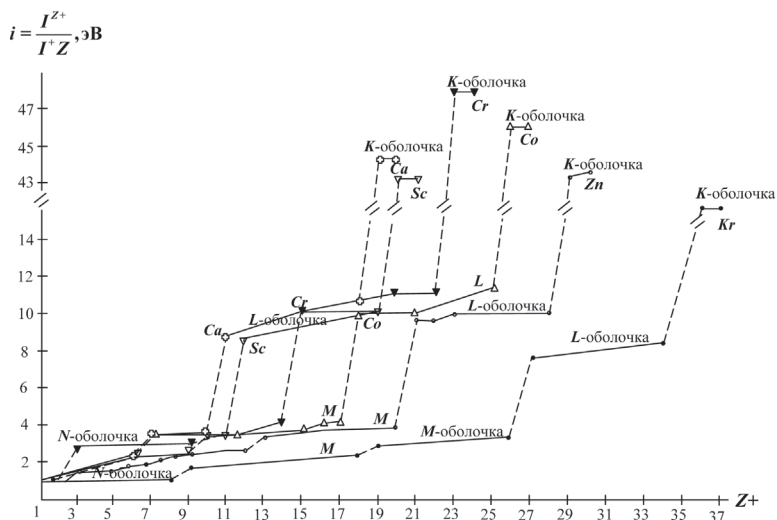


Рис. 2.24. Приведенные потенциалы ионизации $i = I^{Z+}/I^+Z^+$ катионов атомов Ca, Cr, Co, Zn, Kr в зависимости от порядка ионизации Z^+

Пунктирными линиями показаны переходы между оболочками

а автоматически транзитом переносится на внутреннюю M -оболочку девятым электроном. Аналогичным образом ведут себя и потенциалы i хрома, кобальта и цинка (см. рис. 2.24). Все они находятся на одном исходном (для Ca) уровне, последовательно достраивая M -оболочку до 18 электронов. Атом цинка завершает формирование внутренней M -оболочки.

Экспериментальные зависимости I^{Z+} и i^{Z+} атомов с порядковыми номерами $Z = 19 \div 36$ со всей очевидностью показывают, что так называемые $3d$ -электроны ($Z = 21 \div 30$) относятся не к 4-му периоду (как это принято считать), но к 3-му периоду (к 3-й оболочке). Надо полагать, что 3-й период (3-я оболочка), как и все последующие периоды (оболочки), имеет переменную емкость, зависящую от порядкового номера элемента, который, собственно, и определяет строгий порядок заполнения как внешних, так и внутренних оболочек атомов.

2.4. Сродство к электрону и электроотрицательность

Сродство к электрону — это параметр атомов, характеризующий способность нейтральных атомов притягивать к себе электроны (или протоны). Количественной мерой данного явления выступает энергия сродства к электрону (или протону); она характеризует энергию $\mathcal{E}_{e, \pm}$, выделяющуюся при присоединении электрона (или протона) к ней-

тральному атому. Атомы ведут себя так, как будто они имеют некоторый эффективный положительный (или отрицательный) заряд [18, 23]. Для измерения энергии срoдства к электрону (протону) применяются различные методы, такие, как методы фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии и др. Погрешность измерения энергии срoдства оценивается на уровне $(0,05 \div 0,1)$ эВ [34].

Величины энергии срoдства $\mathcal{E}_{с.э.}$ известны для большинства атомов таблицы Менделеева. Данные по ним приведены в соответствующих справочниках (таблица П 2.10). По этим данным на рис. 2.25 построены зависимости величины $\mathcal{E}_{с.э.}$ от номера элемента N в каждом из периодов (2–6).

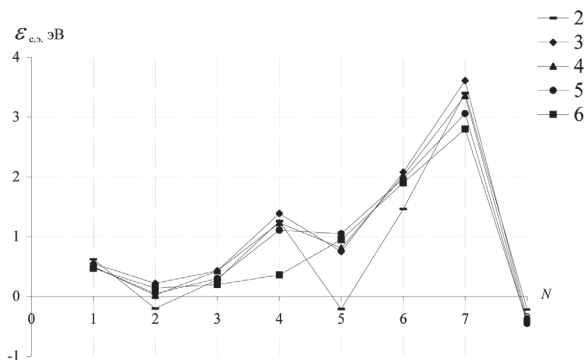


Рис. 2.25. Энергии срoдства к электрону атомов в зависимости от порядкового номера N в каждом из периодов 2–6

С одной стороны, их отличает явно выраженная периодичность энергии $\mathcal{E}_{с.э.}$ атомов внешних оболочек разных периодов, а с другой — высокая нерегулярность ее в каждом из периодов. Такое поведение этих зависимостей можно объяснить, исходя из диполь–оболочечной модели атома [10] (см. раздел 3.1). Согласно данной модели внешняя оболочка атомов представляет собой совокупность локальных дипольных моментов, образованных остовом атома и каждым из валентных электронов. Локальные дипольные моменты определяют результирующий дипольный момент атома, величина которого зависит от электронной конфигурации его внешней оболочки. Наличие у атомов локальных дипольных моментов обеспечивает в целом нейтральным атомам принципиальную возможность притягивать (или отталкивать) электрические заряды по механизму диполь–зарядового взаимодействия [3, 4]. Энергия данного взаимодействия определяется выражением $u = \frac{qp}{r^2} \cos \varphi$, где q — заряд электрона (или протона), p — эффективный дипольный момент атома, φ — угол между направлением диполя и линией, соединяющей заряд и

атом, r — расстояние между зарядом q и атомом. Кроме этого, на относительно малых расстояниях начинает проявляться индукционный механизм притяжения между атомом и зарядом, так что $u_i = -\frac{\alpha q^2}{2r^4}$,

где α — поляризуемость атома. Благодаря этому в целом электрически нейтральные атомы оказываются способными притягивать (или отталкивать) заряды. Достигнув поверхности атома, пробный заряд (электрон, протон) попадает в поле действия кулоновских сил взаимодействия, которые определяются положительным зарядом остова, с одной стороны, и совокупным зарядом валентных электронов, — с другой стороны. Баланс этих сил и предопределяет величину энергии сродства к электрону (протону), которая, по сути, является энергией связи электрона (или протона) в сложившейся устойчивой системе «атом — заряд», а величина $\mathcal{E}_{с.э.}$ целиком и полностью определяется электронной конфигурацией атомов, тем самым объясняя поведение энергии $\mathcal{E}_{с.э.}$ на рис. 2.25. Величина $\mathcal{E}_{с.э.}$ является важным энергетическим параметром атома. К сожалению он пока остается не востребованным для анализа электронного строения атомов.

В химии имеет широкое распространение другой энергетический параметр, характеризующий способность атомов (и молекул) присоединять (или отталкивать) электрон, называемый электроотрицательностью. Одним из определений, раскрывающих смысл электроотрицательности как физической величины, является выражение, предложенное Р. Малликенем,

$$\chi = \frac{I + \mathcal{E}_{с.э.}}{2} \quad (\text{таблица П 2.11}) \quad [18, 19], \text{ т.е. электроотрицательность пред-}$$

ставляет комбинацию известных энергетических величин — потенциала ионизации I и энергии сродства к электрону $\mathcal{E}_{с.э.}$. Фактически величины χ представляют собой сглаженные величины $\mathcal{E}_{с.э.}$, поскольку именно сродство к электрону является исходным параметром, характеризующим способность атомов к притяжению (отталкиванию) электронов. В этом отношении электроотрицательность представляется избыточным параметром, не несущим дополнительной по сравнению с величинами I и $\mathcal{E}_{с.э.}$ информации о внутриатомном строении.

2.5. Оптические спектры

Спектры атомов — это результат экспериментального наблюдения испускания или поглощения электромагнитных излучений. Атомные спектры являются линейчатыми, т.е. состоят из отдельных спектральных линий, которые характеризуются частотой излучения, соответствующей определенному квантовому переходу между уровнями энергии $\mathcal{E}_i$ и $\mathcal{E}_k$ атома согласно соотношению $h\nu_{ik} = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_k$. Атомные спектры обладают ярко выраженной индивидуальностью и подчиняются вполне определенным закономер-

ностям, и в простейших случаях образуют спектральные серии. Каждая спектральная серия получается при возможных квантовых переходах с последовательности вышележащих уровней энергии на один из нижележащих уровней. В спектрах поглощения — имеют место обратные переходы.

2.5.1. Атом водорода

Атом водорода имеет наиболее простую структуру спектра. Характерным для атома водорода является закономерное распределение спектральных линий по сериям в соответствии с общей формулой для частоты ν_{ik} квантового перехода и энергии связи $\mathcal{E}$ [27]

$$\nu_{ik} = R c \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right) \quad (2.19a)$$

или

$$\mathcal{E}_{ik} = \mathcal{E}_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_k^2} \right), \quad (2.19б)$$

где n_i и n_k — главные квантовые числа, соответствующие нижнему i и верхнему к энергетическим уровням квантового перехода $k \rightarrow i$; R — постоянная Ридберга, c — скорость света, $\mathcal{E}_H$ — энергия связи электрона атома водорода в основном состоянии.

На рис. 2.26а схематически показаны энергетические уровни атома водорода и их классификация по сериям: 1) Лаймана ($n_i = 1$), 2) Бальмера ($n_i = 2$), 3) Пашена ($n_i = 3$), 4) Бреккета ($n_i = 4$), 5) Пфунда ($n_i = 5$). Спектр атома водорода представляется основополагающим для анализа и понимания спектров многоэлектронных атомов (при $n_i > n_k$).

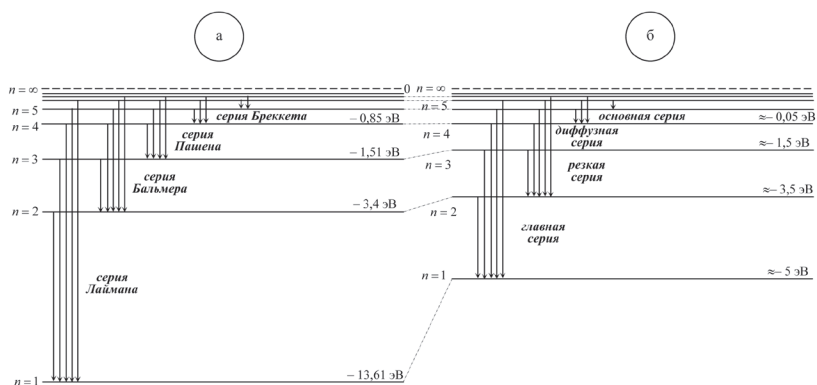


Рис. 2.26. Диаграмма энергетических уровней:

а — атома водорода; б — атомов I группы таблицы Менделеева

Первая попытка объяснить спектр водорода была предпринята Н. Бором в его полуквантовой теории (см. раздел 1.2.2). Согласно принятым Бором постулатам электрон совершает устойчивое круговое движение с вполне определенной энергией. Это стационарное движение по одной из возможных круговых орбит. Электрон может перескакивать с одной из стационарных орбит на другую, испуская или поглощая при этом определенную порцию энергии излучения точно определенной частоты. Эта частота ν соответствует изменению энергии от $\mathcal{E}_{i_k}$ до $\mathcal{E}_k$: при переходе электрона с орбиты n_{i_k} на орбиту n_i

$$h\nu_{i_k} = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_k. \quad (2.19b)$$

Данное соотношение нашло свое экспериментальное подтверждение в опытах Франка и Герца [27]. В пользу правомерности модели Бора в настоящее время имеются весомые доказательства [4]. Так или иначе они сводятся к тому, что в своем движении по круговой орбите электрон не теряет энергии и потому не обнаруживает излучения; он подобен движению электронов по почти прямолинейному проводнику, для которого отсутствие излучения энергии установлено экспериментально (см. раздел 1.5).

Принятое Бором условие квантования момента импульса $L = n\hbar$, где

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, по сути представляет собой граничные условия резонанса типа резонанса объемных резонаторов, для которых выполняется равенство $l = n\lambda$, где λ – длина полуволны, λ – длина окружности резонатора. Аналогично для модели Бора $h\lambda = 2\pi r$, λ – параметр, характеризующий периодичность движения электрона с частотой $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, где c – скорость света. Действительно, энергию вращательного движения электрона можно записать в следующем виде

$$\mathcal{E}_k = \frac{m\omega_0^2 a_B^2}{2} = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.20a)$$

где ω_0 – собственная частота вращения электрона, $\omega_0 = \frac{2\pi}{T}$ – боровский радиус, T – период колебаний, связанный с орбитальной скоростью $v = \frac{a_B}{T}$.

В процессе взаимодействия атомной системы с внешним периодическим полем с внешним периодическим полем $E_0 \cos \omega_e t$ при совпадении частот $\omega_0 = \omega_e$ наступает резонанс, который сопровождается интенсивным поглощением энергии внешнего поля E и которое наблюдается в оптическом спектре атома водорода.

$$\mathcal{E}_K = \frac{m_2 \omega_0^2 a_B^2 a^2}{2ma^2} = \frac{L^2}{2ma^2}, \quad (2.206)$$

где L — момент количества движения, $L = m\omega_0 a_B a$, которая выступает в качестве атомной константы.

В этом отношении условие квантового перехода (2.19в) может быть получено, используя (2.20), так что

$$\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j = \frac{ma_B^2 \omega_i^2}{2} - \frac{ma_B^2 \omega_j^2}{2} = \frac{ma_B^2}{2} (\omega_i - \omega_j)(\omega_i + \omega_j) = L\omega_{ij},$$

где $\omega_i - \omega_j = \omega_{ij} = 2\pi\nu_{ij}$, $\frac{\omega_i + \omega_j}{2} \approx \omega_0$.

Отсюда следует, что постоянная планка $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ тождественна атомной константе — моменту количества движения $\hbar = \hbar$.

Что касается дискретности энергии, соответствующей эмпирическому закону $\mathcal{E}_n : \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$, то сегодня его можно объяснить следующим

образом. Переход на одну из разрешенных орбит $a_n \rightarrow a_B n$ предполагает увеличение расстояния между ядром и электроном в n раз, что, в свою очередь, приводит к уменьшению энергии вращательного движения согласно (2.20) по сравнению с энергией исходного состояния $\mathcal{E}_K$ в n^2 раз, что соответствует выражению (1.2) для энергии электрона в модели Бора.

Механизм излучения (поглощения) энергии в процессе квантового перехода также, в общем, понятен. Такой переход с n_i орбиты на n_k -ю орбиту означает переход электрона от вращательного стационарного движения к поступательному движению между орбитами, которые разделяет расстояние $n_i a_B - n_k a_B$. Электрон в кулоновском поле ядра приобретает ускоренное движение, которое сопровождается излучением. Следуя закону сохранения энергии, энергия перехода равна разности энергий исходного n_i -го состояния и конечного n_k -го состояния электрона, в полном соответствии с (2.19). В модели атома Бора электрон удерживается на круговой орбите кулоновскими силами. В приближении действия упругих сил F_a между ядром с электроном можно записать [35]

$$F_a = \kappa y = -m\omega_0^2 y,$$

где ω_0 — круговая частота собственных колебаний электрона, m — масса электрона, y — смещение электрона относительно равновесного положения, κ — постоянная упругости, $\kappa = m\omega_0^2$.

Если на электрон действует электрическое поле E , то результирующая сила будет определяться соотношением $F = F_K + (-e)E$, для которого можно записать

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -m\omega_0^2 y - eE = m\omega_0^2 y - eE_0 \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right). \quad (2.21)$$

Решением этого уравнения является выражение [35]

$$y = \frac{eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad (2.22)$$

где x — направленное распространение волны вдоль оси x , c — скорость света, ω — круговая частота поля E , E_0 — амплитудное значение поля E .

Дифференцируя (2.22) по времени, получаем выражение для скорости движения электрона

$$v_y = \frac{dy}{dt} = \frac{eE_0\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right). \quad (2.23)$$

Под действием сил внешнего поля E электрон совершает вынужденные колебания с частотой ω и скоростью v_y вдоль направления y в соответствии с (2.23). Из этого уравнения следует, что максимальная скорость v_m равна

$$v_m = \frac{eE_0\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (2.24)$$

В свою очередь скорость v_m определяет кинетическую энергию вынужденных колебаний электрона $\mathcal{E}_K$, так что

$$\mathcal{E}_K = \frac{mv_m^2}{2} = \frac{e^2 E_0^2 \omega^2}{2(\omega_0^2 - \omega^2)^2 m} = \frac{e^2 E_0^2 \omega^2 / \omega_0^2}{2m\omega_0^2 \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2}. \quad (2.25)$$

В этом уравнении величина $\frac{e^2}{m\omega_0^2}$ представляет статическую поляризуемость атома α ; с учетом этой связи уравнение (2.25) можно записать в виде

$$\mathcal{E}_K = \frac{\alpha E_0^2}{2} \frac{(\omega/\omega_0)^2}{\left[1 - (\omega/\omega_0)^2 \right]^2}. \quad (2.26)$$

При $\omega_0 \gg \omega$ энергия $\mathcal{E}_K$ соответствует известному выражению для энергии упругости взаимодействия атома с полем E_0 [3, 35]. При $\omega_0 = \omega$ энергия $\mathcal{E}_K$ резонансно возрастает и становится достаточной для отрыва электрона (его ионизации). В этом заключается механизм явления фото-

эффекта, проявляющегося в фотоионизации электронов (фотоэлектронной эмиссии) под действием светового излучения при достижении некоторой пороговой частоты данного излучения. Этот процесс сопровождается поглощением энергии, равной энергии связи $\mathcal{E}_H$. При $\omega \dots \omega_0$, в приближении $(\omega/\omega_0)^2 = 1$, т.е. при дальнейшем увеличении частоты ω излучения, кинетическая энергия продолжает увеличиваться, что подтверждается экспериментом.

При рассмотрении многоэлектронных атомов природа и механизм поглощения внешнего электрического поля E остаются такими же, как и в случае атома водорода.

Процессы излучения в определенном смысле обратны рассмотренным процессам поглощения, т.е. в процессах спонтанного перехода с одного из верхних уровней на один из нижних уровней электрон в центральном поле ядра приобретает ускоренное движение. В соответствии с теорией электромагнетизма Максвелла ускоренное движение заряда создает изменяющееся в пространстве магнитное поле $\frac{\partial B}{\partial t} \neq 0$, которое, в свою очередь, обуславливает возникновение электрического поля $\frac{\partial E}{\partial t} \neq 0$ и т.д. В результате формируется неоднородная сферическая волна с частотой распространения ω , равной частоте излучения $\omega_{mn} = \frac{\Delta E_{mn}}{h}$.

В приближении периодического движения заряда $y = y_0 \sin \omega t$ поле излучения можно представить как [35, с.370]

$$E = -\frac{q\omega^2 y_0}{4\pi r c^2} \sin \omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \sin \theta, \quad (2.27a)$$

где θ — угол, который составляет вектор ускорения с радиус-вектором (расстоянием между зарядом и точкой наблюдения). С учетом ускоренного движения электрона $a = -\omega^2 y_0 \sin \omega t$ получаем в приближении малых $x = \frac{r}{c}$

$$E = -\frac{qa}{4\pi r c^2} \sin \theta. \quad (2.27b)$$

В планетарной модели атома $\theta = 90^\circ$ и величина E определяется только ускорением электрона, которое в центральном поле ядра является сохраняющейся величиной. Этим можно объяснить то, что излучение E имеет вполне определенную частоту ω . При заданных граничных условиях перехода между уровнями $\mathcal{E}_k \rightarrow \mathcal{E}_i$ частота излучения подчиняется известному закону (2.19), из которого следует

$$\omega_{\kappa i} = \omega_0 \left(\frac{1}{n_{\kappa}^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad (2.28)$$

где ω_0 — круговая частота собственных колебаний электрона, определяемая из соотношения $\omega_0 = \mathcal{E}_H/h$.

Тонкая структура спектра водорода. При тщательном изучении спектра атома водорода установлено, что его линии расщеплены и наблюдаются в виде дублетов. Принятым в настоящее время объяснением тонкой структуры спектра водорода служит явление спин-орбитального взаимодействия. Это явление предполагает наличие у атома орбитального магнитного момента μ_r , возникающего в результате вращательного движения электрона по круговой орбите (в полном соответствии с моделью Бора). Кроме этого, принято считать, что электрон имеет собственный магнитный момент μ_s как изначально присущее ему свойство. В соответствии с законами электростатики между магнитными моментами μ_i и μ_s возникает взаимодействие, энергия которого накладывается на энергию основного кулоновского взаимодействия и обуславливает наблюдаемое расщепление спектральных линий [27]. Для описания спин-орбитального взаимодействия обычно принимается теория малых возмущений, согласно которой энергия расщепления равна [8, 13, 36, 37]

$$\Delta \mathcal{E}_i = \mu_s H_i = \frac{g_e Z e^2}{4c^2 m^2 r^3} S \cdot L, \quad (2.29)$$

где $\mu_s = \frac{g_e \mu_B}{h} S$, $\mu_l = \frac{\mu_B}{h} L$, μ_B — магнетон Бора, e — заряд и масса электрона, r — расстояние между ядром и электроном, g_e — g -фактор, $g_e \approx 2$; Z — порядковый номер водородоподобного катиона, S — спиновой угловой момент, L — орбитальный угловой момент, H_i — магнитное поле, создаваемое орбитальным моментом, определяемое как $H_i = \frac{eZ}{2mcr^3} L$ (здесь внесен коэффициент 1/2, потерянный при выводе формулы (4.131) в работе [37, с. 194].

Надо отметить, что формула (2.29) получена, по сути, на основании классических законов электродинамики, не прибегая к квантово-волновым представлением [37, с. 194]. При квантовых расчетах величины $\Delta \mathcal{E}_i$ обычно применяется векторная модель атома, согласно которой векторами S и L оперируют как векторными величинами с учетом их пространственного квантования. Входящая в (2.29) величина $1/r^3$ является результатом усреднения; кроме этого, при расчете скалярного произведения $S \cdot L$ требуется вычислить косинус угла между векторами орбитального и спинового моментов. В результате такой довольно сложной процедуры достигается согласование теоретической величины с экспериментом.

Частным случаем векторного сложения моментов может служить их коллинеарное и разнонаправленное положение. Для такой модели связанных моментов может быть применено общее выражение для энергии взаимодействия моментов [29]

$$\Delta \mathcal{E}_H = -\frac{\mu_s \mu_l}{r^3}, \quad (2.30)$$

где r — расстояние между моментами μ_s и μ_l , соответствующее расстоянию между ядром и электроном. Для атома водорода в первом возбужденном состоянии ($n = 2$) $r = 2a_B$. Используя равенство моментов μ_s и μ_l магнетону Бора μ_B , т.е. при $\mu_s = \mu_l = \mu_B$, получаем $\Delta \mathcal{E} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} = 0,36 \text{ см}^{-1}$. Для $n = 3$, $r = 3a_B = 1,59A$, расчет по (2.30) дает $\Delta \mathcal{E}_{n=2} = 0,135 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 0,11 \text{ см}^{-1}$. Для $n = 4$, $r = 4a_B = 2,12A$, $\Delta \mathcal{E}_{n=4} = 0,056 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 0,045 \text{ см}^{-1}$. Видно, что данные расчета неплохо согласуются с данными эксперимента.

Такое согласие рассчитываемой по (2.30) величины $\Delta \mathcal{E}$ с экспериментом трудно отнести к разряду случайных совпадений. Из этого можно сделать вывод, что магнитные моменты μ_s и μ_l представляют единое целое с атомом, а их пространственное положение не может быть произвольным. Орбитальный момент причинно обусловлен магнитным моментом электрона. В свою очередь ориентация спина электрона всецело определяется магнитным полем момента μ_l (которое эквивалентно полю петли с током); оно ориентирует спин электрона в направлении, противоположном направлению момента μ_l . В данной модели жестко связанных между собой и разнонаправленных магнитных моментов μ_s и μ_l нет необходимости введения в теорию магнитных квантовых чисел l и m .

При рассмотрении водородоподобных катионов в выражении (2.29) следует учесть эффект самосжатия оболочки атома, проявляющегося в сокращении радиуса $a = \frac{a_B}{Z}$, а также то обстоятельство, что при увеличении заряда ядра eZ увеличивается кольцевой ток (в модели круговой орбиты электрона) в Z раз и, соответственно, орбитальный магнитный момент также увеличивается в Z раз, так что

$$\Delta \mathcal{E}_H^Z = -\frac{g \mu_B e L}{m c r^3} Z^4 = \Delta \mathcal{E}_H Z^4. \quad (2.31)$$

Аналогично в уравнении (2.30) следует учесть оба этих фактора $\mu_l = \mu_B Z$ и $r = \frac{a_B}{Z}$, так что

$$\Delta \mathcal{E}_H^Z = -\frac{\mu_s \mu_l}{r^3} = -\frac{\mu_B^2}{r^3} Z^4. \quad (2.32)$$

Рассчитанные по (2.32) энергии $\Delta \mathcal{E}$ и экспериментальные величины $\Delta \mathcal{E}_H^Z$ [28] приняты для построения соответствующих зависимостей $\Delta \mathcal{E}_H^Z$ и

ΔI_H^Z (см. рис. 2.27). Видно, что теоретическое $\Delta \mathcal{E}_H^Z$ и экспериментальное ΔI_H^Z энергии неплохо согласуются между собой, что может служить подтверждением рассмотренной выше модели жестко связанных магнитных моментов μ_s и μ_p .

$\Delta I, \Delta \mathcal{E}, \text{см}^{-1}$

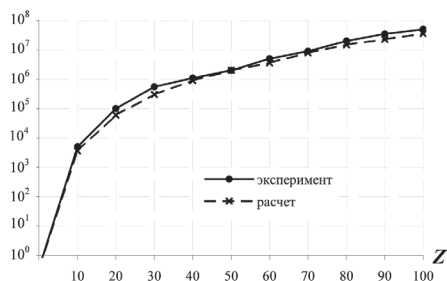


Рис. 2.27. Рассчитанные $\Delta \mathcal{E}_H$ и экспериментальные ΔI_H энергии тонкого расщепления водородоподобных катионов в зависимости от порядкового номера элемента Z

Сверхтонкое расщепление линий атома водорода. Схема расчета расщепления остается такой же, как при расчете тонкой структуры водорода. В качестве исходного уравнения обычно принимается выражение для энергии взаимодействия магнитного момента ядра μ_p с магнитным полем H , создаваемым электроном в центре атома [37, с. 260]

$$\Delta \Delta \mathcal{E}_H = -\mu_p H = -\mu_p \frac{eL}{mcr^3}. \quad (2.33)$$

Магнитное поле H складывается из двух составляющих $H = H_l + H_s$, где H_l — поле, обусловленное орбитальным движением электрона, H_s — собственно магнитным моментом электрона. Магнитный момент ядра можно представить как сумму $\mu_p = \mu_{pl} + \mu_{ps}$, где μ_{pl} — орбитальный момент

протона, равный $\mu_{pl} = \mu_B \frac{m_e}{m_p}$ (m_e и m_p — масса электрона и протона, соответственно), μ_{ps} — собственный магнитный момент протона, равный $\mu_{ps} = 5,58 \mu_B$.

Следуя сложившемуся в настоящее время квантовомеханическому подходу, необходимо найти векторную сумму всех моментов и определить среднюю величину ($1/r^3$). Такие расчеты выполнены в приближении заданной константы взаимодействия и получено удовлетворительное согласие рассчитываемых величин $\Delta \mathcal{E}$ с экспериментальными данными [36], в частности, для расщепления линии водорода в основном состоянии ядерным магнитным моментом $\Delta \Delta \mathcal{E}_H = 0,047 \text{см}^{-1} = 1420 \text{МГц}$. Тем не менее полученный результат вызывает определенные сомнения, хотя бы потому, что в расчетах не учтено наличие магнитного момента нейтрона, численно соизмеримого с моментом протона; также не учтен вклад в энергию расщепления, обусловленный квадрупольным моментом ядра.

Явление Штарка заключается в том, что при наложении электрического поля на атомы их энергетические уровни смещаются и расщепляются на подуровни [13, 23]. Различают линейный и квадратичный эффекты Штарка по характеру зависимости энергии $\mathcal{E}$ атома от внешнего электрического поля E . В первом случае наблюдается симметричная относительно исходной линии картина расщепления, во втором — несимметричная. Такое поведение имеет единственное объяснение, основанное на допущении у атомов либо постоянного дипольного момента p (в случае линейного эффекта), либо индуцированного дипольного момента p_i (в случае нелинейного эффекта). Взаимодействие атомной системы с электрическим полем E может происходить двояким образом — по прямому электростатическому механизму $\Delta\mathcal{E} = pE$ (при наличии у атомов дипольного момента p) или по индуцированному механизму $\Delta\mathcal{E} = \frac{\alpha E^2}{2}$, при котором у атома благодаря наличию у него поляризуемости α , возникает индуцированный дипольный момент $p_i = \alpha E$. В этом отношении эффект Штарка является универсальным и присущи всем атомам. Различие лишь в наличии у атомов постоянного дипольного момента p или в его отсутствии. Эффекту Штарка посвящена многочисленная литература [13, 14, 27, 36–41].

Объяснение эффекта Штарка на первом этапе строилось в рамках теории Бора [38, с. 401]. Согласно теории Бора, атом под воздействием внешнего электрического поля E испытывает возмущение его исходного состояния, которое проявляется в изменении потенциальной энергии E $\Delta\mathcal{E}_E = eE \bar{z}$, $\bar{z}$ — расстояние между «электрическим центром тяжести» и ядром атома, которое для эллиптической орбиты электрона в соответствии с теорией малых возмущений равно

$$\bar{z} = \frac{3}{2} a \varepsilon \cos \varphi, \quad (2.34)$$

где a — большая полуось орбиты с главным квантовым числом n , ε — эксцентриситет, φ — угол между направлением большей оси и направлением поля E .

По Бору возмущение орбиты сводится к гармоническим колебаниям с частотой

$$\omega_E = \frac{3}{2} \frac{eEa}{\hbar\pi}, \quad (2.35)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка.

Это добавочное возмущение носит чисто периодический характер, поэтому, согласно предположению Бора, энергия возмущения должна быть кратной $\omega\hbar$, так что [13]

$$\Delta\mathcal{E}_E = \kappa\omega_E\hbar, \quad (2.36)$$

где κ – некоторое квантовое число, ответственное за расщепление линий спектра. В окончательном виде энергия расщепления имеет вид

$$\Delta\mathcal{E}_E = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{me} En\kappa.$$

В основе квантовомеханического рассмотрения эффекта Штарка также лежит идея взаимодействия электрического диполя, образуемого ядром и электроном, с внешним электрическим полем. Различие в том, что классический диполь заменяется матричным элементом дипольного момента D . Расщепление уровней определяется направлением во втором порядке приближения теории возмущения энергии $\mathcal{E}$ состояния γIM , так что [36]

$$\Delta\mathcal{E}_E = E^2 \sum \frac{\langle \gamma IM | D_z | \gamma' I' M' \rangle^2}{\mathcal{E}_{\gamma I} - \mathcal{E}_{\gamma' I'}}, \quad (2.37)$$

где I – оператор углового момента, M – оператор полного момента, γ – совокупность квантовых чисел, характеризующих терм и величину $2\langle L | I \rangle = I(I+1) + L(L+1) - S(S+1)$. Зависимость матричных элементов D_z от M может быть найдена в явном виде, так что [36]

$$\Delta\mathcal{E}_{\gamma IM} = E^2 (A_{\gamma I} + B_{\gamma I} M^2). \quad (2.38)$$

Из данного выражения следует, что при наложении поля E уравнение γI расщепляется на компоненты $|M\rangle = I, I-1, \dots$.

Дальнейшее исследование уравнения (2.37) сводится к уточнению модели векторного сложения орбитального и спинового моментов [36, 37].

Линейный штарк-эффект в квантовомеханическом рассмотрении связан с вырождением уровней энергии по азимутальному квантовому числу l . Предполагается, что расщепление уровней энергии обусловлено взаимным возмущением состояний с одним значением главного квантового числа n и различными l [36, с. 321]. В самом простом случае ($n=2$) имеет место $l=0, m=0$; $l=0, m=0, \pm 1$ и от нуля отличен матричный элемент $\langle 00 | D_z | 10 \rangle$. Поэтому общее уравнение для $n=2$ распадается на 2 уравнения первого порядка для $m=\pm 1$ $\Delta\mathcal{E}_1 = \Delta\mathcal{E} - 1 = 0$ и уравнение второго порядка для $m=0$, которые дают

$$\Delta\mathcal{E}_0^{(1)} = \langle 00 | D_z | 10 \rangle E \text{ и } \Delta\mathcal{E}_0^{(2)} = -\langle 00 | D_z | 10 \rangle E. \quad (2.39)$$

Таким образом, уровень $n=2$ расщепляется на 3 подуровня. Аналогично уровень $n=3$ расщепляется на 5 компонент и т.д.

В атомной физике наиболее широко распространен подход к расчету штарковского расщепления, основанный на решении уравнения Шредингера, в которое включается дополнительный член eEz , представляющий возмущающее поле E [13, с. 377]

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi + \left(\mathcal{E} + \frac{e^2 Z}{r} \right) \psi = e z E \psi, \quad (2.40)$$

где первый член представляет кинетическую составляющую энергии электрона, $\mathcal{E}$ – полная энергия, $\frac{e^2 Z}{r}$ – потенциальная энергия электрона, ψ – волновая функция, $\psi = f_\xi f_\eta \exp(i m \varphi)$, где f_ξ и f_η – параметры, определяемые в параболических координатах $\mathcal{E}$, η , φ . Уравнение (2.40) может быть решено в рамках теории малых возмущений [13, 14, 36]

$$\mathcal{E} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2} + \frac{3\hbar^2 E}{2m_e Z} (n_\xi - n_\eta) n - \frac{\hbar^6 E^2}{16m_e^3 e^6 Z} \left[17n^2 - 3(n_\xi - n_\eta)^2 - 9m^2 + 19 \right], \quad (2.41)$$

где первый член – энергия невозмущенного состояния ($E = 0$), второй член – энергия расщепления в первом (линейном по E) приближении, третий член – энергия расщепления во втором (квадратичном по E) приближении. Здесь n_ξ , n_η и m – целочисленные квантовые числа, удовлетворяющие условию $n_\xi + n_\eta + m + 1 = n$.

Обращает на себя внимание то, что выражения для энергии расщепления в классическом и квантовомеханическом представлении совпадают. При рассмотрении приращений частот спектра в электрическом поле они приводят к формуле

$$\Delta \nu = \frac{\Delta \mathcal{E}_1 - \Delta \mathcal{E}_2}{h} = \frac{3}{2} \frac{\hbar E}{m_e Z} (n_1 \kappa_1 - n_2 \kappa_2). \quad (2.42)$$

При наблюдении переходов между подуровнями сформулированы правила отбора и поляризации: 1) при четном $\Delta(n + k)$, возникают π -компоненты, 2) при нечетном $\Delta(n + k)$ возникают δ -компоненты, где π -компонент соответствует колебаниям, совпадающим с направлением поля E ; δ -компонент соответствует круговым колебаниям в плоскости, перпендикулярной к полю E . Эти правила отбора и поляризации позволяют систематизировать линии расщепления в электрическом поле. Разность $(n_1 \kappa_1 - n_2 \kappa_2)$ является целым числом (как разность целых чисел), поэтому разность между компонентами относительно начальной линии всегда кратна наименьшей разности ν_E

$$\Delta \nu = \frac{\nu_E}{n} = \frac{3\hbar E}{2m_e Z}. \quad (2.43)$$

Данная формула выражает закон линейной связи расщепления в зависимости от напряженности поля E .

Приведенные выше правила отбора и поляризации отражают характер взаимодействия проекции диполя p_E на силовое поле E с анализирующим полем E_a . Относительно простую структуру расщепления линий в поле E имеет лаймановская серия водорода $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots$

Расщепление бальмеровской серии носит более сложный характер, что связано с большим числом дискретных состояний атома, обусловленных штарк-эффектом. Рассмотрение диаграмм расщепления усложняется в еще большей степени при учете тонкой структуры спектра квадрупольного расщепления и квадратичного эффекта Штарка. В этом отношении необходим детальный анализ соответствия выводов теории эксперименту. Бесспорным представляется то, что описание и систематизация спектров расщепления атома водорода возможны в рамках классических представлений о характере внутриатомных взаимодействий.

Физический смысл штарк-эффекта наиболее полно раскрывается в диполь-оболочечной модели, согласно которой атом водорода представляется как вращающийся диполь $p = a_B e$, образованный жестко связанными между собой ядром и электроном. Во внешнем электрическом поле E диполь испытывает вращательный момент $\vec{N} = \vec{p} \times \vec{E}$. Вращению со стороны внешнего поля противодействует так называемый центробежный потенциал. Поле совершает работу против сил, которые обеспечивают устойчивое состояние атома. В результате внешнее воздействие приводит к возмущению энергии электрона в n -ом состоянии на величину

$$\Delta \mathcal{E}_E = p_n E = a_B e n E, \quad (2.44)$$

где $p_n = p_H n = e a_B n$, a_B — боровский радиус, p_H — дипольный момент атома водорода в невозмущенном состоянии, $n = 1$.

При максимально достижимых в эксперименте напряженностях $\approx 10^6 \frac{\text{В}}{\text{см}}$

расщепление $\Delta \mathcal{E}_H$ не превышает величины $\Delta \mathcal{E}_H \in 3 \cdot 10^{-3}$ эВ. С увеличением главного числа n (номера возбужденного состояния) энергия расщепления растет пропорционально n . Формула (2.44) в отличие от (2.41) имеет простой и предельно ясный физический смысл. Энергия расщепления определяется величиной дипольного момента p_n , которая при заданных зарядах ядра и электрона определяется радиусом $a_n = a_B n$. Это известное соотношение [27] и следует оно непосредственно из закона Кулона: при увеличении (или уменьшении) расстояния a_n между зарядами в n раз энергия взаимодействия соответственно должна уменьшиться (увеличиться) в n раз, так что

$$\mathcal{E}_n = \frac{-e^2}{n a_n} = \frac{-e^2}{a_B n^2}.$$

Динамический эффект Штарка. Возмущение состояния атома переменным полем в первом приближении можно рассматривать как эквивалентное сдвигу атомного уровня. Этому варианту воздействия соответствует условие $\hbar\omega > \Delta\mathcal{E}$, где ω — частота действующего поля. В качестве источника такого излучения применяются лазеры, а сдвиг уровней под действием лазерного излучения принято называть динамическим эффектом Штарка [42].

Установлено, что величина сдвига пропорциональна интенсивности лазерного излучения, которое, в свою очередь, прямо пропорционально квадрату напряженности поля излучения. В этом отношении описание возмущения атома оптическим полем соответствует квадратичному эффекту Штарка.

Эффект Зеемана. Эффект Зеемана проявляется в расщеплении спектральных линий атомов под воздействием внешнего магнитного поля. Различают нормальный и аномальный эффекты Зеемана [8], а также продольный и поперечный эффекты, принимаемые в соответствии с направлением магнитного поля. При нормальном продольном эффекте Зеемана каждая спектральная линия расщепляется на два компонента с частотами $\nu \pm \Delta\nu$, где ν — частота линии в отсутствие магнитного поля.

При нормальном поперечном эффекте Зеемана наблюдаются три линии — дублет $\nu \pm \Delta\nu$ и несмещенная линия ν . В продольном эффекте линия с частотой $\nu - \Delta\nu$ имеет левую круговую поляризацию, линия с $\nu + \Delta\nu$ — правую круговую поляризацию. В поперечном эффекте двум компонентам соответствует плоскость поляризации, параллельная направлению магнитного поля (z -компоненты), несмещенной линии — плоскость поляризации, перпендикулярная к этому направлению (π -компоненты).

Нормальный эффект Зеемана находит свое объяснение в рамках классических представлений. Наиболее распространенной является модель гармонического осциллятора, согласно которой электрон в атоме совершает колебания под действием квазиупругой возвращающей силы. Наложение на атом магнитного поля приводит к появлению лорентцовой силы, действующей на электрон, так что:

$$F = \frac{e}{c} [\mathbf{vH}] = \frac{e}{c} vH \sin(\hat{\mathbf{v}}\hat{\mathbf{H}}), \quad (2.45)$$

где H — напряженность магнитного поля, v — скорость электрона. Движение электрона можно разложить на три составляющие: одна из них представляет гармоническое колебание вдоль направления поля, для которого $\sin(\hat{\mathbf{v}}\hat{\mathbf{H}}) = 0$ и $F = 0$, две других соответствуют равномерному вращению, правому и левому, в которых $\sin(\hat{\mathbf{v}}\hat{\mathbf{H}}) = \pm 1$ и $F = \pm \frac{evH}{c}$; это вращение является ларморовой процессией. Первое из них не изменяется в магнитном поле, и ему соответствует несмещенный π -компонент, двум другим — смещенные магнитным полем δ -компоненты линии в поперечном Зееман-эффекте.

Расщепление линий $\Delta\nu$ в нормальном эффекте Зеемана соответствует ларморовой частоте

$$\Delta\nu = \frac{eH}{4\pi mc}, \quad (2.46)$$

где e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света.

Нормальный эффект Зеемана наблюдается в сильных магнитных полях. В слабых магнитных полях имеет место аномальный эффект Зеемана. Для него характерно более сложное расщепление линий. Переход от аномального к нормальному эффекту Зеемана в процессе увеличения напряженности магнитного поля называется эффектом Пашена-Бака. Понятия слабого и сильного поля связаны по смыслу с различием во взаимодействии поля H с составляющими магнитного дипольного момента — орбитального μ_l и спинового μ_s . В слабом магнитном поле взаимодействие орбитального магнитного момента со спиновым сильнее, чем взаимодействие каждого из них с этим полем. При этом взаимодействие с полем представляется как малое возмущение, так что

$$\Delta\mathcal{E}_H = -\mu_H H, \quad (2.47)$$

где $\mu_H = \mu_s + \mu_l$.

В сильном магнитном поле взаимодействие его с орбитальным и спиновым моментами электрона разрушается и взаимодействие происходит относительно независимым образом. Таким образом, природа эффекта Зеемана в настоящее время установлена и не выходит за пределы классических представлений о характере взаимодействий внешнего поля с магнитными моментами атомов. Более подробные сведения об эффекте Зеемана можно получить в литературе [8, 13, 14, 27, 36–39].

Вся совокупность имеющихся экспериментальных данных по оптическим спектрам атома водорода свидетельствует о принципиальной возможности описания его строения, исходя из планетарной модели Резерфорда-Бора (см. раздел 1.2.2). Разработанная в свое время «старая» квантовая теория атома водорода по своей сути остается квазиклассической. Вводимые Бором постулаты о наличии дискретных энергетических состояний атома — это всего лишь констатация наблюдаемых у атома свойств. Что же касается наблюдаемых явлений и эффектов, то все они могут быть объяснены в рамках классических представлений механики и электродинамики. Оптические спектры не являются исключением. Их природа и механизм проявления понятны и объяснимы с позиций известных законов электромагнитных взаимодействий. Примером тому могут служить исследования атомов и ионов с помощью квазиклассических методов [39].

2.5.2. Атомы I группы таблицы Менделеева и водородоподобные спектры

Спектры атомов щелочных металлов, имеющих один электрон на внешней оболочке, подобны спектру атома водорода, но смещены в область меньших частот (рис. 2.266). Число спектральных серий в них увеличивается, а закономерности в расположении линий усложняются. Сложившаяся в настоящее время систематика атомных спектров основана на представлении уровней атома с помощью квантовых чисел n , l , m и s , с учетом правила отбора. Относительно простые спектры имеют атомы I группы таблицы Менделеева, а их описание достигается с помощью формулы, близкой по структуре формуле (2.19) [13, 14]

$$\nu_{ki} = R c \left(\frac{1}{(n_k + a)^2} - \frac{1}{(n_i + b)^2} \right), \quad (2.48)$$

где ν — волновое число, R — постоянная Ридберга, n_k и n_i — главные квантовые числа для нижнего и верхнего уровней энергии, a и b — постоянные величины для данной спектральной серии.

Характерной особенностью данной систематики является отождествление энергетических состояний электронов атомов в невозмущенном состоянии с энергиями спектра атома водорода. Основанием для такого отождествления служит гипотеза В. Паули о том, что электронные орбитали многоэлектронных атомов идентичны водородоподобным орбиталиям. Исходя из этой идеи, построение многоэлектронного атома осуществляется путем последовательного заполнения свободных орбиталей, начиная с самых низких по энергии орбиталей. В последующем эта идея закрепились как аaufbau-принцип (принцип построения) (см. раздел 1.2.5).

Данный подход позволил упорядочить огромный объем данных по оптическим спектрам атомов. Тем самым была решена важная задача по систематизации атомных спектров. Вместе с этим принятое таким образом формальное описание спектров стало ограничивающим фактором при исследовании электронного строения атомов и механизмов формирования электронных спектров.

В разделе 1.5 показано, что принятые в настоящее время представления о структурной организации многоэлектронных атомов несостоятельны и нуждаются в коренном пересмотре. Можно предложить другой подход к систематике атомных спектров, основанный на физически обоснованной диполь-оболочечной модели атома (см. разделы 1.2.7 и 3.1).

Логичным и совершенно естественным представляется в качестве начала отсчета энергетических уровней атомных спектров принять невозмущенное состояние атомов, соответствующее $n = 1$. Такое отнесение в полной мере соответствует сути явления перехода атома из начального

(невозмущенного) состояния в возбужденное. Это означает, что все атомы, в том числе атомы I группы, в своем исходном состоянии определяются главным квантовым числом $n=1$, а их возбужденные состояния соответствуют квантовым числам $n=2, 3, K$. В этом случае энергию в n -ом состоянии можно представить в виде

$$\mathcal{E}_1 = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2(1+\delta_n)}, \quad (2.49)$$

где $\mathcal{E}_H$ — энергия атома водорода в основном состоянии $n=1$, δ_n — поправка на отличие атомов щелочных металлов от модели водородоподобных атомов.

Для атомов I группы в их невозмущенном состоянии ($n=1$) поправка δ находится в достаточно узких пределах $1,5 \div 2,5$. Она отражает факт отличия энергии связи атомов щелочных металлов от энергии $\mathcal{E}_H$ атома водорода. Причина данного различия обсуждается в разделе 3.1.3.

Анализ данных по оптическим спектрам показывает, что для возбужденных состояний поправка δ_n быстро уменьшается и численно не превышает 0,3, т.е. для переходов $n > 1$ спектры атомов I группы оказываются водородоподобными (см. рис.2.26). Это совершенно удивительный результат, хотя он не нов и данная закономерность была замечена давно [13, 14].

На рис. 2.28а показано, как изменяются энергии потенциалов ионизации I_I атомов щелочных металлов в возбужденном состоянии главной серии в зависимости от квантового числа $n=1, 2, 3, \dots$. Здесь для сравнения также приведена аналогичная зависимость $I_H(n)$ для атома водорода. Из данного рисунка видно, что по мере увеличения числа n энергии возбужденных состояний всех атомов быстро приближаются к соответствующим уровням атома водорода. Аналогичным образом ведут себя зависимости $I(n)$ побочных серий, представленных на рис. 2.28б и 2.28в.

Зависимости в виде $(I_I)^{-1/2}$ от главного квантового числа (рис. 2.29) дают наглядное отображение тем закономерностям, которые лежат в основе формирования оптических спектров атомов I группы таблицы Менделеева. Данные энергетических уровней I_n атомов лежат на прямых

$\frac{1}{\sqrt{I_1}}(n)$, которые для главной серии (рис. 2.29а) и побочных серий (2.29б и в) образуют семейство линий, лежащих в пределах относительно узких координат для всех атомов I группы. Тем самым эти зависимости $\frac{1}{\sqrt{I_1}}(n)$

отражают закономерный характер взаимодействия валентного электрона с остовом атома в пределе больших чисел n соответствующий кулоновскому взаимодействию между положительно заряженным остовом $+q$ и зарядом $(-e)$ валентного электрона.

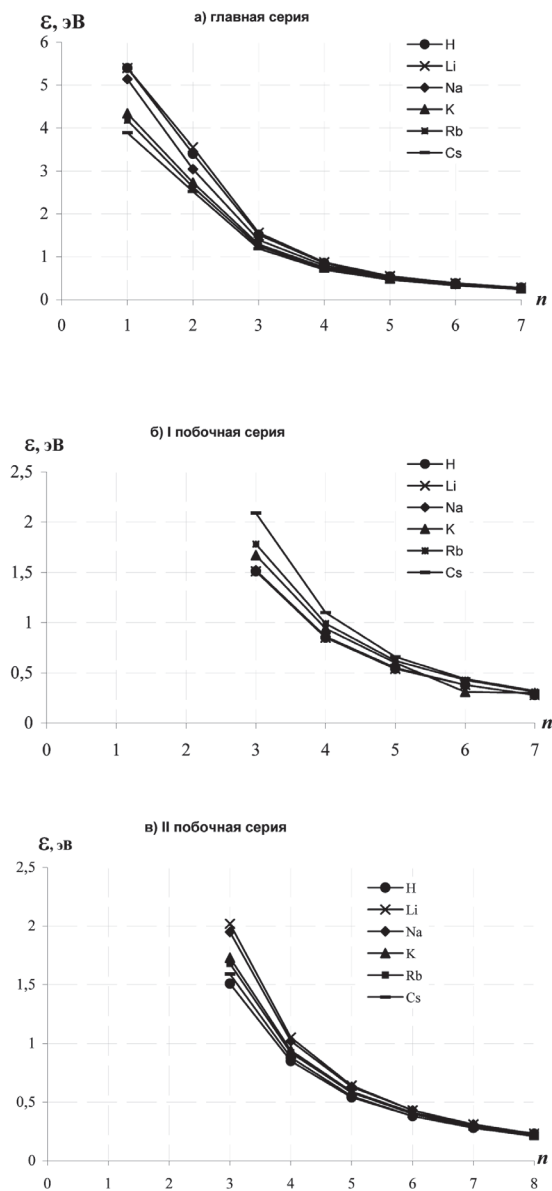


Рис. 2.28. Данные оптических спектров атомов щелочных металлов:
а — главная серия; *б* и *в* — побочные серии

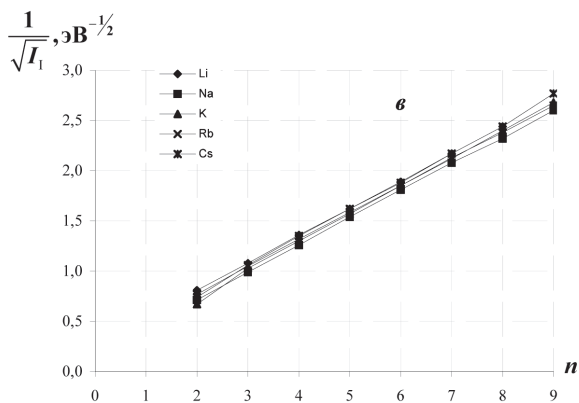
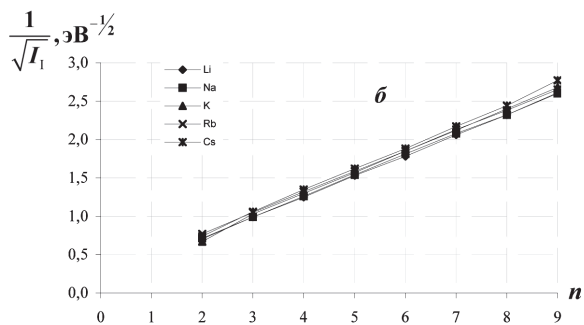
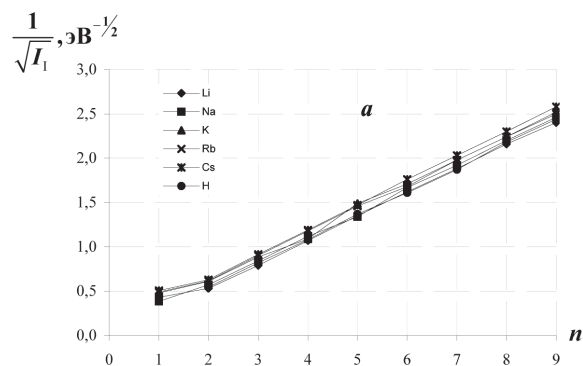


Рис. 2.29. Зависимости величин $1/\sqrt{I_1}$ от главного квантового числа n атомов щелочных металлов

Показательно, что характерные особенности зависимостей $I_{II}(n)$ сохраняются и у атомов II группы таблицы Менделеева (рис. 2.30). Более того, анализ данных оптических спектров приводит к выводу о том, что зависимости типа $\mathcal{E}_n (\approx I_n)$ по (2.49) присущи всем без исключения атомным спектрам. Для подтверждения данного утверждения достаточно построить диаграмму энергетических уровней типа (2.26) для любого из атомов таблицы Менделеева и сравнить ее с диаграммой уровней для атома водорода. Оказывается, что энергетические уровни сильно различаются только для основного (невозмущенного) $n=1$ состояния атомов. По мере увеличения n уровни многоэлектронных атомов и уровни атома водорода сближаются и различие между ними становится почти незаметным при $n > 4$. При $n \rightarrow \infty$ электрон покидает валентную оболочку атома, а остов приобретает единичный положительный заряд; образовавшаяся система электрон – остов по характеру кулоновского взаимодействия подобна атому водорода. Что, собственно, и подтверждается данными эксперимента.

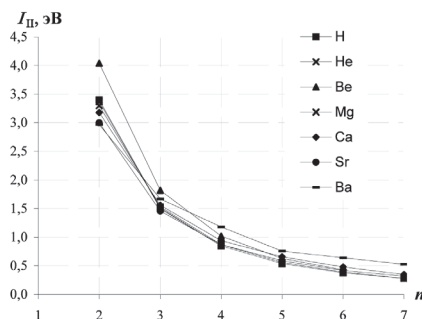


Рис. 2.30. Энергии поглощения оптических спектров атомов щелочноземельных металлов в зависимости от главного квантового числа n

Природа различия реального (наблюдаемого) и теоретического (водородного) спектров в общих чертах понята и объясняется особенностями взаимодействия остова и возбуждаемого электрона, в первую очередь — величиной эффективного заряда остова (см. раздел 3.1). В этом отношении представляется более целесообразным группировать линии переходов по признаку их принадлежности к серийным линиям так, что энергия перехода $\mathcal{E}_{mn}$, $m \rightarrow n$, соответствует квантовым числам $n=1$ (серия Лаймана), $n=2$ (серия Бальмера), $n=3$ (серия Пашена), $n=4$ (серия Бергмана) и т.д. С другой стороны, наблюдаемые различия между исследуемым и эталонным спектрами связаны с особенностями электронного строения атомов и в этом отношении атомные спектры несут ценнейшую информацию о характере внутриатомных взаимодействий и об устройстве атома в целом.

Таким образом, основой систематизации атомных спектров может служить уравнение типа (2.49), в котором число n следует понимать как номер возбужденного состояния атома, начиная с $n=1$, которому соответствует основное (невозмущенное) состояние атома независимо от его положения в таблице Менделеева. Для этого необходимо различать и в этой связи разнести нумерацию электронных оболочек атомов (периодов) и нумерацию возбужденных состояний. Первая относится к атому, — к его внутреннему устройству, а вторая — к его свойству, заключающемуся в способности его электронов занимать определенные дискретные энергетические состояния. Атомы уже имеют свою систематизацию в соответствии с таблицей Менделеева (по их положению в группе N и в периоде n), а спектры атомов — должны иметь свою независимую систематизацию, в соответствии с эмпирическим законом $\frac{\mathcal{E}_H}{n_{\text{опт}}^2}$.

Здесь произведена замена числа n , которое фигурирует в формуле (2.49), на $n_{\text{опт}}$, являющимся главным квантовым числом определяющим дискретность оптического спектра. Все особенности оптических спектров, связанные с проявлением у них тонкой и сверхтонкой структуры, всецело обусловлены электронным строением их атомов. Они также могут быть систематизированы по признаку различия внутриатомных взаимодействий (типа спин-орбитальных). При этом систематика спектров переходит в категорию естественных классификаций и, как следствие этого, приводит к ее содержательному наполнению и существенному упрощению.

В качестве исходной основы для систематизации оптических спектров выступает спектр атома водорода по (2.19). Для систематизации спектров других атомов достаточно в уравнение (2.19) ввести коэффициенты a и b , учитывающие структурные и прочие отличия многоэлектронных атомов от атома водорода, так что

$$\mathcal{E}_{mn} = \mathcal{E}_H \left(\frac{a_m}{n_m^2} - \frac{b_n}{n_n^2} \right), \quad (2.50)$$

где n_m и n_n — квантовые числа, определяющие энергетические уровни атома в его возбужденном состоянии; они являются универсальными для всех атомов, отражая резонансный характер взаимодействия электрона на его круговой орбите с положительно заряженным остовом. Отличие спектров атомов от водородного эталона связано с появлением дополнительных вкладов в результирующее взаимодействие между возбужденным электроном и остовом, и в первом приближении может быть учтено с помощью коэффициентов a_m и b_n , которые находятся непосредственно из экспериментальных данных I_{mn} (или f_{mn}). При этом величины a_m и b_n могут быть приняты для согласования в процессе построения приемлемой модели атома.

Гипотеза о водородоподобных многоэлектронных атомах позволяет объяснить сложную структуру их оптических спектров тем, что валентные электроны остова в той или иной мере принимают участие во взаимодействии с возбужденным электроном и внешним электромагнитным полем. В таком случае главную серию образуют переходы $m \rightarrow 1$, первую побочную серию — $m \rightarrow 2$ и вторую подобную серию — $m \rightarrow 3$ и т.д. В предлагаемой систематике спектров коэффициенты a и b имеют ясный физический смысл, заключающийся в корректировке энергии связи атомов I групп. Систематика по (2.50) позволяет существенно упростить идентификацию спектров и не требует для этого привлечения дополнительных символов типа S, P, D, F . Этим она принципиально отличается от систематики по (2.48), которые включают поправки s, p, d и f , не имеющие физического смысла; к тому же главное квантовое число по определению должно быть целочисленным.

Тонкая структура атомов I группы. Традиционный подход к расчету энергетических уровней атомов щелочных металлов основан на идее спин-орбитального взаимодействия в соответствии с классической моделью движения электрона по круговой орбите [36–38]. По аналогии с (2.29) для атомов I группы энергию спин-орбитального взаимодействия записывают в виде [37, с. 355]

$$\Delta \mathcal{E}_l = \frac{g_e \mu_B Z}{\hbar^2} \left(\frac{1}{r^3} \right) S \cdot L, \quad (2.51)$$

где μ_B — магнетон Бора, g_e — g -фактор электрона, Z — порядковый номер атома, S — спиновой угловой момент, L — орбитальный магнитный момент, r — расстояние между ядром и электроном. Чтобы рассчитать энергию расщепления $\Delta \mathcal{E}_l$ по принятой квантовомеханической методике необходимо определить полный угловой момент как векторную сумму моментов S и L в соответствии с той или иной моделью, связи между ними, а также найти

среднюю величину $\left(\frac{I}{r^3} \right)$. И та, и другая задачи представляются сложными и неординарными, требующими ряда специфических допущений, которые не всегда раскрывают их физический смысл [37].

Согласно диполь-оболочечной модели атомы щелочных металлов в приближении недеформируемых остовов могут быть отнесены к классу водородоподобных. Поэтому для их описания может быть применена формула (2.29). Ее упрощенным вариантом, которому соответствует приближение жестко связанных между собой орбитального μ_l и спинового μ_s магнитных моментов, выступает формула (2.30)

$$\Delta \mathcal{E}_l = \frac{\mu_s \mu_l}{r_l^3}. \quad (2.52)$$

Особенностью атомов I группы является наличие у них внутренних электронных оболочек, которые существенным образом влияют на формирование магнитных моментов и на характер взаимодействия между ними. Существенным для последующего рассмотрения является диполь-оболочечное строение атомов. Первая K -оболочка имеет 2 электрона на своей круговой орбите. Каждый из электронов создает в центре атома орбитальный магнитный момент μ_l наподобие атома водорода, и для них применима формула типа (2.30). Этой же формуле отвечает характер взаимодействия между спином μ_s валентного электрона и образованного вращательным движением этого электрона орбитальным моментом μ_r . Все внутренние оболочки атомов образованы независимыми эллиптическими орбитами и представляют пространственно симметричные конфигурации типа октаэдрических (см. раздел 3.1). Благодаря высокой симметрии в распределении зарядов, локальные орбитальные магнитные моменты взаимно компенсируют друг друга и не дают вклад в результирующее спин-орбитальное взаимодействие. Данное обстоятельство позволяет существенно упростить задачу. Исходным звеном для ее решения является энергия спин-орбитального взаимодействия K -оболочки, равная

$$\Delta \mathcal{E}_K = \frac{2\mu_s \mu_l}{r_K^3} = \frac{2\mu_B Z^3 Z}{a_B^3}. \quad (2.53)$$

Здесь принята рассмотренная ранее модель жестко связанных между собой двух спиновых и их орбитальных моментов, имеющих противоположные направления, так что $\vec{\mu}_s \parallel \vec{\mu}_l$ и $\vec{\mu}_{s1} \parallel \vec{\mu}_{s2}$. Радиус K -оболочки известен и равен $r_K = \frac{a_B}{Z}$, где Z — порядковый номер атома; $\mu_B = \mu_{\mathcal{L}}$.

Энергия $\Delta \mathcal{E}_K$ непосредственно не измеряется, но она оказывает опосредованное влияние на энергетическое состояние валентного электрона. Можно предположить, что они связаны линейным соотношением

$$\frac{\Delta \mathcal{E}_K}{\mathcal{E}_K} = \frac{\Delta \mathcal{E}_b}{\mathcal{E}_b}, \quad (2.54)$$

где $\mathcal{E}_K$ — энергия связи электронов K -оболочки, $\mathcal{E}_b$ — энергия связи валентного электрона, которые имеют вид (см. раздел 2.3.2)

$$\mathcal{E}_K = \frac{-e^2 (Z^2 - Z)}{2a_B} \quad \text{или} \quad \mathcal{E}_b = -\frac{e^2}{2a_1^*}, \quad (2.55)$$

где a_1^* — радиус атомов I группы, в первом возбужденном состоянии. С учетом (2.53) и (2.55) получаем выражение для энергии расщепления атома в первом возбужденном состоянии ($n = 2$)

$$\Delta \mathcal{E}_b^{2+} = \Delta \mathcal{E}_K \frac{\mathcal{E}_b}{\mathcal{E}_K} = \frac{2\mu_B Z^4}{a_B^2 a_1^* (Z^2 - Z)}. \quad (2.56)$$

Эффективное воздействие K -оболочки на состояние валентного электрона определяется усредненной по всем углам величиной $\Delta \mathcal{E}_K$, так что $\Delta \mathcal{E}_K = \Delta \bar{\mathcal{E}}_K / 8\pi$. Окончательно получаем

$$\Delta \mathcal{E}_b = \frac{\mu_B^2}{4\pi^2 a_B^2 a_1^*} \cdot \frac{Z^4}{Z^2 - Z}. \quad (2.57)$$

Входящий в это выражение радиус a_1^* атомов щелочных металлов (в первом возбужденном состоянии) определялся на основании экспериментальных данных по потенциалам ионизации I_I^{2+} и по константам экранирования σ (см. раздел 3.1.5).

Рассчитанные по (2.57) энергии расщепления $\Delta \mathcal{E}_I^{2+}$ линий ($n = 2$) приведены в таблице П.2.12. Здесь же для сравнения приведены экспериментальные данные ΔI_I^{2+} . Эти данные приняты для построения соответствующих зависимостей $\Delta \mathcal{E}_I^{2+}(Z)$ и $\Delta I_I^{2+}(Z)$ (рис. 2.31). Получено неплохое согласие между ними. В целом эти зависимости правильно описывают наблюдаемое явление взаимодействия магнитных моментов, отражая его действительный физический смысл. Наблюдаемое различие между $\Delta \mathcal{E}_I^{2+}$ и ΔI_I^{2+} можно объяснить не учитываемыми формулой (2.57) такими факторами, как взаимное отталкивание спинов электронов K -оболочки, релятивистский эффект электронов при больших Z и др.

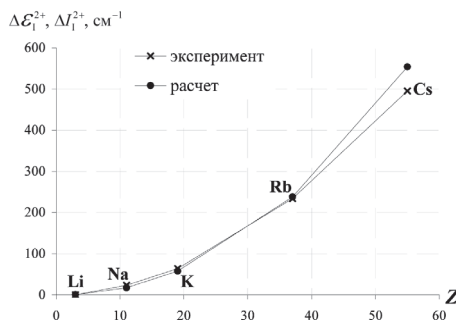


Рис. 2.31. Энергии тонкого расщепления оптических спектров атомов I группы таблицы Менделеева в зависимости от порядкового номера элемента ($\Delta \mathcal{E}_I^{2+}$ — расчет, ΔI_I^{2+} — эксперимент)

Аналогичным образом можно подойти к расчету энергии расщепления сверхтонкой структуры спектров атомов I группы. Проведение таких расчетов на практике затрудняет отсутствие в настоящее время достоверной модели ядра и его магнитной структуры.

Эффект Штарка атомов I группы. Согласно диполь-оболочечной модели атомы I группы в приближении недеформируемых остовов могут быть отнесены к категории водородоподобных атомов. Из этой модели следует, что атомы щелочных металлов должны иметь отличные от нуля дипольные моменты. В этой связи можно было ожидать наличия у них линейного Штарк-эффекта, как и у атома водорода. Однако в эксперименте наблюдается только квадратичный эффект Штарка [13, 14, 27, 36–43].

Данное противоречие находит свое разрешение в рамках диполь-оболочечной модели. В случае атома водорода переход из основного состояния в возбужденное сопровождается изменением дипольного момента от $p_I = ea_B$ до $p_n = ena_B$, где e — элементарный заряд, a_B — боровский радиус, n — главное квантовое число. Энергия расщепления при этом определяется как $\Delta\mathcal{E}_E = \Delta p_E$, где $\Delta p \approx 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ CGS} = 2,5D$. В этом заключается механизм проявления эффекта Штарка атома водорода. Что касается атомов I группы, то их характерной особенностью является близость друг к другу энергии основного состояния атомов и энергии их первого возбужденного состояния. Это объясняется тем, что радиусы a_I атомов в основном состоянии в первом приближении равны радиусам этих атомов в первом возбужденном состоянии, т.е. $a_I \approx 4a_B$. Это означает, что переходы $n=1 \rightarrow 2$ атомов щелочных металлов не дают больших изменений своих дипольных моментов, которые ответственны за линейный эффект Штарка. Именно этим можно объяснить отсутствие у атомов I группы линейного эффекта Штарка.

Имеющееся в действительности различие в их энергиях связи (потенциалах ионизации), по всей видимости (см. раздел 3.1), обусловлено различием их орбит; в исходном состоянии валентные электроны имеют эллиптические орбиты, а в первом возбужденном — круговые.

Дипольный вклад $\Delta\mathcal{E}_E$ начинает проявляться в состояниях $n > 2$, когда атомы в возбужденном состоянии становятся водородоподобными и различие в дипольных моментах в основном p и возбужденном состояниях становится существенным $\Delta p = p_I (n - 1)$.

Итак, у атомов I группы в их первом возбужденном состоянии дипольный момент перехода отсутствует и соответственно отсутствует линейный эффект Штарка. В этом случае остается только индукционный механизм формирования Штарк-эффекта, для которого применима формула [3]

$$\Delta\mathcal{E}_E = \frac{\alpha E^2}{2} = \frac{\alpha_n - \alpha_1}{2} E^2,$$

где α — поляризуемость атома, α_1 и α_n — поляризуемости атома в основном и возбужденном состояниях. Здесь компенсации приращений энергии в основном и возбужденном состоянии не происходит в силу того, что обычно $\alpha_1 \gg \alpha_n$ и возмущение энергии атома полем E в n -ом состоянии оказывается преобладающим [40].

Что касается эффекта Зеемана у атомов I группы, то природа и механизм его проявления не отличается от рассмотренных выше для атома водорода. Различие между ними представляется сугубо количественным.

2.5.3. Атом гелия. Атомы II группы таблицы Менделеева

Считается, что боровская модель атома не применима к атому гелия. Вывод делается на том основании, что модель не дает ответа на причины проявления у гелия двух спектральных серий и не объясняет тот факт, что измеренный потенциал $I_{He} = 24,6$ эВ отличается от ожидаемого (теоретического) значения энергии ионизации $\mathcal{E}_{He} = 27,2$ эВ. В атомной физике объяснение наблюдаемого спектра атома гелия основано на модели двухэлектронной системы «в чистом виде», в которой переходы подразделяются на синглетные и триплетные. Синглетные термы комбинируют друг с другом, давая серии аналогично сериям атомов щелочных металлов. Триплетные термы комбинируют между собой и также дают серии аналогично сериям щелочных металлов, состоящих из триплетов. Интеркомбинационные переходы между синглетными и триплетными термами очень слабые, что и стало основанием для вывода о независимости синглетной (для парагелия) и триплетной (для ортогелия) систем [43]. Такая структура спектра в свое время даже стала поводом для гипотезы о наличии двух разных химических элементов [43, с. 148].

В рамках диполь-оболочечной модели (см. раздел 1.2.7) объяснение спектра атома гелия представляется более естественным и логичным. В исходном невозмущенном состоянии электроны имеют связанные эллиптические орбиты и отстоят на максимальном удалении друг от друга. Устойчивое состояние гелия достигается в результате баланса внутриатомных сил кулоновского взаимодействия. При данной зеркально симметричной конфигурации электронов с точно заданным радиусом круговой орбиты атома гелия квантовые переходы можно трактовать следующим образом.

В исходном состоянии энергетические уровни обоих электронов одинаковы. Внешнее воздействие переводит один из электронов (№ 1) на разрешенную более высокую орбиту. Этот переход сопровождается разбалансом внутриатомных сил: уменьшается энергия взаимного отталкивания между электронами, а сила притяжения второго электрона (№ 2) к ядру увеличивается и этот электрон № 2 стремится занять орбиту однозарядного катиона He^+ , энергия которого точно задана (54,4 эВ), одновременно с этим возбуждаемый электрон № 1 в процессе ионизации атома переходит на более высокую орбиту. В результате образуется водородоподобная структура: остов (+e) – электрон (-e) в n-ом состоянии, для которой должна выполняться формула (1.2) и которая предсказывает значения энергий $\mathcal{E}_{n=1} = 3, 4$ эВ, $\mathcal{E}_{n=2} = 1,5$ эВ, $\mathcal{E}_{n=3} = 0,85$ эВ. Анализ данного спектра показывает, что линии «парагелия» точно соответствуют модели водородоподобного катиона!

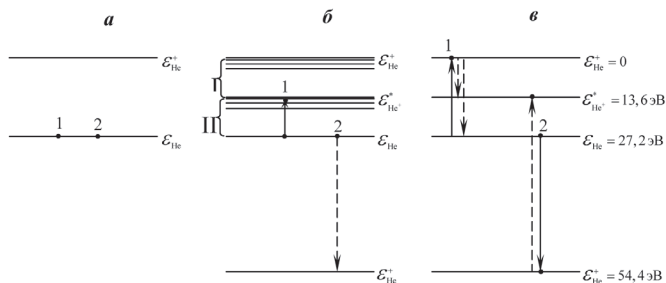


Рис. 2. 32. Уровни энергии элементов атома гелия в исходном (а), возбужденном (б) и в) состоянии в диполь-оболочечной модели

На диаграмме рис. 2.32 показаны уровни энергии электронов в исходном (невозмущенном) состоянии (а), в одном из промежуточных состояний (б) и в конечном состоянии (в). В невозмущенном состоянии оба электрона неразличимы и находятся на максимальном удалении друг от друга, занимая зеркально-симметричное положение относительно ядра (см. раздел 3.1.4). Согласно этой модели электроны имеют одинаковые энергии связи $\mathcal{E}_{He}$ (рис. 2.32а). В процессе ионизации электрон 1 проходит все энергетические уровни, характерные для водородоподобного атома. Из них надо выделить два наиболее важных. Первый представляет переход на уровень $\Delta\mathcal{E}_H = 13,6 \text{ эВ}$, соответствующий энергии ионизации электрона 1 в приближении водородоподобной системы. При этом электрон 1 остается в поле действия положительно заряженного остова атома. Поэтому процесс ионизации на этом не заканчивается и продолжается, проходя все промежуточные уровни вплоть до уровня соответствующего энергии ионизации $\mathcal{E}_{He}^+ \approx I_{He}^+$. Это второй выделенный для электрона 1 уровень. Фактически электрон 1 в процессе своей ионизации преодолевает два энергетических барьера, равных величине энергии связи атома водорода (водородоподобного атома) $\mathcal{E}_H = 13,6 \text{ эВ}$, и в результате этого они образуют две системы спектральных линий.

В процессе ионизации электрона 1 электрон 2 испытывает усиливающее действие притяжения со стороны ядра $+2e$ и в результате этого действия стремится занять единственно разрешенный уровень $\mathcal{E}_{He}^+$, соответствующий энергии однозарядного катиона He^+ (рис. 2.32б). Но состояние электрона 2 на всем протяжении ионизации остается неопределенным, поскольку его энергия $\mathcal{E}_{He}^+$ заключена в пределах $\mathcal{E}_{He}^+ < \mathcal{E}_{He}^* < \mathcal{E}_{He^{++}}$. Эта энергия больше энергии первого возбужденного состояния катиона He^+ и меньше энергии его (He^+) основного состояния. Поэтому катион He^+ в возбужденном состоянии стремится удержать электрон 2 в первом возбужденном состоянии, тем самым сохраняя свое действие на электрон 1. Этим можно

объяснить необычные свойства данного уровня, проявляющиеся в увеличении времени жизни состояния на этом уровне и получившем название метастабильного (рис. 2.32в).

Таким образом формируются две системы спектральных линий. Система I формируется в результате оптических переходов между энергиями $\mathcal{E}_{He^+}^*$ первого возбужденного состояния катиона He^+ и энергией ионизации $\mathcal{E}_{He}^+$. Это система очень близка к водородному спектру. Система II формируется в результате переходов между энергией $\mathcal{E}_{He}$ основного состояния атома гелия и энергией $\mathcal{E}_{He^+}^*$ первого возбужденного состояния катиона He^+ . Энергетические уровни этого спектра немного смещены относительно водородного спектра; это объясняется достаточно сильным влиянием на спектр со стороны электрона 1, находящегося в метастабильном состоянии электрона 2. В этом отношении показательное различие между энергией ионизации $\mathcal{E}_{He}^+$ ($= 27, 2$ эВ) и потенциалом ионизации I_{He}^+ ($= 24,6$ эВ). Существенным представляется тот факт, что линии I системы не расщепляются (не обнаруживают тонкую структуру). Такое поведение можно объяснить экранирующим действием электрона 2, который находится в промежутке между ядром и электроном 1 и препятствует образованию орбитального момента μ_l электрона 1 и исключает возможность спин-орбитального взаимодействия и тем самым снимает вопрос о расщеплении энергетических уровней I-й серии. Что касается II-й системы, то ее формирование идет в условиях $\mathcal{E} < \mathcal{E}_{He^+}^*$, когда электрон 2 занимает свое «фиксированное» состояние $\mathcal{E}_{He^+}^*$ катиона He^+ . В этом состоянии у остова атома возникает магнитный момент, обуславливающий его взаимодействие со спином электрона 1, что объясняет расщепление линий спектра системы II.

Тонкая структура спектра атома гелия. Вначале обратимся к спектру катиона He^+ , имеющему предельно простую водородоподобную структуру. К нему применима формула (2.52)

$$\Delta \mathcal{E}_{He} = -\frac{\mu_l \mu_s}{r^3}, \quad (2.58)$$

в которой μ_l — орбитальный магнитный момент, равный $\mu_l = \mu_B$, μ_s — магнитный момент электрона, $\mu_s = 2\mu_B$, r — расстояние между ядром и электроном в возбужденном состоянии.

В первом возбужденном состоянии катиона He^+ ($n = 2$) его радиус равен $r = a_B$. С учетом квантования момента количества движения $L = mva_B$, магнитный момент электрона равен $\mu_s = 2\mu_B$. Подстановка этих величин в (2.58) дает для $n = 2$ $\Delta \mathcal{E} = 7,2 \cdot 10^{-4} = 5,8 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными эксперимента [32, с. 796]. С увеличением главного квантового числа n энергия расщепления соответствующих термов уменьшается по закону, близкому к $\frac{\Delta \mathcal{E}}{n^2}$.

Спектры атомов II группы таблицы Менделеева в общих чертах подобны спектру атома гелия. Все они имеют по две подсистемы, выделяющие спектр «валентного» электрона. Переход одного из электронов в возбужденное состояние переводит нейтральный атом в водородоподобную систему, образованную из «валентного» электрона ($-e$) и положительного заряженного остова ($+e$). Такой спектр в первом приближении (с учетом специфических особенностей оболочечного строения атомов) можно рассчитывать по формуле (2.58). Дискретное состояние всецело определяется энергетическим состоянием валентного электрона 1 в пределах между наивысшим (соответствующим нейтральному атому $\mathcal{E}_{II}$) и наименьшим (соответствующим ионизированному состоянию $\mathcal{E}_{II}^{+}$ атома). Всеобщее и характерное для спектров атомов щелочноземельных металлов является следствием их 2-х электронного строения валентной оболочки (см. раздел 1.5).

К сказанному следует добавить и то, что спектры *Be*-подобных катионов также имеют единообразную, характерную для них структуру [30, 32], близкую к спектру атома гелия.

2.5.4. Спектры многоэлектронных атомов

Спектры атомов с тремя валентными электронами. Анализ показывает, что добавление 3-го электрона на валентную оболочку не усложняет спектр атома по сравнению с атомами II группы и даже, наоборот, существенно его упрощает. Он скорее становится ближе к спектрам атомов I группы. При этом их спектры вновь обнаруживают тонкую структуру (у I-ой подсистемы спектров атомов II группы тонкая структура отсутствует).

Такой характер наблюдаемых спектров находит свое естественное объяснение в рамках диполь-оболочечной модели атомов (см. раздел 1.2.7). Согласно данной модели валентная оболочка образована тремя независимыми и одинаковыми эллиптическими орбитами. Перевод одного из валентных электронов в возбужденное состояние приводит к радикальной перестройке валентной оболочки: оставшиеся две эллиптические орбиты трансформируются в 2-х электронную связанную эллиптическую орбиту катиона, имеющего положительный заряд $+q$. В результате образуется водородоподобная структура «остов — электрон», к которой применима (в первом приближении) «водородоподобная» формула (1.2). Анализ экспериментальных данных подтверждает их соответствие рассчитываемым энергиям.

Наряду с главной серией у атомов III группы, так же как и у атомов I группы, наблюдаются побочные серии, расчет которых не вызывает принципиальных затруднений. Характерной особенностью спектров атомов III группы является то, что тонкая структура обнаруживается у атомов не только в возбужденном состоянии, но и в основном, невозмущенном состоянии. Данную особенность можно объяснить тем, что эллиптические орбиты в исходном состоянии таковы, что и их суммарный магнитный момент отличен

от нуля, что приводит к возникновению отличного от нуля орбитального момента и, соответственно, к спин-орбитальному взаимодействию, которое и обуславливает расщепление энергии атома в основном состоянии. Механизм расщепления уровней атомов III группы в возбужденном состоянии такой же, как у атомов I группы.

Спектры атомов IV группы отличаются от спектров предшествующей III-ей группы и больше похожи на спектры атомов II группы. Они представлены двумя подсистемами линий. Одна из них состоит из стандартных — одной главной серии и нескольких побочных серий. Вторая серия представляет ряд линий с относительно высокой плотностью, сконцентрированных вблизи зоны ионизации [32].

Согласно диполь-оболочечной модели (см. раздел 1.2.7) валентная оболочка атомов IV группы образована четырьмя независимыми эллиптическими орбитами. В возбужденном состоянии атома один из валентных электронов переходит на более высокую орбиту ($n \geq 2$) и тем самым создает водородоподобную структуру из положительно заряженного остова ($+q$) (представляющего собой валентную оболочку без одного электрона) и электрона, находящегося на уровне $n \geq 2$. Как и в рассмотренных выше спектрах, такая водородоподобная структура объясняет наблюдаемый у атомов IV группы водородоподобный спектр. Здесь также имеет место хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическими расчетами.

Вторая подсистема спектра, по-видимому, обязана тому, что в результате удаления одного из электронов валентной оболочки происходит перестройка данной оболочки таким образом, что тетрагональная конфигурация замещается тригональной (см. раздел 3.1). Понятно, что такой переход сопровождается увеличением энергии связи электронов с остовом, что и является причиной дополнительного смещения спектра по отношению к энергии исходного состояния атома. Данное обстоятельство позволяет объяснить и факт появления низколежащих линий вблизи основного состояния ($n=1$) атомов IV группы.

У атомов последующих V–VIII групп таблицы Менделеева структура спектров сохраняется приблизительно такой же, как и у спектров атомов IV группы. Они имеют по две подсистемы спектров. Одна из них близка к водородоподобному спектру, другая дополнительная подсистема вызвана возмущением водородоподобной структуры в связи с эффектами перестройки валентной оболочки в процессе промотирования электрона. Такое относительно единообразное поведение также можно объяснить с позиций диполь-оболочечной модели. Все атомы, начиная с атомов IV группы, формируют свои валентные оболочки из независимых эллиптических орбит. Поэтому механизм формирования у них водородоподобной структуры не зависит от числа валентных электронов. Удаление одного из валентных электронов с внешней оболочки приводит к созданию у них системы «за-

ряд остова — заряд электрона», которая обеспечивает формирование у этих атомов единообразных спектров. Отличие лишь в плотности линий, так или иначе связанных с числом электронов остова. Все тонкости наблюдаемых спектров многоэлектронных атомов сводятся к учету взаимодействий promoted электрона с остовом и остальными валентными электронами. В этом отношении нет принципиальных ограничений на корректное описание спектров в рамках диполь-оболочечной модели атомов.

Наряду с общими для спектров атомов V–VIII групп закономерностями у них обнаруживаются и «аномалии». Так, спектр кислорода оказывается существенно разреженным по сравнению со спектром азота, несмотря на то, что число валентных электронов у него больше, чем у азота. Начиная с кислорода также нарушается закономерность в формировании тонкой структуры спектров. Можно предположить, что это связано с особенностями построения валентных оболочек. Нечетному числу валентных электронов соответствуют отличные от нуля орбитальные магнитные моменты, которые обуславливают возникновение диполь-дипольных взаимодействий и, как следствие этого, возникновение спин-орбитального расщепления уровней спектра. У атомов с четным числом электронов на валентной оболочке спиновые магнитные моменты попарно компенсируются и спин-орбитальное расщепление у них отсутствует. Это правило нарушается при рассмотрении атомов VI–VIII групп, что находит свое объяснение в особенностях организации валентной оболочки, начиная с атомов V группы (см. раздел 3.1).

Небезынтересным представляется эффект расщепления уровней основного состояния у атомов III (*B*), V (*N*), VI (*O*) и VII (*F*) групп таблицы Менделеева. По-видимому, он связан с наличием у этих атомов нескомпенсированных магнитных моментов.

Энергии расщепления закономерно растут в каждом из периодов и достигают максимальных величин у атомов благородных газов [30, 32]. В целом природа тонкой структуры атомных спектров понятна, а для их описания достаточно знания законов классической физики.

Расчет тонкой структуры спектров многоэлектронных атомов и их систематизация в рамках квантовой механики выполняется на основе метода самосогласованного поля в сочетании с методом малых возмущений, обусловленных спин-орбитальными и спин-спиновыми взаимодействиями. В первом приближении эти взаимодействия так или иначе связаны с такими параметрами атомов, как орбитальный (L) и спиновой (S) моменты электронов, а также сохраняющийся полный момент $I = L + S$. В приближении малости релятивистских эффектов уровни энергии с заданными значениями LS расщепляются на ряд компонентов, различающихся значениями квантового числа $I(L - S) \leq I \leq L + S$, так что каждый уровень энергии характеризуется набором квантовых чисел LSI . Ширина энергии расщепления определяется как разность энергий полного момента I и $I - 1$, так что [32]

$$\Delta \mathcal{E}_I - \Delta \mathcal{E}_{I-1} = AI,$$

где A — постоянная спин-орбитального взаимодействия, которая зависит как от электронной конфигурации атома, так и от L и S .

Имеются литературные (справочные) данные по параметрам тонкой структуры спектров атомов [26, 32].

В своих основаниях изложенный подход к описанию тонкой структуры спектров многоэлектронных атомов имеет все недостатки, присущие собственно квантовомеханическому описанию (см. раздел 1.5). Более логичным и обоснованным представляется подход, принятый выше к описанию атома водорода и атомов I группы.

Сверхтонкая структура уровней энергии атомов. Наличие у ядер атомов магнитного и электрического моментов обуславливает их взаимодействие магнитным моментом электрона, что приводит к наблюдаемому расщеплению энергетических уровней атомных спектров. Сложившийся в настоящее время квантовомеханический подход к описанию линий сверхтонкого расщепления основан на привлечении набора квантовых чисел J, I, F, m_F , где I — спин ядра, $F = J + I$ — полный угловой момент атома, m_F — проекция полного момента на выделенное направление. Энергию сверхтонкого расщепления в первом приближении рассчитывают по формуле [26, 32]

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_\mu + \mathcal{E}_Q = \frac{hAK}{2} + \frac{3hB}{8} \frac{K(K+1) - \frac{4}{3}I(I+1)J(I+1)}{I(2I-1)J(J-1)},$$

где $\mathcal{E}_\mu$ и $\mathcal{E}_Q$ — энергии взаимодействия спина электрона с магнитным дипольным моментом ядра и его электрическим квадрупольным моментом; $K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$, A и B — параметры сверхтонкого расщепления уровней. Сверхтонкое расщепление уровней обычно обозначают как $\Delta h(F, F) = \Delta \mathcal{E}_{F, F}/h$, где $\Delta \mathcal{E}_{F, F}$ — расстояние между соседними компонентами с полными моментами F и $F = F - 1$.

Описание сверхтонкой структуры многоэлектронных атомов в принципиальном отношении мало чем отличается от рассмотренного выше описания атома водорода и водородоподобных систем. Природа и механизмы формирования сверхтонкой структуры в целом понятны и они основаны на доподлинно установленных магнитных свойствах и строении атомов. Количественные расчеты сверхтонкой структуры оптических спектров в настоящее время затруднены из-за отсутствия необходимых данных по магнитным моментам и электрическим квадрупольным моментам ядер.

2.6. Рентгеновские спектры

К рентгеновским спектрам относятся спектры испускания и поглощения рентгеновского излучения, т.е. электромагнитного излучения в области длин волн от 10^{-4} до 10^3 Å. Спектры образуются в результате столкновения заряженной частицы высокой энергии с одной из внутренних оболочек атома и высвобождением электрона из данной оболочки. Состояние атома с образовавшейся вакансией во внутренней оболочке неустойчиво. Электрон одной из внешних оболочек может заполнить эту вакансию, и атом при этом переходит в конечное состояние с меньшей энергией, испуская избыток энергии в виде фотона характеристического излучения. Поскольку энергии начального $\mathcal{E}_1$ и конечного $\mathcal{E}_2$ состояний атома квантованы, возникает линия рентгеновского излучения с частотой $\nu = (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2)/h$. Квантовые переходы атома из начального K -состояния образуют наиболее коротковолновую K -серию. Аналогично образуются L -, M -, N -серии. Положение линий рентгеновских спектров зависит от порядкового номера элемента Z и подчиняется закону Мозли [13, 14].

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{Z - S_n}{n} \right)^2 \quad \text{или} \quad \sqrt{\frac{\nu}{R}} = \alpha(Z - \sigma), \quad (2.59)$$

где R – постоянная Ридберга, S_n – постоянная экранирования, α и σ – постоянные коэффициенты для данной линии; для K_α -линии $\sigma = 1,13$, $\alpha = 0,874$; для L_α -линии $\sigma = 7,9$, $\alpha = 0,376$; n – главное квантовое число. Экспериментальные зависимости $\sqrt{\nu}(Z)$ представляют собой ряд прямых (K -, L -, M - и т.д. серии, соответствующие $n = 1, 2, 3, \dots$). Закон Мозли позволил окончательно утвердиться в том, что порядковый номер Z элемента в таблице Менделеева определяется зарядом его ядра, а не атомной массой.

Величина S_n выполняет роль подгоночного параметра при согласовании рассчитываемых величин с экспериментом. В этом отношении существенным представляются не столько коэффициенты в (2.59), сколько функциональная связь между переменной величиной Z и энергией (частотой).

Показательно, что при $n=1$ и $S_n=1$ величина равна $\frac{\nu}{R} \sim (Z-1)^2 \approx Z^2$.

Это соотношение можно записать в эквивалентном виде $\mathcal{E} \sim \mathcal{E}_H Z^2$, $\mathcal{E}_H$ – энергия связи атома водорода. Такое же соотношение описывает энергию связи одноэлектронных катионов (см. раздел 2.3.2). Естественно возникает вопрос о связи энергии рентгеновского излучения (поглощения) с потенциалами ионизации. Для проверки данного предположения были проанализированы экспериментальные данные по длинам волн элементов таблицы Менделеева [26, 32].

На рис. 2.33 представлены зависимости величины $\sqrt{\nu}/R$ от порядкового номера элемента Z для K -, L - и M -серий [27]. При этом в качестве

частоты ν выбраны частоты, соответствующие частотам края поглощения. Эти зависимости отражают суть закона Мозли. Здесь же нанесены зависимости $\mathcal{E}(Z)$ в соответствии с формулами

$$\mathcal{E}_{\alpha 1} = \frac{\mathcal{E}_H Z^2}{n^2}, \quad \mathcal{E}_{\alpha 2} = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2} (Z^2 - Z), \quad (2.60)$$

которые отличаются от полученных ранее формул (2.12) и (2.17) тем, что в них учтен факт дискретности энергетических уровней введением главного квантового числа n . При $n=1$ эти формулы описывают энергии одно- и двухзарядовых катионов, соответственно. Для больших Z эти формулы дают одинаковый результат. С целью сравнения их с за-

висимостями $\sqrt{\frac{\nu}{R}}(Z)$ эти формулы приведены к виду $\sqrt{\mathcal{E}}(Z)$. На рис.

2.33 они нанесены пунктирными линиями. Видно, что эти зависимости также линейны, а их экстраполяция собирает оба луча $\mathcal{E}(Z)$ в начало координат. Зависимость $\sqrt{\mathcal{E}}$ K -серии имеет немного больший наклон по отношению к зависимости $\sqrt{\nu/R}$, а зависимость L -серии немного сдвинута вверх по отношению к $\sqrt{\nu/R}$. Как и следовало ожидать, энергии $\mathcal{E}_{\alpha 1}$ и $\mathcal{E}_{\alpha 2}$ для каждого из элементов достаточно близки друг к другу и на графике не различаются.

Чтобы объяснить наблюдаемое поведение $\sqrt{\mathcal{E}}(Z)$, достаточно принять гипотезу о том, что рентгеновское излучение K - и L -серий — это не что иное, как результат ионизации электронов с K - и L -оболочек атомов. Этот процесс нетрудно представить, поскольку в эксперименте энергия падающего излучения всегда несколько превышает энергию связи электронов на соответствующей оболочке. Чтобы ионизация K - или L -оболочек атомов состоялась, необходимо предварительно освободиться от всех электронов вышележащих оболочек. Это достигается автоматически, в силу малости энергии связи электронов вышележащих оболочек по сравнению с зондируемой оболочкой. Такое понимание процесса формирования рентгеновских спектров позволяет объяснить природу дублетности линий излучения. Разность энергий между линиями излучения $\alpha 1$ и $\alpha 2$ соответствует разности энергий ионизации первого и второго ионизируемых электронов. Для K -оболочки эта разность энергий равна разности величин по формуле (2.60), т.е. $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_H Z$; относительные

изменения энергии $\frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}_n} \approx \frac{1}{Z}$ невелики.

Что касается M -серии, то литературных данных пока недостаточно, чтобы сделать выводы о закономерностях формирования рентгеновских спектров. Для примера на рис. 2.33 приведена зависимость $\sqrt{\nu/R}$, где ν — частота края поглощения [26,32]. В первом приближении она тоже

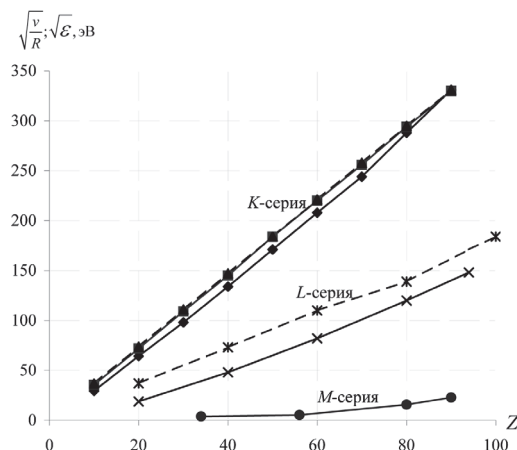


Рис. 2. 33. Рентгеновские спектры атомов таблицы Менделеева

Сплошными линиями показаны зависимости $(\sqrt{v/R})(Z)$; пунктирными линиями показаны зависимости $\sqrt{E}(Z)$

линейна, но явно не подчиняется закономерности по формуле (2.59). При расчете энергии поглощения по формуле типа (2.60) необходимо дополнительно вводить параметры, характеризующие оболочечное строение атома. В первую очередь это относится к выбору эффективного заряда L -оболочки, который согласно теореме Гаусса определяется как $+e(Z-10)$, где величина $10e$ — это заряд всех электронов, находящихся внутри L -оболочки (т.е. сумма электронов K - и L -оболочек). Это означает, что в случае формирования M -серии электроны M -оболочки находятся под потенциалом L -оболочки, имеющей заряд $+e(Z-10)$. Существенным фактором представляется и то, что емкость M -оболочки увеличивается до 18 электронов, что приводит к дополнительной и неоднозначной зависимости энергии связи электронов на M -оболочке от числа электронов на этой оболочке в процессе ионизации.

В еще больше степени проблема интерпретации спектров усугубляется при переходе к N -серии; здесь данные по частотам рентгеновского излучения отрывочны и не всегда надежны [26, 32].

Из данного рассмотрения следует важный вывод. Рентгеновские, как и оптические, спектры несут ценнейшую информацию о внутриатомных взаимодействиях и структурной организации внутренних оболочек атомов. Рентгеновские спектры явились наиболее убедительным и неопровержимым доказательством оболочечного строения атомов. Рентгено-структурный анализ остается мощным инструментом для дальнейшего изучения внутриатомного строения.

Выводы

В настоящее время накоплен огромный фактологический материал по атомным константам, по оптическим и рентгеновским спектрам и другим параметрам и величинам, связанным с описанием внутриатомного строения. Анализ этих данных убеждает в том, что атомы имеют высокоорганизованную структуру, а природа и механизмы внутриатомных явлений и наблюдаемых эффектов могут быть поняты исходя из классических представлений и апробированных законов механики и электродинамики.

Сегодня не остается никаких сомнений в познаваемости атома — его сущности и электронного строения. Основанием для данного утверждения могут служить имеющиеся эмпирические данные, в первую очередь данные по потенциалам ионизации и поляризуемостям атомов, которые обеспечивают непосредственную связь с внутриатомными параметрами и электронной конфигурацией атомов. Существенным для современных методов измерения является их неразрушающий характер; данное обстоятельство фактически снимает проблему неопределенности атомных констант и внутриатомного строения.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — Ч. 1. — Т. 5. — 583 с.
2. Потапов А.А. Молекулярная диэлькометрия. — Новосибирск: Наука, 1994. — 285 с.
3. Потапов А.А. Деформационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2004. — 511 с.
4. Потапов А.А. Электронное строение атомов. — М. — Ижевск: РХД, 2009. — 264 с.
5. Мейсон Э., Сперлинг Е. Виральное уравнение состояния. — М.: Мир, 1972. — 280 с.
6. Хайкин С.Э. Физические основы механики. — М.: Наука, 1971. — 752 с.
7. Новиков И.И., Ермишкин В.А. Физическая механика реальных материалов. — М.: Наука, 2004. — 328 с.
8. Вонсовский С.В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971. — 1032 с.
9. Schwerdtfeger P. Atomic static dipoles polarizabilities. J.: «Atoms, molecules and clusters» ed. Maroulis, IOS Press, Amsterdam, 2006. — P. 1–32.
10. Miller T.M., Bederson B. Atomic and Molecular Polarizabilities // Adv. At. Mol. Phys. — 1977. — V. 13. — P. 1–55; CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press (80th Edition).
11. Bonin K.D., Kresin V.V. Electric-dipole polarizabilities and cluster. World Scientific Publishing Company, 1997. — 247 p.
12. Schwerdtfeger P. Table of experimented and calculated static dipole polarizabilities for the electronic ground states of neutral elements. Version 2/2008,

in Computational Aspects of Electrics Polarizability Atoms (<http://ctcp.massey.ac.nz.Tablepol-2.1pdf>).

13. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Наука, 1963. — 640 с.
14. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры. — М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1956. — 592 с.
15. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2000. — 336 с.
16. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1959. — 755 с.
17. Физическая энциклопедия / Гл. ред. А.М. Прохоров. — М.: Сов. энциклопедия, 1988. — Т. 1. — 704 с.
18. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 240 с.
19. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. — М.: Диалог-МГУ, 2000. — 292 с.
20. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. — М.: Мир, 1982. — 320 с.
21. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.
22. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. — 232 с.
23. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. — Новосибирск: Наука, 1979. — 181 с.
24. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. — М.: Химия, 1971. — Т. 1. — 1072 с.
25. Свойства неорганических соединений: Справочник. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
26. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: АТОМИЗДАТ, 1980. — 240 с.
27. Шпольский Э.В. Атомная физика. — М.: Физматгиз, 1963. — Т. 1. — 576 с.
28. Яценко А.С. Оптические спектры Н- и Не-подобных ионов. — Новосибирск: Наука, 2003. — 216 с.
29. Парселл Э. Электричество и магнетизм. — М.: Наука, 1975. — 440 с.
30. Яценко А.С. Оптические спектры и подобных ионов. — Новосибирск: Наука, 2005. — 212 с.
31. Яценко А.С. Оптические спектры и подобных ионов. — Новосибирск: Наука, 2007. — 205 с.
32. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
33. Барсуков А.В., Ельашевич М.А. Основы атомной физики. — М.: Научный мир, 2006. — 648 с.
34. Месси Г. Отрицательные ионы. — М.: Мир, 1979. — 754 с.
35. Орир Дж. Физика. — М.: Мир, 1981. — 624 с.
36. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматлит, 1963. — 640 с.
37. Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т. 1. — М.: Мир, 1982. — 408 с.

38. Бор Н. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1970. — 584 с.
39. Буреева Л.А., Лисица В.С. Возмущенный атом. — М.: ИздАТ, 1997. — 464 с.
40. Бонч-Бруевич А.М., Ходовой В.А. Современные методы исследования эффекта Штарка в атомах // Успехи физических наук. — 1967. — Т. 93. — Вып. 1. — С. 71-110.
41. Борн М. Лекции по атомной механике. — М.: Едиториал УРСС, 2005. — 312 с.
42. Делоне Н.Б. Атом в сильном поле лазерного излучения. — М: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 64 с.
43. Кондиленко И.И., Коротков П.А. Введение в атомную спектроскопию. — Киев: Вища шк., 1976. — 304 с.

ГЛАВА III. Электронное строение атомов

3.1. Электронные конфигурации атомов

3.1.1. Уравнение движения электронов

Экспериментальные данные по энергиям связи атомов отражают сложный характер электрон-ядерных и электрон-электронных взаимодействий. С другой стороны, данный факт предполагает, что экспериментальные данные по потенциалам ионизации и энергиям связи содержат в себе исходную информацию о составляющих вкладах в энергию внутриатомного взаимодействия и об их действительной природе.

Основной задачей теоретического описания атомов является определение параметров его энергетического состояния. Обычно определяется полная энергия атома или отдельные термы, характеризующие степень его ионизации. Наибольший интерес представляет энергия связи электронов с ядром (с остовом атома) в основном (невозмущенном) состоянии. Именно эта энергия предопределяет устойчивость и строение атомов. В основном состоянии движение электронов представляется как стационарное, что позволяет при выводе уравнения движения абстрагироваться от дискретного характера энергетических уравнений атома. В настоящей работе показана возможность решения уравнения движения электронов на основе классических законов электростатики. Решением данного уравнения является энергия связи электронов внешней оболочки с ядром (остовом атома), которая выступает в качестве источника информации о внутриатомном строении.

Согласно диполь-оболочечной модели атом представляет систему зарядов, создаваемых положительно заряженным остовом $+eN_n$ (где N_n — порядковый номер элемента в n -ом периоде) и электронами внешней оболочки. Остов атома выступает в качестве притягивающего центра, в поле которого осуществляется движение электронов. В силу тождественности электронов на внешней оболочке, энергии этих электронов вырождены, т.е. каждый из валентных электронов находится под одинаковым потенциалом. Отсюда следует возможность описания движения электронов в рамках полуклассической теории Бора (см. раздел 1.2.2), а многочастичную задачу представляется возможным свести к двухчастичной задаче о взаимодействии остова атома с каждым из валентных электронов. Наиболее просто эта задача решается для одновалентных атомов $N_n = 1$. В этом случае движение электронов можно представить одноэлектронным уравнением Гамильтона [1, 2]

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_K + \mathcal{E}_П = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} \quad \text{или} \quad \mathcal{E}_n = \frac{m}{2} \left[\left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 + r^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 \right] - \frac{e^2}{r}, \quad (3.1)$$

где $\mathcal{E}_K$ и $\mathcal{E}_П$ — кинетическая и потенциальная энергии, соответственно; $\frac{\partial r}{\partial t}$ и $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ — радиальная и азимутальная составляющие скорости движения; m и e — масса и заряд электрона; r — расстояние между ядром и электроном. Первое слагаемое в (3.1) представляет кинетическую энергию вращательного движения электрона, а второе — энергию кулоновского притяжения между зарядом $+e$ ядра атома и зарядом $-e$ электрона в зависимости от эффективного расстояния r между ними.

В пределе круговой орбиты электрона $\frac{\partial r}{\partial t} = 0$, уравнение (3.1) принимает вид

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_K + \mathcal{E}_П = \frac{L^2}{2ma_n^2} - \frac{e^2}{a_n}, \quad (3.2)$$

где L — момент количества движения; $L = mva$, v — орбитальная скорость электрона; e — масса и заряд электрона; $r_n = a$ — радиус атома. На рис. 3.1 приведена потенциальная функция, представляющая уравнение (3.2). Решением уравнения (3.2) является энергия связи

$$\mathcal{E}_n = -\frac{e^2}{2a_n}, \quad (3.3)$$

где a_n — эффективный радиус атомов I группы таблицы Менделеева. При $n=1$ $a_n = a_B$ и уравнение (3.3) приводит к выражению для энергии связи атома водорода по (2.11).

В общем случае рассмотрения многоэлектронных оболочек атомов получаемую в эксперименте энергию $\mathcal{E}$ можно представить как сумму трех составляющих: 1) энергии $\mathcal{E}_{ne}$ притяжения каждого из электронов к ядру; 2) энергии $\mathcal{E}_{ee}$ взаимного отталкивания электронов, принадлежащих одной оболочке; 3) энергии $\mathcal{E}_{ss}$ взаимодействия оболочек друг с другом, так что $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{ne} + \mathcal{E}_{ss} + \mathcal{E}_{ee}$ [3]. Имеющиеся данные по потенциалам ионизации (см. раздел 2.3) свидетельствуют о том, что связь между оболочками атомов относительно невелика. Количественные оценки величины $\mathcal{E}_{ee}$ показывают, что в первом приближении этим вкладом в результирующую энергию $\mathcal{E}$ можно пренебречь.

Составляющие вклады энергии $\mathcal{E}_{ne}$ и $\mathcal{E}_{ee}$ могут быть выделены методически, анализируя энергию $\mathcal{E}$ в направлении от простого к сложному, т.е. в направлении увеличения числа электронов на внешней оболочке, начиная с атома водорода (и атомов I группы таблицы Менделеева). У

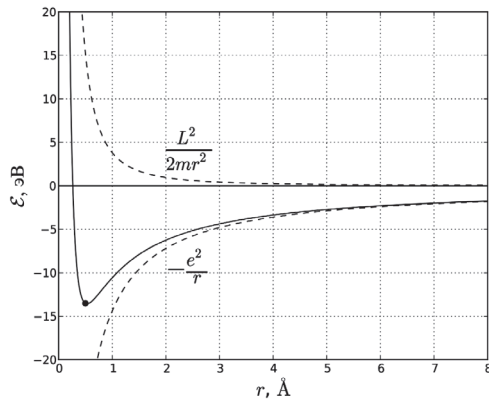


Рис. 3. 1. Потенциальная функция атома водорода $\mathcal{E}(r)$ как совокупность притягивательной $-e^2/r$ и отталкивательной $L^2/(2mr^2)$

атомов I группы с одним валентным электроном энергия связи определяется только электрон-ядерным взаимодействием, т.е. $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{ne}$. В этом простейшем случае согласно теореме Гаусса энергия $\mathcal{E}_{ne}$ представляет собой кулоновскую энергию притяжения каждого из внешних электронов к заряду остова $+eN_n$, находящегося на расстоянии $\frac{a_{1n}}{N_n}$,

$$\mathcal{E}_{ne} = -\frac{e^2 N_n^2}{2a_{1n}} = \mathcal{E}_{1n}^g N_n^2, \quad (3.4)$$

где a_{1n} — радиус атома I группы, принадлежащего n -му периоду, $\mathcal{E}_{1n}^g$ — энергия связи атомов I группы n -го периода в приближении недеформируемых остовов: для атомов водорода $N_n = 1$, $a_{11} = a_B$ и энергия связи равна $\mathcal{E}_H = 13,6$ эВ, а для одноэлектронных катионов и $a_{1n} = \frac{a_B}{Z}$ и $N_n = Z$, формула $\mathcal{E}_{ne} = \mathcal{E}_H Z^2$ выполняется с высокой точностью вплоть до $Z \in 30$. К данному выводу приводит анализ имеющихся данных по потенциалам ионизации многозарядных водородоподобных катионов (см. раздел 2.2).

Энергия $\mathcal{E}_{ne}$ одноэлектронных систем определяет круговое движение валентного электрона в центральном поле ядра (остова атома) в соответствии с планетарной моделью Резерфорда-Бора (см. раздел 1.2.2). В рамках данной модели устройство атома представляется предельно ясным и физически обоснованным.

При переходе к атому гелия (и двухэлектронным атомам) энергия связи включает составляющие энергию $\mathcal{E}_{ne}$ притяжения каждого из валентных электронов к ядру (остову атома) и энергию $\mathcal{E}_{ee}$ взаимного отталкивания

электронов. Анализ показывает (раздел 2.3.2), что для двухэлектронных систем наиболее оптимальной конфигурацией является зеркально симметричное расположение электронов относительно ядра (остова атома). При этом энергия $\mathcal{E}_{ee}$ представляет собой кулоновскую энергию отталкивания электронов, находящихся на общей круговой орбите.

Анализ данных по потенциалам ионизации многозарядных гелийподобных катионов показывает (раздел 2.3.2), что к ним применима формула

$$\mathcal{E}_{ee} = -\frac{e^2(Z^2 - Z)}{2a_B}, \text{ которая учитывает энергию взаимного отталкивания}$$

электронов n -й оболочки, находящихся на максимальном удалении друг от друга. В приближении жестких оболочек эту формулу можно распространить на все двухэлектронные атомы II группы таблицы Менделеева, так

$$\mathcal{E}_{ee} = \frac{-e^2(N_n^2 - N_n)}{2a_{In}} = \mathcal{E}_{In}^g \cdot 2. \text{ что Устройство атомов с двумя валентными}$$

электронами можно представить боровской моделью с двумя электронами на круговой орбите, находящимися на максимальном удалении друг от друга (разделы 1.2.7 и 2.3.2).

Надо полагать, что характер взаимного отталкивания электронов сохраняется и для большего числа электронов на оболочке. В соответствии с принципом минимума потенциальной энергии электроны всегда стремятся к максимальному удалению друг от друга и образованию конфигурации в виде правильной фигуры типа равностороннего треугольника, тетраэдра, тригональной бипирамиды, октаэдра и др. с электронами в вершинах этих фигур (рис. 1.1). Энергия отталкивания $\mathcal{E}_{ee}$ складывается из суммы $(N_n - 1)$ парных энергий $\mathcal{E}_{ee}$, действующих на линии притяжения каждого из электронов к ядру (остову), так что [3]

$$\mathcal{E}_{ee} = \sum_{n=1}^{N_n-1} \mathcal{E}_{ni} \cos \varphi_i = \sum_{n=1}^{N_n-1} \frac{e^2 \cos \varphi_i}{b_{ni}}, \quad (3.5a)$$

где φ_i — угол с вершиной в точке нахождения i -го электрона, образуемого радиусом a_n и межэлектронным расстоянием b_{ni} . Суммирование ведется по всем $(N_n - 1)$ электронным парам. В результате взаимного отталкивания электроны на внешней оболочке стремятся разместиться на одинаковых друг от друга расстояниях b_{ni} , поэтому межэлектронное расстояние можно выразить через радиус атома, так что $b_{ni} = 2a_n \cos \varphi_i$.

Согласно теореме Гаусса заряд остова атома равен $+eN_n$; он закономерно увеличивается благодаря увеличению порядкового номера N_n атома в n -ом периоде. В свою очередь увеличение заряда остова приводит к уменьшению начального для данного периода радиуса a_{In} до величины

$a_n = \frac{a_{1n}}{N_n}$. Подстановка в (3.5) величин b_{ni} и a_n дает

$$\mathcal{E}_{ee} = \sum_{i=1}^{N_n-1} \frac{e^2}{2a_n} \approx \frac{e^2}{2a_{1n}} N_n (N_n - 1) = \mathcal{E}_{1n} N_n (N_n - 1), \quad (3.56)$$

где $\mathcal{E}_{1n}$ — энергия связи атомов I группы n-го периода таблицы Менделеева в приближении жестких остовов; a_n — эффективный радиус атома, a_{1n} — радиус атома I группы n-го периода.

На рис. 1.1 показаны электронные конфигурации внешних оболочек атомов каждого из n-х периодов. Здесь же показаны силы отталкивания, действующие на выделенный электрон (0) со стороны остальных электронов ($i=1, 2, \dots, 7$). Наиболее простой из них является рассмотренная выше двухэлектронная зеркально симметричная относительно ядра конфигурация, для которой $\mathcal{E}_{ee} = \mathcal{E}_{1n} \cdot 2$ ($N_n = 2$). Для треугольной конфигурации энергия отталкивания складывается из $N_n - 1 = 2$ пар энергий $\mathcal{E}_{0-1}$ и $\mathcal{E}_{0-2}$, действующих на линии связи электрона 0 с ядром; при этом $b_n = 2a_n \cos 30^\circ$, $\mathcal{E}_{ee} = \mathcal{E}_{1n} \cdot 3$ ($3 - 1$). Аналогичным образом в соответствии с (3.5) могут быть определены энергии $\mathcal{E}_{ee}$ и для других электронных конфигураций. Наибольшую для внешних оболочек энергию $\mathcal{E}_{ee}$ имеет 8-и электронная конфигурация. Она складывается из трех граничающих пар $\mathcal{E}_{0-1}$, $\mathcal{E}_{0-3}$ и $\mathcal{E}_{0-7}$ куба, трех «диагональных» пар $\mathcal{E}_{0-2}$, $\mathcal{E}_{0-4}$ и $\mathcal{E}_{0-6}$, и одной диагональной пары $\mathcal{E}_{0-5}$, действующих на линии связи электрона 0 с ядром (в противоборстве с энергией $\mathcal{E}_{ee}$) (рис. 1.1и), так что

$$\mathcal{E}_{ee} = 3 \frac{e^2}{2a_n} \cdot \frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_1} + 3 \frac{e^2}{2a_n} \cdot \frac{\cos \varphi_2}{\cos \varphi_2} + \frac{e^2}{2a_n} = \mathcal{E}_{1n} 7(7-1),$$

где φ_1 и φ_2 — углы между радиусом (я — 0) и соответствующими межэлектронными расстояниями вдоль ребер-граней квадратов и их диагоналей; последнее слагаемое представляет энергию отталкивания электронов на диагонали куба, равной $2a_n$.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены конфигурации внутренних d- и f-оболочек. В основе данного рассмотрения опять же лежит идея симметричного расположения электронов. На d-оболочке может располагаться до 9 зеркально симметричных пар электронов, на f-оболочке — 16 пар.

Суммарная энергия без учета межоболочечных взаимодействий в соответствии с (3.1) и (3.3) равна

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_{ne} + \mathcal{E}_{ee} = -\frac{e^2 N_n}{2a_{1n}} = \mathcal{E}_{1n}^g N_n. \quad (3.6)$$

Надо отметить, что величина этой суммарной энергии у большинства атомов много меньше ее составляющих энергий $\mathcal{E}_{ne}$ и $\mathcal{E}_{ee}$, т.е. $\mathcal{E}_{ne} \approx \mathcal{E}_{ee} \approx \mathcal{E}$. Энергия связи $\mathcal{E}_n$ соответствует минимуму потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$, которая формируется в результате совместного действия притягивательной $\mathcal{E}_{ne}(r)$ и отталкивательной $\mathcal{E}_{ee}(r)$ ветвей этой функции. Высокий уровень противостояния энергий $\mathcal{E}_{ne}$ и $\mathcal{E}_{ee}$ обеспечивает значительную крутизну стенок потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ и тем самым высокую устойчивость электронной конфигурации атомов.

Существенным представляется то, что теория в приближении круговых орбит атомов предсказывает линейную зависимость энергии связи $\mathcal{E}_n$ от порядкового номера N_n элемента в n -ом периоде. На первом этапе исследований данный вывод оказался важным для установления электронного строения многоэлектронных атомов. В принятом приближении потенциальная энергия каждого электрона точно определена как

$$\mathcal{E}_n = \frac{-e^2 N_n}{a_n}, \text{ что позволило свести многочастичную труднорешаемую}$$

задачу к двухчастичной задаче о взаимодействии двух зарядов между положительным зарядом остова $+eN_n$ и зарядом каждого из электронов. Соответственно к описанию движения точечных электронов может быть применено одноэлектронное уравнение Гамильтона (3.1).

Физический смысл одноэлектронного уравнения (3.1) заключается в том, что пространственное положение каждого электрона в подвижной системе координат строго определено радиусом атома. В силу центрального характера поля ядра (остова), положение каждого из электронов обусловлено энергией связи $\mathcal{E}_n$ его с ядром (остовом), которая в свою очередь определяется зарядом ядра и, соответственно, зарядом остова $+eN_n$, равным числу N_n электронов на оболочке. Порядковому номеру N_n атома в каждом из периодов соответствует энергия $\mathcal{E}_n$, что обеспечивает линейность зависимости $\mathcal{E}_n(N_n)$. Шаг дискретности этой зависимости задается элементарным приращением энергии $\mathcal{E}_n^g$, характерным для каждого периода; он предопределяет крутизну зависимости $\mathcal{E}_n(N_n)$ [3].

На последующем этапе исследований была выявлена необходимость в уточнении величины энергии связи $\mathcal{E}_n$ с учетом особенностей электронного строения атомов. Основанием для этого служит тот факт, что у всех экспериментальных зависимостей $\mathcal{E}_n(N_n)$ (рис. 2.11) наблюдается излом при $n = 2$. Такое поведение $\mathcal{E}_n(N_n)$, по-видимому, объясняется тем, что при переходе к трехэлектронным внешним оболочкам атомов их орбиты становятся независимыми эллиптическими и для их описания необходимо привлечение общего уравнения (3.1).

Таким образом, энергия связи $\mathcal{E}$ электронов внешних оболочек формируется в результате действия сил кулоновского притяжения электронов к ядру (остову) и сил взаимного отталкивания электронов, которые в со-

вокупности определяют характер наблюдаемого поведения зависимостей $\mathcal{E}(N_n)$ (см. рис. 2.11). Соответственно они и предопределяют порядок заполнения отдельных оболочек и их электронную конфигурацию.

Исследования, представленные в данном разделе, иллюстрирует принципиальную возможность изучения внутриатомного строения на основе данных измерения энергии связи, а также возможность описания движения многоэлектронных атомов в рамках кеплеровой задачи. Настоящие предварительные исследования легли в основу построения диполь-оболочечной модели атома (см. раздел 1.2.7) [3].

3.1.2. Атом водорода и водородоподобные структуры

Основой для построения всего здания атомной физики является атом водорода. Он возглавляет таблицу Менделеева. У него наипростейшая структура. Для него известно точное решение уравнения движения. Для атома водорода разработана всесторонне апробированная планетарная модель Резерфорда-Бора. Ее основные положения были изложены в разделе 1.2.2.

Атом водорода образован из элементарных структурных единиц — электрона и протона. Единственным способом их сосуществования является динамическая система в виде протона, выступающего в качестве центра притяжения и обращающегося вокруг него электрона. Масса протона намного больше массы электрона, а расстояние между ними существенно больше размеров самих микрочастиц. При таких параметрах задача описания атома весьма близка к задаче о движении планеты вокруг солнца, известной как кеплерова задача [1, 2].

В основе решения кеплеровой задачи лежат законы сохранения энергии $\mathcal{E}$ и момента количества движения L . В полярных координатах эти законы приводят к уравнению, подобному (3.1):

$$\mathcal{E} = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{Ze^2}{r} \quad \text{и} \quad L = mr^2\dot{\varphi}, \quad (3.7)$$

где eZ — заряд ядра атома.

В предельном случае кругового движения $\varphi = 0$ уравнение (3.7) можно представить в виде, аналогичном (3.1)

$$\mathcal{E}(r) = \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_n = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (3.8)$$

где r — действительное расстояние между ядром и электроном; L — момент количества движения, равный $L = mvr$; v — орбитальная скорость движения электрона с массой m ; eZ — заряд ядра. Энергия $\mathcal{E}(r)$ по (3.8), первое слагаемое которой представляет собой кинетическую энергию движения электрона, а второе слагаемое — потенциальную энергию, как кулоновское взаимодействие заряда $+eZ$ с электроном. На рис. 3.1 по-

казаны составляющие потенциальной функции и сама функция $\mathcal{E}(r)$. Устойчивое состояние атома соответствует минимуму его потенциальной энергии, который может быть найден стандартным путем (путем нахождения экстремума). В приближении неизменной орбитальной скорости движения электронов имеем

$$\frac{d\mathcal{E}}{dr} = -\frac{2L^2}{mr^3} + \frac{Ze^2}{r^2} = 0. \quad (3.9)$$

На основании (3.9) можно найти энергию связи, соответствующую равновесному состоянию a_B

$$\mathcal{E} = -\frac{Ze^2}{2a_B}, \quad (3.10a)$$

где $\mathcal{E}$ — энергия связи, a_B — боровский радиус. При $Z = 1$ получаем выражение для энергии связи атома водорода

$$\mathcal{E}_H = -\frac{e^2}{2a_B}. \quad (3.10б)$$

Как было отмечено ранее (см. раздел 1.2.2), величина $\mathcal{E}_H$ находится в полном согласии с экспериментом, $\mathcal{E}_H = I_H = 13,6$ эВ. Величина $\mathcal{E}_H$ соответствует минимуму потенциальной кривой $\mathcal{E}(r)$, определяя тем самым устойчивое состояние атома при радиусе a_B круговой орбиты электрона относительно ядра (рис. 1.1a).

При $Z > 1$ уравнение (3.8) представляет движение электрона в поле положительного заряда $+eZ$. Это так называемые водородоподобные системы, получаемые в результате последовательного удаления всех электронов кроме одного у любого из атомов с порядковым номером Z . В результате получают многозарядные катионы, отличающиеся по своему строению от атома водорода только радиусом $a^{(Z-1)+} = \frac{a_B}{Z}$. Для них выражение (3.10) для энергии связи выполняется во всем диапазоне Z (см. раздел 2.3.1).

Характерной особенностью строения атома водорода и водородоподобных катионов является их дипольная структура. Их дипольный момент p образован жестко связанными между собой ядром и электроном, $p = ea_B$. Наличие дипольного момента проявляется в необычно высокой химической активности атома водорода и водородоподобных катионов, стремящихся к образованию недипольных молекул или соединений. В свое время именно дипольное строение атома водорода стало камнем преткновения для усовершенствования классической теории атома. Выражение против классического описания атома водорода по (3.8), по

сути, сводилось к проблеме его устойчивости. Если атом представляет собой вращающейся диполь, то он, казалось бы, неизбежно должен излучать энергию и потому не может сохранять свою устойчивую структуру. Проблема продолжает оставаться дискуссионной, хотя в настоящее время имеются достаточно убедительные теоретические и логические доводы в пользу правомерности модели Резерфорда-Бора [3÷9].

Например, В.А. Ацюковский считает, что в планетарной модели нет приписываемого ей недостатка, связанного с потерей энергии на излучение в процессе ускоренного движения электрона по круговой орбите: «Если электрон и в самом деле вращается по круговой орбите, то он испытывает не продольное, а поперечное ускорение, при котором энергия не отдается и не приобретается, и поэтому вовсе не обязан что-либо излучать» [4].

К аналогичному выводу приходят А.Л. Шалапин и В.И. Стукалов, которые [5] считают, что устойчивость атома можно обосновать в рамках теории Максвелла-Герца (с учетом законов сохранения энергии и механического момента). Этот вывод следует из того факта, что поток вектора Умова-Пойтинга $\Pi (= [E, H])$, который определяет поток электромагнитной энергии через сферу с радиусом r , при $r \rightarrow \infty$ равен нулю. В случае круговой орбиты образуются стоячие электромагнитные волны, которые не переносят энергию в виде поперечных электромагнитных волн. При этом следует учесть то обстоятельство, что излучение поперечных электромагнитных волн теоретически не возможно без изменения механического момента, т.е. в силу симметрии диаграммы направленности дипольного излучения ускоряющегося электрона относительно радиуса, электрон в стационарном состоянии не может изменить свой механический момент, что и обеспечивает сохранение полной энергии вращающегося электрона. Электромагнитное излучение возникает лишь тогда, когда имеет место обмен механическими моментами за счет электромагнитного взаимодействия с другими частицами или полями. Например, в атоме электрон может обмениваться механическим моментом с протоном или нейтроном, имеющими собственные механические моменты. При взаимодействии с ними механический момент электрона (или его проекция на ось симметрии) будет изменяться дискретно на величину $\hbar$. Этим объясняются явления дискретного (квантового) поглощения и излучения электромагнитных волн [5].

Здесь же [5] А.Л. Шалапин и В.И. Стукалов обсуждают вопрос о несостоятельности широко распространенной модели движения электрона в атоме в виде двух электрических диполей, колеблющихся во взаимно перпендикулярных направлениях с разностью фаз, равной $\pi/2$. В этом случае согласно классической электродинамике происходит излучение поляризованных по кругу поперечных электромагнитных волн в направлении, перпендикулярном плоскости их колебаний [1]. Несостоятельность данной модели заключается в том, что при движении электрона по окружности с постоянным радиусом он представляет собой жестко закрепленный заряд,

который находится во вращательном движении вокруг некоторой оси с постоянной угловой скоростью. В этом случае потенциальная сила направлена перпендикулярно направлению движения электрона и взаимного преобразования (перекачки) потенциальной энергии электрического поля и кинетической энергии частицы не происходит и, соответственно, работа над зарядом не совершается. В результате имеет место, вращающееся электромагнитное поле, сохраняющееся во времени. Такого рода ротатор должен обладать орбитальным механическим моментом, наличие которого и обеспечивает устойчивость классического планетарного атома [5].

Аналогичные доводы в пользу устойчивости атома приводит С.В. Цивинский [6]. Более того, он приходит к выводу, что движение электрона по замкнутым траекториям даже с изменяющейся во времени скоростью не обязательно должно сопровождаться электромагнитным излучением.

Согласно исследованиям Н.К. Носкова <http://n-t.ru/tp/ng/bnkm.htm> устойчивость атомов можно объяснить тем, что электрон в своем движении испытывает продольные колебания, длина которых равна длине орбиты. Вместе с этим он обращает внимание на то, что еще в классическом уравнении электродинамики Вебера содержится доказательство отсутствия излучения электрона при его движении по круговой орбите. Согласно Носкову «устойчивое состояние электронов на орбите можно найти из резонанса двух колебаний: циклического, определяемого из равновесия сил на орбите, и продольного, определяемого формулой вида де Бройля. Так как резонанс этих частот возможен лишь при полной длине продольного колебания, то отсюда и следует целочисленная последовательность устойчивости дискретных орбит».

В защиту модели безызлучательного атома Г.К. Гребенщиков [7] приводит два наглядных примера. Электрон в вакууме движется по инерции неограниченно долго без потерь энергии (например, электроны в составе космических лучей). Прямолинейное движение электронов в проводнике также не приводит к потере энергии; в качественном отношении картина не изменяется и в том случае, когда проводник изгибается (вплоть до круга). По Гребенщикову причина безызлучательного движения электрона заключается в том, что электрон движется по инерции [7].

А.В. Рыков [8] отстаивает свою позицию, опираясь на механическую модель вакуума, которую в свое время использовал Дж. Максвелл. Структура вакуума такова, что электроны на своих орбитах движутся без сопротивления. Рыков полагает, что сущность инерции связана с сопротивлением дипольной среды ускоренному движению; сопротивление среды может быть равным нулю только в случае, когда ускорение отсутствует.

Другую позицию отстаивает Д.Н. Кожевников [9]. Он полагает, что рассеяние энергии в процессе движения электрона есть. А восстановление баланса и устойчивое состояние электрона он объясняет энергетической подпиткой со стороны эфира как активной среды, в которую по-

гружены атомы. Эту идею в свое время высказал Г.А. Лорентц. Электрон выступает в качестве преобразователя внутренней энергии физического или «кипящего» вакуума (т.е. эфира) во внешнюю — в виде энергии электрического и магнитного полей.

Вопросам исследования устойчивости атомов посвящено достаточно большое число работ. Из них особо следует выделить работы Н.К. Носкова, В.А. Эткина, З.И. Докторовича, Т.З. Каланова, С.Ю. Юдина, А.Г. Крейдика. Эти работы доступны в Интернете. Предпринята попытка вынести дискуссию о строении атомов на официальный уровень; организована регулярная Сибирская междисциплинарная конференция «Математические проблемы физики пространства-времени сложных систем» (Новосибирск, 1996; 2000, 2004, 2006), одной из основных целей которой предполагалось обсуждение проблемы электронного строения атомов. В противовес квантово-механическому описанию в качестве основы обсуждения организаторами конференции предложена модель падающего электрона М. Гризинского.

Планетарная модель атома и соответствующая этой модели теория Бора применимы и к атому водорода и к водородоподобным катионам в возбужденном состоянии. В случае атома электрон может занимать дискретные состояния с энергиями (см. раздел 2.5)

$$\mathcal{E}_H^{(n)} = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2},$$

где n — главное квантовое число.

В каждом из дискретных состояний (n) атом и катионы сохраняют дипольную структуру p_n , определяемую связанными зарядами ядра и электрона на расстоянии $a_n = a_B n$, так что $p_n = e a_B n$. В возбужденном состоянии атом водорода и водородоподобные катионы также сохраняют (кратковременно) круговую орбиту, определяемую радиусом a_n . Фактические данные оптических спектров атома водорода и водородоподобных катионов могут служить убедительным доказательством планетарной модели атома. Для двухчастичной системы с центральным характером притяжения имеет место круговое движение электрона вокруг своего ядра.

Все производные от атома водорода структуры являются окружностями, радиус которых соответствует ряду

$$\frac{a_B}{Z}, \frac{a_B}{Z-1}, \dots, \frac{a_B}{3}, \frac{a_B}{2}, a_B, 2a_B, 3a_B, \dots, (n-1)a_B, na_B.$$

Наблюдаемые физические свойства (электрические и магнитные) также подтверждают планетарную модель атома водорода и водородоподобных катионов. В первую очередь это электрическая поляризуемость $\alpha_H = 0,667 \text{ \AA}^3$, с помощью которой можно рассчитать радиус атома. Это стало возможным в рамках представлений о дипольном строении атома водорода. Наличие у атома водорода дипольного момента p предполагает

взаимодействие его с внешним электрическим полем E . Взаимодействие осуществляется по ориентационному и деформационному механизму. Это означает, что наблюдаемая в эксперименте поляризуемость α_H имеет две составляющие, так что $\alpha_H = \alpha_{op} + \alpha_g$. Ориентационная поляризуемость α_{op} определяет способность атомов ориентировать свой дипольный момент p вдоль внешнего воздействующего поля E . Ограничивающим фактором, который препятствует свободной ориентации диполя, выступает сила вращательного движения электрона по круговой орбите. Этой силе F_K соответствует кинетическая энергия $\mathcal{E}_K$, равная половине потенциальной энергии $\mathcal{E}_{lp}$ так что $\mathcal{E}_K = 13,6\text{эВ}$. На рис. 3.2 показана схема формирования ориентационного дипольного момента. Ориентационную поляризуемость можно найти стандартным путем, усредняя величину дипольного момента по ориентациям [10, 11]

$$\bar{p}_{op} = \langle \alpha_{op} \rangle = \frac{\int p \sin \varphi \exp\left(\frac{-pE \sin \varphi}{\mathcal{E}_K}\right) d\varphi}{\int \exp\left(\frac{-pE \sin \varphi}{\mathcal{E}_K}\right) d\varphi},$$

где φ — угол между направлениями поля E и вектора скорости электрона, $\sin p_{op} = p \sin \varphi$.

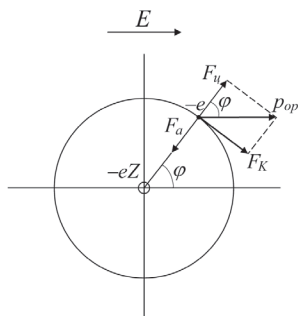


Рис. 3. 2. Схема, поясняющая формирование ориентационного дипольного момента атома водорода

С учетом малости энергии взаимодействия pE по сравнению с энергией $\mathcal{E}_K$, данное уравнение дает для упругой составляющей ориентационной поляризации

$$\alpha_{op} = \bar{p}_{op} = \frac{2p^2}{3\mathcal{E}_K},$$

где учтено усреднение $\sin^2 \varphi = \frac{2}{3}$.

Подстановка сюда известных величин $\mathcal{E}_K = 13,6 \text{ эВ}$, $a_B = 0,53\text{А}$, $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГС}$ дает $\alpha_{op} \approx 0,20\text{А}^3$. На долю деформационной поляризации

приходится $\alpha_g = \alpha_H - \alpha_{op} = (0,667 - 0,20)A^3 = 0,467A^3$. Поляризуемость α , является измеряемой и, следовательно, эффективной (усредненной) величиной. Она связана с индуцированным дипольным моментом как $p_g = p_i = \alpha E = e\Delta a$, где Δa – приращение радиуса атома под действием поля E . То есть дипольный момент $p_i = p_g$ определяется только приращением Δa_p в выделенном направлении, задаваемом полем E . С другой стороны, величина α_g – это результат усреднения приращений радиуса по всем сторонам, т.е.

$$\overline{\Delta a} = \frac{\Delta a_{\parallel} + 2\Delta a_{\perp}}{3}.$$

Поскольку деформация атома возможна только в направлении поля $\Delta a_{\perp} = 0$, то $\Delta a_{\parallel} = 3\overline{\Delta a}$. Это соотношение следует учесть при составлении уравнения баланса сил. С одной стороны, это сила со стороны

$$\text{внешнего поля } F_E = eE, \text{ а другой – сила со стороны ядра, } F_a = \frac{e^2}{2a_B^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a_B}$$

(см. раздел 2.2). Приравнявая силы $F_E = F_a$, имеем

$$\frac{e^2}{2a_B^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a_B} = \frac{ep_{\parallel}}{\alpha_g} = \frac{e^2\Delta a_{\parallel}}{\alpha_g} = \frac{e^2 3\Delta a}{\alpha_g}. \quad (3.11)$$

В результате получаем $\alpha_g = 3a_B^3$. Из этого соотношения следует

$$a_B = \sqrt[3]{\frac{\alpha_g}{3}} = 0,53 \text{ \AA}, \text{ что точно соответствует экспериментальной величине } a_B.$$

Деформационную поляризуемость также можно определить в осцилляторной модели, для которой справедлива формула $\alpha_g = \frac{e^2}{m\omega_0^2}$,

где e и m – элементарный заряд и масса электрона; $\omega_0 = 2\pi f_0$, f_0 – собственная частота колебаний атома, которую находят непосредственно по экспериментальным данным величины волнового числа, так что частота резонанса $f_0 = c/\lambda$, где c – скорость света, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с; волновое число $1/\lambda = 1,1 \cdot 10^5$ 1/см и $f_0 \approx 3,3 \cdot 10^{15}$ Гц. Подстановка известных величин в выражение для поляризуемости дает $\alpha_g = 0,57A^3$. Относительно небольшое отличие от ожидаемой величины $\alpha_g = 0,47A^3$, по всей видимости, связано с неучтенным вкладом в α_g от сдвиговой поляризации (см. раздел 3.2).

Согласие рассчитываемого радиуса a_B по данным поляризуемости с экспериментом подтверждает планетарную модель Резерфорда-Бора. Это важный результат, поскольку долгое время считалось, что невозможность описания атома водорода на основе классических законов требует нового неклассического понимания внутриатомного строения.

Наряду с электрическими свойствами ценную информацию о внутриатомном строении несут магнитные свойства. Магнитные свойства

атома водорода и водородоподобных катионов проявляются в тонкой и сверхтонкой структуре их оптических спектров как результат взаимодействия присущих атому водорода собственных магнитных моментов электрона и протона. Энергия взаимодействия между магнитными моментами обратно пропорциональна кубу расстояния между ними, поэтому магнитные свойства становятся весьма существенными для понимания многозарядных водородоподобных катионов (см. раздел 2.5). Магнитные силы становятся преобладающими на расстояниях, характерных для размеров электронов и протонов. В этой связи вполне реалистичной выглядит гипотеза о магнитной природе внутриядерной связи протонов и нейтронов, лежащая в основе образования ядер атомов [6].

Эффекты Штарка и Зеемана также могут служить экспериментальным подтверждением правомерности планетарной модели Резерфорда-Бора (см. раздел 2.5). Наиболее наглядным является линейный эффект Штарка, проявление которого возможно только при наличии у атома постоянного дипольного момента.

Сегодня стало возможным на основе имеющегося фактологического материала окончательно реабилитировать теорию Бора атома водорода. Основные предъявляемые ранее претензии сводились к тому, что исходные положения теории постулируются. В первую очередь это относится к постулату о разрешенных орбитах атома, вводимому в связи с необходимостью согласования теории с наблюдаемым в оптическом спектре атома водорода дискретным (квантовым) характером энергетических уровней.

В разделе 2.5.1 при рассмотрении оптического спектра атома водорода была установлена его резонансная природа, проявляющаяся в поглощении (излучении) электромагнитной (световой) энергии на характерных (собственных) частотах $\omega_m \sim \mathcal{E}_H/n^2$. Остается вопрос устойчивости атома в основном состоянии и факт формирования дискретного оптического спектра.

Вид потенциальной функции $\mathcal{E}(r)$ (рис. 3.1) позволяет дать вполне приемлемое объяснение устойчивости атома водорода. Равновесному состоянию атома соответствует минимум функции $\mathcal{E}(r)$. В основе явления устойчивости атома лежит закон сохранения момента количества движения $L = \text{const}$. Механизм поддержания атома как системы в устойчивом состоянии заключается в следующем.

Всякое внешнее воздействие (результат соударения атомов, внешнее электромагнитное поле и т.д.) приводит к возмущению состояния атома, проявляющемуся в изменении его радиуса a_B на Δa . Это вызывает

изменение потенциальной энергии на $\Delta \mathcal{E}_\Pi = \mathcal{E}_\Pi \frac{\Delta a}{a_B}$. Если энергия $\mathcal{E}_\Pi$

увеличивается на $\Delta \mathcal{E}_\Pi$, то согласно (3.2) и в соответствии с законом сохранения энергии кинетическая энергия $\mathcal{E}_K$ должна уменьшаться на $\Delta \mathcal{E}_K$ и наоборот, уменьшение энергии $\mathcal{E}_\Pi$ неизбежно сопровождается увеличе-

нием энергии $\mathcal{E}_k$. Уменьшение (или увеличение) кинетической энергии связано с соответствующим уменьшением (или увеличением) орбитальной скорости v электрона, что в силу константности момента количества движения $L = mva$ приводит к ответному увеличению (или уменьшению) радиуса a_B атома. Система вырабатывает сигнал, направленный на компенсацию внешнего возмущения и восстановление исходного состояния $a = a_B$, обеспечивая тем самым устойчивое состояние атома.

Критерием устойчивости любой системы согласно Ляпунову является наличие такой функции F , производная которой $\frac{dF}{dt}$ в окрестности исследуемой точки ($a = a_B$) имеет противоположный знак исходной функции F . В нашем рассмотрении таковой функцией выступает функция $\mathcal{E}(r)$ по (3.8).

Аналогичным образом строится объяснение дискретности линий оптического спектра атома. Поддержание устойчивого атома обязано балансу сил кулоновского притяжения электрона к ядру и сил центробежного отталкивания, возникающих в результате вращательного движения электрона в центральном поле ядра. Всякое возмущение состояния атома, как было показано выше, вызывает соответствующую реакцию атома, направленную на восстановление его исходного состояния. По сути, атом представляет систему автоматического регулирования, в которой управление осуществляется по сигналу обратной связи, возникающему при отклонении радиуса на Δa относительно его равновесного состояния a_B . Процесс авторегулирования системы основан на законах сохранения энергии и момента количества движения по (3.7) и (3.8).

Пока энергия внешнего воздействия W не превышает энергию $\mathcal{E}_H^{(2)}$ первого возбужденного состояния (при $n = 2$), атом сохраняет свое исходное состояние благодаря механизму в соответствии с законом сохранения момента количества движения L . При достижении энергии W внешнего поля величины $\mathcal{E}_H^{(2)}$, соответствующей энергии первого возбужденного состояния атома $\mathcal{E}_H^{(2)} = \frac{3}{4}\mathcal{E}_H$ и расстоянию между электроном и ядром, равному $a^{(2)} = 2a_B$, выполняется условие резонанса и в соответствии с уравнением (2.25) энергия поля E резонансно поглощается, проявляясь в виде линии поглощения оптического спектра (см. раздел 2.5). Состояние $\mathcal{E}_H^{(2)}$ является квазистойчивым; оно сохраняется в пределах $\mathcal{E}_H^{(2)} < W < \mathcal{E}_H^{(3)}$, где $\mathcal{E}_H^{(3)}$ — энергия второго возбужденного состояния (при $n = 2$). В этом промежутке энергий W электрон, благодаря экстремальной характеристике потенциальной функции $\mathcal{E}_H^{(n)}(r)$ (рис. 3.1), удерживается в квазиравновесном состоянии $a^{(2)} = 4a_B$ по описанному выше механизму регулирования, основанному на законе сохранения момента количества движения $L = \text{const}$. При достижении границы $W = \mathcal{E}_H^{(3)}$

происходит очередной резонанс $\omega = \omega_{o3}$, который сопровождается поглощением энергии поля E и который регистрируется как вторая линия поглощения в оптическом спектре атома водорода. Наблюдаемое явление возникает всякий раз, когда выполняется условие резонанса $\omega = \omega_{o1}$, соответствующее

дискретным (квантовым) уровням энергии $\mathcal{E}^{(n)} = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$ и фиксированным расстояниям $a^{(n)} = a_B^{(n)}$.

Таким образом, постулат Бора по (2.19) в его полуклассической теории атома водорода (см. раздел 1.2.2) находит свое обоснование, опирающееся на классические законы сохранения энергии и момента количества движения. Тем самым снимается основное возражение, предъявляемое к теории Бора сторонниками квантово-волновой парадигмы. Сегодня можно считать твердо установленной правомерность модели планетарного строения атома водорода и водородоподобных катионов как основы построения теории атомного строения. Радиус круговой орбиты электрона атома водорода равен $a_B = 0,529 \text{ \AA}$ и энергия связи электрона с ядром $\mathcal{E}_H = 13,6 \text{ эВ}$; радиус круговой орбиты электрона многозарядных катионов определяется как а

$$a_H^{(Z-1)+} = \frac{a_B}{Z}, \text{ энергия связи электрона } - \mathcal{E}_H^{(Z-1)+} = Z^2 \mathcal{E}_H, \text{ где } eZ - \text{ заряд ядра}$$

катиона Z - элемента.

Согласие с экспериментом также получено для энергий связи многозарядных катионов практически для всех элементов таблицы Менделеева [3]. Данный результат можно было ожидать в связи с изоморфностью структуры водородоподобных катионов атому водорода, они принадлежат одному изоструктурному ряду, подчиняющемуся закону (3.10).

Достоверные данные по потенциалам ионизации I_Z^{Z+} одноэлектронных катионов появились только в 70-х годах прошлого столетия. Их наличие позволило экспериментально подтвердить правомерность теории Бора по (3.10) для катионов с $Z > 1$, вплоть до $Z = 100$! На рис. 3.3 в качестве примера приведено несколько потенциальных функций одноэлектронных катионов из семейства водородоподобных атомов. Полученное в настоящее время согласие между рассчитываемыми энергиями $\mathcal{E}_Z$ по (3.10) и потенциалами ионизации I_Z может служить убедительным доказательством правомерности планетарной модели Резерфорда-Бора и для водородоподобных катионов.

Таким образом, сегодня можно считать твердо установленным то, что атом водорода и водородоподобные структуры имеют планетарное строение, согласно которому точечный электрон вращается по круговой орбите в центральном поле ядра. Для этой модели достигнуто количествен-

ное описание с помощью радиуса и $a_Z = \frac{a_B}{Z}$ энергии связи $\mathcal{E}_Z = \mathcal{E}_H Z^2$.

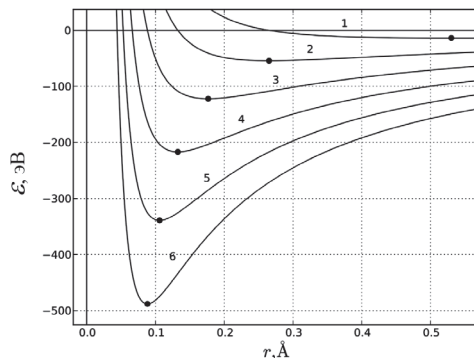


Рис. 3. 3. Потенциальные функции многозарядных катионов водорода для $Z = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

Планетарная модель атома и соответствующая этой модели теория Бора применимы и к атому водорода и к водородоподобным катионам в возбужденном состоянии. В случае атома электрон может занимать дискретные

состояния с энергиями $\mathcal{E}_H^{(n)} = -\frac{e^2}{2a_B n^2}$, где n — главное квантовое число.

Первая попытка объяснить спектр водорода была предпринята Н. Бором в его полуквантовой теории (см. раздел 1.2.4). Согласно принятым Бором постулатам электрон совершает устойчивое круговое движение с вполне определенной энергией. Это стационарное движение по одной из возможных круговых орбит. Электрон может перескакивать с одной из стационарных орбит на другую, испуская или поглощая при этом определенную порцию энергии излучения точно определённой частоты. Эта частота ν_{ik} соответствует изменению энергии от $\mathcal{E}_{nk}$ до $\mathcal{E}_{ni}$ при переходе электрона с орбиты nk на орбиту ni $h\nu_{ik} = \mathcal{E}_{ni} - \mathcal{E}_{nk}$.

Принятое Бором условие квантования момента импульса $L = n\hbar$, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h — постоянная Планка, по сути представляет собой граничное условие резонанса типа резонанса объемных резонаторов, для которых выполняется равенство $l = n\lambda$, где λ — длина полуволны, l — длина окружности резонатора. Аналогично для модели Бора $n\lambda = 2\pi r$, где λ — параметр, характеризующий периодичность движения электрона с частотой $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, где c — скорость света. Данное условие периодичности фактически является условием квантования момента количества движения $L = nmvr = nh$. Из этого соотношения следует, что электрон может находиться только на «разрешенных» орбитах.

Наблюдаемая дискретность энергии по закону $\mathcal{E} \sim \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$ является следствием резонансного механизма взаимодействия атома с внешним полем на частотах $\omega = \omega_0/n$, где ω_0 — собственная частота атома водорода. На резонансных частотах кинетическая энергия изменяется как $\mathcal{E}_H^{(n)} = \frac{L^2}{2ma_B^2 n^2} = -\frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$, что соответствует наблюдаемому оптическому спектру атома водорода.

Физический смысл квантования энергии связи $\mathcal{E}_H^{(n)}$ заключается в том, что в возбужденном состоянии атома энергия связи может принимать вполне определенные значения, соответствующие условию резонанса $\omega = \omega_0/n$.

В рамках планетарной модели представляется возможным объяснить природу и происхождение оптических спектров. Энергия связи $\mathcal{E}_H$ и радиус a_B взаимосвязаны и взаимообусловлены. Обе эти величины характеризуют устойчивость атома в его динамическом состоянии. Поддержание устойчивого состояния атома обязано балансу сил кулоновского притяжения между ядром и электроном и сил центробежного отталкивания как было описано выше. Пока энергия внешнего воздействия W не превышает энергию $\mathcal{E}_H^{(2)}$ первого возбужденного состояния атома при $n = 2$, он сохраняет свое исходное состояние благодаря механизму поддержания постоянной величины момента количества движения $L = mva = \text{const}$. При достижении энергии W внешнего поля величины $\mathcal{E}_H^{(2)}$, соответствующей энергии первого возбужденного состояния атома

$$\mathcal{E}_H^{(2)} = \frac{3}{4} \mathcal{E}_H \text{ и расстоянию между электроном и ядром, равному } a^{(2)} = 2a_B,$$

выполняется условие резонанса $\omega = \omega_{02}$ и энергия W внешнего поля резонансно поглощается, что обнаруживается по линии поглощения оптического спектра. Состояние $\mathcal{E}_H^{(2)}$ является квазиустойчивым; оно сохраняется при условии $(\mathcal{E}_H^{(2)} < W < \mathcal{E}_H^{(3)})$, где $\mathcal{E}_H^{(3)}$ — энергия второго возбужденного состояния при $n = 3$. В этом промежутке энергий электрон, благодаря экстремальной характеристике потенциальной функции $\mathcal{E}_H^{(n)}(r)$ удерживается в квазиравновесном состоянии $a^{(2)} = 2a_B$ по описанному выше механизму, исходя из закона сохранения момента количества движения. При достижении границы $W = \mathcal{E}_H^{(3)}$ происходит очередной резонанс $\omega = \omega_{03}$, который сопровождается поглощением энергии W внешнего поля и который регистрируется как вторая линия поглощения в оптическом спектре атома водорода. Наблюдаемое явление возникает всякий раз, когда выполняется условие резонанса $\omega = \omega_0/n$, соответствующее дискретным

расстояниям $a^{(n)} = a_B n^2$ и квантованным уровням энергии $\mathcal{E}^{(n)} = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2}$.

Таким образом, выдвинутый Бором постулат о дискретном характере энергии атома водорода находит свое обоснование, опирающееся на законы сохранения энергии и момента количества движения по (3.7).

Процессы излучения в определённом смысле обратны рассмотренным процессам поглощения в процессах спонтанного перехода с одного из верхних уровней на один из нижних уровней электрон в центральном поле ядра приобретает ускоренное движение. В соответствии с теорией электромагнетизма Максвелла ускоренное движение заряда создает из-

меняющееся в пространстве магнитное поле $\frac{dB}{dt} \neq 0$, которое, в свою очередь, обуславливает возникновение электрического поля $\frac{dE}{dt} \neq 0$ и т.д. В результате формируется неоднородная сферическая волна с частотой распространения ω , равная частоте излучения $\nu_{ik} = \frac{\omega_{ik}}{2\pi} = \frac{1}{h}(\mathcal{E}_{ni} - \mathcal{E}_{nk})$.

Таким образом, вся совокупность имеющихся в настоящее время теоретических и экспериментальных данных подтверждает правомерность полуклассической (полуквантовой) теории Бора атома водорода и водородоподобных структур. Сегодня можно утверждать, что она обеспечивает описание всех наблюдаемых свойств водородоподобных структур, их явлений и эффектов. Математическое описание планетарной модели основано на фундаментальных законах механики и электростатики. В рамках планетарной модели Резерфорда-Бора достигнуто понимание сущности атома как конечной цели его научного познания.

3.1.3. Атомы I группы

Экспериментальные исследования (см. раздел 2.3.1) показывают, что атомы I группы могут быть отнесены к классу водородоподобных систем. Они имеют по одному валентному электрону на внешней оболочке и квазисферический остов. Согласно теореме Гаусса (она гласит о том, что заряд на замкнутой оболочке равен сумме всех зарядов внутри этой оболочки) заряд остова атомов I группы равен единичному положительному заряду $+e$, который сконцентрирован в центре остова. В приближении недеформируемого остова атомы I группы в электрическом отношении подобны атому водорода. Из этого подобия следует, что к описанию щелочных металлов (атомам I группы) может быть привлечена полуклассическая теория Бора и соответствующая этой теории планетарная модель атома. Это означает, что для описания движения валентного электрона атомов I группы в первом приближении может быть применено уравнение (3.1).

В результате принятых выше приближений многочастичную задачу для атомов I группы становится возможным свести к двухчастичной задаче, т.е. к задаче нахождения основных параметров движения вращаю-

щегося электрона в центральном поле остова атома. Наличие у атомов остова предполагает, что орбита валентного электрона должна формироваться в поле остова, т.е. в поле единичного заряда, наподобие (3.10):

$$\mathcal{E}_1 = -\frac{e^2}{2a_1}.$$

Отличие этого уравнения от (3.9) в том, что входящий в него радиус a_1 не может быть равным или меньшим, чем боровский радиус a_B . Отсюда следует, что валентный электрон в поле единичного заряда $+q$ остова может находиться только на одном из разрешенных вышестоящих уровней энергии (поскольку первая, K -оболочка занята). Следуя гипотезе квантования электронных оболочек, ближайший незанятый уровень водородоподобной структуры соответствует главному квантовому числу $n = 2$. Это означает, что в приближении водородоподобных атомов ожидаемая энергия связи атомов I группы должна быть равной

$$\mathcal{E}_I^g = \frac{\mathcal{E}_H}{n^2} = \frac{13,6 \text{ эВ}}{4} \approx 3,4 \text{ эВ}. \quad (3.12)$$

Эта величина существенно отличается от измеренных величин потенциалов ионизации атомов, которые выступают в качестве меры связи валентного электрона с остовом (см. раздел 2.3.1). Наблюдаемое различие $(\mathcal{E}_I - I_I)$, по всей видимости, обусловлено несовершенством принятой в исходном пункте модели водородоподобного атома. Понятно, что единственной причиной данного несоответствия является остов атома, для которого ранее было принято приближение геометрической точки, имеющей единичный заряд $+e$.

У реальных атомов пренебрежение размерами оболочки может привести к 1) отличию действительного заряда $+q$ остова от гипотетического заряда $+e$, связанному с эффектом экранирования оболочки остова, и к 2) отклонению действительной орбиты электрона от круговой орбиты. И в том и другом случае орбитальная скорость электрона должна отличаться от скорости электрона на круговой орбите атома водорода. Изменение скорости обращения электрона относительно круговой орбиты приводит к вынужденному изменению ее формы, в результате чего она принимает эллиптическую форму. В этом случае уравнение движения валентного электрона должно включать в себе параметр эллиптичности в соответствии с (3.7).

Наиболее вероятной причиной отличия измеряемой величины потенциала ионизации I_I от гипотетической величины энергии связи $\mathcal{E}_I^g$ валентного электрона с остовом атома является отличие эффективного заряда $+q$ остова от единичного заряда $+e$, соответствующего идеальной водородоподобной модели. Эти величины определяют характер взаимодействия между зарядами, так что

$$I_1 = -\frac{qe}{2a_1} = -\frac{e^2\sigma}{2a_1} \quad (3.13)$$

и

$$\mathcal{E}_1^g = -\frac{e^2}{2a_1 n^2} = \frac{\mathcal{E}_H}{4}, \quad (3.14)$$

где σ — константа экранирования,

$$\sigma = \frac{q}{e} \quad (3.15)$$

и a_1 — большая полуось эллиптической орбиты.

$$a_1 = \frac{e^2\sigma}{2I_1}. \quad (3.16)$$

В приближении $\mathcal{E}_1 = I_1$ большая полуось a_1 принимает статус атомной константы. Различие между $\mathcal{E}_1$ и I_1 связано с наличием систематических погрешностей определения величины I_1 . Из числа видимых погрешностей следует выделить погрешность $\Delta\mathcal{E}_1$ на индукционное взаимодействие [3, 12, 13]

$$\Delta\mathcal{E}_i = \frac{-\alpha_{oc}e^2}{2a_1^4} = -\frac{e^2}{2a_1} \left(\frac{\alpha_{oc}}{a_1^3} \right) = I_1 \left(\frac{a_{oc}}{a_1^3} \right)^3, \quad (3.17)$$

где α_{oc} и a_{oc} — поляризуемость и радиус остова; $I_1 \approx -\frac{e^2}{2a_1}$, а также погрешность $\Delta\mathcal{E}_p$ на диполь-зарядовые взаимодействия валентного электрона с локальными диполями остова атома

$$\Delta\mathcal{E}_p = -\frac{pe}{a_1^2} = -\frac{2qa_{oc}^2e}{a_1^3}, \quad (3.18)$$

где p — эффективный дипольный момент остова, $p = qa_{oc}$; смещение центров локальных дипольных моментов относительно ядра здесь учтено введением множителя $\frac{2a_{oc}}{a_1}$. Радиус остова находится непосредственно по данным вторых потенциалов ионизации I_1^{2+} .

Погрешность $\Delta\mathcal{E}_i$ по (3.17) для всех атомов I группы не существенна и не превышает $5 \cdot 10^{-3}$ от величины I_1 . Погрешность $\Delta\mathcal{E}_p$ по (3.18) находится в пределах от 0,04 для атома *Li* до 0,3 для атома цезия. Для первых атомов (*Li*, *Na*) поправка $\Delta\mathcal{E}_p$ незначительна. Для последующих атомов эта поправка приближает величину a_1 к теоретической $2a_B$.

Итак, величина a_1 определяется зарядом q остова, который отличается от гипотетического элементарного заряда $+e$; данное обстоятельство

выступает причиной, вызывающей изменение внутриатомных сил и, как следствие этого, изменение скорости вращения электрона, что в конечном итоге приводит к переходу от круговой орбиты электрона к эллиптической орбите.

Движение электрона по эллипсу описывается уравнением (3.1). С целью его решения следует перейти от производных по времени к производным по углу φ , так что

$$\dot{r} = \frac{dr}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = \frac{L}{mr^2} \frac{dr}{d\varphi}.$$

Подстановка этой величины в (3.1) и ряд преобразований дают [14, с. 171]

$$\left(\frac{dk}{d\varphi} \right)^2 = \frac{2m\mathcal{E}}{L^2} + \frac{2mZe^2}{L^2} k - k^2. \quad (3.19)$$

Условием движения электрона по эллиптической орбите является условие экстремума $\frac{dk}{d\varphi} = 0$. Применяя это условие к уравнению (3.19), получаем квадратное уравнение

$$k^2 - \frac{2mZe^2}{L^2} k - \frac{2m\mathcal{E}}{L^2} = 0.$$

Используем свойство корней данного квадратного уравнения

$$k_{\max} + k_{\min} = \frac{2mZe^2}{L^2}, \quad k_{\max} \cdot k_{\min} = -\frac{2m\mathcal{E}}{L^2}. \quad (3.20)$$

С другой стороны, уравнение движения электрона представляет собой уравнение конического сечения в полярных координатах [14]

$$r = \frac{a(1-\varepsilon^2)}{1+\varepsilon \cos \varphi}, \quad 0 < \varepsilon < 1, \quad (3.21)$$

где ε — эксцентриситет эллипса.

При $\varphi = 0$ $k = k_{\max}$, а при $\varphi = \pi$ $k = k_{\min}$, так что

$$\frac{1}{r_{\max}} = \frac{1}{a(1+\varepsilon)} \quad \text{и} \quad \frac{1}{r_{\min}} = \frac{1}{a(1-\varepsilon)}. \quad (3.22)$$

Подстановка этих величин в (3.20) дает

$$\frac{2mZe^2}{L^2} = \frac{2}{a(1-\varepsilon^2)} \quad \text{и} \quad \frac{2m\mathcal{E}}{L^2} = -\frac{1}{a^2(1-\varepsilon^2)}, \quad (3.23)$$

откуда

$$\mathcal{E} = -\frac{mZ^2e^4(1-\vartheta^2)}{2L^2} \quad \text{или} \quad \mathcal{E} = -\frac{Ze^2}{2a_l}. \quad (3.24)$$

В случае атомов I группы $Z=1$ и соответствует порядковому номеру N в каждом из периодов, так что $N=1$. При этом заряд остова с учетом эффекта экранирования равен $q = \sigma e$. С учетом этой замены получаем для энергии связи электрона на эллиптической орбите

$$\mathcal{E}_l = \frac{-e^2\sigma}{2a_l}. \quad (3.25)$$

Из данного выражения следует, что энергия связи электрона зависит только от длины большой полуоси a_l орбиты, но не зависит от эксцентриситета, т.е. орбитам атомов с одинаковой большой полуосью соответствует одинаковая энергия. Энергия $\mathcal{E}_l$ — это сохраняющаяся величина, т.е. она остается неизменной в процессе движения электрона. Подстановка (3.22) в (3.20) после ряда преобразований дает

$$\mathcal{E}_l = -\frac{e^2q^2m}{2L^2}(1-\vartheta^2) = \mathcal{E}_{kp}(1-\vartheta^2), \quad (3.26)$$

где $\mathcal{E}_{kp}$ — полная энергия электрона на круговой орбите.

При $\vartheta = 0$ получаем энергию электрона на круговой орбите

$$\mathcal{E}_{kp} = -\frac{e^2q^2m}{2L^2} = -\frac{e^2}{2a_{kp}}, \quad (3.27)$$

где a_{kp} — радиус круговой орбиты электрона в центральном поле остова, $a_{kp} = a_B n$; a_B — боровский радиус; n — главное квантовое число, соответствующее «разрешенной» орбите (над остовом), $n = 2$.

Из (3.27) также следует

$$\vartheta = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{r_{\max} + r_{\min}}. \quad (3.28)$$

На рис. 3.4 показана потенциальная функция

$$\mathcal{E}_l(r) = \frac{L^2}{2mr^2} + \frac{m}{2}r^2\dot{\phi}^2 - \frac{eq}{r}, \quad (3.29)$$

образуемая ее отталкивательной $\mathcal{E}_k(r)$ и притягивательной $\mathcal{E}_n(r) = -\frac{eq}{r}$ составляющими. Она отличается от водородоподобной потенциальной функции (3.2) тем, что кинетическая энергия $\mathcal{E}_k$ электрона зависит также и от угла ϕ радиус-вектора r .

муму потенциальной функции $\mathcal{E}_I(r_0)$ соответствует расстояние r_0 между центром атома и валентным электроном, как показано на рис. 3.3.

Минимум функции $\mathcal{E}(r)$ соответствует расстоянию r_0 и экстремальной величине энергии

$$\mathcal{E}_0(r_0) = -\frac{e^2\sigma^2}{2r_0}.$$

С учетом данного выражения потенциальную функцию можно представить в следующем виде:

$$\mathcal{E}(r) = \frac{e^2\sigma^2}{2r_0} \left(\frac{r_0^2}{r^2} - \frac{2r_0}{r} \right) = \mathcal{E}_0 \left(\frac{2r_0}{r} - \frac{r_0^2}{r^2} \right). \quad (3.31)$$

На рис. 3.3 приведена характерная для атомов I группы потенциальная функция по (3.31). Она образована в результате сложения притягивательной и отталкивательной ветвей. Отличительной особенностью данного класса функций является то, что эффективная энергия в точке экстремума лежит ниже энергии связи $\mathcal{E}_I$. Пересечения линии $\mathcal{E}_I$ (на рис. 3.3) с потенциальной функцией соответствуют предельным значениям расстояний r_{min} и r_{max} .

Аналогичным образом построены потенциальные функции всех атомов щелочных металлов. Они приведены на рис. 3.6.

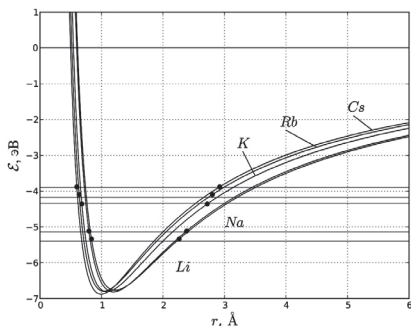


Рис. 3.6. Семейство потенциальных функций атомов щелочных металлов

Чтобы определить эксцентриситет эллиптической орбиты, можно воспользоваться свойством эллипса в его крайних точках r_{min} и r_{max} , для которых радиальная составляющая энергии равна нулю, а затем применить формулу (3.26).

В свою очередь эксцентриситет ε для заданной энергии I_I устанавливает связь с параметрами эллипса — большой a и малой b полуосями [14]

$$\varepsilon^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad \text{или} \quad \frac{b}{a} = \sqrt{1 - \varepsilon^2}. \quad (3.32)$$

Рассчитанные величины a и b приведены в таблице П 3.1.

Полусумма $\frac{a+b}{2}$ может служить в качестве эффективного радиуса a_I эллиптической орбиты атомов I группы.

В приближении квазисферических орбит потенциальную функцию атомов можно представить уравнением водородоподобного типа

$$\mathcal{E}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2\sigma}{r}.$$

Решением данного уравнения является энергия связи по (3.25).

Уравнение (3.25) выражает причинную обусловленность эллиптичности орбит электронов эффективным зарядом остова $q = \sigma e$. Его физический смысл заключается в том, что отклонение эффективного заряда q остова атома от единичного заряда e приводит к изменению орбитальной скорости электрона и, соответственно, к переходу от круговой орбиты к эллиптической.

Основным параметром эллиптической орбиты выступает большая полуось a_I . Ее можно определить непосредственно по данным потенциалов ионизации I_I . С этой целью обратимся к потенциалу ионизации (в приближении равенства его энергии связи) в точке P (рис. 3.5), в которой вектор скорости v_p перпендикулярен большой полуоси. В этой точке P

скорость v_p удобно выразить в виде соотношения $\frac{v_p}{v_0} = \gamma$, где v_0 — скорость электрона на круговой орбите, так что

$$I_p = \frac{mv_0^2}{2}(\gamma^2 - 1) + \frac{mv_0^2}{2} - \frac{e^2}{a} - \frac{e^2\sigma}{a} + \frac{e^2}{a} = \mathcal{E}_0(2\sigma - \gamma^2), \quad (3.33)$$

где учтены соотношения

$$\mathcal{E}_0 = -\frac{mv_0^2}{2}, \quad \mathcal{E}_0 = \frac{mv_0^2}{2} - \frac{e^2}{a_0}; \quad \mathcal{E}_0 = -\frac{e^2}{2a_0},$$

где a_0 — радиус круговой орбиты.

Принимая во внимание выражение (3.12), имеем $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_I = 3,4$ эВ. Из (3.33) следует

$$\frac{I_p}{\mathcal{E}_0} = \sigma = 2\sigma - \gamma^2,$$

и соответственно $\sigma = \gamma^2$, т.е. скорость орбитального вращения в точке P однозначно определяется эффективным зарядом остова атома ($q = e\sigma$). Отсюда также следует, что

$$a_I = \frac{e^2}{2I_I} \quad \text{или} \quad a_I = \frac{2a_B}{1 - \vartheta^2}.$$

В данном соотношении величины большой полуоси и потенциала ионизации взаимосвязаны и взаимообусловлены. В отличие от (3.25) в данном соотношении константа экранирования σ учитывается опосредованно через потенциал I_I . Данное соотношение принято для расчета большой полуоси a_I (см. табл. П 3.1).

По данным геометрических параметров a , b , ε рассчитаны эллиптические орбиты атомов I группы, которые представлены на рис. 3.7. Они достаточно близки друг к другу и закономерно отражают последовательное уменьшение константы экранирования в ряду щелочных металлов. Пунктиром показана круговая орбита атома водорода.

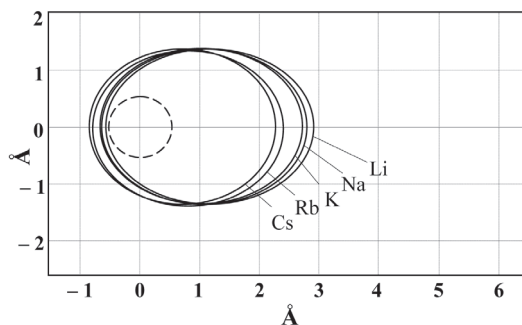


Рис. 3.7. Эллиптические орбиты атомов I группы

Для атомов I группы имеются экспериментальные данные по поляризуемостям α (см. таблицу П 3.1). Они позволяют рассчитать радиусы атомов независимым способом. В разделе 2.2 была показана принципиальная возможность установления связи поляризуемости с радиусом атома. Для этого нужно составить уравнение баланса сил, аналогичное (2.7)

$$\frac{qe}{2a_I^2} \frac{2\Delta a}{\bar{a}_I} = \frac{e^2 \Delta a}{\bar{a}_I}.$$

Оно отличается тем, что заряд остова равен $q = \sigma e$. Его решение дает

$$a_{эф} = \frac{\bar{a}_I}{\sigma} = \left(\frac{\alpha_g}{3} \right)^{1/3}. \quad (3.34)$$

Как в случае атома водорода деформационная составляющая поляризуемости атомов I группы определяется как разность $\alpha_g = \alpha - \alpha_{op}$. Ориентационную составляющую можно найти аналогично (3.11):

$$\alpha_{op} = \frac{2}{3} \cdot \frac{p_1^2}{\mathcal{E}_1},$$

где p_1 – дипольный момент атома, $p_1 = a_1 \frac{e+q}{2} = a_1 e \left(\frac{\sigma+1}{2} \right)$.

Рассчитанные по (3.34) радиусы приведены в таблице П 3.1

Они неплохо согласуются с радиусами по (3.16) для лития и натрия, но существенно отличаются от радиусов остальных атомов (до 20% для цезия). Наблюдаемое расхождение, по-видимому, связано с погрешностью определения дипольного момента атома, входящего в формулу для расчета ориентационной поляризуемости, а также с неопределенностью эффективного радиуса, входящего в уравнение (3.34).

Факт количественного согласия данных радиусов, полученных различными способами, может служить дополнительным подтверждением правильности принятой для расчетов диполь-оболочечной модели атомов. Существенным для утверждения данной модели представляется выявленная относительная независимость отношения величин

$$I_n^{(Z-2)+} / \mathcal{E}_g (Z-2) = (1 - \vartheta^2), \quad (3.35)$$

где $I_n^{(Z-2)+}$ – потенциал ионизации водородоподобных катионов с порядковым номером атома Z , $\mathcal{E}_g = 13,6$ эВ, тем самым, свидетельствуя о том, что эллиптичность орбит водородоподобных катионов для заданного Z является постоянной величиной.

Катионы атомов щелочных металлов. При рассмотрении катионов щелочных металлов Me^+ в качестве исходного пункта может быть принято дифференциальное уравнение (3.1) движения электрона в центральном поле остова атома. На относительно больших расстояниях $r > a_{oc}$ модель катиона можно представить как остов, имеющий заряд $+q$, в центральном поле которого движения электрон в соответствии с законом Кулона. При расстояниях r : a_p электрон попадает в сферу, в которой наряду с положительным зарядом субоболочки катиона начинают проявляться силы отталкивания со стороны электронов, находящихся на внешней оболочке остова. Это область формирования устойчивой структуры катиона в виде 2-х электронной K -оболочки или в виде 8-ми электронной оболочки, соответствующей структуре атомов благородных газов. Устойчивость катионов Me^+ достигается в результате баланса внутренних сил. Количественной мерой устойчивости катиона выступает энергия связи $\mathcal{E}_I^{2+}$. В первом приближении ее можно принять равной измеряемой величине – второму потенциалу ионизации I_I^{2+} , т.е. $\mathcal{E}_I^{2+} = I_I^{2+}$ [3].

Возбужденное состояние. К атомам I группы в возбужденном состоянии планетарная модель применима в такой же мере, в какой она

применима к водородоподобным структурам. В этом случае остов атома сохраняет свою роль положительно заряженного центра-аттрактора, в поле которого движется возбуждаемый электрон. Движение электрона описывается с помощью дифференциального уравнения (3.7) с учетом закона квантования энергетических уровней.

Анализ экспериментальных данных показывает [15, 16], что спектры атомов I группы очень близки спектру атома водорода. Их энергетические уровни сильно различаются только для основного (невозбужденного) состояния ($n=1$) атомов. По мере увеличения квантового числа n^* , уровни многоэлектронных атомов и уровни атома водорода сближаются и различие между ними становится незначительным уже при $n > 4$. В пределе $n \rightarrow \infty$, атом ионизируется и становится однозарядным катионом Me^+ . Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом. По мере увеличения расстояния между остовом атома и электроном в возбужденном состоянии эллиптические орбиты атомов вырождаются в круговые орбиты и соответственно их энергетические уровни приближаются к теоретическим величинам, соответствующим атому водорода.

Природа различия реального (наблюдаемого) и теоретического (водородного) спектров в целом понятна и объясняется различием у атомов эффективных зарядов их остовов (см. выше). Для построения потенциальных функций атомов в возбужденном состоянии можно использовать уравнение (3.31) с учетом главного квантового числа n^* , входящего в

энергию $\mathcal{E}_{кр} = \frac{-e^2}{2a_{кр}n^{*2}}$, где радиусы $a_{кр}$ принимаются по [16].

На рис. 3.8 приведены потенциальные функции $\mathcal{E}(r)$ водорода и атомов I группы в возбужденном состоянии, полученные методом численного эксперимента.

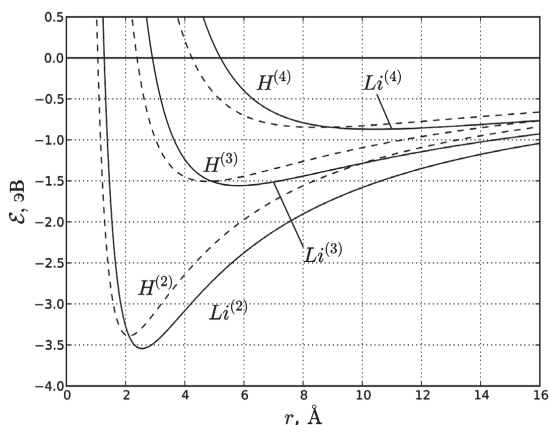


Рис. 3.8. Потенциальные функции атомов водорода и лития в возбужденном состоянии

На рис. 3.9 представлены аналогичные зависимости для остальных атомов I группы таблицы Менделеева. Видно, что потенциальные функции всех атомов близки к водородоподобным потенциальным функциям (рис. 3.1). Вместе с этим можно заметить различие между ними, которое увеличивается с увеличением порядкового номера атома. Очевидно, что это различие связано с особенностями электронного строения атомов щелочных металлов.

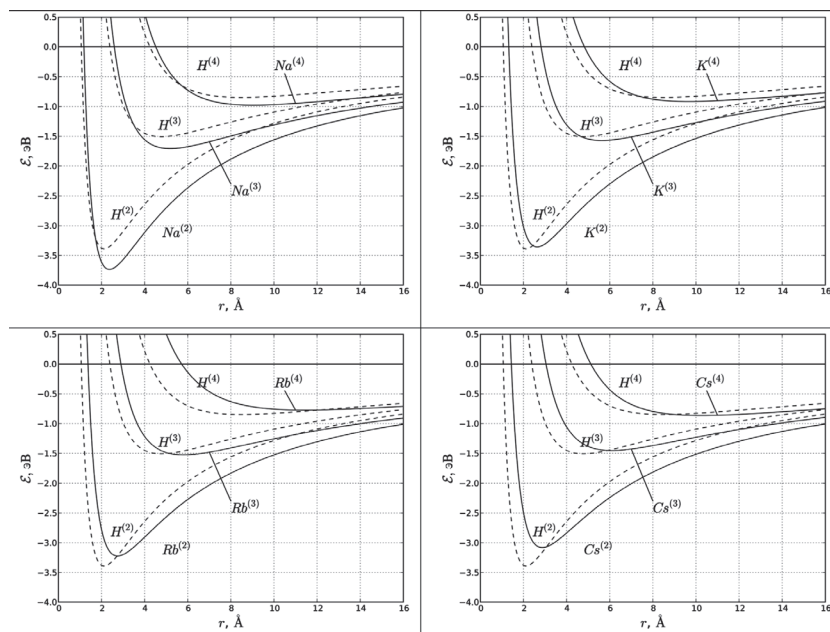


Рис. 3.9. Семейство потенциальных функций атомов I группы в возбужденном состоянии

3.1.4. Атом гелия. Гелийподобные структуры

Атом гелия так же, как и атом водорода, в отношении к изучению и установлению электронного строения многоэлектронных атомов в таблице Менделеева занимает ключевое положение. У гелия нет внутренних оболочек и взаимодействие между ядром и электронами осуществляется в «чистом» виде. Это обеспечивает возможность изучения 3-х частичной системы, характерной особенностью которой является преимущественно кулоновский характер взаимодействия ее элементов (элементарных зарядов) и коррелированное движение электронов в центральном поле ядра. Анализ такого рода систем показывает, что их устойчивость обязана высокой струк-

турной организации элементов данной системы. Ранее автором была предложена модель атома гелия в виде ядра и электронов на круговой орбите с зеркально симметричным положением их относительно ядра [3].

На рис. 1.16 приведена модель атома гелия. Обоснованием модели являются простые соображения симметрии и принцип минимума потенциальной энергии. С одной стороны, на каждый из электронов действует сила $F_{e-я}$ притяжения со стороны ядра, а с другой — силы F_{e-e} взаимного отталкивания электронов друг от друга. В условиях вращательного движения электронов устойчивость атома достигается в результате баланса сил притяжения $F_{e-я}$ и сил отталкивания, складывающихся из силы F_{e-e} и сил центробежного отталкивания.

Эта модель отличается от планетарной модели атома водорода лишь тем, что на круговой орбите находится не один электрон, а два. При этом следует учитывать специфику взаимодействующих зарядов, которая заключается в образовании конфигурации из пары связанных электронов, зеркально-симметричных относительно ядра. Такую систему можно представить в виде двух водородоподобных подсистем, к каждой из которых применимо уравнение движения (3.2), так что

$$\mathcal{E}^+(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{2e^2}{r}, \quad (3.36)$$

где первое слагаемое представляет кинетическую энергию центробежного отталкивания, а второе — потенциальную энергию притяжения электрона ядром, имеющего заряд $+2e$. Решением этого уравнения является энергия

$$\mathcal{E}_{e-я}^+ = -\frac{2e^2}{2a_B/2} = -\frac{4e^2}{2a_B} = 4\mathcal{E}_H. \quad (3.37)$$

Эта энергия равна энергии катиона гелия $\mathcal{E}_{He^+}^+ = \mathcal{E}_{He^+}$, определяемой как результат кулоновского притяжения электрона к ядру $+2e$, находящихся на расстоянии $a_B/2$. В отсутствие сил F_{e-e} отталкивания атом гелия можно было бы представить наподобие планетарной модели, но с двумя электронами на круговой орбите с радиусом $a_B/2$, равным радиусу катиона гелия. Но реальный атом гелия представляет связанную систему, поэтому при ее анализе следует учесть действие сил электрон-электронного отталкивания. Эти силы независимы от сил притяжения $F_{e-я}$. Их действие определяется кулоновским отталкиванием электронов, находящихся на расстоянии двух радиусов $a_B/2$ катиона. Соответствующая этой силе энергия отталкивания равна

$$\mathcal{E}_{e-e} = \frac{e^2}{2a_B/2} = \frac{2e^2}{2a_B}. \quad (3.38)$$

Совместное действие сил F_{e-e} и $F_{e-я}$ дает результирующую энергию связи каждого из электронов с ядром

$$\mathcal{E}_{He} = \mathcal{E}_{e-n} + \mathcal{E}_{e-e} = -\frac{4e^2}{2a_B} + \frac{2e^2}{2a_B} = -\frac{2e^2}{2a_B} = 2\mathcal{E}_H. \quad (3.39)$$

Действие сил взаимного отталкивания электронов приводит к ослаблению сил притяжения и, как следствие этого, к увеличению радиуса орбиты от $a_B/2$ до $a_B/\sqrt{2}$. Полученный результат можно распространить на более общий случай гелийподобных структур, как и (2.17):

$$\mathcal{E}_{He}^{(Z-1)+} = -\frac{Ze^2}{2a_B/Z} + \frac{e^2}{2a_B/Z} = -\frac{e^2}{2a_B}(Z^2 - Z) = \mathcal{E}_H(Z^2 - Z), \quad (3.40)$$

где первое слагаемое представляет энергию притяжения электрона ядром, имеющим заряд $+eZ$, и находящихся на расстоянии a_B/Z , второе слагаемое — энергия отталкивания электронов друг от друга на расстоянии двух радиусов

$$\frac{2a_B}{\sqrt{Z^2 - Z}}, \quad Z - \text{порядковый номер элемента в таблице Менделеева.}$$

Фактически 3-х частичная задача атома гелия и гелийподобных систем представляет собой задачу о взаимодействии заряда ядра с каждым из электронов. Электроны на общей круговой орбите неразличимы и энергетически вырождены. Данное обстоятельство позволяет рассматривать 3-х частичную систему как совокупность двух независимых двух частичных подсистем: подсистемы ядро — электрон и подсистемы электрон — электрон. Каждая из подсистем имеет точное описание своей структуры, обеспечивая возможность точного решения уравнения движения электронов на круговой орбите в модели зеркально-симметричных электронов относительно ядра. По сути, эта модель является планетарной моделью Резерфорда-Бора с двумя электронами на общей орбите.

Обоснованием данной модели послужило согласие рассчитываемых величин энергий $\mathcal{E}^{(Z-1)+}$ с соответствующими потенциалами $I^{(Z-1)+}$ при больших Z (см. раздел 2.3.2), а наблюдаемое различие между $\mathcal{E}^{(Z-1)+}$ и $I^{(Z-1)+}$ предполагалось связано с наличием систематической погрешности измерения потенциала ионизации, обусловливаемой неопределенностью конечного состояния атома в результате его ионизации [3]. При этом предполагалось, что введение поправки на эффект перестройки орбиты электрона катиона должна обеспечить применимость уравнения (3.2) при $N_n = 2$ и, как следствие этого, — применимость к атому гелия планетарной модели Резерфорда-Бора.

Тем не менее поведение $I(Z)$ гелий - подобных систем (см. рис. 2.7) в области $Z=1 \div 30$ оставалось не до конца понятным. При этом исследования атомов I группы показали, что характер орбитального движения электронов чрезвычайно чувствителен к возмущению исходного водородоподобного состояния атомов. С этой точки зрения атом гелия следует рассматривать как систему из катиона He^+ , представляющего исходную невозмущенную

структуру с круговой электронной орбитой, и второго электрона, который выступает в роли возмущающего фактора. Это возмущение должно проявляться в изменении энергии центрального поля, что неизбежно должно проявиться в изменении орбитальной скорости электронов и, как следствие этого, к переходу от круговой орбиты к эллиптической.

Движение электронов в такой связанной системе следует рассматривать в рамках решения кеплеровой задачи [1, 14]

$$\mathcal{E}(r) = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{e^2 Z}{r} + \frac{e^2}{r}. \quad (3.41)$$

где r — расстояние между катионом $He^{(Z-1)+}$ и вторым электроном, φ — угол, определяющий положение электрона относительно ядра в полярной системе координат, m и e — масса и заряд электрона. Здесь первые два члена представляют кинетическую энергию движения электрона, а два последующих члена — кулоновское взаимодействие между ядром, имеющим заряд $+eZ$, и взаимодействие между электронами.

В равновесном состоянии атом гелия и его катионы представляют жестко связанную систему трех частиц, в которой электроны находятся в зеркально-симметричном положении относительно ядра. С другой стороны факт эллиптичности электронной орбиты как результат возмущения атома исключает возможность формирования общей двух электронной орбиты, поскольку это привело бы к нарушению изначальной симметрии атома. В силу тождественности электронов единственно возможной внутриатомной конфигурацией является система связанных относительно независимых эллиптических орбит с общим фокусом — ядром.

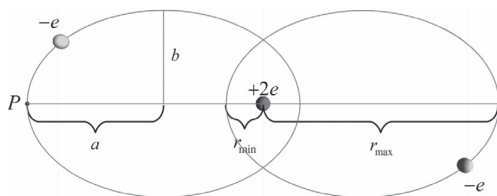


Рис. 3.10. Предлагаемая модель гелия в виде двух связанных между собой эллиптических орбит с общим фокусом на ядре

На рис. 3.10 показана предлагаемая модель атома гелия. Она весьма близка к схеме движения двух идентичных планет относительно тяжелой звезды, полученной в модели кеплеровых эллиптических орбит (Бутиков Ю.И. Движение космических тел в компьютерных моделях (доступен в Интернете)). Данная модель атома гелия находит свое непосредственное подтверждение в характере оптического спектра гелия [16]. Вычислительный эксперимент также подтверждает модель независимых эллиптических орбит с общим фокусом (см. ниже).

Решением уравнения (3.41) является энергия связи [1]

$$\mathcal{E}_{He}^{(Z-1)+} = -\frac{e^2 (Z-1/2)}{2a_{He}}, \quad (3.42)$$

где a_{He} — большая полуось эллиптической орбиты электронов в центральном поле эффективного заряда $+e(Z-1/2)$.

Для гелия $Z=2$ и уравнение (3.42) принимает вид

$$\mathcal{E}_{He} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{e^2}{2a_{He}}. \quad (3.43)$$

Следуя выдвинутой выше гипотезе, атом гелия можно представить как катион гелия He^+ , состояние которого возмущено вторым электроном. В этом случае на основании общего соотношения (3.26) можно определить эксцентриситет эллиптической орбиты, представляя выражение (3.43) в следующем виде

$$\frac{I_{He}}{\mathcal{E}_{кр}} = \frac{3}{8} \cdot \frac{a_B}{a_{He}} = (1 - \vartheta_{He}^2), \quad (3.44)$$

где принято приближение $\mathcal{E}_{He} = I_{He^+}$, которое означает, что энергия связи равна измеряемому потенциалу ионизации; $\mathcal{E}_{кр}$ — энергия круговой орбиты катиона гелия, $\mathcal{E}_{кр} = 4\mathcal{E}_H = \mathcal{E}_{He^+} = 54,4$ эВ; a_B — боровский радиус.

Расчет по (3.44) дает $\vartheta_{He} = 0,74$. Из (3.44) непосредственно следует возможность определения большой полуоси гелия

$$a_{He} = \frac{3}{8} \cdot \frac{a_B}{1 - \vartheta_{He}^2} = 0,44 \text{ \AA}. \quad (3.45)$$

Небезынтересным представляется возможность определения начальной (в точке P на рис. 3.5) скорости v_{He} электронов. Для этого запишем уравнение (3.41) в следующем виде

$$\mathcal{E}_{He} = \frac{m v_{He}^2}{2} - \frac{2e^2}{a_{He}} + \frac{e^2}{2a_{He}}, \quad (3.46)$$

где a_{He} — расстояние между ядром и каждым из электронов. Здесь первый член представляет кинетическую энергию, второй — энергию притяжения электронов ядром, третий — энергию взаимного отталкивания электронов.

Введем параметр $\gamma = \frac{v_P}{v_0}$, характеризующий относительную ско-

рость, где v_P — скорость электрона в точке перигея эллиптической орбиты, v_0 — скорость электрона на круговой орбите. Используя параметр γ , запишем полную энергию $\mathcal{E}_{He}$ в точке перигея P (см. рис. 3.5)

$$\mathcal{E}_{He} = \frac{mv_p^2}{2} - \frac{2e^2}{a_{He}} + \frac{e^2}{2a_{He}} = \frac{mv_o^2}{2}(\gamma^2 - 1) + \frac{mv_o^2}{2} - \frac{2e^2}{a_o} + \frac{e^2}{2a_{He}}, \quad (3.47)$$

где $\mathcal{E}_o$ и v_o — энергия связи и скорость электронов на круговой орбите, a_o — расстояние между точкой перигея и ядром атома. Принимая во внимание (3.45), а также соотношения

$$\mathcal{E}_o = \frac{mv_o^2}{2} - \frac{2e^2}{a_o}, \quad \mathcal{E}_o = \frac{-2e^2}{2a_o}, \quad \mathcal{E}_o = \frac{-mv_o^2}{2},$$

уравнение (3.47) можно привести к виду

$$\gamma^2 = 2 - \frac{7}{3}(1 - \vartheta^2). \quad (3.48)$$

Отсюда $\gamma^2 \approx 0,8$ и $v_p = 0,89 v_o$, т.е. скорость электрона в перигее эллиптической орбиты гелия остается сравнительно близкой к скорости электрона на круговой орбите катиона гелия.

Уравнение (3.41) в отличие от (3.42) представляют модель гелийподобных атомов с эллиптическими орбитами. Эта модель уточняет предшествующую модель круговой орбиты. По мере увеличения заряда ядра (порядкового номера Z) поправка $1/2$ в (3.42) становится несущественной и эти модели дают приблизительно одинаковый результат.

Согласно рассмотренной выше модели атом гелия представляет систему двух взаимосвязанных электронов в центральном поле ядра $+2e$. Симметричное положение электронов относительно ядра не нарушает центральный характер взаимодействия, поскольку действующие в атоме силы притяжения и отталкивания находятся на одной линии, совпадающей с радиус-вектором. Данное обстоятельство позволяет данную 2-х частичную задачу, по сути, свести к двух частичной задаче движения каждого из электронов в центральном поле эффективного заряда, определяемого совокупным действием заряда ядра $+2e$ и зарядов электронов $+e$. В этом случае движение каждого из электронов по эллиптической орбите описывается уравнением (3.41).

Количественной мерой эллиптичности электронных орбит выступает эксцентриситет ε . По мере увеличения заряда катиона eZ величина эксцентриситета уменьшается и различие между энергией связи по (3.40) также уменьшается. Этим объясняется поведение зависимости $\Delta I^{(Z-2)+}(z)$ по рис. 2.7 в области $Z=1 \div 30$ (см. раздел 2.3.2).

Имея данные ε_1 и $a_{He} = 0,44\text{А}$ можно определить малую полуось гелия по (3.32), так что $b_{He} = 0,30\text{А}$, а также максимальное a_{max} и минимальное a_{min} расстояние электрона до фокуса (ядра), так что $a_{max} = c + a = 0,77\text{А}$ и $a_{min} = 0,11\text{А}$ (здесь c — расстояние между фокусом и центром эллипса).

Критерием правомерности принимаемой модели может служить эксперимент. Наиболее точными измеряемыми величинами атомов являются

потенциалы ионизации и поляризуемости атомов и ионов [16–18]. В настоящее время получены и систематизированы данные по потенциалам ионизации почти всех многозарядных катионов и атомов в возбужденном состоянии, а также оптических спектров большинства атомов таблицы Менделеева [15–18]. Анализ этих данных показал на хорошее согласие их с рассчитываемыми величинами энергии связи по (3.42).

В настоящее время имеются высокоточные данные по поляризуемостям благородных газов, в том числе атома гелия, $\alpha = 0,205\text{Å}^3$ [13, 18]. Поляризуемость — это атомная константа, являющаяся количественной мерой фундаментального свойства атомов, которое заключается в их способности к упругой деформации во внешних электрических полях. Поляризуемость непосредственно связана с геометрическими размерами атомов.

Для установления этой связи необходимо составить уравнение баланса сил, возникающих в процессе поляризации атомов [3, 13]. С одной стороны, на атом действует сила внешнего электрического поля E : $F_E = eE$, которая приводит к возмущению исходного состояния атома. С другой стороны, возникает противодействующая сила F_a , стремящаяся удержать атом

в устойчивом состоянии и определяемая как $F_a = -\frac{1,5e^2}{2a^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a}$, где $\frac{1,5e^2}{2a^2}$

сила кулоновского притяжения электрона к ядру $+2e$ (с учетом соотношений (3.38)); a — радиус, соответствующий устойчивому равновесному состоянию атома; величина $\frac{2\Delta a}{a}$ характеризует относительное возмущение

энергетического состояния атома. В равновесном состоянии $F_E = F_a$, так что

$$\frac{1,5e^2}{2a^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a} = eE = \frac{ep_i}{\alpha} = \frac{e^2\Delta\bar{a}}{\alpha},$$

где a — радиус атома, p_i — индуцированный дипольный момент, равный $p_i = e\Delta\bar{a}$. Следует отметить, что входящая в уравнение величина $\Delta\bar{a}$ является усредненной

$$\Delta\bar{a} = \frac{2\Delta a_{\parallel} + 2\Delta a_{\perp}}{3},$$

где $\Delta a_{\parallel}$ — приращение величины a в направлении по полю E и $\Delta a_{\perp}$ — в направлении, перпендикулярном полю E , $\Delta a_{\perp} = 0$. Коэффициент 2 при $\Delta a_{\parallel}$ представляет два локальных диполя атома.

Решение уравнения баланса с учетом величины $\Delta\bar{a} = \frac{2}{3}\Delta a_{\parallel}$ дает

$$\alpha_{\text{He}} = \bar{a}_{\text{He}}^3.$$

Рассчитанный по данному соотношению эффективный радиус равен $\bar{a}_{\text{He}} = 0,59\text{Å}$; это так называемый поляризационный радиус. Полу-

ченный таким образом радиус a_{He} гелия в качественном отношении согласуется с полученными выше геометрическими параметрами эллиптической орбиты a , b и c . При этом следует помнить, что эффективный радиус $\bar{a}_{He}$ — это результат усреднения атома по всем угловым ориентациям. Рассчитанная по данным $\bar{a}_{He}$ (в приближении $\bar{a}_{He} = 2a_{He}$, где a_{He} — эффективный атомный радиус [3]), энергия связи $\mathcal{E}_{He}$ неплохо согласуется с измеренным потенциалом ионизации I_{He} .

Полученное выше значение эксцентриситета гелия $\varepsilon = 0,74$ оказывается достаточно близким к 1, — предельному значению, при котором траектория электрона остается еще замкнутой (при $\varepsilon > 1$ орбита становится параболической). Физически это означает, что возмущение одноэлектронной круговой орбиты катиона гелия весьма существенно и должно проявляться в повышенной эллиптичности орбиты гелия (см. рис. 3.10).

Можно ожидать, что по мере увеличения заряда ядра $+eZ$ возмущающее действие второго электрона на состояние катиона гелия будет уменьшаться. На рис. 3.11 представлена зависимость эксцентриситета двухэлектронных катионов от порядкового номера элемента данных катионов в таблице Менделеева. Эта зависимость иллюстрирует быстрое падение эксцентриситета в области низких Z и стремление его к нулю в области больших Z , тем самым, отражая стремление к переходу эллиптических орбит гелийподобных структур к круговой орбите. Полученные выше соотношения для атома гелия позволяют на его примере применимость к эллиптическим электронным орбитам 3-го закона Кеплера [1].

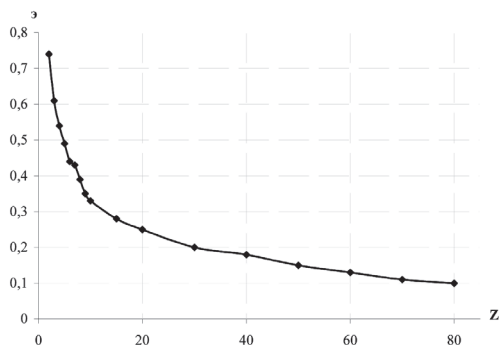


Рис. 3.11. Зависимость эксцентриситета гелийподобных катионов от порядкового номера элемента

Введем понятие секториальной скорости, которая по определению задается соотношением

$$c = \frac{rV}{2},$$

где r — расстояние между электроном и фокусом эллиптической орбиты.

За полный период обращения T радиус опишет площадь

$$S = cT \quad \text{или} \quad S = \frac{LT}{2m},$$

где учтено соотношение между секториальной скоростью c и моментом количества движения, т.е. $L = 2mc$.

С другой стороны, площадь S эллипса с полуосями a и b равна

$$S = \pi ab = \pi a^2 \sqrt{1 - \vartheta^2}.$$

Сравнивая между собой площади по приведенным выше формулам, получаем

$$LT = 2\pi m a^2 \sqrt{1 - \vartheta^2}$$

или с учетом (3.23)

$$L^2 = mZ^2 e^2 a (1 - \vartheta^2).$$

После простых преобразований получаем [1] выражение 3-го закона Кеплера

$$\frac{a^3}{T} = \frac{Ze^2}{4\pi^2 m} = \text{const}.$$

Это выражение можно представить в следующем виде

$$a^3 = \frac{Ze^2}{\omega^2 m}, \quad (3.49)$$

где ω — круговая частота обращения электрона.

С другой стороны, величина $e^2/m\omega^2$ представляет собой деформационную поляризуемость α (см. раздел 3.1.3), причем $\alpha = a^3$; это уравнение соответствует основному уравнению (2.5) деформационной поляризации. Удивительным образом совершенно разные явления атома сомкнулись в общем математическом описании, отражая тем самым единство внутриатомных процессов. Таким образом, атом гелия представляет систему двух жестко связанных между собой эллиптических орбит с общим фокусом на ядре. Эксцентриситет орбит очень большой и орбиты представляются почти раздельными. Неопределенность геометрических параметров электронных орбит гелия обусловлена неопределенностью энергии связи электронов, которая связана с принятым в настоящее время приближением равенства ее потенциалу ионизации, т.е. $\mathcal{E}_{\text{He}} \approx I_{\text{He}}$. В дальнейшем уточнение геометрических параметров гелия может идти по двум направлениям. По пути определения систематической погрешностью измерения потенциала ионизации, обусловленной неопределенностью энергетического состояния атома в процессе его ионизации, и по пути уточнения связи между поляризационным

$\rho_a = a_{He}$ и атомным радиусом a_{He} по методу, основанному на соотношении

$$\mathcal{E}_{He} = \frac{-e^2}{2a} \approx \frac{-e^2}{a_p}, \text{ где } a_p = \bar{a}_{He} = \sqrt[3]{\alpha} [3].$$

3.1.5. Атомы II группы

Характерной особенностью атомов II группы является наличие на их внешних оболочках двух валентных электронов. В приближении недеформируемых остовов атомы могут быть отнесены к категории гелий-подобных, т.е. строение атомов II группы такое же, как у гелия. Отличие лишь в наличии у них внутренних оболочек. Данное обстоятельство приводит к дополнительным трудностям в расчетах параметров атомов.

Так же как и в случае атомов I группы, валентные электроны атомов II группы не могут находиться на уровне с $n=1$ и вынуждены занимать энергетический уровень над остовом. Следуя теореме Гаусса, заряд остова атомов II группы в гипотетическом пределе равен $+2e$, а ожидаемая

величина энергии связи определяется как $\mathcal{E}_{II}^g = -\frac{2e^2}{2a_B n} = \frac{2e^2}{2a_B \cdot 2} = 13,6 \text{ эВ}$,

соответствующая радиусу $a_{II}^g = 2a_B$.

Отличие измеряемых потенциалов I_{II} от гипотетической энергии $\mathcal{E}_{II}^g$, очевидно, связано с эллиптичностью (ε), обусловливаемой проявлением электрон-электронных взаимодействий на поведение каждого из валентных электронов в центральном поле ядра (остова). Решением движения каждого из электронов атомов II группы по аналогии с (3.41) выступает энергия

$$\mathcal{E}_{II} = \frac{2e^2}{2a_{II}} (\sigma - 1/4), \quad (3.50)$$

где a_{II} — большая полуось эллиптической орбиты каждого электрона. В приближении $\sigma=1$, уравнение (3.50) принимает «гелийподобный» вид (3.43). Тем самым представляется возможным разделить вклады в энергию $\mathcal{E}_{II}$, обусловливаемые эффективным зарядом остова и электрон-электронным взаимодействием.

Эксцентриситет атомов II группы можно найти по формуле, аналогичной (3.26) и (3.44)

$$I_{II} = \mathcal{E}_{кр} (1 - \varepsilon_{II}^2), \quad (3.51)$$

где I_{II} — потенциал ионизации, $\mathcal{E}_{кр}$ — энергия круговой орбиты гипотетического атома, в качестве которого выступает одноэлектронный катион

атома II группы, $\mathcal{E}_{кр} = I_{II}^+ = \frac{2e^2}{2a_{кр} \cdot 2} = 13,6 \text{ эВ}$. Рассчитанные эксцен-

триситеты II э атомов II группы приведены в таблице П 3.2. Большая полуось атомов II группы может быть рассчитана по формуле

$$a_{II} = \frac{2e^2(1-1/4)}{2I_{II}}. \quad (3.52)$$

Эта формула получена с учетом исходного уравнения (3.50). В данной формуле численное значение $1/4$ представляет факт наличия электрон-электронного взаимодействия у атомов II группы, вызывающее расщепление круговой орбиты на пару связанных эллиптических орбит. Вклад, обусловленный эффектом экранирования, содержится в собственно измеряемой величине I_{II} . Такое разделение вкладов энергии в (3.50) позволяет связать между собой потенциал ионизации I_{II} и искомую величину – большую полуось a_{II} . Данные расчета приведены в таблице П 3.2. По данным a_{II} и ε_{II} также можно рассчитать малую полуось и максимальное a_{max} и минимальное a_{min} расстояния валентных электронов до фокуса по формулам $a_{max} = a_{II}(1+c)$, $a_{min} = a_{II}(1-c)$, где $c = a_{II}\varepsilon_{II}$.

Большая полуось эллиптической орбиты закономерно возрастает в ряду атомов II группы с увеличением их порядкового номера. Малая полуось атомов изменяется в небольших пределах и отображает разнонаправленный характер влияния на нее эксцентриситета и константы экранирования.

На рис. 3.12 приведены электронные орбиты атомов II группы, полученные в вычислительном эксперименте, выполненном аспирантом А.И. Демидюком. Орбиты атомов подобны орбите гелия. Между собой

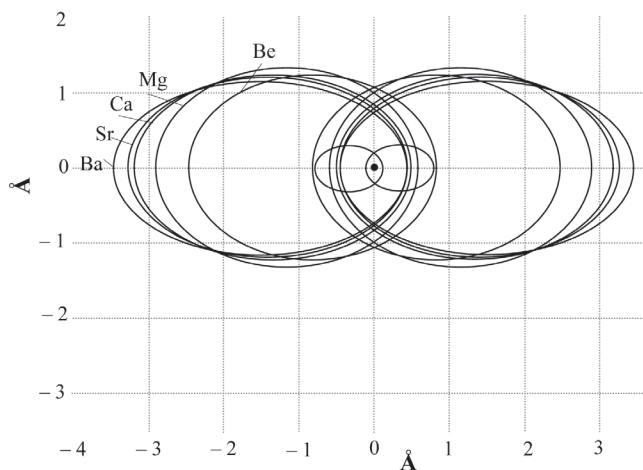


Рис. 3.12. Эллиптические орбиты атомов II группы

они немного различаются, отражая различие параметров σ и ε . Они дают наглядное представление о динамике электронов и планетарном строении атомов II группы.

Константу экранирования можно определить, используя однозначную связь ее с потенциалом ионизации однозарядных катионов атомов II группы

$$\sigma = \frac{I_{II}^{2+}}{\mathcal{E}_{II}^{2+}}, \quad (3.53)$$

где $\mathcal{E}_{II}^{2+}$ — энергия связи электрона невозмущенной круговой орбиты однозарядного катиона атомов II группы.

С учетом выражений (3.42) и (3.26) уравнение (3.44) можно представить в следующем виде

$$1 - \varepsilon^2 = \left(\frac{Z\sigma - 1/2}{Z\sigma} \right)^2. \quad (3.54)$$

Как и следовало ожидать, эксцентриситеты *He*- и *Be*- подобных катионов хорошо коррелируют между собой. По рассчитанным величинам ε построены зависимости $\varepsilon(Z)$ для 2-х электронных катионов *He*, *Be* и *Ba* (рис. 3.13). Они ведут себя единообразно, быстро спадая в области малых Z и асимптотически приближаясь к предельному значению $\varepsilon = 0$ в области гипотетических $Z > 100$. Зависимости $\varepsilon(Z)$ катионов промежуточных атомов (*Mg*, *Ca*, *Sr*) находятся в пределах зависимостей $\varepsilon(Z)$, показанных на рис. 3.13. Зависимости $\varepsilon(Z)$ наглядно отражают характер изменения эллиптических орбит, которые по мере увеличения Z приближаются к круговой орбите. Зависимости $\varepsilon(Z)$ позволяют объяснить необычное поведение зависимостей энергии связи многозарядных катионов от порядкового номера (см. рис. 2.7).

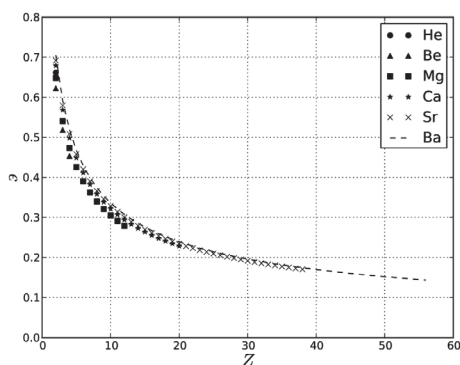


Рис. 3.13. Зависимость эксцентриситета многозарядных катионов атомов II группы

Квазигелийподобные катионы. К разряду квази-*He*-подобных катионов в настоящей работе приняты катионы, имеющие на своих внешних оболочках по два электрона. К ним относятся катионы, образуемые путем удаления у атомов соответствующих периодов внешних электронов кроме двух последних; это *Be*-, *Mg*-, *Ca*-, *Sr*-, *Ba*- и *Ra*-подобные катионы. Такого рода катионы K_n^{N+} структурно изоморфны атомам щелочно-земельных металлов (ЩЗМ), которые в свою очередь изоморфны атому гелия. Заряд катиона K_n^{N+} , принадлежащий n -му периоду таблицы Менделеева, равен $N = N - 2$, где N — порядковый номер элемента в соответствующем n -м периоде. Общим для всех ЩЗМ-подобных катионов K_n^{N+} признаком является их соответствие структуре, образуемой двумя симметричными относительно остова электронами.

В процессе исследования ЩЗМ-подобных катионов выявлена эмпирическая закономерность, которая проявляется в количественном соотношении между одно- и двухэлектронными катионами, а именно [3]

$$I_n^{N+} = \frac{N_n}{N_{n+1}} I_n^{(N+1)+}, \quad (3.55)$$

где I_n^{N+} и $I_n^{(N+1)+}$ — потенциалы ионизации N -го и $(N + 1)$ -го порядков одно- и двухэлектронных катионов соответственно; N_n — порядковый номер атома в n -м периоде таблицы Менделеева.

Например, для атомов II группы (т.е. для $N_n = 1$) данная закономерность принимает вид

$$2I_{II}^+ = I_{II}^{2+}. \quad (3.56)$$

Смысл данной закономерности заключается в том, что энергия связи двухэлектронных эллиптических орбит близка к энергии квазикруговой орбиты атомов II группы

$$I_{II}^+ = \mathcal{E}_{II} = -\frac{e^2(2-1/2)^2}{2a_B}, \quad (3.57)$$

которая в свою очередь приблизительно равна энергии одноэлектронных катионов $I_{II}^{2+} = -\frac{4e^2}{2a_B}$, так что в приближении $9/4 \approx 2$ имеем $2I_{II}^+ = I_{II}^{2+}$. Механизм выравнивания этих величин связан с характерными особенностями электронных конфигураций атомов I и II групп и эксцентриситетов их эллиптических орбит.

У атомов I константы экранирования больше единицы и тем самым однозначно предопределяет эксцентриситет ε_1 . У двухэлектронных атомов вместе с константой экранирования вступают в силу электрон-электронные взаимодействия, которые ослабляют силы притяжения электронов к

остову. Это означает, что присутствие второго электрона на оболочке атома стремится уменьшить его эксцентриситет ε_{II} по сравнению с эксцентриситетом одноэлектронной орбиты. Происходит автоматическая компенсация эллиптичности, обусловленной действием заряда q остова и встречным действием электрон-электронного взаимодействия.

Аналогичным образом можно показать правомерность данного правила (3.55) для многозарядных катионов. При этом сравнению подлежат катионы с одноэлектронной орбитой и катионы с двумя связанными между собой эллиптическими орбитами.

В процессе анализа экспериментальных данных по потенциалам ионизации (см. раздел 2.3) была выявлена еще одна удивительная закономерность, которую можно записать в виде правила (см. таблицу П 2.9):

$$I_{N-2}^{(N-1)+} = I_{N-1}^{(N-1)+}, \quad (3.58)$$

где $I_{N-1}^{(N-1)+}$ — потенциал ионизации одноэлектронного катиона атома с порядковым номером в одном из периодов, равным $(N-1)$; $I_{N-2}^{(N-1)+}$ — то же, но двухэлектронного катиона атома с порядковым номером $(N-2)$.

Это правило, правило совпадений, означает, что потенциалы ионизации катионов близлежащих атомов с одной и двумя эллиптическими орбитами равны между собой. Его можно пояснить на примере атомов одного периода:

$$I_{\text{B}}^{2+} = I_{\text{C}}^{2+}, \quad I_{\text{C}}^{3+} = I_{\text{N}}^{3+}, \quad I_{\text{N}}^{4+} = I_{\text{O}}^{4+}, \quad I_{\text{O}}^{5+} = I_{\text{F}}^{5+}, \quad I_{\text{F}}^{6+} = I_{\text{Na}}^{6+}$$

Также как правило по (3.57) закономерность (3.58) заключается в равенстве энергии центрального поля у одноэлектронных эллиптических орбит и связанных эллиптических орбит двухэлектронных катионов.

К атомам II группы в возбужденном состоянии планетарная модель применима в такой же мере, в какой она применима к водородоподобным структурам. В этом случае остов атома сохраняет свою роль положительно заряженного центра-аттрактора, в поле которого движется возбуждаемый электрон. Движение электрона описывается с помощью дифференциального уравнения (3.7) с учетом закона квантования энергии в соответствии с условием резонанса $r = na_{\text{B}}$, n — главное квантовое число. Как и прежде здесь первое слагаемое представляет кинетическую энергию движения валентного электрона, а второе — потенциальную энергию кулоновского притяжения электрона к остоу, имеющего заряд $q = +\sigma e$.

Анализ экспериментальных данных показывает [16], что спектры атомов II группы оказываются близкими к спектру атома водорода. Их энергетические уровни сильно различаются только для основного (невозмущенного) состояния ($n=1$) атомов. По мере увеличения числа n , уровни многоэлектронных атомов и уровни атома водорода сближаются и различие между ними становится незначительным уже при $n > 4$. В

пределе $n \rightarrow \infty$, атом ионизируется и становится однозарядным катионом Me^+ . Природа различия реального (наблюдаемого) и теоретического (водородного) спектров в целом понятна и объясняется различием у атомов эффективных зарядов их остовов.

На рис. 3.14 приведены потенциальные функции $\mathcal{E}(r)$ гелия и атомов II группы. Таким образом, обсуждаемая модель попарно связанных эллиптических орбит с общим фокусом (притягивающим центром) позволяет объяснить оптические спектры гелийподобных систем и тем самым может служить убедительным доказательством применимости планетарной модели Резерфорда-Бора к атому гелия и гелийподобным структурам.

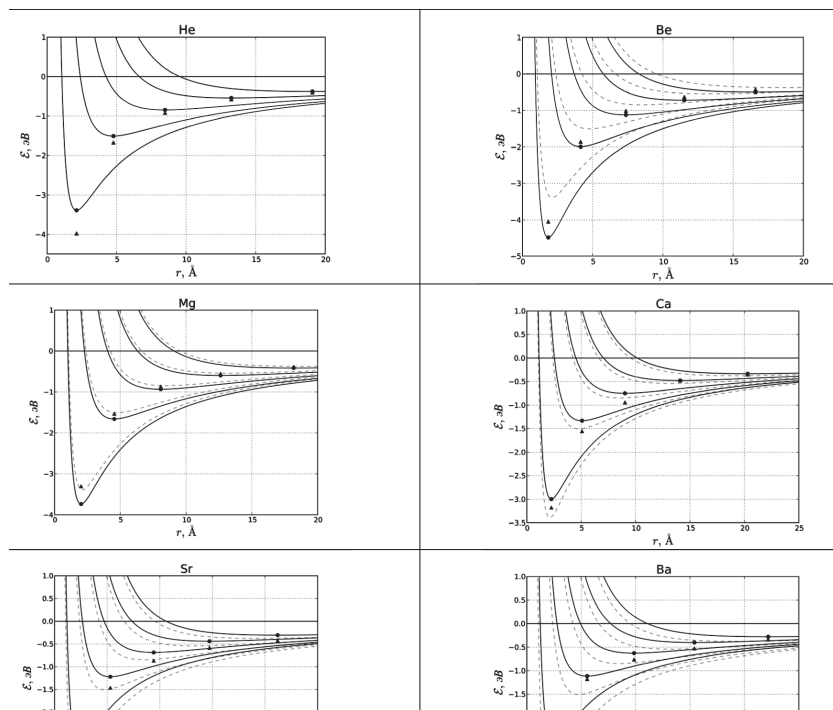


Рис. 3.14. Потенциальные функции атомов II группы в возбужденном состоянии

Точками отмечены теоретические минимумы, треугольниками — экспериментальные данные, пунктирными линиями — возбужденные состояния атома водорода

Для проверки модели строения атома, основанной на планетарной модели Резерфорда-Бора аспирантом Демидюком А.И. был проведен вычислительный эксперимент, в рамках которого создана программа, кото-

рая позволяет визуализировать вращение электронов по орбитам, а также проводить численное интегрирование в реальном масштабе времени.

Таким образом, строение атомов II группы такое же, как у гелия. Они состоят из остова, образованного из $(n - 1)$ внутренних оболочек, и валентной оболочки, представляющей пару связанных между собой орбит. Описание атомов достигается с помощью атомных констант — энергии связи $\mathcal{E}_{II}$ и радиуса a_{II} . Зеркально-симметричная конфигурация валентной оболочки ограничивает возможность каждому из его электронов образовывать химические связи (см. раздел 4.2). Данное обстоятельство приведет к тому, что атомы II группы отличает относительно низкая химическая активность как следствие нулевого дипольного момента, определяющего электрическую активность атомов. Свидетельством тому чрезвычайно слабые энергии химической связи атомов, образующих молекул типа X_2 [17], а также предельно низкие величины энергии сродства к электрону. Конфигурация молекул типа BeH_2 соответствует зеркальной симметрии $C_{\infty v}$ (IVa), что является следствием зеркально-симметричной конфигурации атомов II группы таблицы Менделеева.

3.1.6. Атомы IV группы

Анализ имеющихся экспериментальных данных по энергиям связи и по потенциалам ионизации атомов водорода и гелия, а также водородо-подобных и гелийподобных систем показывает, что они отвечают планетарной модели Резерфорда-Бора [3]. При переходе к атомам III группы, имеющим 3-х электронные оболочки, появляются новые особенности в характере движения электронов. Экспериментальные зависимости энергии связи от порядкового номера элемента в соответствующем периоде $I_n(N_n)$ (рис. 2.11) обнаруживают у них излом при $N_n = 2$, причем крутизна этих зависимостей уменьшается приблизительно в два раза. Можно предположить, что данная особенность связана с тем, что плоские орбиты с тремя электронами не устойчивы. Чтобы оболочка сохранила правильную геометрическую конфигурацию (в данном случае правильный треугольник) и не потеряла свою устойчивость, три валентных электрона должны образовать три относительно независимые эллиптические орбиты. В результате получается правильный динамический треугольник с переменной стороной, который вращается вокруг своего центра-ядра (остова) с частотой обращения каждого из электронов по своим орбитам (рис. 1.1в и 1.2в). Гипотеза независимых эллиптических орбит подтверждается строением молекул типа BH_3 ; наличие независимых связей BH у которых возможно только в предположении независимых орбит у центрального атома B , предоставляющего свои электроны для формирования химических связей. Эллиптичность электронных орбит отражена в уравнении (3.1) членом с радиальной составляющей скорости dr/dt и соответствующим вкладом в кинетическую энергию.

Следуя гипотезе высокосимметричных оболочек к атомам с тремя и большим числом электронов на внешней оболочке применимо уравнение (3.6). С учетом эффекта экранирования его следует записать в следующем виде:

$$\mathcal{E}_{\text{III}} = \mathcal{E}_{n-\text{я}} + \mathcal{E}_{e-e} = \mathcal{E}_{\text{III}}^g N^2 \sigma^2 - \mathcal{E}_{\text{III}}^g (N^2 \sigma^2 - N\sigma) = \mathcal{E}_{\text{III}}^g N\sigma. \quad (3.59)$$

Энергия связи электронов эллиптических орбит отличается от (3.6) наличием параметра σ , который входит в (3.59) линейно. Данное обстоятельство, казалось бы, упрощает установление параметров атомов. Однако, как показали предшествующие исследования, искомые величины $\mathcal{E}$ и a , b в значительной мере зависят не только от константы σ , но и от фактора эллиптичности.

Одним из замечательных свойств эллиптических орбит является то, что энергия связи $\mathcal{E}$ представляет сохраняющуюся величину. Данное обстоятельство в методическом отношении упрощает решаемую задачу. В сочетании с моделью независимых эллиптических орбит это позволяет, как было отмечено выше, многоэлектронную задачу свести к одноэлектронной; ее решением является энергия $\mathcal{E}$. Дополнительным упрощением задачи служит то, что у одноэлектронных орбит энергия связи с хорошим приближением может быть представлена измеряемой величиной — потенциалом ионизации, т.е. $\mathcal{E} \approx I_{\text{III}}$.

Общий подход к определению параметров 3-х электронных оболочек атомов III группы такой же как при выводе уравнения (3.50). В приближении независимых и равноправных орбит 3-х электронных оболочек атомов III группы для описания движения электрона на эллиптической орбите можно принять одноэлектронное уравнение (3.7). Благодаря тригональной симметрии атомов III группы, все три валентные электроны неразличимы и тождественны. В этом случае образование атомов A_{III} можно представить как результат возмущения исходного состояния 2-х зарядного катиона A_{III}^{2+} (с одним валентным электроном) двумя другими валентными электронами. В качестве критерия исходного состояния одноэлектронного катиона здесь выступает круговая орбита. Переход от катиона A_{III}^{2+} к атому A_{III} сопровождается возмущением энергетического состояния, в результате чего энергия связи электрона изменяется от $\mathcal{E}_{\text{III}}^{2+}$ до $\mathcal{E}_{\text{III}}$, а электроны принимают эллиптические орбиты. В конечном состоянии валентные электроны жестко связаны между собой в виде правильного динамического треугольника (см. раздел 1.2.7). В силу пространственной симметрии электронной конфигурации атомов A_{III} параметры всех трех эллиптических орбит одинаковы и для них применимо уравнение движения (по аналогии с (3.50))

$$\mathcal{E}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{3e^2\sigma}{r} + \frac{e^2}{r}\eta, \quad (3.60)$$

где первое слагаемое представляет кинетическую энергию, второе слагаемое — потенциальную энергию электрона в центральном поле остова атома с зарядом $Ze\sigma$, третье слагаемое — энергия взаимного отталкивания валентных электронов с учетом коэффициента корреляции η электронов.

Решением данного уравнения по аналогии с (3.50) является энергия связи

$$\mathcal{E}_{III} = \frac{-e^2}{2a_{III}}(3\sigma - 1) = \frac{-3e^2(\sigma - 1/3)}{2a_{III}} = \mathcal{E}_{IIIкр} (1 - \varepsilon_{III}^2), \quad (3.61)$$

где $\mathcal{E}_{IIIкр}$ — энергия связи гипотетических атомов III группы с круговой орбитой, $\mathcal{E}_{IIIкр} = 20,4$ эВ; ε_{III} — эксцентриситет; a_{III} — большая полуось эллиптической орбиты электрона, входящей в (3.61); коэффициент для атомов III группы $\eta = 1$. Он находится в результате определения энергии взаимного отталкивания $\mathcal{E}_{ee}$ электронов. Поясним это. В силу тригональной симметрии, энергия $\mathcal{E}_{ee} = e^2/a_{III}$ представляет собой энергию взаимного отталкивания каждого из электронов двумя другими электронами. Здесь при расчете η использовано выражение (3.5), которое применимо и к оболочкам с числом электронов более двух.

Константа экранирования в (3.61) может быть найдена независимым способом по данным энергии одноэлектронных катионов I_{III}^{3+} атомов III группы, которые зависят преимущественно от эффекта экранирования и исключают вклад от электрон-электронных взаимодействий, так что

$$\sigma = I_{III}^{3+} / \mathcal{E}_{IIIкр}^{3+}, \quad (3.62)$$

где $\mathcal{E}_{IIIкр}$ — энергия связи электрона на круговой орбите одноэлектронных катионов атомов III группы, $\mathcal{E}_{кр}^{3+} = 30,6$ эВ.

Характерным для атомов III группы является то, что их константы экранирования варьируются в достаточно больших пределах (см. таблицы П 3.3) и значительный вклад в эллиптичность орбит вносят электрон-электронные взаимодействия. Поэтому величина энергии связи $\mathcal{E}_{III}$ по (3.61) в значительной степени зависит от члена с коэффициентом $1/3$. Ее влияние оказывается настолько существенным, что при переходе от 2-х электронных конфигураций атомов к 3-х электронным, энергия связи $\mathcal{E}_{III}$ не только не увеличивается (в связи с увеличением заряда остова), но даже немного уменьшается по сравнению с энергией $\mathcal{E}_{II}$. Физический смысл данного эффекта заключается в том, что добавление на внешнюю оболочку 3-го электрона приводит к резкому увеличению эксцентриситета ε_3 и соответствующему уменьшению энергии $\mathcal{E}_{III}$ ($III \approx I$). Именно этим можно объяснить наблюдаемый излом у зависимости $\mathcal{E}(N)$ (см. раздел 2.3.4; рис. 2.11).

Большую полуось атомов III группы можно найти по аналогии с (3.52)

$$a_{III} = \frac{3e^2(1-1/3)}{2I_{III}}, \quad (3.63)$$

где слагаемое с коэффициентом 1/3 отвечает за форму электронной конфигурации, а вклад эффекта экранирования содержится в потенциале I_{III} .

Погрешность расчета большой полуоси a_{III} по (3.63) определяется в преобладающей мере систематической погрешностью измерения потенциала ионизации I_{III} , обусловливаемой неопределенностью энергетического состояния атома в процессе его ионизации. Эту погрешность можно выявить на основе анализа зависимостей потенциала ионизации многозарядных катионов от числа N электронов на внешней оболочке (от порядкового номера элемента в соответствующем периоде), т.е. $I^{N+}(N)$.

С этой целью обратимся к рис. 2.13 (раздел 2.3.4), на котором представлены такого рода зависимости $I^{N+}(N)$ для разных периодов таблицы Менделеева. Видно, что текущие значения энергии I^{N+} смещены систематическим образом относительно соответствующей гипотетической линейной зависимости $\mathcal{E}_n^s N$ (нанесены пунктирными линиями), которой соответствуют точные значения энергии $\mathcal{E}_n^s N$ (потенциала ионизации). Разность значений $(I_n^{N+} - \mathcal{E}_n^s N)$ для каждого катиона представляет систематическую погрешность измерения потенциала ионизации I_n^{N+} .

Атомам III группы соответствуют данные энергий катионов с тремя электронами, которые получают в результате шестикратной ионизации атомов благородных газов. Данные, необходимые для расчета систематической погрешности потенциалов I_{III} приведены в таблице П 2.8. Для атомов III группы указанная погрешность оценивается на уровне 15%. В таблице П 3.3 приведены скорректированные на эту погрешность данные по геометрическим параметрам a , b , c .

Для нескольких атомов III группы имеются экспериментальные данные по поляризуемостям, которые позволяют независимым путем рассчитать радиусы атомов и их энергии связи. Чтобы найти соответствующие выражения, нужно составить уравнение баланса сил по аналогии с (2.7) (см. раздел 2.2):

$$\frac{N\sigma e^2}{2a_{III}^2} \cdot \frac{2\Delta a}{a_{III}} = \frac{e^2 \Delta a_{\square}}{\alpha_{III}}, \quad (3.64)$$

где $\Delta a_p = 3\Delta a$.

Здесь слева — сила, компенсирующая возмущение электронной оболочки и представляющая соответствующее изменение силы, которая определяет энергию связи каждого из электронов с остовом атома, заряд которого равен $+eN\sigma$ (N — число электронов на внешней оболочке). Из этого уравнения следует

$$\alpha_{III} = \frac{3a_{III}^3}{N_{III}\sigma} = \frac{a_{III}^3}{\sigma} \quad (3.65)$$

и, соответственно,

$$a_{III} = (\alpha_{III}\sigma)^{1/3}. \quad (3.66)$$

У атомов III группы результирующий дипольный момент равен нулю, поэтому измеренная поляризуемость определяется деформационной составляющей, $\alpha_{III} = \alpha_g$.

Рассчитанные по (3.63) радиусы a_{III} приведены в таблице П 3.3. В общем, они неплохо коррелируют с данными геометрических параметров эллиптических орбит.

Итак, атомы III группы таблицы Менделеева представляют собой квазисферы с приблизительно одинаковыми эффективными радиусами a_{III} , которые формируются в результате усреднения на относительно больших временных интервалах трех независимых эллиптических орбит валентных электронов с общим для них фокусом на ядре. Движения электронов на каждой из орбит синхронизированы, а мгновенное положение электронов соответствует симметричной конфигурации $D_{3h}(VIIa)$ в виде правильного треугольника. Такое строение внешней оболочки атома обеспечивает ему способность к образованию до трех независимых химических связей, определяя тем самым валентность, присущую атомам III группы. Дипольное строение внешней оболочки атомов объясняет высокую химическую активность их атомарного состояния.

Атомы IV группы. Согласно диполь-оболочечной модели внешняя оболочка атомов IV группы образована четырьмя независимыми эллиптическими орбитами, обуславливая у них валентность от 1 до 4. Электроны внешней оболочки образуют высокосимметричную тетраэдрическую конфигурацию (см. рис. 1.12). Движения электронов по своим орбитам строго синхронизированы (за счет сил взаимного отталкивания электронов друг от друга). Поэтому размеры атомов периодически изменяются (с частотой обращения электронов по своим орбитам) в пределах между большой и малой полуосьми эллиптической орбиты. Каждый из электронов находится в центральном поле остова, предположительно имеющего в соответствии с теоремой Гаусса заряд $+4e$. В действительности из-за наличия эффекта экранирования он отличается от гипотетической величины $4e$ и определяется эффективным зарядом $+Q$, где $Q = 4\sigma e$, σ – константа экранирования, численно зависящая от размеров и свойств внутренних оболочек атома.

Каждый из электронов образует с остовом атома локальный дипольный момент, наличие которого объясняет достаточно высокую химическую активность атомарного состояния атомов IV группы, причиной которой выступают электростатические взаимодействия локальных дипольных момен-

тов атома с окружающими его микрочастицами. Каждый из 4-х электронов выступает в роли связующего фактора при формировании химической связи. Число независимых орбит определяет валентность атомов.

Независимость эллиптических орбит допускает возможность применения к их описанию одноэлектронного уравнения (3.7). Его решением выступает энергия связи по (3.25). Для одноэлектронных систем в приближении недеформируемого остова, как было показано ранее, может быть принято равенство энергии связи потенциалу ионизации, т.е. $\mathcal{E}_{IV} \approx I_{IV}$. Данное обстоятельство очень важно, поскольку оно открывает путь для определения геометрических параметров атомов. Общий подход к расчету радиуса a_{IV} и параметров эллиптической орбиты такой же, как и в случае атомов III группы.

Уравнение (3.8) в приложении к атомам IV группы принимает вид

$$\mathcal{E}_{IV}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{4e^2}{n} + \frac{e^2\eta}{r}, \quad (3.67)$$

где первое слагаемое представляет кинетическую энергию, второе — потенциальную энергию притяжения каждого электрона центральным полем остова, третье — энергию взаимного отталкивания электронов; расчет коэффициента η дает $\eta = 3/2$. Решением данного уравнения выступает энергия связи

$$\mathcal{E}_{IV} = -\frac{4e^2}{2a_{кр}}(\sigma - 3/8) = \mathcal{E}_{кр}(1 - \varepsilon_{IV}^2), \quad (3.68)$$

где $\mathcal{E}_{IVкр}$ — энергия связи гипотетических атомов IV группы с круговой орбитой, $\mathcal{E}_{IVкр} = 27,2\text{эВ}$; ε_{IV} — эксцентриситет эллиптической орбиты электронов в центральном поле остова.

В выражении для энергии $\mathcal{E}_{IV}$ компенсирующее действие электрон-электронных взаимодействий снижается (за счет уменьшения множителя с $(1 - 1/3)$ до $(1 - 3/8)$), а потенциалы ионизации немного увеличиваются. В результате приращение энергии связи становится положительным и величина энергии $\mathcal{E}_{IV}$ повышается по сравнению с энергией $\mathcal{E}_{III}$ (см. раздел 2.3.4; рис. 2.11).

Большая полуось орбиты атомов IV группы определяется по формуле, аналогичной (3.50), так что

$$a_{IV} = \frac{4e^2(1 - 3/8)}{2I_{IV}}. \quad (3.69)$$

Здесь слагаемое с коэффициентом $3/8$ представляет «конфигурационный» вклад и находится из простых геометрических построений. Вклад, обусловленный эффектом экранирования, включен в потенциал

ионизации I_{IV} . Погрешность определения потенциалом I_{IV} на основании анализа данных потенциалов ионизации многозарядных катионов (см. раздел 2.3.4, таблица П 2.8, рис. 2.13) оценивается на уровне (15–20)%.

Рассчитанные и скорректированные на погрешность измерения потенциала I_{IV} геометрические параметры a , b , c приведены в таблице П 3.4. В ряду атомов IV группы их размеры (a , b , c) закономерно увеличиваются, а по отношению к атомам предшествующей III группы они немного уменьшаются.

Итак, атомы IV группы таблицы Менделеева представляют собой квазисферы с приблизительно одинаковыми эффективными радиусами $\bar{a}_{IV}$ ($\approx 1,6\text{Å}$), которые образуются в результате усреднения на относительно больших временных интервалах четырех независимых эллиптических орбит валентных электронов. Движения электронов синхронизированы между собой, так что они образуют динамический тетраэдр. При такой конфигурации внешней оболочки атомы IV группы приобретают способность формировать до четырех химических связей, что соответствует валентности от 1 до 4. Тетраэдрические конфигурации внешних оболочек соответствуют наивысшей пространственной симметрии $T_d(XIII\delta)$. Тетраэдрическая модель атомов IV группы имеет экспериментальное подтверждение в виде тетраэдрической конфигурации молекул типа CH_4 , а также радикалов типа аммония N^+H_4 .

3.1.7. Атомы V–VIII групп

Следуя логике формирования орбит, можно ожидать, что атомы V группы должны иметь по 5 независимых эллиптических орбит на внешней оболочке. Молекулы и радикалы на основе атомов V группы действительно подтверждают у них валентность от 1 до 5 [16, 17]. Остается ответить на вопрос об электронном строении внешней оболочки.

Отправным пунктом нашего рассмотрения будет диполь-оболочечная модель (раздел 1.2.7). Будем исходить из принципа центрального поля. Это означает, что энергии связи для всех 5 электронов должны быть одинаковыми. Единственно возможной конфигурацией в этом случае является тригональная бипирамида, относящаяся к группе симметрии $D_{3h}(VIII\delta)$ [17]. В отношении к атомам V группы можно предположить, что 3 эллиптические орбиты формируют треугольное основание пирамиды и 2 эллиптические орбиты, образуют вершины данной бипирамиды (рис. 1.1д, 3.15а), т.е., в основании пирамиды лежат 3 независимые эллиптические орбиты, образующие симметричную тригональную конфигурацию (1–2–3) и 2 независимые эллиптические орбиты (4–5), перпендикулярные плоскости основания пирамиды (рис. 1.1д, 3.15а). Благодаря симметричному расположению 3-х орбит в плоскости основания и 2-х вершинных орбит достигается баланс сил, действующих между электронами на орбитах, и, соответственно, устойчивость атомов в целом. В условиях общего

для всех электронов притягивающего центра (остова атома) $+5q$ расстояния между ядром и электронами основания и между ядром и электронами в вершинах пирамиды должны несколько различаться (чтобы удовлетворить требованию одинаковой энергии связи для всех электронов). В результате конфигурация атомов принимает форму эллипсоида (на достаточно больших временных интервалах) с периодически изменяющимися большой и малой осями. Она отличается от кубической конфигурации с тремя незаполненными вершинами (рис. 3.15б).

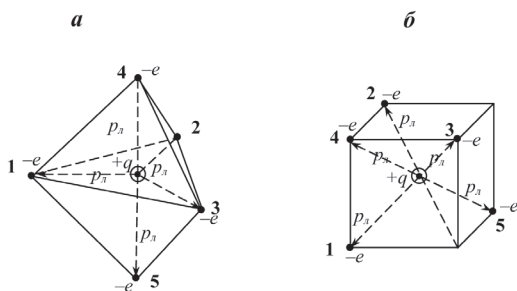


Рис. 3.15. Электронная конфигурация атомов V группы в свободном (а) и «связанном» (б) состоянии

Другим немаловажным обстоятельством для данной конфигурации внешней оболочки является осевое расположение пары орбит. Можно предположить, что эти орбиты представляют жестко связанную систему из пары эллиптических орбит. Это означает то, что локальные дипольные моменты, образованные остовом и электронами такой орбиты, взаимно компенсируют друг друга и делают эту пару связанных электронов (4-5) в электрическом, а, следовательно, и в химическом отношении низкоактивными. По принятой в химии терминологии это так называемая неподеленная пара. Она не участвует в образовании химических связей. Оставшиеся 3 электрона отвечают за присущую атомам V группы валентность, равную трем. Независимость эллиптических орбит подтверждается существованием радикалов типа NH , NH_4 , молекул типа NH_3 и ионов типа NH_4^+ .

Прямым подтверждением конфигурации по рис. 1.1д являются структуры молекул типа PF_5 , у которых 3 атома F находятся в экваториальной плоскости составляют с центральным атомом P углы в 120° , и 2 атома F аксиальной плоскости и составляют углы в 90° плоскости, в которой находятся атомы P и 3 атома F [17]. Такая конфигурация возможна в единственном случае, когда центральный атом P имеет симметричную конфигурацию типа тригональной бипирамиды. Близкую к ожидаемой у атомов V группы тригональной бипирамиды имеют структуры молекул типа NH_3 у которых 2 электрона образуют неподеленную пару и 3 электрона образуют соответствующие 3 химические связи NH .

Структура уравнения движения электронов атомов V группы остается прежней как (3.41), то есть

$$\mathcal{E}_V(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{5e^2}{r} + \frac{e^2\eta}{r}. \quad (3.70)$$

Изменяется только величина внутриатомных взаимодействий, а именно — потенциальная энергия притяжения электронов в центральном поле остова, имеющего заряд $+5e\sigma$ и энергия межэлектронного отталкивания, которая оценивается величиной $2e^2/5a_V$. Энергия связи $\mathcal{E}_V$ как решение данного уравнения (для экстремальных положений электронов на орбите) равна

$$\mathcal{E}_V = -\frac{5e^2(\sigma - 4/5)}{2a_V} = \mathcal{E}_{V_{кр}}(1 - \varepsilon_V^2). \quad (3.71)$$

где $\mathcal{E}_{V_{кр}}$ — энергия связи гипотетического атома V группы с круговой орбитой, $\mathcal{E}_{V_{кр}} V = 34,0$ эВ; ε_V — эксцентриситет.

В этом выражении поправка $\left(\sigma - \frac{4}{5}\right)$ оказывается еще меньшей

по сравнению с поправкой $\left(\sigma - \frac{3}{4}\right)$ в (3.69). Поэтому можно ожидать,

что энергия связи $\mathcal{E}_V$ должна быть больше, чем энергия $\mathcal{E}_{IV}$, что подтверждается экспериментальными данными по потенциалам ионизации. Энергия $\mathcal{E}_V$ закономерно увеличивается в ряду $\mathcal{E}_{III} - \mathcal{E}_{IV} - \mathcal{E}_V$ (например в ряду B-C-N) (см. раздел 2.3.4; рис. 2.11).

Большая полуось атомов V группы определяется по формуле аналогично (3.52)

$$a_V = \frac{5e^2(1 - 2/5)}{2I_V},$$

где I_V — потенциал ионизации атомов V группы таблицы Менделеева.

По данным a_V и ε_V рассчитаны остальные геометрические параметры эллиптической орбиты — b , $a_{\max}$, $a_{\min}$, которые приведены в таблице П 3.5.

Существенным для атомов V группы представляется тот факт, что формирование электронных конфигураций изменяется кардинальным образом. Наблюдаемое у предшествующих атомов I-IV групп последовательное увеличение пространственной размерности, начинающееся нулевой (точка) и завершающееся 3-х мерной (тетраэдр), сменяется принципиально другим способом увеличения емкости оболочек. Это достигается путем уплотнения электронных конфигураций за счет связывания независимых эллиптических орбит в гелийподобные конфигурации. Механизм образования связанных эллиптических орбит можно объяснить кулоновским притяжением 5-го электрона в поле высоко потенциального остова атома. Примером тому

рассмотренная выше тригонально-бипирамидальная конфигурация электроннй оболочки, у которой из общего числа 5 эллиптических орбит две из них в силу зеркальной симметрии образуют связанную пару электронов с нулевым результирующим дипольным моментом (равным сумме двух равных и разнонаправленных локальных дипольных моментов). В результате этого остается 3 активных электрона, обуславливающих валентность атомов V группы. Именно тригонально-бипирамидальная конфигурация атомов V группы в сочетании с неактивной парой электронов (неподеленной парой) предопределяет образование молекул типа NH_3 и PF_5 . Конфигурации атомов с группой симметрии D_{3h} точно соответствуют конфигурации молекул типа PF_5 , когда все 5 электронов образуют химические связи $P-F$. В случае образования молекул типа NH_3 тригонально-бипирамидальная конфигурация переходит в близкую к ней кубическую конфигурацию с тремя незаполненными вершинами.

Таким образом, атомы V группы имеют конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды, у которой плоскость треугольного основания немного смещена относительно остова атома. При этом осевая пара электронов представляет систему с нулевым дипольным моментом и низкой химической активностью (неподеленная пара). Оставшиеся три электрона образуют совместно с остовом атома тригональную пирамиду. Такая конфигурация атомов удовлетворяет условию центрального поля, которое обеспечивает равенство энергий связи всех пяти электронов. Фактически данная конфигурация электронов представляет собой кубическую конфигурацию с тремя незаполненными вершинами, гексаэдрическая симметрия которой обеспечивает энергетическую тождественность валентных электронов.

У атомов VI группы согласно диполь-оболочечной модели имеется 6 независимых эллиптических орбит. В условиях действия центрального поля ядра (остова) валентные электроны образуют октаэдр или близкую к нему квадратную бипирамиду (группа симметрии $O_h(XIV)$) (рис. 1.1ж, 3.16). При этом две пары эллиптических орбит в основании пирамиды представляют собой две связанные пары электронов, которые имеют нулевые дипольные моменты (определяемые как сумма одинаковых и разнонаправленных локальных дипольных моментов P_d). Поэтому электроны 1-4 оказываются электрически связанными они не могут проявлять себя в электростатических взаимодействиях с потенциальным окружением из атомов или молекул. По сути, электроны 1-3 и 2-4 соосных орбит представляют насыщенные связи, у которых химическая активность минимальна. Аналогично электроны 5 и 6 образуют зеркально симметричную пару эллиптических орбит в аксиальной плоскости атома (рис. 3.16а). В целом атом имеет нулевой дипольный момент и два «активных» (валентных) электрона. Такой конфигурации соответствует строение молекул, типа SF_6 . При образовании молекул, типа H_2O , конфигурация атома кислорода проявляет себя в виде кубической конфигурации с двумя вакантными вершинами (рис. 3.16б).

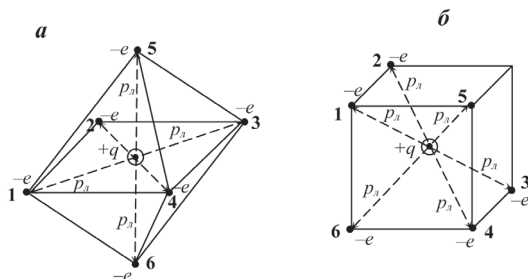


Рис. 3.16. Электронная конфигурация атомов VI группы в свободном (а) и «связанном» (б) состоянии

Анализ потенциалов (см. раздел 2.3.4) атомов VI группы показывает, что у зависимостей потенциалов ионизации (приведенных потенциалов) (рис. 2.15 и 2.16) наблюдаются характерные перепады потенциала на фоне общей зависимости: энергия связи кислорода (13,6 эВ) оказывается меньше энергии (14,5 эВ) предшествующего ему атома азота. Очевидно, что этот эффект, так или иначе, связан с переходом от тетраэдрической конфигурации к кубической.

В другой модели атомов VI группы электронная конфигурация внешней оболочки выстраивается следующим образом. В кубической модели две пары электронов образуют связанные эллиптические орбиты вдоль двух диагоналей воображаемого куба и два электрона, которые занимают две свободные вершины данного куба. Данная модель привлекательна тем, что она предсказывает тетраэдрический угол, который следует из данных эксперимента. Вместе с этим подтверждается гипотеза формирования оболочки с числом электронов более пяти путем заполнения вершин «пустого» тетраэдра, вписанного в данный куб. У атомов VI группы 4 электрона образуют «первый» тетраэдр (как наиболее устойчивую структуру), а два других электрона заполняют две вершины «второго» тетраэдра; в совокупности эти два тетраэдра представляют куб с 8-ю вершинами. Стремление к кубической конфигурации оболочек атомов можно объяснить ее высокой симметрией, обеспечивающей тождественность энергетических состояний валентных электронов.

Обратимся к уравнению движения электронов (3.8), справедливому для экстремальных расстояний электрона относительно фокуса-осова,

$$\mathcal{E}_{\text{VI}}(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{6e^2\sigma}{r} + \frac{4e^2}{r} + \frac{e^2}{r}\eta. \quad (3.72)$$

Отличие данного уравнения от аналогичных предшествующих уравнений (3.63) и (3.68) в том, что в него введен дополнительный член (послед-

ний в этом уравнении). Дело в том, что при переходе от 5-и электронной к 6-и электронной конфигурации атомов изменяется характер электрон-электронного взаимодействия: четыре электрона (1-4) находятся в одной плоскости (рис. 3.16) и формируют отталкивательный потенциал, – третий член в (3.72), аналогичный такому же члену в (3.68); пятый электрон (5) заполняет незанятую вершину куба, лежащей в одной плоскости с выделенным электроном 6. В данной конфигурации линия соединяющая 5-й и 6-й электроны перпендикулярна плоскости, в которой лежат четыре электрона (1–4). В этом положении 5-й электрон вносит дополнительный вклад (последнее слагаемое в (3.72) в формировании результирующей силы отталкивания выделенного электрона. Энергию связи электронов в первом приближении можно представить в следующем виде

$$I_{VI} = \mathcal{E}_{VI} = -\frac{6e^2 \left(\sigma - \frac{4}{6} \eta \right)}{2a_{VI}} = \mathcal{E}_{V_{кр}} (1 - \varepsilon_{VI}^2), \quad (3.73)$$

где a_{VI} – большая полуось эллиптической орбиты выделенного электрона 6; ε_{VI} – эксцентриситет орбиты шестизлектронной оболочки в октаэдрической конфигурации, η – коэффициент, которым учитывается взаимодействие электронов 5 и 6, лежащих в одной плоскости с двумя незанятыми вершинами куба (рис. 3.12); $1 < \eta < 2$; $\mathcal{E}_{V_{кр}}$ – энергия связи гипотетического атома с круговой орбитой, равной $\mathcal{E}_{V_{кр}} = 40,8$ эВ.

По сравнению с формулой (3.70) вклад в энергию $\mathcal{E}_{VI}$, обусловленный электрон-электронным взаимодействием в (3.73), приводит к относительно большему приращению данной энергии $\mathcal{E}_{VI}$. В результате наблюдаемая в эксперименте энергия $\mathcal{E}_{VI}$ атомов VI группы оказывается приблизительно такой же, как энергия $\mathcal{E}_V$ атомов V группы (см. рис. 2.11).

Наличие у атомов VI группы пары несвязанных (валентных) электронов (5, 6) объясняет их высокую химическую активность. Эти электроны разделены плоскостью из двух пар связанных электронов (1–3 и 2–4), что обеспечивает им (электронам 5, 6) относительно высокую угловую подвижность, которая создает условия для разнообразия образуемых этими атомами молекулярных структур.

Схема выполнения расчета параметров атомов VI группы такая же, как и для атомов предшествующих III–V групп. Большая полуось атомов VI группы рассчитывается в первом приближении по формуле аналогично (3.50)

$$a_{VI} = \frac{6e^2 (1 - 5/12)}{2I_{VI}}. \quad (3.74)$$

Данные расчета приведены в таблице П.3.6 Приложения. Согласно этим данным, атомы VI группы представляют собой квазисферы, образу-

емые в результате усреднения 6-и орбит внешних оболочек на достаточно больших временных интервалах.

Атомы VII группы. Следуя принципу минимума потенциальной энергии и принципу симметрии, наиболее вероятной конфигурацией атомов VII группы является конфигурация, представленная на рис. 3.17. Она образована совокупностью двух подсистем, размещенных во взаимно перпендикулярных плоскостях σ и σ' . В одной из плоскостей σ находятся 4 электрона, которые занимают вершины квадрата. Они образуют 2 пары связанных эллиптических орбит, выстроенных вдоль диагоналей квадрата (рис. 3.17б). Возможно, они объединяются в 2-х электронные эллиптические орбиты. В другой плоскости σ' 3 электрона образуют конфигурацию тригональной симметрии (рис. 3.17в). Все 7 электронов в данной структуре центрированы на ядре (остове). Это означает, что энергии связи всех электронов одинаковы. Поэтому радиус атома в плоскости σ несколько больше радиуса в плоскости σ' , т.е. длина большой полуоси эллиптических орбит, образующих квадрат, немного превышает длину большой полуоси эллиптических орбит, образующих равносторонний треугольник. Поэтому форма атомов VII на больших временных интервалах усреднения немного отличается от сферической.

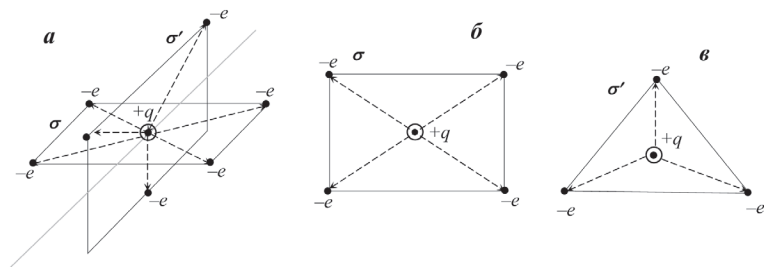


Рис. 3.17. Электронная конфигурация атомов VII группы в свободном (а) состоянии, конфигурация электронов в плоскости σ (б) и σ' (в)

В пределе данная модель согласуется с двухтетраэдрической (кубической) моделью. В процессе образования химической связи один из 3-х электронов переходит в связанное молекулярное состояние, а оставшиеся 2 электрона в результате взаимного отталкивания выстраиваются своими орбитами вдоль одной из диагоналей воображаемого квадрата в плоскости σ' и создают тем самым связанную пару локальных диполей, равных по величине и противоположных по направлению. Поэтому в активном взаимодействии атомов принимает участие только один электрон; он и определяет валентность атомов VII группы. Расчет параметров атомов VII группы аналогичен расчету атомов V–VI групп. Большая полуось рассчитывается по формуле, аналогичной (3.54)

$$a_{\text{VII}} = \frac{7e^2(1-3/7)}{2I_{\text{VII}}}, \quad (3.75)$$

где I_{VII} — потенциал ионизации атомов VII группы.

Атомы VIII группы. Атомы VIII группы завершают соответствующие периоды таблицы Менделеева. Их внешние оболочки образованы 8-ю попарно связанными эллиптическими орбитами. Попарно орбиты выстроены вдоль диагоналей воображаемого куба (рис. 1.1и и 1.2.ж). Каждая из 4-х пар орбит в электрическом отношении представляет пару локальных дипольных моментов, равных по величине и противоположных по направлению; в сумме они имеют нулевые результирующие дипольные моменты. Это означает, что атомы не могут вступать в электростатические взаимодействия, предопределяя предельно низкую химическую активность атомов благородных газов.

Атомы VIII группы имеют кубическую конфигурацию, которая удовлетворяет принципу минимума потенциальной энергии системы, согласно которому все электроны находятся на одинаковых расстояниях от ядра и имеют одинаковые энергии связи.

Она представляет совокупность двух тетраэдров, встроенных в куб. Формула для расчета большой полуоси атомов имеет вид

$$a_{\text{VIII}} = \frac{8e^2(1-7/16)}{2I_{\text{VIII}}}, \quad (3.76)$$

где I_{VIII} — потенциал ионизации атомов VIII группы.

В общем случае расчет параметров атомов ведется в следующей последовательности: 1) принимается приближение равенства $\mathcal{E}_N = I_N$ для всех валентных электронов и записывается исходное выражение для энергии связи

$$\mathcal{E}_N = I_N = -\frac{Ne^2\left(\sigma_N - \frac{N-1}{2N}\right)}{2a_N}, \quad (3.77)$$

где N — порядковый номер в n -ом периоде, σ_N — константа экранирования, которая 2) определяется по формуле

$$\sigma_N = \frac{I_N}{\mathcal{E}_N^g},$$

где $\mathcal{E}_N^g$ — энергия связи гипотетического атома N -й группы;

3) определяется эксцентриситет эллиптической орбиты, который находится из соотношения

$$1 - \vartheta_N^2 = \frac{I_N}{\mathcal{E}_{крN}},$$

где $\mathcal{E}_{крN}$ – энергия связи электрона на круговой орбите гипотетического атома;
4) рассчитывается большая полуось эллиптической орбиты

$$a_N = \frac{Ne^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N}\right)}{2I_N}, \quad (3.78)$$

где I_N – потенциал ионизации атомов N-й группы, на который вводится поправка на систематическую погрешность измерения;

5) рассчитываются параметры эллипса: малая полуось $b_N = a_N \sqrt{1 - \vartheta_N^2}$ и расстояния в перигее $a_{min} = a_N(1 - \vartheta_N)$ и апогее $a_{max} = a_N(1 + \vartheta_N)$.

Уравнение (3.78) получено в приближении равенства проекций сил электрон-электронного взаимодействия на линии действия центрального поля ядро – выделенный электрон. Но интенсивность взаимодействия выделенного электрона с электронами в ближний и дальний к нему полусферах несколько различаются.

К расчету внутриатомных взаимодействий многоэлектронных атомов можно подойти с более общих позиций. В равновесном состоянии силы притяжения каждого из валентных электронов к ядру (остову) равны силам отталкивания, которые складываются из сил центробежного отталкивания и сил электрон-электронного отталкивания. В формуле (3.78) электрон-электронные взаимодействия учитываются вторым слагаемым $\frac{e^2(N-1)}{2a_N}$. В условиях действия центрального поля энергию взаимодействия каждого электрона с системой остальных валентных электронов можно определить по несколько отличной формуле

$$\mathcal{E}_{ee} = \frac{eNe}{2a_N}, \quad (3.79)$$

где коэффициент $1/2$ учитывает парный характер взаимодействия, когда каждый электрон участвует во взаимодействии дважды; a_N равновесное расстояние, равное большой полуоси эллиптической орбиты.

С учетом (3.79) общее выражение для большой полуоси принимает вид

$$a_N = \frac{Ne^2}{2 \cdot 2\mathcal{E}_N}. \quad (3.80)$$

Рассчитываемое по этой формуле величины a_N лучше коррелируют с имеющимися экспериментальными данными для атомов VIII группы; у

них электроны равномерно распределены по всей воображаемой сфере, описывающей кубическую конфигурацию атомов благородных газов.

Для расчета большой полуоси атомов III и IV групп, у которых электронные орбиты внешних оболочек одинаковы, более обоснованными для применения остаются формулы (3.78). У атомов V-VII групп электронные орбиты немного различаются и для них расчетную формулу можно представить в виде

$$a_N = \frac{Ne^2}{2\mathcal{E}_N} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathfrak{a}}{2N} \right).$$

Здесь введен поправочный коэффициент $\mathfrak{a}$; для атомов III и IV групп, имеющих относительно независимые орбиты, он равен $\mathfrak{a} = 1$. Можно предположить, что у атомов V-VII групп этот коэффициент равномерно уменьшается в заданных пределах $1 \div 0$, так что для атомов V группы $\mathfrak{a} = 3/4$, VI группы – $\mathfrak{a} = 1/2$ и VII группы – $\mathfrak{a} = 1/4$.

С учетом поправочных коэффициентов окончательно формулы для расчета больших полуосей эллиптических орбит принимают вид:

для атомов (I-IV) групп

$$a_N = a_{\text{I-IV}} = \frac{Ne^2}{2\mathcal{E}_N} \left(1 - \frac{N-1}{2N} \right),$$

для атомов V группы

$$a_V = \frac{5e^2}{2\mathcal{E}_V} \left(1 + \frac{3}{20} \right) = \frac{20,7}{\mathcal{E}_V},$$

для атомов VI группы

$$a_{\text{VI}} = \frac{3e^2}{2\mathcal{E}_{\text{VI}}} \left(1 + \frac{1}{12} \right) = \frac{24,2}{\mathcal{E}_{\text{VI}}},$$

для атомов VII группы

$$a_{\text{VII}} = \frac{3,5e^2}{2\mathcal{E}_{\text{VII}}} \left(1 + \frac{1}{28} \right) = \frac{26,1}{\mathcal{E}_{\text{VII}}},$$

для атомов V группы

$$a_{\text{VIII}} = \frac{4e^2}{2\mathcal{E}_{\text{VIII}}}.$$

(3.81)

3.1.8. Переходные металлы

В соответствии с общепринятой в настоящее время классификацией элементов к категории переходных металлов относят элементы (*d*-элементы) с порядковыми номерами 21 – 30, 39 – 48, 71 – 80, 103 – 112. Анализ данных потенциалов ионизации позволяет выявить ряд закономерностей формирования электронных оболочек этих элементов (рис. 3.18).

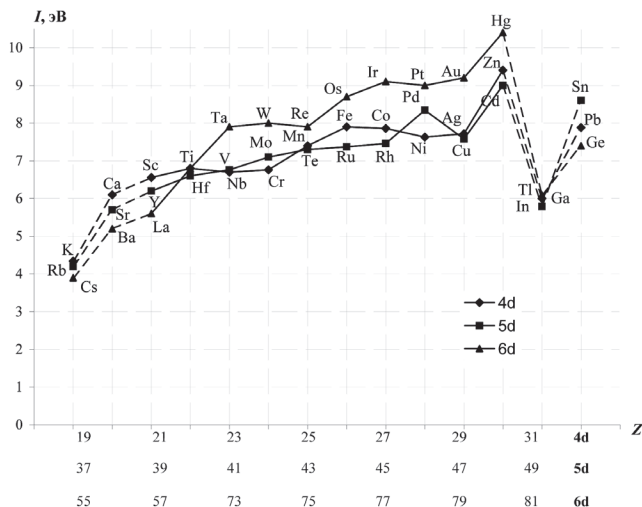


Рис. 3.18. Потенциалы ионизации атомов переходных металлов в зависимости от порядкового номера элемента

Во-первых, первые потенциалы атомов переходных металлов находятся в относительно узких пределах (за исключением завершающих соответствующую группу атомов Zn , Cd и Hg). Причем можно выделить отдельные подгруппы атомов с почти одинаковыми потенциалами (а именно подгруппы из атомов $Sc-Ti-V-Cr$ и $Mn-Fe-Co-Ni-Cu$) (см. рис. 3.18). Во-вторых, вторые потенциалы I^{2+} ионизации закономерно увеличиваются с порядковым номером атома в каждой из d - групп (рис. 3.19), напоминая аналогичные зависимости первых потенциалов I^+ атомов 2-го и 3-го периодов (рис. 2.11). Характерным представляется и то, что у завершающих соответствующую d - оболочку атомов потенциалы ионизации скачком увеличиваются и достигают величин порядка 10 эВ.

Поведение I^+ (Z атомов переходных металлов (рис. 3.18) резко отличается от рассмотренных выше зависимостей потенциалов атомов внешних оболочек. К объяснению наблюдаемых зависимостей можно подойти, исходя из представлений, лежащих в основе диполь-оболочечной модели атомов.

Рассмотрим последовательность формирования 4-го периода (N - оболочки). Переходные элементы в этом периоде начинаются с атома скандия (после кальция). Характерным представляется то, что потенциалы ионизации кальция и скандия достаточно близки друг к другу. Кальций имеет 2-х электронную орбиту. По-видимому, факт приблизительного равенства потенциалов кальция и скандия и послужил основанием для того, чтобы в процессе оформления таблицы Менделеева приписать скандию и последующим элементам 2-х электронную конфигурацию внешней оболочки в

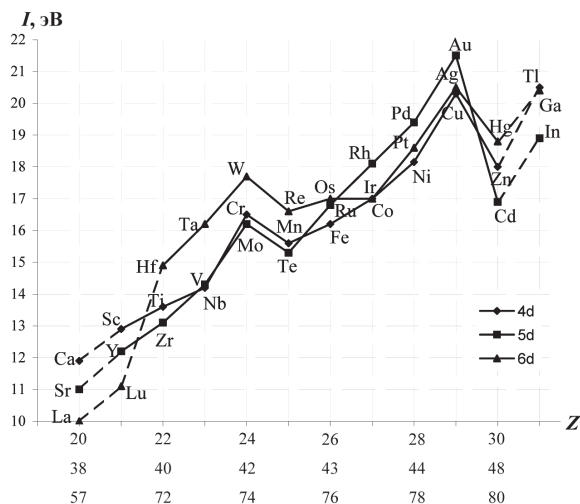


Рис. 3.19. Вторые потенциалы ионизации атомов переходных металлов в зависимости от порядкового номера элемента

предположении, что «избыточные» электроны идут на заполнение внутренней оболочки. Именно такие воззрения сложились в настоящее время на электронное строение атомов переходных металлов [19, с. 479]. Но с этих позиций трудно дать объяснение противоречивым свойствам переходных металлов, принадлежащих одному ряду. Так называемые *d*-элементы могут иметь большое число степеней окисления (свойство поливалентности), что не свойственно для атомов с 2-я электронами на внешних оболочках.

Можно предложить другое понимание структуры переходных металлов. Более вероятным представляется образование у скандия 3-х электронной оболочки из трех эллиптических орбит, как в случае рассмотренных ранее 3-х электронных внешних оболочек атомов III группы. При переходе от 2-х электронной оболочки к оболочке, образованной тремя независимыми эллиптическими орбитами, потенциалы ионизации соответствующих атомов различаются весьма незначительно. Этот вывод сделан на основании анализа данных потенциалов ионизации многозарядовых катионов (таблица П 2.9); при этом для них была выявлена эмпирическая закономерность, которую можно сформулировать в виде упоминавшегося выше правила (см. раздел 3.2.4)

$$I_N^{K+} = I_{N+1}^{K+}, \quad (3.82)$$

где I_N^{K+} — потенциал ионизации степени $K+$ катиона с двухэлектронной оболочкой; I_{N+1}^{K+} — потенциал ионизации последующего элемента с 3-х электронной оболочкой, N — порядковый номер элемента в n -ом периоде.

Это правило универсально и распространяется на все элементы таблицы Менделеева, например, $I_B^{2+} = I_C^{2+}$ (B – бор, C – углерод), $I_C^{3+} = I_N^{3+}$, $I_N^{4+} = I_O^{4+}$ и т.д. Данное правило вписывается в общее уравнение связи (3.44) между энергиями связи круговой и эллиптической орбит.

Правило (3.82) может служить обоснованием гипотезы 3-х электронной оболочки атома скандия, потенциал которого приблизительно равен потенциалу предшествующего ему атома кальция, т.е. $I_{Ca} \approx I_{Sc}$. Устойчивые трехэлектронные оболочки могут существовать только в виде независимых 3-х эллиптических орбит. Предположение о 3-х электронной оболочке скандия подтверждается образованием в соединениях катионов, имеющих степень окисления +3. То же относится и к другим элементам данной группы – иттрию, лантану и актинию. Для металлов этой группы не характерны переменные степени окисления и способность образовывать координационные соединения с различными лигандами [20, с. 288], что также подтверждает предположение о том, что ряд переходных металлов начинается с 3-х электронной оболочки атома скандия.

У последующего за скандием атома титана потенциал ионизации приблизительно равен потенциалу скандия. Такая ситуация, когда увеличение заряда ядра атома не приводит к изменению его энергии связи, может означать, что электронная конфигурация внешней оболочки данного атома остается неизменной, т.е. можно предположить, что у атома титана внешняя оболочка остается такой же, как и у атома скандия – 3-х электронной, образованной из трех эллиптических орбит. Можно предположить, что на первой стадии формирования оболочек титана образуются 4 эллиптические орбиты, энергия связи которых оказывается недостаточной для обеспечения устойчивого состояния атома и один из электронов захватывается остовом атома, увеличивая число внутренней оболочки до 9 электронов. В результате такого перехода заряд остова уменьшается на единицу до $+3q$ (в соответствии с теоремой Гаусса) и тем самым восстанавливает баланс сил, соответствующий 3-х электронной тригональной конфигурации атома скандия.

У следующего атома ванадия 5-й электрон проходит все рассмотренные выше стадии переноса его на внутреннюю оболочку (через образование 4-х эллиптических орбит, отрыва одного из валентных электронов под действием заряда $+5q$ остова с последующим переносом этого электрона на внутреннюю оболочку, увеличивая ее число до 10 электронов). У атома хрома потенциал ионизации остается приблизительно таким же, как у его предшествующих ему атомов (Sc , Ti , V), что также может свидетельствовать об идентичности электронных конфигураций их внешних оболочек. Число электронов внутренней оболочки Cr увеличивается до 11. Аналогичным образом происходит достройка внутренней оболочки атома хрома без изменения внешней 3-х электронной оболочки. У всех атомов (Sc, Ti, V, Cr) потенциал ионизации остается приблизительно одинаковым ($\approx 6,7$ эВ), что свидетельствует об идентичности их электронных конфигураций.

У последующего атома марганца ($Z = 25$) потенциал ионизации немного увеличивается, что, по-видимому, связано с относительно небольшими внутриатомными перестройками. Можно предположить, что формирование его внешней оболочки происходит по тому же сценарию, как у предшествующих ему атомов (*Sc, Ti, V, Cr*). «Избыточный» электрон с внешней оболочки транзитом переносится на оболочку остова, доводя ее до числа 12 и поддерживая тем самым неизменной 3-х электронную конфигурацию внешней оболочки. Характерно, что небольшой перепад первого потенциала ионизации *Mn* сопровождается соответствующим перепадом его второго потенциала ионизации (рис. 3.19), что может свидетельствовать о перестройке внутренней оболочки, но не внешней. Данное обстоятельство предполагает, что внешняя оболочка марганца остается такой, как у предшествующих ему атомов.

У последующих 4-х атомов (*Fe, Co, Ni, Cu*) потенциал ионизации остается на одном уровне ($\approx 7,6$ эВ), что свидетельствует о сохранении у всех этих атомов 3-х электронной оболочки. При этом слабо связанные электроны внешней оболочки захватываются положительно заряженным остовом $+4q$, последовательно увеличивая число электронов на внутренней оболочке, вплоть до 16 у атома меди.

Ситуация изменяется кардинальным образом при переходе к атому цинка ($Z = 30$). Его потенциал ионизации скачком возрастает до 9,4 эВ, что предполагает существенную перестройку внешней оболочки *Zn*. По-видимому, потенциал остова атома меди становится достаточным для того, чтобы завершить внутреннюю оболочку (доводя ее до 18 электронов) и организовать 2-х электронную внешнюю оболочку. Наблюдаемый скачок первого потенциала сопровождается соответствующим перепадом второго потенциала ионизации (рис. 3.19). Такое поведение потенциалов ионизации атома *Zn* характерно для образования устойчивых 2-х электронных конфигураций, таких, как у атомов II группы (*Be, Mg, Ca, Sr, Ba*). Этим, собственно, и объясняется сходство свойств атома *Zn* (а также родственных с ним атомов *Cd* и *Hg*) с атомами II группы (атомами щелочноземельных металлов).

Атом *Zn* тем самым восстанавливает исходную конфигурацию атома *Ca* и обеспечивает возможность продолжения «нормального» заполнения внешней *N*-оболочки атомов 4-го периода. Первым в этом ряду является атом галлия (*Ga*), внешняя оболочка которого образована тремя эллиптическими орбитами. Дальнейшее формирование внешней оболочки осуществляется таким же образом, как и формирование *L*- и *M*-оболочек 2-го и 3-го периодов.

Зависимости $I(Z)$ переходных металлов *d*-элементов 5-го и 6-го периодов представлены на рис. 3.19. Видно, что в целом они повторяют зависимость $I(Z)$ переходных металлов 4-го периода. Очевидно, что формирование атомов переходных металлов 5-го и 6-го периодов подчиняется тем же выявленным для атомов переходных металлов 4-го периода закономерностям.

На рис. 3.20 приведены зависимости приведенного потенциала $I = I^{N+} / I_{Sc}^{N+}$ от порядка ионизации $N+$ атомов переходных металлов, начиная со скандия (I_{Sc}) и заканчивая цинком. Здесь потенциал ионизации I^{N+} несет информацию об энергетическом состоянии каждого атома. Представление потенциала I^{N+} в приведенном виде I позволяет выявить характерные особенности поведения зависимостей $I(N+)$. Рассчитанные по данным потенциалов I^{N+} (см. таблицу П 2.9) величины I приведены в таблице П 3.10). По этим величинам построены зависимости $I(N+)$ (рис. 3.20).

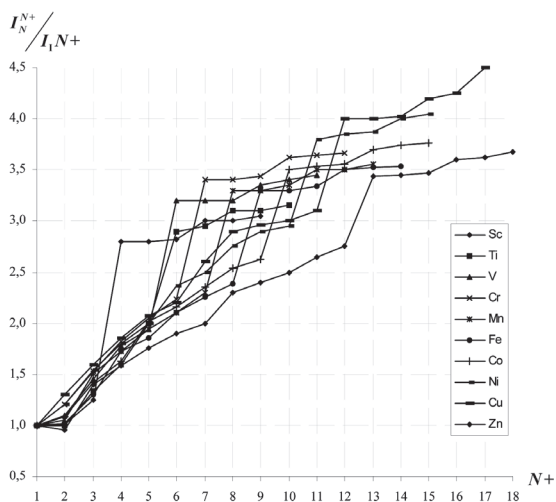


Рис. 3.20. Зависимость приведенных потенциалов атомов переходных металлов 4-го периода от степени ионизации $N+$

Видно, что у всех зависимостей $I(N+)$ наблюдаются скачки потенциала I , причем положение скачка I регулярно смещаются в соответствии с порядковым номером атома переходного металла. Такое поведение $I(N+)$ атомов означает, что в процессе ионизации атомов происходит сначала удаление внешних электронов (им соответствуют относительно низкие потенциалы — до скачка I), а затем ионизация электронов с внутренней оболочки (им соответствуют относительно высокие потенциалы — после скачка I). У скандия скачок I наблюдается при потенциале I^{4+} , которому соответствует три удаленных электрона внешней оболочки и ионизация одного из электронов с внутренней оболочки. Данный факт подтверждает выдвинутую выше гипотезу о том, что в исходном состоянии атома скандия на его внешней оболочке размещается 3 электрона.

При переходе к последующим атомам переходных металлов порядок потенциала $N+$, при котором происходит скачок, повышается, а

сами потенциалы I^{N+} (и соответственно I) остаются приблизительно на одном уровне, подтверждая тем самым факт сохранения 3-х электронной конфигурации атомов вплоть до атома цинка. Поведение $I(N+)$ цинка существенно отличается от предшествующих ему атомов (рис. 3.20) и свидетельствует о формировании у него 2-х электронной оболочки.

Аналогичный характер имеют зависимости $I(N+)$ атомов переходных металлов 8-го периода (рис. 3.21).

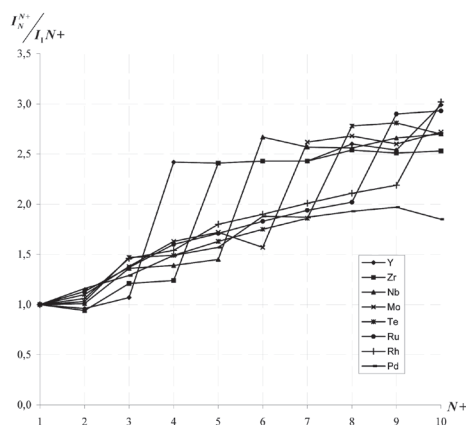


Рис. 3.21. Зависимость приведенных потенциалов атомов переходных металлов 5-го периода от степени ионизации $N+$

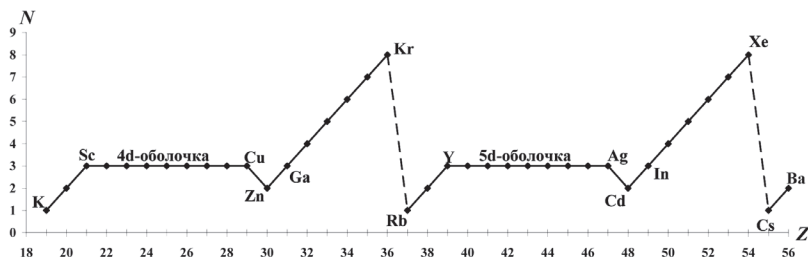


Рис. 3.22. Число d-электронов N атомов переходных металлов в зависимости от порядкового номера элемента в таблице Менделеева

На рис. 3.22 показана зависимость числа электронов на внешних N - и O -оболочках атомов переходных металлов от порядкового номера этих атомов в таблице Менделеева, т.е. $N(Z)$.

Предлагаемая модель строения переходных металлов позволяет с единых позиций объяснить общность и различие свойств атомов в пределах данного ряда. Модель позволяет также естественным образом объяснить поливалентность атомов переходных металлов, когда валентные электроны, вступающие в химические связи, последовательно замещаются «резервными» электронами, поступающими из внутренней d -оболочки. С этих позиций также объясним магнетизм катионов переходных металлов.

В таблице П 3.9 (см. Приложение) приведена система электронных конфигураций атомов таблицы Менделеева с учетом новых представлений о строении атомов переходных металлов.

Возникает вопрос об электронном строении внутренних d -оболочек с емкостью до 18 электронов. Можно предложить гибкую модель оболочек, представляющую совокупность попарно связанных эллиптических орбит (до 9 пар орбит), расположенных по радиусу перпендикулярно выделенной плоскости σ (рис. 3.23). Орбиты электронов располагаются по окружности с центром на ядре, которая разделяется на угловые секторы, число которых задается числом пар n электронов, т.е. $360^\circ/n$, где $n = 5 \div 9$. Все орбиты имеют одинаковую эллиптическую конфигурацию. Движение электронов на орбитах синхронизировано (за счет поддержания электронов спаренных орбит на максимальном удалении друг от друга, благодаря кулоновскому взаимному отталкиванию электронов). Увеличение или уменьшение числа электронов на внутренней оболочке приводит к соответствующему уменьшению или увеличению углового раствора между плоскостями эллиптических орбит (рис. 3.23), не изменяя общего строения оболочки.

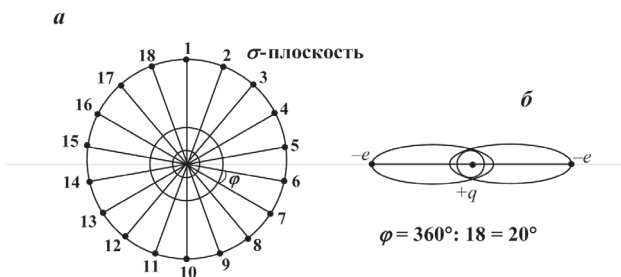


Рис. 3.23. Модель электронной конфигурации 18-и электронных оболочек d -элементов

Таким образом, внешние оболочки атомов переходных металлов образованы тремя эллиптическими орбитами за исключением атомов, лежа-

щих на границе с типическими (непереходными) элементами; к их числу относятся *Zn*, *Cd*, *Hg*, т.е. переходные элементы имеют на внешней оболочке по три электрона плюс переходные электроны внутренней оболочки. Такое строение атомов обеспечивает им поливалентность. Пограничные элементы (типа *Zn*) имеют связанные между собой эллиптические орбиты-оболочки; они предназначены для обеспечения согласования перехода атомов переходных металлов к атомам типических элементов.

Имеющиеся литературные данные по потенциалам ионизации позволяют рассчитать радиусы атомов переходных металлов по полученным выше формулам. Рассчитанные радиусы атомов переходных металлов приведены в таблице П 3.10 Приложения.

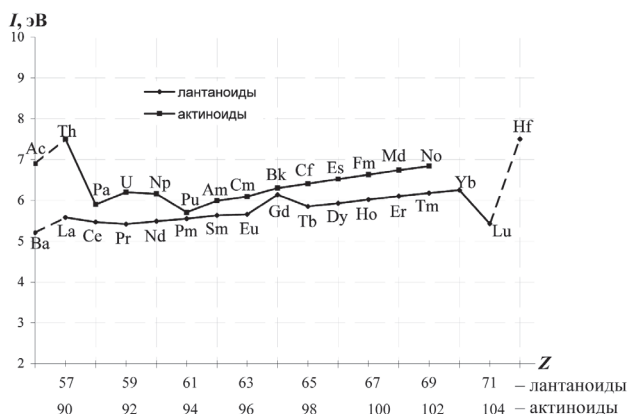


Рис. 3.24. Потенциалы ионизации атомов внутренних переходных металлов (лантаноидов и актиноидов) в зависимости от порядкового номера элемента в таблице Менделеева

Принятый выше подход может быть применен и к рассмотрению более глубоких *f*-оболочек. Механизм формирования этих оболочек основан на последовательном переносе слабо связанных электронов с внешней оболочки на *d*-оболочку, и затем на *f*-оболочку. На рис. 3.24 представлены зависимости потенциалов ионизации атомов внутренних переходных металлов (лантаноидов и актиноидов) от порядкового номера элемента в соответствующем периоде. Видно, что потенциалы ионизации выделенной *f*-оболочки остаются приблизительно на одном уровне, что может служить аргументом в пользу изоморфности конфигураций внешних оболочек внутренних переходных металлов.

Понятно, что влияние характера заполнения внутренних *f*-оболочек на потенциал ионизации атомов лантаноидов и актиноидов значительно меньше по сравнению с влиянием *d*-электронов. Можно сказать, что

влияние на величину потенциала ионизации атомов d -электронов вторично, а f -электронов — третично. Существенным представляется то, что потенциалы ионизации лантана как головного атома лантаноидов и церия (и последующих атомов) приблизительно равны ($I \approx 5,6$ эВ). Поскольку равенство потенциалов ионизации выступает критерием идентичности электронных конфигураций внешних оболочек, то можно сделать вывод о том, что все лантаноиды имеют 3-х электронную оболочку и, соответственно, характерную для лантаноидов валентность, равную 3. Этот вывод согласуется с данными по степеням окисления редкоземельных элементов, проявляющихся в химических соединениях [21, с. 434].

Электронные конфигурации f -оболочек, по-видимому, строятся по типу d -оболочек согласно модели с радиальным расположением спаренных пар эллиптических орбит с емкостью до 32 электронов (16 пар связанных эллиптических орбит), располагаемых перпендикулярно выделенной плоскости σ (рис. 3.25).

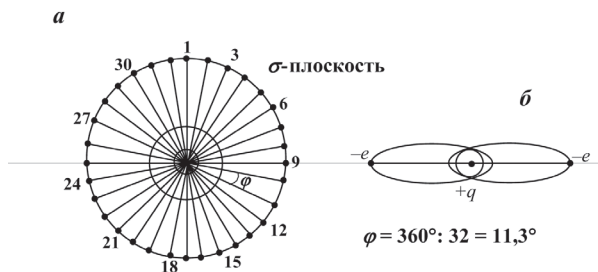


Рис. 3.25. Модель электронной конфигурации 32-х электронных оболочек f -элементов

Рассчитанные радиусы лантаноидов и актиноидов по данным ионизационных потенциалов численно оцениваются значениями в пределах (2,1 – 2,2)А.

3.1.9. Атомы в возбужденном состоянии и ионы

Переход атомов из основного состояния в возбужденное достигается путем воздействия внешними полями. При достаточной интенсивности воздействия электрон с внешней оболочки атома может быть переведен в одно из разрешенных энергетических состояний $\mathcal{E}^*$ (см. раздел 2.5). Переход одного из электронов в новое состояние сопровождается перестройкой конфигурации оставшихся на внешней оболочке электронов. Причиной тому является нарушение баланса сил притяжения и отталкивания, действующих в пределах рассматриваемой оболочки. В первом приближении взаи-

модействием возбужденного электрона с остовом атома можно пренебречь (раздел 2.5.2). В данном приближении оставшиеся на внешней оболочке электроны в результате их взаимного отталкивания стремятся занять новое положение, соответствующее максимальному их удалению друг от друга. При этом валентные электроны остаются в центральном поле ядра (остова), что обеспечивает формирование структуры оболочки с равноудаленными от ядра электронами. Уменьшение общего заряда оболочки приводит к уменьшению энергии взаимного отталкивания электронов, что, в свою очередь, приводит к увеличению энергии связи оставшихся на оболочке электронов с ядром (остовом), и, как следствие этого, к уменьшению радиуса катиона. Очевидно, что наибольшие структурные изменения претерпевают оболочки с минимальным числом электронов (равным 2) и наименьшие — с максимальным числом электронов (равным 8).

Рассмотренные стадии перехода атома в возбужденное состояние подчиняются принципу минимума потенциальной энергии и принципу симметрии. Это означает, что в новом энергетическом состоянии катион принимает одну из возможных высокосимметричных конфигураций таких, как электрон на окружности (на эллипсе), зеркально-симметричное положение электронов относительно ядра, а также в виде правильных треугольника, тетраэдра, треугольной и квадратной бипирамид, т.е. переход атома в возбужденное состояние приводит к перестройке из одной симметричной конфигурации в другую и в принципиальном отношении не вносит каких-либо особенностей в понимание электронного строения атомов в возбужденном состоянии.

Перенос электрона на бесконечность можно рассматривать как предельный случай возбужденного состояния атома. В этом случае атом становится однозарядовым катионом. Электронное строение катионов в полной мере отвечает рассмотренной выше модели атома в возбужденном состоянии. В принципиальном отношении предлагаемый подход к рассмотрению электронного строения атомов правомерно распространить на общий случай многозарядовых катионов.

Полученные выше выражения для определения параметров внешних оболочек можно применить к определению геометрических параметров внутренних оболочек атомов. Основанием для этого является взаимообусловленность энергетического состояния атома и его геометрических параметров. Это означает, что конфигурация каждой оболочки атома однозначно определяется энергией связи электронов данной оболочки. Количественной мерой энергии связи выступают потенциалы катионов, соответствующих данной оболочке. В практическом и теоретическом отношении наиболее важными представляются параметры остовов атомов. Именно они предопределяют механизм связывания атомов в молекулы и химические соединения.

В силу полной симметрии замкнутых оболочек остовов и неразличимости электронов на своих эллиптических орбитах, в качестве заданного (измеряемого) параметра можно принять потенциал ионизации катиона, соответствующий данной оболочке. Для атомов I группы – это вторые потенциалы ионизации I^{2+} , для атомов II группы – третьи потенциалы I^{3+} , для атомов III группы – четвертые I^{4+} и т.д.

Исходя ранее из выявленной закономерности формирования энергии связи $\mathcal{E}_N$, запишем формулу потенциала ионизации катиона, имеющего на своей внешней оболочке p электронов, так что

$$\mathcal{E}_N^{(N+1)+} = I_N^{(N+1)+} = -\frac{e^2 p \left(\sigma - \frac{p-1}{p} \right)}{2a_N}, \quad (3.83)$$

где a_N – большая полуось эллиптической орбиты.

Принимая во внимание (3.78), можно найти большую полуось эллиптической орбиты катиона соответствующего остова атома

$$a_{oc} = \frac{N_n e^2 (1 - K/N_n)}{2I_{oc}^{N+}},$$

где N_n – порядковый номер атома в n -ом периоде, I_{oc}^{N+} – потенциал ионизации остова атома, соответствующего катиону степени ионизации $N+$ с замкнутой субоболочкой атома; K – коэффициент, равный $K=1/4$ для двух-электронных оболочек и $K=7/2$ для восьмиэлектронных оболочек.

Располагая данными потенциалов ионизации I^{N+} , можно найти соответствующие эксцентриситеты остовов-катионов

$$\frac{I_{oc}^{N+}}{\mathcal{E}_{кр}^{N+}} = 1 - \mathfrak{E}_{oc}^2,$$

где $\mathcal{E}_{кр}^{N+}$ – энергия катиона с круговой орбитой, имеющего степень ионизации $N+$. В принципе таким же образом можно рассчитать размеры и более глубоких оболочек атомов.

Образование **отрицательных ионов (анионов)** в некотором смысле противоположно образованию катионов. Условием образования анионов является достаточная величина энергии сродства к электрону, которая выступает как мера способности атомов притягивать к себе электрон. Природа явления сродства к электрону была рассмотрена в разделе 2.4. Механизм образования анионов тоже в общих чертах понятен. Он связан с дипольным строением атомов, т.е. с наличием у атомов локальных дипольных моментов, образованных остовом атома с каждым из валентных моментов. На малых расстояниях локальные дипольные моменты атомов начинают взаимодействовать с окружающими микрочастицами,

в том числе с электронами. В результате диполь-электронного взаимодействия электрон достигает поверхности атома и попадает в сферу притяжения положительно заряженного остова.

Устойчивость вновь образованной оболочки аниона определяется энергией связи электронов с остовом. Здесь следует учитывать следующее. Если энергия связи отрицательна, электрон захватывается атомом и образуется анион. Увеличение числа электронов на оболочке приводит к увеличению сил взаимного отталкивания электронов, что, в свою очередь, уменьшает энергию связи и как, следствие этого, приводит к увеличению радиуса аниона, т.е. образование аниона сопровождается существенной перестройкой структуры внешней оболочки.

Анализ данных по энергиям сродства к электрону (раздел 2.4) показывает, что наименьшие энергии имеют атомы с двухэлектронными орбитами, т.е. атомы II группы таблицы Менделеева. Характерной особенностью атомов II группы является то, что локальные дипольные моменты p_i образованы жестко связанными электронами, находящимися на одной общей орбите. Поэтому локальные диполи также жестко связаны между собой, и результирующий дипольный момент (как векторная сумма равных и разнонаправленных диполей p_i) всегда равен нулю. Данное обстоятельство оказывается решающим в отношении образования аниона: интенсивность потенциального взаимодействия бездипольных атомов минимальна и образование 3-х электронной оболочки аниона оказывается невозможным.

У атомов V и VIII групп энергия сродства к электрону имеет положительный знак, т.е. атомы не притягивают электроны, но отталкивают их. У атомов благородных газов все локальные дипольные моменты взаимно компенсированы (см. раздел 3.1.7) и сводят диполь-электронные взаимодействия к минимуму. Отталкивательный эффект объясняется невозможностью атомов благородных газов образовывать девятиэлектронные оболочки. Что касается атомов V группы, то их малые величины можно объяснить высокосимметричной структурой тригональной бипирамиды, ограничивающей возможность образования 6-и электронной оболочки (см. раздел 3.1.7).

Максимальные значения энергии сродства к электрону имеют атомы VII группы. Их структура благоприятствует образованию восьмиелектронной оболочки путем достройки их семиэлектронной конфигурации до октета. Этот пример весьма показателен: он иллюстрирует то, что условием образования аниона является наличие у атома благоприятной электронной конфигурации. С другой стороны, если анион состоялся как устойчивая структурная единица, то его строение должно отвечать одной из высокосимметричных структур, таких как правильный треугольник, тетраэдр, куб, бипирамида. Таким образом, организация электронного строения атомов в возбужденном состоянии и ионов в принципиальном отношении не отличается от электронного строения атомов в основном состоянии.

3.2. Периодическая система атомов

В учении о периодичности элементов можно выделить три этапа [22–28].

1. Химический. Его основанием выступают масса атомов и свойство химической активности атомов; именно данные свойства были приняты Д.И. Менделеевым в качестве признака деления элементов. При этом сведения о свойствах каждого элемента определялись на основании данных эксперимента. В последующем в соответствии с законом Г. Мозли нумерация элементов по весу была заменена на нумерацию по заряду ядра атома.

2. Физический. Этот этап фактически является логическим продолжением первого этапа и связан с теоретическим обоснованием таблицы Менделеева. Теория периодической системы в первоначальном варианте разработана Н. Бором [29]. Им была предложена схема построения электронных конфигураций атомов в зависимости от их порядкового номера. Эта схема опирается на принципы симметрии расположения электронов в процессе заполнения оболочек и подоболочек атома. Сходные электронные конфигурации внешних оболочек атомов периодически повторяются, что и обуславливает периодичность наблюдаемых свойств веществ. По сути, Бор перевел таблицу Менделеева на электронный язык.

3. Квантовомеханический («математический»). Его основу составляет волновое уравнение Шредингера, решением которого является волновая функция ψ , которая в свою очередь характеризуется набором квантовых чисел; эти числа принимаются в качестве основания для классификации элементов [30, 31]. Нефизичность волновых функций закрывает все пути к изучению внутренних связей электронного строения атомов с их порядковым номером, что по сути снимает вопрос об установлении периодического закона на основе квантовомеханических представлений (см. раздел 1.5).

Очевидно, что дальнейшей поиск научно обоснованной систематизации элементов должен проводиться в рамках физического этапа учения периодичности как логическое продолжение и развитие учения Менделеева периодичности элементов. Таблица Менделеева стала вершиной эмпирического обобщения имеющегося на момент ее открытия фактологического материала.

3.2.1. Состояние исследований

В становлении атомистического учения огромное значение имело открытие Д.И. Менделеевым (1869 г.) периодического закона элементов, который фактически положил начало новому этапу в развитии химии и в целом всего естествознания. Менделеев представил периодический закон

в форме периодической таблицы, которая явилась одним из выдающихся научных обобщений, отражающих объективную закономерность и органическую связь между химическими элементами. Периодическая таблица раскрыла внутренне присущие элементам связи и выстроила элементы в одну логическую линию развития от водорода до урана, продемонстрировала их единство и причинную обусловленность внутренним строением атомов. Периодическая таблица Менделеева позволила окончательно утвердиться с реальным существованием атомов, а атомистические взгляды прочно вошли в науку и стали мощным стимулом для ее дальнейшего развития [25].

Современная Периодическая таблица включает 117 химических элементов. В основу ее построения положено выделение в ней периодов (горизонтальные ряды) и групп (вертикальные столбцы) элементов (см. таблицу П 3.11). На сегодняшний день таблицу образуют семь периодов (последний период пока не завершен) и восемь групп. Такое строение таблицы является результатом открытого Д.И. Менделеевым периодического закона (1869 г.), согласно которому «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от их атомного веса» [19, с. 486]. В последующем данная формулировка периодического закона была уточнена; в ней периодическая зависимость от атомного веса заменена периодической зависимостью от заряда ядра, т.е. от порядкового номера элемента. Фактически таблица Менделеева позволила упорядочить и систематизировать все существующие элементы в соответствии с их порядковым номером. Она не столь изящна, как того можно было ожидать от основополагающего закона Природы. Поэтому попытки усовершенствовать ее продолжают и по настоящее время [22–28].

К сожалению, в процессе «доработки» Таблицы не обошлось без грубых искажений, затрагивающих саму суть Периодической таблицы [34]. В оригинале была нулевая группа, которая в современной редакции перенесена на место VIII группы. Этот перенос вполне оправдан, поскольку он соответствует правилу заполнения внешних оболочек атомов, у атомов благородных газов внешние оболочки имеют по восемь электронов, и они по праву должны занимать место восьмой группы. Но в результате такого «усовершенствования» Таблицы был изъят элемент Ньютоний (по Менделееву), который возглавлял исходную таблицу и которому сам Менделеев придавал исключительно глубокий смысл, выходящий к идее мирового эфира [35].

Нельзя считать удовлетворительным объяснение строения таблицы в ее современном виде (таблица П 3.11). По сути, остаются не раскрытыми и механизмы формирования элементов и причины их эволюционного становления.

На сегодняшний день можно выделить две официально признанные схемы заполнения электронных оболочек. Водородоподобная схема, опирающаяся на квантовомеханическую теорию многоэлектронных

атомов, согласно которой каждый электрон атома можно описать четырьмя квантовыми числами (см. раздел 1.2.5). Заполнение электронных оболочек происходит в соответствии с ростом главного квантового числа $n = 1, 2, 3, \dots$. Для каждого значения n заполнение оболочки должно осуществляться в порядке возрастания орбитального квантового числа l , которое принимает значение от 0 до $n-1$. Согласно данной «идеальной» схеме заполнения оболочки должны иметь 2, 8, 18, 32, 50, 72 электронов в соответствующих по порядку оболочках. В действительности число электронов в периодах изменяется в последовательности: 2, 8, 8, 18, 18, 32(32), т.е. между теоретической и эмпирической таблицами несоответствие возникает, начиная уже с третьего периода.

Лучшее согласие дает другая схема заполнения оболочек, предложенная В.М. Клеchkовским [25, 32] и М.М. Протодяконовым [33]. Она построена на основании ряда эмпирических правил. Порядок заполнения электронных оболочек по Клеchkовскому следующий: 2, 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, 50, 50. Суммарные числа электронов в $(n + 1)$ -группах повторяются по два раза. В таблице Менделеева эти повторения также присутствуют, кроме первого периода; периодическая электронная оболочка по $(n + 1)$ -группам оказывается сдвинутой относительно периодической таблицы Менделеева на два элемента, начиная со второго периода и дальше. Имеются и другие относительно небольшие отклонения.

Обе схемы построения Периодической системы элементов исходят из квантово-волновых представлений. В этом отношении они дают лишь формальное описание элементов в Периодической таблице и не объясняют порядок заполнения электронных оболочек. В основе ее формирования лежит рассмотренный в разделе 1.2.5 принцип заполнения, предложенный В. Паули.

Первый элемент в таблице Менделеева – водород. Для основного состояния атома водорода $l = m = 0$ и $n = 1$, и электронная конфигурация $1s$. Второй элемент ($Z = 2$) – гелий – имеет два электрона, которые занимают состояние $1s^2$ ($l = 0$, $m = 0$), но различаются спинами. Литий ($Z = 3$) имеет конфигурацию $1s^2 2s^1$, т.е. два электрона займут состояния $1s^1$ и $1s^2$, а третий – состояние $2s$. У бериллия ($Z = 4$) четыре электрона распределены по два электрона в каждом из $1s^2$ - и $2s^2$ -состояний (оболочек). У бора ($Z = 5$) пять электронов; его пятый электрон занимает $2p$ -состояние. Всего $2p$ -состояний – шесть. Последовательное заполнение этих состояний приводит к формированию L -оболочки ($n = 2$), которая завершается атомом неона, имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6$. Аналогичным образом формируется третья оболочка ($n = 3$); т.е. от натрия до аргона s - и p -состояния с $n = s$ заполняются в такой же последовательности, как от лития до неона. Поле заполнения s - и p -состояний в третьем периоде остаются свободными d -состояния (10 вакансий). Они начинают заполняться только после атомов калия и кальция ($n = 4$); $3d$ -состояния занимают 10 атомов от скандия до

цинка. Затем от галлия ($Z = 31$) до криптона ($Z = 36$) идет «нормальное» заполнение $4p$ -состояний, соответствующих внешней N -оболочке. Заполнение оболочек последующих 18 элементов ($Rb \dots Xe$) аналогично заполнению предшествующих 18 элементов 4-го периода; вслед за $Rb(5s)$ и $Sr(5s^2)$ атомы декады от $Y(4d)$ до $Cd(4d^{10})$ занимают $4d$ -состояния и затем начинают заполняться p -состояния 5-й O -оболочки ($n = 5$); при этом $4f$ -состояния остаются свободными (не занятыми). Заполнение шестой оболочки осуществляется следующим образом: после цезия ($Z = 55$) и бария ($Z = 56$) следует лантан, занимающий $5d$ -состояние, затем заполняются $4f$ -состояния атомами от $Ce(4f^2)$ до $Lu(4f^{14})$, затем дозаполняются $5d$ -состояния атомами $Hf(5d^2)$ до $Au(5d^{10})$, и, наконец, атомами от таллия ($6p^1$) до радона ($6p^6$) завершается шестая оболочка. Заполнение седьмого периода аналогично рассмотренному выше для шестого периода; после заполнения $7s$ -состояний (атомы франция и радия) идет заполнение $6d$ -состояний, в которые вклиниваются атомы от тория ($Z = 90$) до лоуренсия ($Z = 103$), занимающие $5f$ -состояния. Завершают текущее состояние таблицы $6d$ -элементы с номерами $Z = 112 - 118$.

Надо напомнить, что в основе квантовомеханического понимания периодичности элементов лежит идея отождествления энергетических уровней спектра атома водорода с оболочечным строением многоэлектронных атомов в основном состоянии. Это означает, что главное квантовое число n , определяющее энергию атома водорода в возбужденном состоянии, приписывается номеру электронной оболочки многоэлектронного атома в его основном состоянии (?). Эта гипотеза о водородоподобных орбиталях атомов была выдвинута на заре становления атомной физики. Но она так и осталась на уровне идеи, не получившей ни экспериментального, ни теоретического обоснования. Более того, все имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о неаддитивности геометрических и энергетических параметров атома водорода и многоэлектронных атомов. На проверку получается так, что у квантовомеханического описания периодической системы элементов, по сути, отсутствует теоретическое обоснование. Фактически этот вывод сегодня признается постоянными ссылками на теорию периодической системы элементов Н. Бора (1921 г.) (см. раздел 1.2.3) [19].

Его теория основана на представлениях об оболочечном строении атомов в полном соответствии с периодическим строением таблицы Менделеева. А оболочки представляют собой совокупность классических орбит, которым соответствуют вполне определенные электронные конфигурации. Сходные конфигурации внешних оболочек периодически повторяются, обуславливая периодичность наблюдаемых свойств атомов. В своей теории, по сути, Н. Бор заложил основы физического толкования периодического закона. Им развиты представления о последовательном захвате и связывании электронов ядром и о последовательном заполнении электронных оболочек. Теория периодической

системы Бора сразу же получила свое признание и послужила определенным стимулом для дальнейших исследований. Тем не менее, теория Бора была еще далека до своего завершения. Более того, в отдельных деталях она была даже ошибочной. Бор и сам осознавал незавершенность своей модели и призывал к необходимости ее дальнейшей разработки и совершенствования. Такие исследования должны были стать логическим продолжением научного постижения атома. К сожалению, исторический ход событий развернулся в другом направлении. Возобладала квантовомеханическая парадигма, которая исходила из своей «логики» в цепи: идея де Бройля о волновых свойствах материи $\rightarrow$ волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера для атома водорода $\rightarrow$ водородоподобная схема заполнения оболочек многоэлектронных атомов $\rightarrow$ отождествление решений уравнения Шредингера с электронным строением атомов.

Но квантовомеханический подход, как уже было отмечено, дает правильный результат только для первых двух периодов и все попытки улучшить согласование теории и практики не увенчались успехом. Несмотря на это, квантово-волновое объяснение периодической системы элементов вопреки здравому смыслу считается и по настоящее время одним из важнейших достижений квантовой механики (см. раздел 1.5).

В результате этого в атомной физике создалась парадоксальная ситуация: в ней уживаются принципиально разные теоретические подходы к постижению атома. С одной стороны, стройная и последовательная, но не завершенная теория Бора, а с другой — не имеющая достаточного обоснования квантово-волновая теория. Первая оказалась на правах маргинальной теории, а вторая стала основой квантовой физики и квантовой химии (!?).

3.2.2. Систематизация экспериментальных данных

Анализ данных по энергиям связи (потенциалам ионизации) и радиусам атомов в изоэлектронных рядах (в группах) показывает на их вполне регулярное поведение. На рис. 2.10 приведено семейство зависимостей энергии связи от порядкового номера периода (оболочки) для всех 8 групп таблицы Менделеева, т.е. $\mathcal{E}(n)|_N$. Они имеют регулярный характер в целом, отражая закономерное уменьшение энергии связи с увеличением порядкового номера оболочки n и закономерное увеличение энергии связи с увеличением номера N группы. В первом случае уменьшение $\mathcal{E}$ в ряду n обусловлено увеличением радиуса атома, которое и является причиной уменьшения энергии связи $\mathcal{E}$, а во втором случае увеличение $\mathcal{E}$ в ряду N обусловлено последовательным увеличением заряда ядра и соответствующим увеличением заряда остова $+q$, что является причиной кулоновского притяжения валентных электронов и, соот-

ответственно, энергии связи $\mathcal{E}$. Зависимости $\mathcal{E}(n)|_N$ близки к зависимостям потенциалов ионизации I, которые обсуждались в разделе 2.2.

Тем не менее у этих зависимостей (рис. 2.10) наблюдаются заметные отклонения от их строго регулярного поведения. Здесь имеется в виду пересечение зависимостей $\mathcal{E}(n)$ 2-й и 3-ей и 5-й и 6-й групп. У зависимостей $(\mathcal{E}(n))|_N$ можно выделить три подсемейства (рис. 3.26). Здесь же (рис. 3.26) приведены соответствующие зависимости радиуса a в разных периодах и группах. На рис. 3.26а приведены зависимости $\mathcal{E}(n)$ и $a(n)$ для I и II групп таблицы Менделеева.

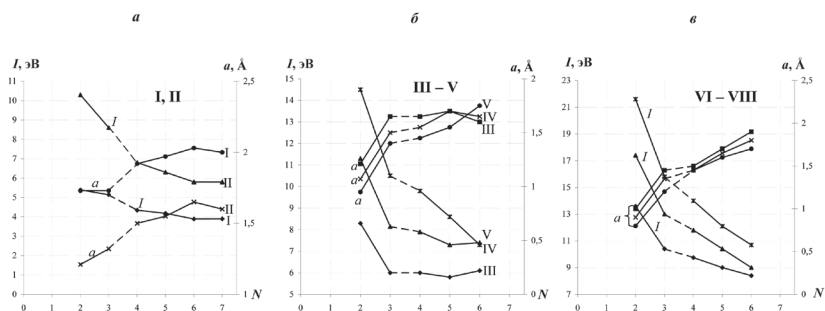


Рис. 3.26. Потенциалы ионизации и радиусы атомов в зависимости от порядкового номера периода (изоэлектронные ряды):
а – I и II групп, б – III-V групп, в – VI-VIII групп таблицы Менделеева

Зависимости $\mathcal{E}(n)$ атомов щелочных металлов находятся в относительно небольшом диапазоне энергий; причины такого поведения обсуждались ранее (раздел 2.2). Значительно большую крутизну имеет зависимость $\mathcal{E}(n)$ атомов щелочноземельных атомов. У этих зависимостей можно различить два характерных участка, соответствующих 2-3 и 4-6 периодам; 2-й и 3-й периоды имеют по 8 элементов, 4-й и последующие периоды имеют более сложное строение. Наблюдаемое на рис. 3.26а поведение отражает наиболее существенные особенности формирования внешних оболочек атомов. Объединяющим атомы I и II групп фактором служит планетарная модель с одной и двумя эллиптическими орбитами, соответственно. Относительно низкие величины энергий связи атомов I группы (по сравнению с энергией связи атома водорода) объясняются спецификой вновь образуемой оболочки. Новая орбита валентной оболочки формируется в центральном поле остова, имеющего конечные размеры. Это означает, что валентные электроны могут занимать разрешенные орбиты только над остовом. Радиус остовов всех атомов щелочных металлов достаточно мал, что обеспечивает возможность образования водородоподобных атомов. В гипотетическом пределе единичного заряда остова $+e$ разрешенная орбита соответствует

радиусу $a_n n$, где $n = 2$, и энергии связи $\mathcal{E}_I = 6,8$ эВ. В действительности потенциалы ионизации несколько отличаются от ожидаемой величины $\mathcal{E}_I$, что можно объяснить проявлением эффекта экранирования. Такое понимание строения атомов I группы позволяет объяснить их начальное положение на графиках зависимостей $\mathcal{E}(N_n)$ для каждого n -го периода (оболочки).

На рис. 3.26б и 3.26в представлены аналогичные зависимости $\mathcal{E}(n)$ и $a(n)$ атомов для III-V и VI-VIII групп. У них также можно выделить участки с относительно высокой (2-3 периоды) и низкой (4-6 периоды) крутизной; они отделены пунктирной линией. Объединяющим эти зависимости фактором является изоморфность оболочек с независимыми эллиптическими орбитами. Наблюдаемые у них различия отражают наличие особенностей формирования электронных оболочек атомов.

Рассмотренные выше модели атомов объясняют основные закономерности зависимостей $\mathcal{E}(n)$ и $a(n)$. Максимальной крутизне этих зависимостей (2–3 периоды) отвечает переход одноэлектронной эллиптической орбиты к двухэлектронной орбите (рис. 3.26а), а также значительное изменение эффективного заряда при переходе от 2-го периода к 3-му (см. рис. 3.26). Выполаживание зависимостей $\mathcal{E}(n)$ и $a(n)$ связано с закономерным уменьшением влияния заряда остова на энергию связи валентных электронов при больших n . Наиболее характерным для зависимостей $\mathcal{E}(n)$ и $a(n)$ изоэлектронных рядов является закономерное увеличение радиусов и уменьшение энергии связи, наблюдаемое при увеличении числа электронных оболочек.

Обратимся к рассмотрению зависимостей энергии связи в периодах таблицы Менделеева, т.е. к зависимостям энергии $\mathcal{E}$ от порядкового номера N_n атома в каждом из периодов (n), т.е. $\mathcal{E}(N_n)$ (рис. 3.27). Эти зависимости почти совпадают с рассмотренными ранее зависимостями $I(N_n)$ (рис. 2.11) в приближении $I \approx \mathcal{E}$. У зависимостей $\mathcal{E}(N_n)$ можно выделить 3 характерные области с единообразным поведением энергии связи: атомы I и II, III-V и VI-VIII групп. Эти области отделены друг от друга пунктирными линиями. Наблюдаемое поведение зависимостей $\mathcal{E}(N_n)$ находит свое объяснение в рамках рассмотренных выше моделей атомов.

В целом нарастающий характер этой зависимости отражает факт увеличения заряда остова в каждом из периодов таблицы Менделеева. Такое поведение находится в полном соответствии с теоремой Гаусса, согласно которой заряд на внешней оболочке равен алгебраической сумме зарядов внутри данной оболочки (см. раздел 1.2.7). Согласно теореме Гаусса величина заряда на остова пропорциональна порядковому номеру N_n атома в каждом из периодов. Различие в крутизне зависимостей $\mathcal{E}(N_n)$ для разных периодов объясняется проявлением эффекта экранирования, который увеличивается с увеличением числа оболочки и который проявляется в уменьшении эффективного заряда остова атомов.

С целью понимания основных закономерностей в формировании зависимостей $\mathcal{E}(N_n)$ на графике рис. 3.27 нанесены три луча, представ-

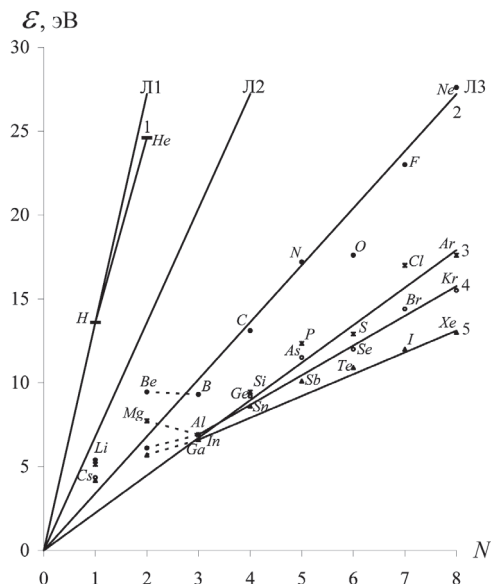


Рис. 3.27. Энергии связи атомов в зависимости от порядкового номера N в периодах p таблицы Менделеева:

L1 – линия, соответствующая атомам без внутренних оболочек;

L2 – линия, соответствующая атомам, имеющим круговые орбиты;

L3 – линия, соответствующая атомам 2-го периода в приближении $\sigma = 1$

ляющие разные модели внутриатомных взаимодействий: 1) линия, соответствующая взаимодействию элементарных зарядов ядра и электронов в «чистом» виде. Она построена по данным расчета энергии связи водорода ($\mathcal{E}_H = 13,6$ эВ) в рамках планетарной модели Резерфорда-Бора и гелия ($\mathcal{E}_{He} = 27,2$ эВ) в рамках модели пары связанных эллиптических орбит электронов с общим фокусом на ядре (см. разделы 3.1.2 и 3.1.4). Для атома водорода получено абсолютное согласие расчета с экспериментом. Отличие измеренной величины I_{He} от теоретической $\mathcal{E}_{He}$, по-видимому, связано с систематической погрешностью измерения потенциал I_{He} и оценивается на уровне 10%; 2) линия, соответствующая энергии связи гипотетических атомов с круговыми орбитами в приближении одноэлектронных катионов, рассчитываемых по формуле $\mathcal{E}_{kpN} = \frac{\mathcal{E}_H}{2} N = N \cdot 6,8$ эВ.

Такую зависимость можно было бы ожидать в гипотетическом пределе отсутствия электрон-электронных взаимодействий; 3) линия, соответствующая энергии связи гипотетических атомов в приближении недеформируемых то-

чечных остовов, рассчитываемая по формуле $\mathcal{E}_N^g = \frac{\mathcal{E}_H}{4} N_n = 3,4 \cdot N_n$ (эВ).

Такую энергию имели бы водородоподобные атомы с эффективным радиусом внешней оболочки, равным $a_N^g = 4a_B$ (a_B — борковский радиус). В области малых N экспериментальные величины I_N атомов I и частично атомов II группы лежат выше теоретической прямой $\mathcal{E}_N^g$, что объясняется проявлением «положительного» эффекта экранирования ($\sigma > 1$). Для всех последующих элементов потенциалы ионизации NI лежат ниже теоретической прямой $\mathcal{E}_N^g$, что связано с «отрицательным» эффектом экранирования ($\sigma < 1$) и увеличивающимся в ряду N «конфигурационным» эффектом, обусловленным электрон-электронными взаимодействиями.

При расчете больших полуосей эллиптических орбит отмечалась необходимость введения корректирующих поправок на систематическую погрешность измерения потенциала ионизации. Очевидно, что данное обстоятельство необходимо учесть и при анализе зависимостей $I_n(N_n)$. Аналитический расчет данной погрешности пока не представляется возможным. Ее можно найти, используя экспериментальные данные по потенциалам ионизации катионов атомов благородных газов (см. раздел 2.2.4).

Этот подход заключается в следующем. Анализ данных $I_n^{N+}(N_n)$ показывает, что экспериментальные величины I_n^{N+} лежит ниже линии, соединяющей начало отсчета ($N_n = 0$) и последнюю точку зависимости $I_n^{N+}(N_n)$, которой соответствует катион с одним электроном на его внешней оболочке (на рис. 2.13 эта линия нанесена пунктиром). Характерной особенностью всех зависимостей $I_n^{N+}(N_n)$ разных периодов является то, что на эту (пунктирную) линию ложатся значения потенциалов катионов с двумя электронами на их внешних оболочках. Из этого факта можно сделать вывод, что погрешность измерения потенциалов катионов с одним и двумя валентными электронами минимальна. Данный вывод подтверждается правилом совпадений (раздел 3.1.5). В этом случае саму линию, соединяющую конечные точки зависимостей $I_n^{N+}(N_n)$, надо понимать как теоретическую зависимость «абсолютных» потенциалов ионизации $\mathcal{E}_n^{N+}$, у которых систематическая погрешность измерения равна нулю.

Тогда разность $(\mathcal{E}_n^{N+} - I_n^{N+})$ для каждого катиона N представляет систематическую погрешность определения потенциала ионизации I_n^{N+} , обусловленную неопределенностью энергетического состояния атома в процессе ионизации, которая приводит к относительной погрешности

определения потенциалов ионизации $\xi = \frac{\mathcal{E}_n^{N+} - I_n^{N+}}{I_n^{N+}}$. Она характери-

зует меру взаимодействия электронов на внешней оболочке катионов с числом электронов более двух.

Основой для расчета относительной погрешности катионов выступает потенциал ионизации одноэлектронного катиона I_n^{8+} , который при-

нимается в качестве опорного («эталонного»). Для него можно записать в соответствии с (2.12) и (2.15)

$$I_n^{8+} = \mathcal{E}_n^{8+} = -\frac{N^2 e^2}{2a_n} = \mathcal{E}_n^g N = 8\mathcal{E}_n^g,$$

где $\mathcal{E}_n^g = \frac{Ne^2}{2a_n}$ – энергия связи остова катиона (несущего заряд $Ne = +8e$) с каждым из валентных электронов; a_n – эффективный радиус катиона. Линейность связи между энергией $\mathcal{E}_n^{N+}$ и порядковым номером N катиона, имеющего N валентных электронов, позволяет рассчитать теоретические энергии связи для каждого катиона $\mathcal{E}_n^{N+} = \mathcal{E}_n^g N$.

По данным рассчитываемых величин $\mathcal{E}_n^{N+}$ и экспериментальных величин I_n^{N+} могут быть определены относительные погрешности $\xi = \Delta I_n^{N+} / I_n^{N+}$ для катионов с разным числом N валентных электронов. Данные расчета ξ приведены в таблице П 3.11. Погрешность ξ как меру электрон-электронных взаимодействий можно принять для нахождения поправки на измеряемые величины потенциалов ионизации I_n атомов, так что

$$\Delta I_n = \xi I_n.$$

Введение поправки ΔI_n на потенциал I_n позволяет определить искомую энергию связи $\mathcal{E}_n = I_n + \Delta I_n$.

На рис. 3.27 приведены зависимости энергии связи $\mathcal{E}_n$ атомов (1÷5) периодов от порядкового номера N_n в каждом из периодов n . Эти зависимости $\mathcal{E}_n(N_n)$ несколько отличаются от аналогичных зависимостей потенциалов ионизации $I_n(N_n)$, представленных на рис. 2.11. Во-первых, точки, принадлежащие энергиям $\mathcal{E}_2$ второго периода, неплохо ложатся на прямую ЛЗ, которая представляет модель правильных электронных конфигураций в соответствии с (3.6). Энергии $\mathcal{E}_3$ третьего периода также неплохо ложатся на прямую $\mathcal{E}_3(N_3)$, соответствующую лучу, выходящему из начала координат. Энергии четвертого $\mathcal{E}_4$ и пятого $\mathcal{E}_5$ периодов принадлежат прямым $\mathcal{E}_4(N_4)$ и $\mathcal{E}_5(N_5)$, начало отсчета у которых смещено относительно начала координат (энергии $\mathcal{E}_n$ атомов III группы – *Al, Ge, In, Tl*, приблизительно одинаковы). Крутизна (угол наклона) зависимостей $\mathcal{E}_n(N_n)$ закономерно уменьшается с повышением номера n периода, благодаря регулярному уменьшению константы экранирования в периодах.

Во-вторых, зависимости $\mathcal{E}_n(N_n)$ спрямляются по сравнению с соответствующими зависимостями $I_n(N_n)$. Ступеньки энергии на участках II–III и V–VI периодов, хорошо выраженные у зависимостей $I_n(N_n)$ (см. рис. 2.11), явно уменьшаются у зависимостей $\mathcal{E}_n(N_n)$. Само наличие ступеньки энергии находит свое объяснение в рамках диполь-оболочечной моде-

ли. В области II-III имеет место переход электронных конфигураций от жестко связанных между собой двух эллиптических орбит к трем относительно независимым эллиптическим орбитам. В области V-VI также происходит смена характера электронных конфигураций, когда у атомов V-VII групп начинают формироваться связанные двухэлектронные гелийобразные электронные орбиты с общим фокусом на ядре.

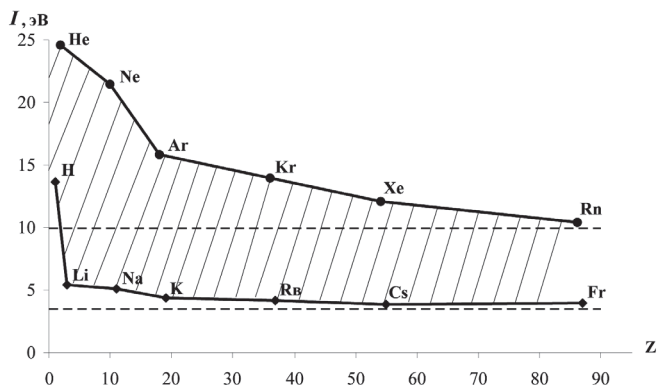


Рис. 3.28. Потенциалы ионизации атомов I и VIII групп в зависимости от порядкового номера элемента Z

Интересные закономерности в поведении $I(Z)$ обнаруживаются при рассмотрении потенциалов ионизации I в зависимости от порядкового номера элемента Z в крайних группах таблицы Менделеева. На рис. 3.28 представлены зависимости $I(Z)$ ns^1 -элементов (атомов водорода и щелочных металлов — Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) и $I(Z)$ np^6 -элементов (атомов благородных газов — He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn). У обеих зависимостей наблюдается быстрое падение энергии I в области малых Z и насыщение величин I в области больших Z . Такое поведение $I(Z)$ атомов в крайних группах таблицы Менделеева отражает характер заполнения электронных оболочек. Заполнение каждой новой оболочки начинается с одного электрона, который для всех ns^1 -элементов согласно диполь-оболочечной модели атома, находится в кулоновском поле положительного заряда q . Это означает, что в первом приближении потенциал ионизации атомов I группы зависит преимущественно от радиуса атома a_n . В свою очередь радиус a_n увеличивается с увеличением номера n оболочки и в качественном отношении объясняет обратную степенную зависимость $I(Z)$ на рис. 3.28. Естественно предположить, что для двух взаимодействующих единичных зарядов q и e при достижении некоторого предельного радиуса энергия связи уже не сможет обеспечить устойчивость атома как целостной автономной системы. На рис. 3.28 видно, что энергия атома франция вплотную примыкает к критической величине

энергии, получаемой в пределе $Z \rightarrow \infty$ (на рис. 3.28 показана пунктиром). Образование следующей оболочки (VIII), как это следует из рис. 3.28, оказывается невозможным из-за недостаточной энергии связи такого гипотетического $8s^1$ -элемента.

Наблюдаемая зависимость $I(Z)$ для атомов благородных газов (нижняя ветвь) также имеет свое объяснение. Увеличение потенциала ионизации в каждом из периодов в процессе заполнения внешней оболочки в соответствии с теоремой Гаусса определяется увеличивающимся зарядом Nq_+ атома. Поэтому в каждом из периодов потенциал атома ионизации благородного газа достигает максимальной величины (см. рис. 3.27). Отличие потенциалов I у разных атомов благородных газов связано с различием их радиусов. Поэтому увеличение числа оболочек атома приводит к увеличению его радиуса и соответствующему уменьшению потенциала I , что находит свое подтверждение характером зависимости $I(Z)$ на рис. 3.28. В пределе $Z \rightarrow \infty$ имеем минимальную величину потенциала ионизации, характерную для атомов благородных газов. К этой величине (пунктирная линия на рис. 3.28) вплотную приближается потенциал I атома радона — последнего из класса атомов благородных газов. Этим можно объяснить незавершенность 7-го периода таблицы Менделеева.

Рис. 3.28 иллюстрирует область существования устойчивых атомов как структурных элементов материального мира. Нижняя граница (≈ 3 эВ) непосредственно примыкает к высокочастотной (фиолетовой) границе частотного спектра солнечного излучения, отражая тем самым факт удивительного сопряжения вещественного мира нашей планеты с солнечным излучением, обеспечивающим условия зарождения и поддержания жизни на Земле. Именно в этой зоне происходит трансформация солнечной энергии путем фотосинтеза в энергию органического вещества как основы всего живого на Земле.

Область энергий связи атомов > 4 эВ соответствует миру неорганического вещества, устойчивого по отношению к воздействиям оптического излучения.

Надо полагать, что верхняя граница энергий связи (25 эВ) тоже не случайна. Дело в том, что при таких и больших энергиях связи поляризуемость становится настолько малой, что атомы не способны к достаточно сильным взаимодействиям и образованию молекулярных структур. За этой чертой все процессы структурообразования останавливаются. Таким образом, в природе атомам отведена энергетическая «ниша», в которой созданы исходные условия для осуществления процессов самоусложнения и эволюции.

Наблюдаемые зависимости $\mathcal{E}(N_n)$ и $a(N_n)$ находятся в полном соответствии с электронным строением атомов в рамках диполь-оболочечной модели. Получено не только качественное соответствие, но и количественное согласие с имеющимися экспериментальными данными. Фактически она является развитием боровской оболочечной модели многоэлектронных атомов (раздел

1.2.3). Согласно диполь-оболочечной модели атом состоит из ряда вложенных квазисфер-оболочек. Каждая из оболочек образована совокупностью эллиптических орбит электронов. Устойчивость каждой из оболочек достигается благодаря балансу внутренних сил в центральном поле остова, выступающего в роли аттрактора внешних по отношению к нему точечных электронов. Для внутренних оболочек в качестве притягивающего центра выступает квазисфера, включающая в себя все нижележащие оболочки. Такое устройство атомов реализуется благодаря тому, что нижележащая оболочка (начиная от ядра) несет на своей поверхности положительный заряд $+q(N)$ (в соответствии с теоремой Гаусса), соответствующий числу N электронов за пределами данной оболочки; именно этот заряд $+q(N)$ создает центральное поле кулоновских сил и обеспечивает условия для формирования планетарно подобных систем-орбит. Оболочки различаются числом электронов. Внешние оболочки могут иметь от одного до восьми валентных электронов. Все оболочки представляют совокупность независимых эллиптических орбит, в фокусе которых находится остов атома. Емкость внутренних оболочек может достигать 18 и 32 электронов. Электроны каждой из оболочек образуют одну из высокосимметричных конфигураций. Одноэлектронные оболочки отвечают точечной симметрии, двухэлектронные — зеркальной симметрии относительно ядра, трехэлектронные — тригональной симметрии, четырехэлектронные — тетраэдрической симметрии. Пяти-, шести- и семиэлектронные оболочки образуют кубическую конфигурацию с тремя, двумя и одной незаполненными вершинами соответственно; восьмиэлектронные оболочки — завершенную кубическую конфигурацию.

Электроны, принадлежащие одной оболочке, тождественны и энергетически вырождены. Они находятся на одинаковых расстояниях a от ядра и имеют одинаковые энергии связи $\mathcal{E}$. Эти параметры a и $\mathcal{E}$ имеют статус атомных констант; они задают описание атомов и их систематизацию. Сводная таблица атомов с указанием численных значений энергий связи $\mathcal{E}$, эффективных радиусов атомов a (больших полуосей эллиптических орбит) и радиусов остовов атомов a_{oc} представлена на рис. 3.29. Данные по атомным константам получены впервые и в этом отношении их следует рассматривать как заявочные, что предполагает в последующем проведение дополнительных метрологических исследований. Представленные в таблице на рис. 3.29 данные оцениваются погрешностью на уровне (5–10)%.

Электронная конфигурация атомов однозначно определяется номером n оболочки и числом N электронов на данной оболочке. Параметры n и N обеспечивают идентификацию атомов и их электронную конфигурацию, так что $\mathcal{E}_n^N$. Электронные конфигурации атомов по параметрам n и N представлены в таблице П 3.9 Приложения.

В основании диполь-оболочечной модели лежат классические законы механики и электродинамики, что делает разрабатываемую модель физически обоснованной и предельно ясной для ее восприятия. Разрабатываемая модель по сути является эмпирической, что делает ее

Сводная таблица атомных констант

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	атомный номер	большая полуось орбиты атома, Å	эффективный радиус атома, Å																																																																																																											
1	1 H водород	2 He гелий	3 Li литий	4 Be бериллий	5 B бор	6 C углерод	7 N азот	8 O кислород	9 F фтор	10 Ne неон	11 Na натрий	12 Mg магний	13 Al алюминий	14 Si кремний	15 P фосфор	16 S сера	17 Cl хлор	18 Ar аргон	19 K калий	20 Ca кальций	21 Sc скандий	22 Ti титан	23 V ванадий	24 Cr хром	25 Mn марганец	26 Fe железо	27 Co кобальт	28 Ni никель	29 Cu медь	30 Zn цинк	31 Ga галлий	32 Ge германий	33 As мышьяк	34 Se селен	35 Br бром	36 Kr криpton	37 Rb рубидий	38 Sr стронций	39 Y иттрий	40 Zr цирконий	41 Nb ниобий	42 Mo молибден	43 Tc технеций	44 Ru рутений	45 Rh родий	46 Pd палладий	47 Ag серебро	48 Cd кадмий	49 In индий	50 Sn олово	51 Sb сурьма	52 Te теллур	53 I йод	54 Xe ксенон	55 Cs цезий	56 Ba барий	57 La лантан	58 Ce церий	59 Pr прометий	60 Nd неодим	61 Pm прометий	62 Sm самарий	63 Eu европий	64 Gd гадолиний	65 Tb тербий	66 Dy диurio	67 Ho holm	68 Er erbium	69 Tm thulium	70 Yb ytterbium	71 Lu lutetium	72 Hf hafnium	73 Ta tantalum	74 W tungsten	75 Re rhenium	76 Os osmium	77 Ir iridium	78 Pt platinum	79 Au gold	80 Hg mercury	81 Tl thallium	82 Pb lead	83 Bi bismuth	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon	87 Fr francium	88 Ra radium	89 Ac actinium	90 Th thorium	91 Pa protactinium	92 U uranium	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg rogersium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson

Рис. 3.29. Сводная таблица данных по энергиям связи ϵ , большим полуосям а атомов и эффективным радиусам атомов атомов таблицы Менделеева

убедительной и в методологическом отношении. Количественное описание модели открывает путь для установления связи атома как исходной структурной единицы вещества с его иерархическими уровнями — молекулярным и вещественным. Надо полагать, что данная модель восполняет недостающее звено в построении электронной теории вещества.

3.2.3. *Механизм формирования электронных оболочек атомов*

Проблема захвата электрона ядром или положительно заряженным ионом связана с явлением образования устойчивых структур. Настоящая проблема разрабатывается в рамках динамической теории движения тела в центральном поле притяжения. В формальном отношении она близка к задаче Кеплера, которая была сформулирована с целью установления законов движения планет в поле тяготения Солнца [1, 36].

Именно солнечная система может служить примером существования устойчивых динамических систем, хотя механизм их возникновения остается не до конца понятным. Не менее убедительным (хотя и менее наглядным) примером устойчивых систем являются атомно-молекулярные структуры. Логично, что при описании движения электронов в атомах одной из признанных моделей является так называемая планетарная модель Резерфорда-Бора, которая стала основой построения диполь-оболочечной модели многоэлектронных атомов.

Исходным пунктом для последующего рассмотрения может служить всесторонне апробированная модель атома водорода. Согласно этой модели атом водорода представляет собой ядро, в центральном поле которого удерживается вращающийся электрон. Устойчивость атома достигается за счет баланса сил кулоновского притяжения электрона к ядру и сил центробежного отталкивания. Состояние атома определяется орбитальным радиусом a_B , которому соответствует минимум потенциальной энергии, равной $\mathcal{E} = 13,6$ эВ. Эта величина, называемая энергией связи электрона с ядром, является количественной мерой устойчивости атома. Механизм образования атома водорода предельно прост и связан с захватом свободного электрона на устойчивую орбиту ядра.

В эволюционном процессе захвату электрона ядром или положительным ионом предшествует плазменное состояние вещества как совокупность положительных и отрицательных зарядов [37]. Одним из основных параметров плазмы выступает так называемый дебаевский радиус экранирования l_D , который характеризует эффективность экранирования выделенного заряда. Это означает, что электроны в некоторой окрестности иона притягиваются к нему и тем самым экранируют создаваемое выделенными ионами электрическое поле. В результате этого электрическое поле иона ослабляется и становится незначительным на расстояниях $r \geq l_D$. При этом в состоя-

нии равновесия пространственные заряды электронов e_- и ядер e_+ компенсируют друг друга так, что результирующее поле в плазме равно нулю, это состояние квазинейтральности плазмы. Условием поддержания квазинейтральности плазмы выступает малость дебаевского радиуса по сравнению с характеристическим расстоянием между зарядами e_- и e_+ для заданных температуры T и концентрации зарядов n .

Переход зарядов плазмы в связанное атомарное состояние происходит в результате снижения температуры T и благодаря столкновительным процессам между заряженными частицами. Механизм связывания зарядов заключается в том, что при некоторых критических величинах T и n условие квазинейтральности плазмы нарушается и электроны попадают в сферу кулоновского притяжения ядер. При благоприятных условиях (при соответствующих скорости движения электрона и его «прицельном» параметре) формируется замкнутая орбита электрона в центральном поле заряда ядра.

Захват электрона происходит благодаря фундаментальному явлению резонансного взаимодействия электрона в центральном поле положительного заряда ядра, которое является результатом совместного действия сил кулоновского притяжения и сил центробежного отталкивания. Потенциальная функция $\mathcal{E}(r)$ такой системы, которая представляет собой зависимость эффективной энергии $\mathcal{E}$ от расстояния r между зарядами, имеет характерный минимум, который обуславливает саму возможность связывания электрона с ядром. Минимуму потенциальной функции соответствует равновесное расстояние между зарядами, образующего ими (зарядами) нейтрального атома. Устойчивость связанного состояния зарядов в атоме водорода достигается благодаря действию закона сохранения количества движения (см. раздел 3.1.2).

Таким образом, механизм захвата электрона заключается в резонансном характере взаимодействия данного электрона с ядром атома, выступающего в роли аттрактора.

Аналогичный механизм захвата электрона имеет место и в случае атомов I группы таблицы Менделеева. Согласно теореме Гаусса, щелочные металлы (атомы I группы) представляют собой связанную систему из остова атома и электрона на внешней оболочке. В приближении недеформируемого остова такая система представляет квазиточечный единичный заряд $+q$, в поле которого удерживается вращающийся электрон. В таком представлении щелочные атомы структурно подобны атому водорода. В этой связи можно предположить, что и механизм образования электронных оболочек щелочных атомов должен быть таким же, как у атома водорода, т.е. «кинетический» барьер, определяемый кинетической энергией центробежного отталкивания электрона, препятствует его проникновению на оболочку остова, и сам остов становится центром образования новой орбиты (новой оболочки). Для образования новой оболочки необходимо, чтобы энергия ее образования была не меньше приращения энергии связи, вызванного пред-

полагаемым захватом электрона нижележащей оболочкой. В силу конечных размеров остовов у атомов I группы, радиусы их орбит значительно больше радиуса атома водорода. Захват электрона остовом атома осуществляется таким же образом, как и в случае атома водорода. В результате происходит образование атомов I-й группы, которые возглавляют соответствующие периоды таблицы Менделеева. Они предопределяют формирование соответствующих оболочек (периодов) и тем самым структуру таблицы Менделеева. Данное положение примем в качестве отправного при рассмотрении наиболее важных аспектов эволюции элементов таблицы Менделеева.

Образование K -оболочки (атома гелия) осуществляется в полном соответствии с законами электродинамики и электростатики и не требует специальных пояснений (см. раздел 3.1.4). При образовании третьего атома необходимо удовлетворить теореме Гаусса, согласно которой его K -остов играет роль притягивающего центра, имеющего единичный положительный заряд $+e$. В результате третий электрон захватывается этим зарядом орбитой, подобной боровской орбите атома водорода. Эта орбита, по сути, представляет новую L -оболочку атома лития: устойчивость такого атома (Li), как и в случае с атомом водорода, достигается за счет баланса сил притяжения электрона к квазиточечному K -остову и сил центробежного отталкивания. Согласно принципу квантования Бора, разрешенная орбита лития соответствует квантовому числу $n = 2$. В гипотетическом пределе водородоподобного атома энергия связи (при $n = 2$) должна быть равна $\mathcal{E} = 6,8$ эВ. Отличие ее от экспериментальной величины $I = 5,4$ эВ связано с эффектом экранирования и эллиптичностью орбиты. Численно энергия связи атома равна кинетической энергии электрона на его орбите. Чтобы образовать гипотетический атом с 3-х электронной K -оболочкой, необходимо было бы преодолеть значительный «кинетический» потенциал. Невозможность образования такой оболочки подтверждается чрезвычайно низкой энергией сродства к электрону (см. раздел 2.4). Этим объясняется то, что в естественных условиях для образования атома лития энергетически более выгодной является не 3-х электронная K -оболочка, а двухслойная структура с новой L -оболочкой.

Последующий атом бериллия ($Z = 4$) образуется путем присоединения четвертого электрона к L -оболочке, повторяя тем самым гелийподобную структуру, в которой в роли аттрактора выступает квазиточечный K -остов с зарядом $+2e$. Структура следующего атома бора ($Z = 5$), казалось бы, должна быть такой же, как у атома лития; т.е. у него должна быть образована третья оболочка. Однако потенциал заряда L -остова такого гипотетического атома бора относительно невелик, и он не может обеспечить условий образования новой оболочки. Поэтому образование атома бора так же, как и образование последующих атомов второго периода, осуществляется путем формирования независимых эллиптических орбит L -оболочки (см. раздел 3.1). Второй период завершается устойчивой высокосимметричной кубической конфи-

гурацией L -оболочки атома неона. Энергия связи неона достигает максимальной в этом периоде величины. Емкость L -оболочки равна $2n^2 = 8$.

У следующего атома натрия ($Z = 11$) энергетически более выгодной оказывается структура с образованием новой M -оболочки. Это можно объяснить тем, что 9-й электронная гипотетическая L -оболочка имеет низкосимметричную конфигурацию, которая не может обеспечить должную устойчивость атома в целом. С другой стороны, электрический потенциал L -остова достигает уровня, при котором становится возможным образование следующей M -оболочки по типу водородоподобного атома (см. выше). В результате у атома натрия формируется водородоподобная структура, у которой в качестве притягивающего центра выступает квазиточечный L -остов, имеющий предположительно единичный заряд $+e$. Атомом натрия начинается формирование следующей M -оболочки. Ее первые 8 электронов точно повторяют строение L -оболочки, представляя 3-й период таблицы Менделеева. Однако на этом построение M -оболочки не завершается, но изменяется последовательность ее заполнения. Вначале образуется двухэлектронная (Ca) N -оболочка; следующий атом (скандий) также принадлежит N -оболочке (в отличие от принятого в настоящее время предположения о том, что атом скандия относится к M -оболочке, начиная ряд d -элементов) и образуется из 3-х независимых эллиптических орбит; последующие 8 электронов, попадая на N -оболочку, не удерживаются на ней и транзитом переносятся на внутреннюю M -оболочку; последний атом M -оболочки (Zn) возвращает систему в исходное состояние с двухэлектронной круговой оболочкой. Это может означать, что энергия ионизации гипотетических $4p$ -элементов оказывается меньше энергии связи $3d$ -электронов атомов M -оболочки. Всего на M -оболочке умещается 18 электронов; ее емкость также подчиняется правилу $2n^2$. В результате заполнения M -оболочки потенциал M -остова атомов 4-го периода повышается до уровня, достаточного для удержания электронов последующих шести элементов на N -оболочке. Таким образом формируется внешняя N -оболочка 4-го периода. Заполнение N -оболочки возобновляется после образования O -оболочки, представляющей 2-х электронную орбиту. Сначала N -оболочка пополняется десятью d -электронами в результате их переноса с внешней O -оболочки по рассмотренному выше механизму. Затем после завершения внешней O -оболочки и формирования $6s^2$ -элементов и $6p^1$ -элемента P -оболочки начинается заполнение N -оболочки $5f$ -электронами. Емкость N -оболочки равна 32 электронам, что удовлетворяет отмеченной выше закономерности $2n^2 (= 2 \cdot 4^2 = 32)$.

После завершения N -оболочки начинается заполнение O -оболочки $5d$ -электронами до $N_5 = 18$, после чего возобновляется электронное заполнение внешней O -оболочки. Радон ($Z = 86$) завершается 6-й период. Емкость O -оболочки, так же, как и у N -оболочки, равна 32 электронам. Начиная с этой оболочки, порядок заполнения оболочек нарушается. На P -оболочке находится 18 электронов, а на Q -оболочке — всего 3. Наруше-

ние в порядке заполнения оболочек, надо полагать, связано с изменением соотношения между составляющими внутриатомными вкладами энергии $\mathcal{E}_{ne}$ и $\mathcal{E}_{ee}$ в результирующую энергию связи $\mathcal{E}_n$. Зависимости $I_n(N_n)$ на рис. 2.11 и $\mathcal{E}(N_n)$ на рис. 3.27 дают этому наглядное представление. Видно, что крутизна этих зависимостей снижается с увеличением номера n оболочки, в результате чего число электронов на последних P - и Q -оболочках резко падает, свидетельствуя тем самым о падении движущего потенциала эволюции химических элементов. Другими словами, присущая атомам способность к самоорганизации и самоусложнению начинает быстро падать при достижении системой некоторого критического уровня.

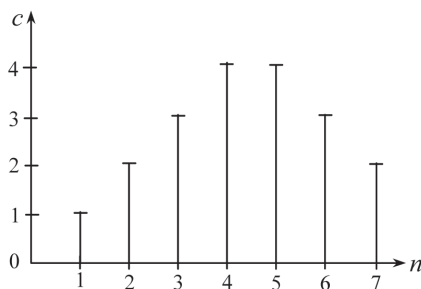


Рис. 3.30. Схема распределения электронов по оболочкам атомов таблицы Менделеева

По горизонтали — заполненные оболочки атомов благородных газов; по вертикали — периоды в порядке увеличения их номера ($n = 1 \div 7$)

На рис. 3.30 показано, как с увеличением номера n оболочки изменяется максимальная емкость c оболочек. Емкость оболочек регулярно возрастает вплоть до $n = 4$, сохраняет свое значение на максимальном уровне при $n = 5$, и затем возвращается к $c=18$ элементам при $n=6$ и к $c=8$ электронов при $n=7$. Зависимость $c(n)$ представляет симметричную колоколообразную кривую, отражая характер формирования электронных оболочек. Спадающий характер зависимости $c(n)$ в области $n > 7$ отвечает на вопрос о естественной границе таблицы Менделеева. Эта граница соответствует двум элементам (119 и 120) 8-го гипотетического периода.

Таким образом, сложившаяся система химических элементов — это результат их химической эволюции в процессе отбора электронных конфигураций, обеспечивающих саму возможность организации молекулярного и вещественного уровней; при этом процесс повышения «разнообразия» элементов идет не только по пути увеличения числа оболочек атома, но и за счет увеличения емкости самих оболочек.

Рассмотренный выше механизм формирования электронных оболочек, по сути, совпадает с процессом эволюции химических элементов

в модели «квантовой лестницы» [37, 38]. Этот процесс занимает диапазон по энергиям от единиц эВ до порядка 10^9 эВ; он начинается с уровня электрон-ионной плазмы (соответствующего энергиям около 10^9 эВ) и по мере снижения температуры проходит все промежуточные стадии формирования электронных оболочек катионов в последовательности от тяжелых ионов к легким и завершается стадией формирования атомов, соответствующей «нормальным» температурам и энергиям связывания внешних электронов с ядром (остовом) атомов ($3\div 25$ эВ) (рис. 3.28).

В структурном отношении у периодической таблицы элементов можно отметить несколько характерных особенностей: 1) первая и вторая (K - и L -) оболочки имеют по 2 и 8 электрона, соответственно, и остаются неизменными в процессе формирования многооболочечных атомов. Именно 2-х и 8-и электронные конфигурации имеют предельно высокую жесткость и тем самым обеспечивают необходимую устойчивость атому в целом; 2) внешние замкнутые оболочки атомов имеют по 8 электронов; высокая симметрия 8-и электронной конфигурации обеспечивает внешним оболочкам структурную завершенность и ограничивает тем самым число электронов на этих оболочках; 3) емкость внутренних оболочек (за исключением K - и L -оболочек) не постоянна и зависит от порядкового номера элемента; способность внутренних оболочек к дозаполнению является следствием необходимости в увеличении энергии связи (в процессе увеличения заряда ядра и, соответственно, заряда на предшествующей оболочке) до величины, достаточной для отрыва электрона с внешней для него оболочки; свойство атомов, связанное с переменной емкостью их внутренних оболочек, обеспечивает возможность увеличения числа элементов, не прибегая к увеличению числа оболочек; 4) нижняя граница возможного числа элементов определяется их устойчивостью в соответствии с энергией связи электронов, которая у элементов 7-го периода снижается до уровня порядка ($3\div 3,5$) эВ, что вплотную приближает энергию связи к фиолетовой границе солнечного излучения (около 3 эВ) (рис. 3.28), это означает, что атомы и видимый спектр частот светового излучения разнесены по энергиям, обеспечивая тем самым условие устойчивости атомов по отношению к оптическому воздействию; 5) последовательность заполнения электронных оболочек задается дискретностью заряда ядра, равной элементарной единице $+e$ в соответствии с натуральным рядом чисел. Заряд ядра является движущей силой в формировании Периодической системы элементов; 6) в строении многооболочечных атомов можно выделить 2-х, 8-и, 18-и и 32-х изоэлектронные ряды, которые выстраиваются по коридорам, симметрично относительно виртуально выделенной вертикальной оси $2 - 8 - 18 - 32$; такое согласованное поведение можно расценивать не иначе, как проявление внутренних закономерностей в формировании Периодической системы элементов; 7) характерные для оболочек конфигурации из 2-х, 8-и, 18-и и 32-х электронов подчиняются правилу $2n^2$, где $n = 1, 2, 3, 4$; это правило отражает внутрен-

нюю гармонию в построении атомов. Рис. 3.30 иллюстрирует тот факт, что в построении каждой из оболочек атома решающая роль отводится числу электронов, размещаемых на данной оболочке N_n , а в построении самой таблицы эта решающая роль отводится числу самих оболочек n .

Полученные в разделе 3.1 данные по энергиям связи электронов позволяют представить общую картину периодичности элементов (рис. 3.27). Зависимости в виде $\mathcal{E}(Z)$ имеют приблизительно такой же характер, как и зависимости $I(Z)$ (рис. 2.11). Но величина энергии связи относится к классу атомных констант по определению. В этом отношении зависимость $\mathcal{E}(Z)$ является более представительной. Это означает, что для повышения точности описания Периодической системы элементов необходимо стремиться к повышению точности измерения энергии связи $\mathcal{E}$. Здесь возможны два пути повышения точности величины $\mathcal{E}$: 1) за счет повышения точности уравнений связи между энергией связи и поляризуемостью (как измеряемым параметром) и 2) за счет введения поправки на потенциал ионизации с целью соотнесения его с энергией связи.

3.2.4. Природа и механизм формирования периодичности атомов

Альтернативный подход к объяснению Периодической системы элементов опирается на разрабатываемую автором диполь-оболочечную модель атомов (см. раздел 1.2.7). Согласно данной модели положение атома в таблице (его порядковый номер) однозначно предопределено его электронной конфигурацией. Как было показано, имеющиеся экспериментальные данные по энергиям связи и потенциалам ионизации в принципиальном отношении находятся в полном соответствии с диполь-оболочечной моделью атома. Более того, основные выводы об электронной конфигурации атомов в рамках этой модели получены на основании анализа именно энергетических величин. В первую очередь они относятся к тому, что энергии связи ns - и np -элементов не вырождены (как это следует из идеальной схемы построения таблицы Менделеева), но изменяются регулярным образом в соответствии увеличивающимся зарядом ядра и соответствующим увеличением заряда остова атома (его порядковым номером в n -ом периоде таблицы Менделеева). Тогда как состояния электронов, принадлежащих одной оболочке, энергетически вырождены, т.е. электроны одной оболочки тождественны и неразличимы.

Основной вывод, вынесенный из предшествующего рассмотрения, сводится к тому, что строение таблицы Менделеева обусловлено электронным строением составляющих ее элементов. При этом дискретность заряда $+e$ ядра задает непрерывную последовательность элементов, порядковый номер Z которых определяется зарядом ядра $+eZ$. А свойства элементов и их энергетическое состояние находятся в периодической за-

висимости от порядкового номера N_n элемента в каждом из периодов, определяемых оболочечным строением атомов.

Именно свойство атомов подлежит экспериментальному определению. Количественной мерой свойства атома выступает его поляризуемость α (см. раздел 3.1) и/или энергия связи (или потенциал ионизации I). Как показывает предшествующий анализ, наиболее приемлемым для установления факта периодичности элементов параметром на сегодняшний день является потенциал ионизации, скорректированный по данным наиболее достоверных величин энергии связи. В свою очередь потенциал ионизации является непосредственной функцией электронной конфигурации внешних оболочек.

Для систематизации данных на первом этапе исследований были приняты вес атомов, химические свойства элементов и их соединений. С другой стороны, для установления закона периодичности элементов необходимо найти количественные связи между свойством каждого элемента и его порядковым номером. Очевидно, что количественной мерой такого свойства может выступать параметр, однозначно характеризующий его индивидуальность, т.е. атомная константа. К категории атомных констант относятся поляризуемость и энергия связи. Электрическая поляризуемость представляет фундаментальное свойство деформируемости микрочастиц под воздействием внешнего электрического поля. В настоящее время имеются достоверные данные по поляризуемостям ряда наиболее важных в методическом отношении атомов [18, 39]; они могут быть приняты для систематизации элементов. На рис. 2.1 показана зависимость $\alpha(Z)$ для первых пяти периодов. Она имеет вполне регулярное поведение, отражая основные свойства периодичности элементов; наибольшие значения α — у атомов щелочных металлов, а минимальные — у атомов благородных газов. В пределах каждого из периодов поляризуемость плавно уменьшается с увеличением порядкового номера. Фактически данная зависимость $\alpha(Z)$ иллюстрирует принципиальную возможность систематизации элементов по их свойству в количественном выражении. Это важный результат, свидетельствующий о принципиальной возможности количественного описания периодичности элементов таблицы Менделеева.

Как всякое «свойство», поляризуемость атома является функцией «состава», «структуры» и энергии связи. Под «составом» в данном случае надо понимать общее число электронов и ядро, имеющее заряд $+eZ$, где Z — порядковый номер элемента периодической таблицы Менделеева. Для каждого элемента «состав» атома однозначно определен и его можно считать заданным. Что касается «структуры» атома, то под этим термином следует понимать его электронную конфигурацию (т.е. взаимное расположение электронов в атоме). «Структура» атома самым непосредственным образом обусловлена энергией внутриатомных взаимодействий.

Таким образом, при заданном «составе» N атома, поляризуемость атома является однозначной функцией структуры s . Это означает, что

поляризуемость выступает в качестве связующего звена между микро и макро уровнями вещества, т.е. через посредство поляризуемости можно выйти на искомую информацию об электронном строении атомов [3, 13]. Для этого необходимо иметь уравнение, обеспечивающее количественные связи между поляризуемостью и параметром «структуры» атома. При выводе такого уравнения существенным представляется то, что в силу сферической или эллиптической симметрии атомов в качестве структурного параметра атома выступает эффективный радиус a .

К сожалению, данные по поляризуемостям известны не для всех элементов таблицы Менделеева. Поэтому выстроить единую систему периодичности на основе данных поляризуемости пока не представляется возможным. Хотя на первом этапе исследования взаимосвязи радиуса атомов с их поляризуемостью они сыграли важную роль в продвижении к пониманию электронного строения атомов [3, 13].

Сегодня более доступным для анализа периодичности элементов представляется подход на основе данных по потенциалам ионизации. Анализ показывает, что потенциалы ионизации для большинства атомов могут быть скорректированы и приравнены энергии связи. Поведение потенциалов ионизации в группах и периодах отражает процесс структурообразования атомов в зависимости от их порядкового номера. Энергия связи однозначно характеризует состояние атома.

Предшествующий анализ показывает, что энергия связи как параметр, предопределяющий свойство атома, в свою очередь, причинно обусловлен количеством электронов и электронным строением образующих атом оболочек. Связь числа электронов N_n на n -ой оболочке с энергией $\mathcal{E}_n$ очевидна; увеличение числа электронов — это следствие увеличения заряда ядра $+eZ$, которое приводит к увеличению кулоновской энергии атома. Связь со строением электронных оболочек также достаточно очевидна; ее можно усмотреть в закономерности построения правильных геометрических фигур, формирующих электронные оболочки (см. разделы 1.2.7 и 3.1). Правильной конфигурации электронов соответствует принцип минимума потенциальной энергии. В свою очередь это приводит к оптимальному соотношению между энергией притяжения электронов к ядру (основу атома) и энергией взаимного отталкивания электронов и, как следствие этого, — достижение максимально возможной энергии связи и, соответственно, наибольшей устойчивости атома.

Таким образом, энергия связи является функцией числа электронов N_n и электронного строения s каждой из n -ых оболочек, так что $\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n(N_n, s)$. Следуя этим представлениям о сложной организации атомов, обратимся к анализу периодичности элементов таблицы Менделеева.

Рассмотрим таблицу Менделеева с точки зрения формирования электронной конфигурации ее элементов. В разделе 3.1 было показано, что электронные конфигурации каждого из атомов отвечают принципу

наивысшей симметрии, представляя собой высокосимметричные фигуры с равноудаленными электронами; этим будем руководствоваться при анализе Периодической системы элементов. Для удобства восприятия изучаемого материала сохраним принятые в настоящее время обозначения состояний электронов (s, p, d, f).

Таблица Менделеева начинается с атома водорода, который служит естественной структурной единицей для построения всех последующих элементов. Он представляет диполь, образованный ядром и электроном. Устойчивость атома водорода достигается за счет поддержания динамического баланса между силами кулоновского притяжения электрона к ядру и центробежного отталкивания электрона, создаваемого при его вращении вокруг ядра. Центральный характер сил притяжения электрона к ядру обеспечивает формирование у атома водорода сферически симметричной оболочки (на достаточно больших временных интервалах). Такая специфичная диполь-сферическая структура водорода выделяет его в ряду других элементов, что находит свое отражение в особом положении, которое он занимает в таблице Менделеева.

Аналогичную структуру имеют так называемые водородоподобные ионы, отличающиеся от водорода только величиной заряда ядра eZ . Существенно, что описание атома водорода и водородоподобных ионов достигается с помощью общего выражения (3.10) (см. раздел 3.1.2). Атому водорода изоморфны (т.е. структурно подобны) атомы I группы таблицы Менделеева. В приближении недеформируемых остовов их можно также отнести к классу водородоподобных атомов. В общем случае они имеют одинаковые эллиптические орбиты, соответствующие ns^1 -конфигурации (где n номер периода). Атомы I группы начинают соответствующие периоды; они выступают как системообразующие структурные единицы при построении отдельных периодов и таблицы в целом.

Сразу за водородом следует атом гелия, имеющий ядро с зарядом $+2e$ и два электрона. Анализ показывает (см. раздел 3.1.4), что для такой системы зарядов единственно возможной является конфигурация с зеркально симметричным расположением электронов относительно ядра. При этом оба электрона находятся в центральном поле ядра, которое обеспечивает устойчивость атома в целом. Двухэлектронные катионы относятся к классу гелийподобных систем.

В приближении недеформируемых остовов к классу гелийподобных атомов могут быть отнесены атомы II группы. В общепринятых обозначениях их классифицируют как ns^2 -элементы в соответствующих n -ых периодах. Атомы водорода и гелия формируют первую K -оболочку (1-й период).

Последующие периоды, как было показано, начинаются с атомов, имеющих по одному электрону на внешней оболочке, затем следуют атомы с двумя электронами. Следуя обозначенному выше принципу высокосимметричных конфигураций, логично принять число электронов на внешней

оболочке в качестве классификационного признака при построении периодов таблицы Менделеева. Это означает, что атомы с тремя электронами на своих внешних оболочках должны занимать третьи позиции (атомы III группы или np^1 -элементы) в соответствующих периодах. Эти атомы имеют тригональную конфигурацию, т.е. конфигурацию в виде равностороннего треугольника, в вершинах которого расположены электроны (см. рис. 1.1). Для данной конфигурации отдельные диполи, образуемые каждым из электронов с ядром, взаимно компенсируются, а результирующий дипольный момент атомов III группы оказывается равным нулю. При этом все три электрона находятся в центральном поле ядра, и их энергии связи равны между собой, т.е. все три электрона находятся на одной общей оболочке, образованной тремя независимыми эллиптическими орбитами. Это принципиально новый результат; он отличается от общепринятых в настоящее время представлений о делении оболочек на ns - и np -подоболочки [30, 31]. Данное обстоятельство коренным образом меняет отношение к сложившейся системе взглядов на построение таблицы Менделеева.

Последующее заполнение клеточек каждого из периодов таблицы Менделеева осуществляется аналогичным образом в соответствии с числом электронов N на внешней оболочке. При этом атомам с 4-я электронами на их внешних оболочках соответствует высокосимметричная тетраэдрическая конфигурация, атомам с 5-ю электронами — тригонально-бипирамидальная, атомам с 6-ю электронами — октаэдрическая, атомам с 7-ю электронами — близкая к пентагонально-бипирамидальной, атомам с 8-ю электронами — гексаэдрическая (кубическая) (см. рис. 1.1). Характерным для этих конфигураций является то, что электроны находятся на эквипотенциальных поверхностях. Одновременно в силу сферической симметрии они находятся на одинаковом расстоянии от ядра (остова). Этим условиям точно отвечают тетраэдрическая, октаэдрическая и гексаэдрическая конфигурации, относящиеся к классу так называемых платоновых тел. Тригонально-бипирамидальная конфигурация отвечает этим условиям приближенно. У атомов, соответствующих такой конфигурации, возможны отклонения от сферичности оболочек.

Итак, исходя из принципа минимума потенциальной энергии электронов, который приводит к правилу равноудаленных электронов на поверхности оболочки, удастся разместить все ns - и np -элементы в соответствии с так называемой короткопериодической формой таблицы Менделеева [40, 41].

d - и f -элементы на соответствующих оболочках также подчиняются правилу равноудаленных электронов. В результате дозаполнения M -, N -, O -оболочек d - и f -электронами их емкости увеличиваются до 18 или 32 электронов. Такое количество электронов на оболочке можно представить в виде конфигурации из 9 и 16 пар зеркально симметричных электронов относительно ядра (остова), соответственно (см. раздел 3.1.9). Конфигурации внутренних оболочек с произвольным числом электро-

нов (в рядах между 8 и 18 или между 8 и 32 электронами) также нетрудно представить. Здесь в качестве «опорных» конфигураций выступают платоновы тела — икосаэдр (с 12-ю вершинами) и додекаэдр (с 20-ю вершинами). Сам принцип самоорганизации внутренних оболочек остается таким же, как и при формировании внешних 8-и электронных оболочек.

Таким образом, согласно диполь-оболочечной модели атома все его оболочки статистически являются квазисферами, а количество электронов на оболочке находится в полном соответствии с принципом минимума потенциальной энергии; причем электроны, принадлежащие одной оболочке, неразличимы и тождественны. Структурная организация электронных оболочек всецело предопределяет строение Периодической системы элементов. Сами оболочки представляют эллипсы, эффективный радиус и большая полуось которых обусловлены величиной заряда ядра (остова), предопределяющего энергию связи электрона. Наблюдаемые свойства веществ всецело определяются электронной конфигурацией оболочки.

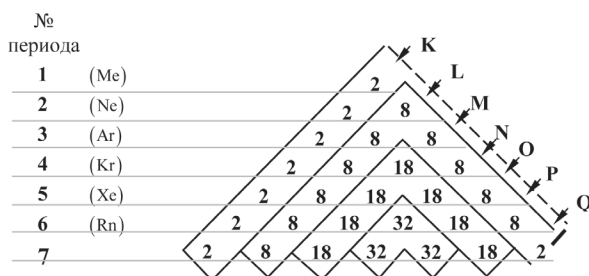


Рис. 3.31. Максимальная емкость с оболочек атомов в зависимости от порядкового номера n оболочки

На рис. 3.31 представлена схема распределения электронов по оболочкам. По горизонтали расположены атомы благородных газов, которыми завершаются соответствующие периоды в порядке увеличения их номера ($n = 1 \div 7$). По вертикали нанесен ряд, соответствующий типу оболочки (от K - до Q -оболочки). В представленном на рис. 3.31 виде хорошо заметны характерные особенности в распределении электронов по оболочкам. Из их числа можно выделить следующие: 1) наиболее устойчивые K -оболочки остаются неизменными для всех атомов, выполняя роль опосредующего звена между ядром и многоэлектронными оболочками; первая K -оболочка, образованная атомами водорода и гелия, начинает отсчет оболочкам (и соответствующим периодам), а последняя K -оболочка, образованная атомами франция и радия, является завершающей; тем самым она завершает построение таблицы в целом. K -оболочкам отводится особая структурообразующая роль в формировании каждого атома в отдельности и в построении таблицы в целом; 2) 8-электронные оболочки, также относящиеся к числу наиболее устойчивых конфигураций, могут образовывать до

пяти внутренних L -оболочек и пяти внешних оболочек, которыми завершается образование атомов благородных газов, которыми, в свою очередь, завершаются соответствующие периоды; равенство числа внутренних и внешних 8-и электронных оболочек можно расценивать как проявление внутренних механизмов управляющих построением элементов таблицы Менделеева; 3) 18-и электронные конфигурации образуются путем достраивания предшествующих внутренних 8-и электронных оболочек; одна 18-и электронная оболочка у атома криптона и по две 18-и электронных оболочки у последующих атомов с замкнутыми оболочками; 4) 32-х электронная оболочка у атома радона и две оболочки у последующих атомов с порядковым номером $Z > 100$.

Сам факт дозаполнения внутренних оболочек атомов представляется вполне закономерным. Он связан со стремлением атомов к расширению своего ареала за счет увеличения емкости внутренних оболочек. Первые два электрона ns -элементов имеют достаточно большую энергию связи с остовом атома. Энергия связи последующих d -элементов уже не обеспечивает устойчивость внешних оболочек с числом электронов более трех. Под действием потенциала остова слабо связанные валентные электроны переходят на внутреннюю оболочку, увеличивая тем самым ее емкость (см. раздел 3.1.9).

Данный эффект обнаруживается непосредственно на зависимостях потенциала ионизации от порядкового номера элемента и показан на рис. 2.11 и 3.27 в виде характерных изломов на этих зависимостях и явно выраженных минимумов потенциалов ионизации у атомов с 3-х электронными оболочками (у np^1 -элементов). «Промежуток» между s - и p -элементами занимают $10d$ -элементы. Первый из них образует 3-х электронную оболочку, конфигурация которой сохраняется у всех последующих атомов вплоть до последнего 10-го атома; у 10-го атома Zn потенциал остова обеспечивает формирование устойчивой 2-х электронной оболочки, завершая тем самым заполнение внутренней M -оболочки, доводя ее емкость до 18 электронов. Возврат к «нормальному» заполнению N -оболочки можно объяснить тем, что, с одной стороны, M -оболочка приобретает высокосимметричную электронную конфигурацию, которая стремится оторгнуть следующий 19-й электрон, а, с другой стороны, потенциал остова достигает величины, достаточной для восстановления нормального порядка в образовании устойчивых независимых эллиптических орбит у p -атомов N -оболочки.

Аналогичная ситуация повторяется при формировании O -оболочки. Сначала образуется 2-х электронная оболочка, устойчивость которой обеспечивается ее эффективным потенциалом остова. Затем по аналогии с заполнением M -оболочек начинается дозаполнение N -оболочки, которая завершается на этом этапе 18-и электронной конфигурацией. Далее следует завершение O -оболочки и начинается формирование P -оболочки в виде двухэлектронной оболочки. Затем следует этап дозаполнения N -оболочки f -электронами до 32 электронов. Такое увеличе-

ние емкости N -оболочки, по-видимому, связано с необходимостью доведения потенциала остова O -элементов до уровня, обеспечивающего устойчивость орбит последующих элементов. 32-х электронная конфигурация N -оболочки также является высокосимметричной, затрудняющей присоединение к ней 33-го электрона.

После окончательного завершения N -оболочки начинается заполнение O -оболочки d -электронами при сохранении у внешней P -оболочки преимущественно двухэлектронной конфигурации. После этого начинается завершение внешней P -оболочки шестью p -электронами. P -оболочку замыкает атом радона ($Z = 86$). После радона начинается формирование последней Q -оболочки в виде атомов франция и радия. Затем следует дозаполнение O -оболочки до 32-х электронной конфигурации и P -оболочки предположительно до 18-и электронной конфигурации.

За элементом с порядковым номером $Z=118$ должен следовать элемент с трехэлектронной конфигурацией внешней Q -оболочки. Для того, чтобы данный элемент состоялся, необходим достаточный потенциал остова гипотетического элемента $Z=119$, который бы смог обеспечить образование нового элемента. Данных по потенциалам ионизации элементов 7-го периода, которые можно было бы аппроксимировать на элемент $Z=119$, пока нет. А имеющиеся данные по потенциалам ионизации атомов 6-го периода (см. таблицу П 2.9) и наблюдаемое поведение зависимости $\mathcal{E}(N)$, где N — порядковый номер элемента в данном периоде (см. рис. 2.11 и 3.27), приводят скорее к отрицательному выводу о существовании элементов с $Z \geq 119$.

Еще раз хочется обратить внимание на высокую симметрию в распределении числа электронов по оболочкам (рис. 3.31). Очевидно, что формирование оболочек атомов подчинено некоторым внутренним закономерностям, когда предшествующие оболочки предопределяют электронное строение последующих (внутренних) оболочек. Зарождение и образование внутренних оболочек напоминает стадию эмбрионного развития живого организма.

Сложившаяся к настоящему времени Периодическая система элементов — это следствие химической эволюции и результат самосборки атомов, оболочечное строение которых определяется зарядом ядра и числом электронов на оболочках. Они же формируют движущий потенциал химической эволюции, которым являются универсальные силы кулоновского взаимодействия между зарядами. В этом отношении периодичность элементов таблицы Менделеева, обуславливаемая электронным строением атомов, представляется совершенно естественной и закономерной. В свою очередь дискретность заряда ядра обуславливает ступенчатый характер в образовании атомных структур, придавая им исключительные свойства структурной индивидуальности. Количественной мерой устойчивости атомов является

величина энергии связи электрона с ядром (остовом). В этом отношении энергия связи $\mathcal{E}_n$ может также служить классификационным признаком в процессе установления закономерностей данной величины с порядковым номером элемента. Данное положение подтверждается экспериментальными зависимостями $\mathcal{E}_n(N_n)$ и $I_n(N_n)$. Выбор энергетической величины для этой цели также оправдан тем, что энергетическое состояние вещества предопределяет все его наблюдаемые свойства веществ.

На основании анализа имеющихся данных по $\mathcal{E}_n$ и I_n можно предложить в качестве первого приближения уравнение для энергии связи электрона как функцию порядкового номера N_n элемента в соответствующем n -ом периоде в виде

$$\mathcal{E}_N = I_N = -\frac{Ne^2}{2a_N} \left(\sigma_N - \frac{N-1}{2N} \right), \quad (3.84)$$

где $\mathcal{E}_N$ — энергия связи в приближении ее равенства соответствующему потенциалу ионизации I_N ; N — порядковый номер атома в соответствующем n -ом периоде; σ_N — константа экранирования атома, соответствующего порядковому номеру N в n -ом периоде; a_N — большая полуось эллиптической

орбиты атома с порядковым номером $a_N = \frac{Ne^2 \left(1 - \frac{N-1}{2N} \right)}{2I_N}$; ϑ_N — эксцентриситет эллиптической орбиты атома с порядковым номером N , который

определяется из соотношения $1 - \vartheta_N^2 = \frac{I_N}{\mathcal{E}_{крN}}$, где $\mathcal{E}_{крN}$ — энергия

круговой орбиты гипотетического атома, $\mathcal{E}_{крN} = \frac{e^2 N}{2 \cdot 2a_{кр}}$, где $a_{кр} = \frac{2a_B}{N}$.

Выражение (3.81) представляет эмпирический закон периодичности элементов. Входящие в него величины могут быть определены на основании экспериментальных данных по $\mathcal{E}_n$ и I_n ; в настоящее время они получены для большинства элементов таблицы Менделеева. Погрешность определения энергии $\mathcal{E}_n$ по (3.81) всецело определяется погрешностью входящих в это выражение величин. Сейчас, когда исследования такого рода находятся в своей начальной стадии, трудно рассчитывать на высокие точности. Тем не менее, надо полагать, что данный подход открывает новые возможности в исследовании периодичности элементов таблицы Менделеева. Эмпирический закон периодичности по (3.81) может служить основой для разработки теории Периодической системы элементов.

3.2.5. Систематизация атомов по признаку их электронного строения

Из предшествующего рассмотрения следует, что к решению проблемы систематизации элементов следует подойти принципиально другим путем. При этом будем руководствоваться следующими положениями:

1) движущий потенциал химической эволюции, каковым является заряд ядра $+eZ$, обеспечивает формирование непрерывного ряда элементов, соответствующего ряду натуральных чисел $Z = 1, 2, \dots, 118$. В этом ряду можно выделить подряды (периоды) в соответствии с оболочечным строением атомов;

2) образование каждого нового элемента достигается в результате захвата электрона ядром (в случае атомов водорода и гелия) или остоном атома (для всех остальных элементов). Атомы представляют сложную структуру из n вложенных оболочек. Каждая из оболочек представляет одну из правильных геометрических фигур с числом электронов до 2, 8, 18, 32 ($= 2n^2$). Валентные электроны атомов I и II группы имеют круговые или эллиптические орбиты, а электроны остальных III–VIII групп – независимые эллиптические орбиты;

3) количественной мерой устойчивости служит энергия связи $\mathcal{E}_n$ валентных электронов с остовом атома. Она закономерно возрастает в каждом периоде по мере увеличения заряда на остове $+eN_n$ (где N_n – порядковый номер элемента в n -ом периоде, равный числу электронов на n -й оболочке);

4) электронные конфигурации оболочек с заданным числом электронов периодически повторяются. Соответственно изменяется (периодически) энергия связи $\mathcal{E}_n$ элементов, обуславливая периодичность всех физико-химических свойств элементов;

5) с учетом принятого деления элементов таблицы Менделеева [8] можно выделить следующие классы элементов: класс А: sp -элементы (непереходные элементы); класс Б: d -элементы (переходные металлы); класс В: f -элементы (внутренние переходные металлы). Основанием для такого деления является существенный признак, согласно которому образование атома осуществляется в результате заполнения электронами **внешней** оболочки (s - и p -элементы) или **внутренних** оболочек (d - и f -элементов). Необходимость в таком делении элементов объясняется тем, что все физико-химические свойства атомов и образуемых ими молекул и веществ всецело определяются электронным строением внешних оболочек атомов;

6) как следствие п. 5, энергия связи $\mathcal{E}_n$ является результатом баланса сил притяжения электронов к остову и сил взаимного отталкивания электронов внешней оболочки. Это означает, что величина $\mathcal{E}_n$ причинно обусловлена структурой внешних оболочек. Электроны внутренних оболочек

оказывают влияние на энергию $\mathcal{E}_n$ опосредованно, лишь как результат возмущения энергетического состояния внешней оболочки атома.

Отсюда следует важный вывод: элементы таблицы Менделеева следует рассматривать как совокупность двух типов периодичности: периодичности, наблюдаемой в рядах элементов А-класса (которые образованы в результате заполнения внешних оболочек), и периодичности, наблюдаемой в рядах элементов Б- и В-классов (которые образованы в результате заполнения внутренних оболочек). Фактически это означает, что периодичность свойств элементов в ее изначальном понимании возможна и допустима только в ряду элементов класса А (см. п. 5). Элементы d - и f -оболочек образуют независимые ряды — ряды вторичной периодичности;

7) элементы класса А (элементы, образуемые за счет формирования внешних оболочек) можно представить функцией $\mathcal{E}_n(N_n)$, которая обладает свойством периодичности величины $\mathcal{E}_n$ в зависимости от порядкового номера элемента в периоде N_n . На рис. 3.32 представлена зависимость энергии связи элементов таблицы Менделеева от их порядкового номера Z . Данная зависимость описывает атомы, образуемые путем заполнения только внешних оболочек. В таком представлении зависимость $\mathcal{E}(Z)$ полностью отвечает понятию периодичности, когда свойства атомов периодически повторяются (в данном случае с периодом, равным $N = 8$). Разрывы функции $\mathcal{E}_n(N_n)$ внутри каждого из периодов связаны с различием строения внешних оболочек атомов, с круговыми и эллиптическими орбитами валентных электронов

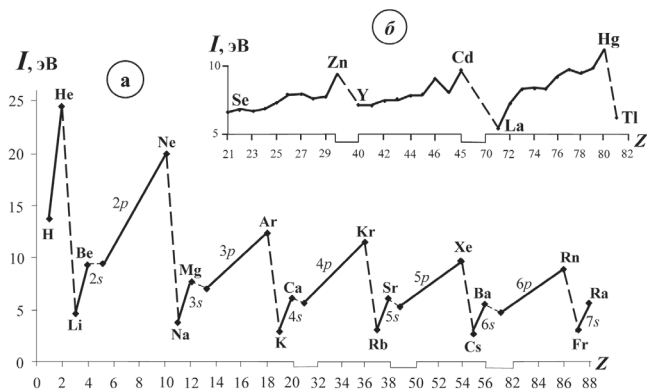


Рис. 3.32. Периодическая зависимость потенциала ионизации атомов от порядкового номера элемента Z :

a — атомы с заполнением внешних оболочек (данные по потенциалам ионизации по p -элементам в каждом из периодов сглажены (спрямлены)); *б* — атомы с заполнением внутренних d -оболочек

А. Таблица первичной периодичности элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H	2 He						He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra						

Б. Таблица вторичной периодичности (переходные металлы)

4	21 Se	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
5	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
6	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
7	89 Ac			104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds

В. Таблица вторичной периодичности (внутренние переходные металлы - лантаноиды и актиноиды)

6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Zr

Рис. 3.33. Таблица периодической системы элементов

класс А – таблица первичной периодичности элементов (непереходных элементов);

класс Б – таблица вторичной периодичности элементов (переходных металлов);

класс В – таблица вторичной периодичности элементов (внутренних переходных металлов)

(см. раздел 3.1). Что касается атомов, образуемых в результате дозаполнения внутренних оболочек, то их следует рассматривать отдельно и независимо, как вторичную периодичность; фактически они представляют зависимость потенциала ионизации $I_n(N_{d,p})$ одного из атомов III группы (в некоторых случаях элементов II группы) от числа прибавляемых к его внутренней оболочке электронов (раздел 3.1.9).

Периодическая зависимость потенциала ионизации атомов от порядкового номера элемента Z : а — атомы с заполнением внешних оболочек (данные по потенциалам ионизации по p -элементам в каждом из периодов сглажены (спрямлены)); б — атомы с заполнением внутренних d -оболочек содержанию. Она представляет собой матрицу, состоящую из n строк (периодов) и N столбцов (групп) (рис. 3.33). Таблица элементов в своем укороченном варианте принимает простой и законченный вид. Номер оболочки n атома соответствует номеру периода, а число электронов N_n на оболочке соответствует номеру группы. Численные значения n и N_n однозначно определяют положение элемента в таблице. В таком «укороченном» варианте таблица отражает основные закономерности в формировании элементов и ее структурную организацию. Предлагаемая таблица является естественной классификацией химических элементов, поскольку она отражает присущие элементам связи между их электронным строением и наблюдаемыми свойствами (количественной мерой которых выступает энергия связи).

Отличия предлагаемой периодической системы элементов от общепринятой в настоящее время системы в виде таблицы Менделеева заключаются в следующем:

1) атомы сгруппированы по 3 классам; они различаются по признаку формирования внешних или внутренних оболочек, определяя тип периодичности — первичный или вторичный;

2) в каждом классе атомы представлены в виде матрицы, в которой строки задают нумерацию N_n элементов в соответствующей n -й оболочке (периоде), а положение элемента в столбцах соответствует номеру n электронной оболочки. Основная таблица элементов, представляющая первичную периодичность атомов, состоит из 7 строк-рядов и 8 столбцов-групп. Первую строку занимают атомы водорода и гелия; они предопределяют электронную структуру остальных атомов и, соответственно, строение таблицы в целом. Последующие номера n строк соответствуют номерам n внешних оболочек атомов. Нумерация столбцов и групп устанавливает соответствие их с числом N_n валентных электронов на каждой из оболочек. Каждому номеру N_n соответствует своя электронная конфигурация внешней оболочки атома, которая, собственно, и предопределяет его физико-химические свойства данного атома. Повторяемость числа N_n электронов на каждой оболочке обуславливает наблюдаемую на практике периодичность свойств атомов, принадлежащих данной N_n -ой группе. Таблица Б включает атомы переходных металлов и представляет матрицу, составленную из 4

строк-рядов и 10 столбцов-групп. Строкам соответствуют атомы переходных металлов, образованных путем дозаполнения внутренних оболочек, лежащих непосредственно под внешними оболочками. Каждой строке соответствует неизменная конфигурация внешней оболочки. Номер строки соответствует числу добавленных на внутреннюю оболочку электронов. Число электронов на внутренней оболочке повторяется в соответствии с нумерацией групп, что и приводит к вторичной периодичности свойств атомов внешних оболочек с заданным номером. Аналогичным образом строится таблица В; она имеет 2 строки-ряда и 14 столбцов-групп. Им соответствуют атомы внутренних переходных металлов с фиксированными конфигурациями внешней и нижележащей внутренней оболочки. Влияние электронов внутренней оболочки на свойства атомов внешней оболочки минимально и находится на уровне возмущения второго порядка малости;

3) высокая симметрия 8-и электронной конфигурации внешних оболочек обеспечивает им структурную завершенность и ограничивает тем самым максимально возможное число электронов на этих оболочках;

4) емкость внутренних оболочек (за исключением *K*- и *L*-оболочек) не постоянна и зависит от порядкового номера элемента; свойство атомов, связанное с переменной емкостью их внутренних оболочек, обеспечивает возможность увеличения числа элементов, не прибегая к увеличению числа оболочек; характерные для оболочек конфигурации из 2-х, 8-и, 18-и и 32-х электронов подчиняются правилу $2n^2$, где $n = 1, 2, 3, 4$; это правило отражает внутреннюю гармонию в построении Периодической системы элементов; химическая эволюция элементов — это результат отбора электронных конфигураций, а эффективность данного процесса повышается благодаря «разнообразию» элементов, которое осуществляется не только за счет увеличения числа n оболочек атома, но и за счет увеличения емкости с самих оболочек. Зависимость $c(n)$ имеет колоколообразный вид, отражая особенности и характер формирования электронных оболочек. Быстро спадающий характер зависимости $c(n)$ в области $n > 7$ отвечает на вопрос о естественной границе таблицы Менделеева. Эта граница соответствует двум элементам (119 и 120) 8-го гипотетического периода;

5) в строении многооболочечных атомов можно выделить 2-х, 8-и, 18-и и 32-х изоэлектронные ряды, которые выстраиваются по коридорам симметрично относительно мысленно выделенной вертикальной оси 2 — 8 — 18 — 32 (рис. 3.24).

Предлагаемая для обсуждения систематика атомов построена на понимании природы атомов и механизмов их формирования. Тем самым данный подход открывает путь к пониманию природы и механизмов образования молекул и химических соединений. При этом надо помнить, что атомы при нормальных условиях весьма неустойчивы и всегда стремятся к образованию более устойчивых структур. Химическая активность атомов является следствием дипольной структуры атомов. В этом

отношении понимание атомов как элементарных структурных единиц достаточно условно. Дело в том, что в процессе образования молекул или химических соединений атомы претерпевают радикальные структурные изменения, в результате которых они теряют свою исходную индивидуальность и самотождественность (за исключением атомов VIII группы). При этом каждый из атомов выступает в качестве зародыша, несущего в себе потенциальные функции и свойства будущих объектов материального мира. В результате относительно небольшое число атомов трансформируется в необозримо огромное число возможных атомных сочетаний, которое приводит к наблюдаемому в природе гео- и биоразнообразию, обеспечивающих самодвижение и химическую эволюцию материи.

Существенным представляется то, что в основе построения системы периодичности принята модель электронного строения атомов. Она представлена с помощью ряда параметров, обеспечивающих количественное описание принятой модели. В рамках предлагаемого подхода к систематизации элементов видится возможность предсказания свойств создаваемых атомно-молекулярных конструкций. Механические свойства атомных соединений определяются энергией связи D в каждом из периодов между атомами (ее можно рассчитать) и кратностью химической связи; их совокупное действие приводит к характерной зависимости энергии связи D в виде сторон равнобедренного треугольника, согласно которой она увеличивается по мере увеличения числа валентных электронов в каждом из периодов, достигает максимума при числе электронов равным 4 или 5 и затем спадает до минимума у атомов с числом электронов равным 8. Электрические свойства (проводимость) систем самым непосредственным образом зависят от энергии связи $\mathcal{E}_n$ электронов с остовом атома (потенциалом ионизации I), которая в процессе кластеризации снижается до уровня, соответствующего самоионизации атомов; металлические свойства характерны для атомов I и II групп, т.е. для атомов с малыми величинами $\mathcal{E}_n$ (или I). Магнитные свойства определяются наличием у атомов нескомпенсированных локальных магнитных моментов (образуемых остовом и каждым из валентных электронов), как это имеет место у металлических веществ, образованных из атомов первой группы таблицы А. Оптические свойства обусловлены энергией связи $\mathcal{E}_n$ электронов с атомом, которая и определяет характер наблюдаемых оптических спектров поглощения и излучения. Конечно же, и архитектура молекул и/или веществ генетически обусловлена электронной конфигурацией атомов (см. раздел 4).

Выводы

1. Сделан анализ диполь-оболочечной модели атома, которая по своей сути является развитием планетарной модели Резерфорда-Бора. Согласно данной модели, атом представляет систему вложенных квазисфер-оболо-

чек. Каждая из оболочек представляет одну из правильных геометрических фигур (точка, линия, правильный треугольник, тетраэдр, бипирамида, октаэдр, гексаэдр), образуемых электронами в вершинах этих фигур. Электроны вращаются по своим относительно независимым эллиптическим орбитам вокруг остова атома, находящегося в одном из фокусов соответствующего эллипса. Движения электронов на каждой оболочке строго синхронизированы. Энергетическое состояние атома и степень эллиптичности орбиты электронов причинно обусловлены эффективным зарядом остова атома и электрон-электронным взаимодействием.

2. Показана возможность сведения многочастичной (многоэлектронной) задачи к двухчастичной. Это достигается применением теоремы Гаусса, в соответствии с которой каждый из электронов выделенной оболочки находится в центральном поле положительно заряженного остова. Электроны данной оболочки тождественны и неразличимы и задача движения каждого электрона сводится к задаче Кеплера о движении планет, решение которой известно. Электроны каждой из оболочек соответствуют планетарной модели, в которой в роли притягивающего центра выступает соответствующая субоболочка, имеющая квазиточечный положительный заряд (в соответствии с теоремой Гаусса).

3. Получены выражения для определения основных параметров атомов, по которым рассчитаны эффективные радиусы атомов и их остовов, параметры эллиптичности орбит электронов и энергии связи большей части элементов таблицы Менделеева.

4. Предложена естественно-научная классификация атомов по признаку электронного строения их оболочек. Выявлены причины периодичности атомов таблицы Менделеева как следствие периодичности электронных конфигураций оболочек атомов.

Литература

1. Шпольский Э.В. Атомная физика. — М.: Физматгиз, 1963. — Т. 1. — 576 с.
2. Толмачев В.В., Федотов А.А., Федотова Г.В. Основы квантовой механики. — М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. — 240 с.
3. Потапов А.А. Электронное строение атомов. — М.; Ижевск: НИЦ РХВ, 2009. — 264 с.
4. Ацюковский В.А. Концепции современного естествознания. — М.: изд-во МСЭУ, 2000. — 448 с.
5. Шаляпин А.Л., Стукалов В.И. Введение в классическую электродинамику и атомную физику. — Екатеринбург: изд-во УГТУ, 1999. — 193 с.
6. Цивинский С.В. Физика XXI века. — М.: Спутник, 2007. — 408 с.
7. Гребенщиков Г.К. Физика от Григория. — СПб., 2005. — 184 с.
8. Рыков А.И. Гипотеза о природных причинах орбит атома водорода [Электронный ресурс] / А.В. Рыков — Режим доступа: <http://www.inauka.ru/analysis/article35685/>.

9. Кожевников Д.Н. Компьютерные модели молекул // Журн. физ. химии. — 1996. — Т. 70. — № 6. — С. 1134–1137.
10. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2000. — 336 с.
11. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. — Киев: Вища шк., 1980. — 400 с.
12. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. — М.: Наука, 1981. — 672 с.
13. Потапов А.А. Деформационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2004. — 511 с.
14. Киттель Ч., Найт В., Рудерман М. Механика. — М.: Наука, 1983. — 448 с.
15. Яценко А.С. Оптические спектры и подобных ионов. — Новосибирск: Наука. — 216 с.
16. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1932 с.
17. Свойства неорганических соединений. Справочник. — Л.: Химия, 1983. — 392 с.
18. Miller T.M. Bederson B. Atomic and Molecular Polarizabilities // Adv. At. Mol. Phys. — 1977. — V. 13. — P. 1–55.
19. Химическая энциклопедия: в 5-ти т. Т. 3 / редкол. Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — 639 с.
20. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2-х томах. — М.: БИНOM. Лаборатория знаний, 2008. — Т. 2. — 670 с.
21. Химическая энциклопедия: в 5-ти т. Т. 4 / редкол. Зафиров Н.С. (гл. ред.) и др. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — 639 с.
22. Периодический закон и строение атома. Сборник статей. — М.: Атомиздат, 1971. — 240 с.
23. Макареня А.А., Трифонов Д.Н. Периодический закон Д.И. Менделеева. — М.: Просвещение, 1969. — 160 с.
24. Трифонов Д.Н. Структура и границы периодической системы. — М.: Атомиздат, 1969. — 272 с.
25. Трифонов Д.Н. Возникновение и развитие современной атомистики // В кн.: Физика XX века: развитие и перспективы. — М.: Наука, 1984. — С. 93–135.
26. Кораблева Т.П., Корольков Д.В. Теория периодической системы. — СПб.: изд-во С.-Петербургского ун-та, 2005. — С. 113–116.
27. Регель А.З., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. — М.: Наука, 1978. — 309 с.
28. Кедров Б.М., Трифонов Д.Н. О современных проблемах периодической системы. — М.: Атомиздат, 1974. — 72 с.
29. Бор Н. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1970. — Т. 1. — 584 с.
30. Барсуков О.А., Ельашевич М.А. Основы атомной физики. — М.: Научный мир, 2006. — 648 с.
31. Матвеев А.Н. Атомная физика. — М.: Изд-во «Мир и образование», 2007. — 432 с.
32. Клечковский В.М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения групп. — М.: Атомиздат, 1968. — 432 с.

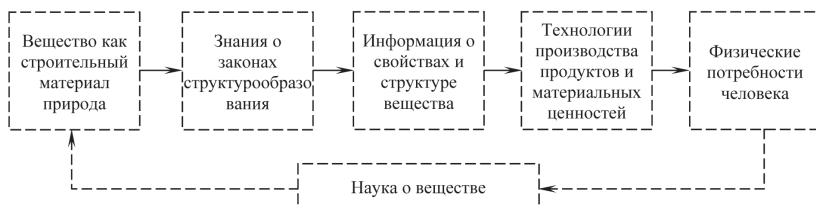
33. Протодияконов М.М. Герловин И.Л. Электронное строение и физические свойства кристаллов. — М.: Наука, 1975. — 356 с.
34. Менделеев Д.И. Основы химии. 8-е издание. — СПб., 1906.
35. Родионов В.Г. Место и роль мирового эфира в истинной Таблице Дмитрия Ивановича Менделеева // Журнал Русского Физического Общества. — 2001. — № 1–12. — С. 37–51.
36. Рябов Ю.А. Движения небесных тел. — М.: Наука, 1988. — 240 с.
37. Эбелинг В., Файстель Р. Хаос и космос. — Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований; НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». — 2005. — 336 с.
38. Вайскопф В. Физика в двадцатом столетии. — М., 1977. — 272 с.
39. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press (80th Edition).
40. Волков А.И. Строение атомов и периодический закон. — М.: Новое знание, 2006. — 196 с.
41. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. — М.: Мир, 1982. — Т. 1. — 652 с.

ГЛАВА IV. Атом как основа понимания электронного строения веществ и материалов

В основе постижения свойств и явлений окружающего мира лежит понимание электронного строения вещества. Атомно-молекулярная структура вещества предопределяет цели и задачи построения действенной теории его электронного строения вещества. Такая теория должна объяснить все наблюдаемые свойства вещества, исходя из имеющихся знаний об электронном строении атомов и молекул. Выстраивается цепь причинно обусловленных звеньев: электрон-ядерная конфигурация атомов — образование молекул — образование веществ (атомных, молекулярных, металлических, ионных, протонных). Исходным звеном данной цепи является атом, понимание устройства которого и предопределяет успех построения корректной теории электронного строения вещества.

Сегодняшнее состояние науки о веществе таково, что она позволяет на качественном уровне объяснить наблюдаемые свойства веществ и их различные проявления. Однако известные теории вещества относятся к категории *ab hoc* и в этой связи имеют ограниченную область применения. Их прогностическая способность низка и обычно ограничивается уровнем феноменологического описания. Конечная цель науки о веществе заключается в создании теории, вооружающей практику рецептом построения (синтеза) вещества с «наперед заданными свойствами». Надо констатировать, что современная наука пока остается бессильной в решении данной задачи.

Сегодня практика выявила и обнажила недостатки сегодняшней науки о веществе. Ни одна из существующих теорий не готова к выполнению расчетов даже самых простых элементов атомно-молекулярной сборки. Тем не менее, сегодня сделан важный шаг в осознании важности построения прогностической теории вещества. Этот шаг сделан в полном соответствии с технологической эволюцией общества, движущим фактором которой выступают насущные потребности человека, выраженные в стремлении к созданию комфортных условий его жизнедеятельности и в стремлении к освобождению человечества от стихий и капризов неуправляемой природы. Именно потребности человека вызывают необходимость в поисках новых знаний, которые хранятся в электронном устройстве атомов и молекул. Образуется обратная связь взаимодействия человека с веществом, замыкающая цикл поступательного технологического развития. При этом источником всех технологических знаний является вещество:



4.1. Природа и механизм межатомных и межмолекулярных взаимодействий

Весь ход исторического развития представлений о природе и механизмах проявления межмолекулярных взаимодействий связан с учением об атоме. Представление об атомистическом строении материи возникло еще у древних философов (см. раздел 1.1). Введение понятия атома как некоторой исходной структурной единицы вещества вызвало за собой потребность в объяснении того, каким образом атомы связываются в различные тела. Первые попытки объяснения причин сцепления атомов не выходили за пределы примитивных механических моделей типа зацепления микрочастиц, снабженных крючочками, или шариков с зазубринами и т.п. Одним из первых, кто выдвинул гипотезу о том, что причиной взаимного притяжения выступают силы не механического происхождения, был И. Ньютон. Первое аналитическое описание межатомных взаимодействий было дано Р. Бошковичем, согласно которому в природе действует универсальный закон, сводящийся к притяжению микрочастиц на больших расстояниях между ними, к сильному отталкиванию на малых расстояниях и к осцилляциям в области промежуточных расстояний. Появление экспериментальных методов исследования вещества и получение с их помощью данных о физических свойствах послужило мощным импульсом к теоретическому изучению межмолекулярных взаимодействий (работы П. Лапласа, К.Ф. Гаусса, Дж.К. Максвелла, Л. Больцмана). В конце XIX века Ван-дер-Ваальс получил уравнение состояния газа, которое включало слагаемое, учитывающее межмолекулярное взаимодействие. Именно уравнение Ван-дер-Ваальса послужило началом систематических исследований межмолекулярных взаимодействий [1-4].

Большую роль на первом этапе становления учения о межмолекулярных взаимодействиях сыграли феноменологические модели, а именно решеточная модель и модель свободного объема (ячеечная модель), которые стали основой для обобщающей теории «среднего поля» [5]. Затем для описания исследуемых систем с учетом межмолекулярных взаимодействий было предложено использовать потенциальные функции, представляющие зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия между микрочастицами от расстояния между ними [1-5].

Известно огромное число потенциалов, различающихся способом представления притягивательной и отталкивательной ветвей потенциальной функции $u(R)$. Правомерность применения того или иного потенциала предопределяет уровень прогностической способности разрабатываемой теории. Недостатком известных потенциалов является необходимость введения в их аналитические выражения подгоночных параметров. В качестве примера можно привести имеющий широкое распространение потенциал Леннарда-Джонса

$$u(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

где ε — глубина потенциальной ямы; параметр σ — соответствует нулевой энергии u ; положение минимума потенциальной функции соответствует равновесному расстоянию $R_0 = \sigma \sqrt[6]{2}$. Здесь притягивательная ветвь функции $u(R)$ описывается энергией так называемого дисперсионного взаимодействия, а отталкивательная ветвь — первым членом, отражающим факт взаимной непроницаемости атомов. В уравнении (4.1) подгоночными параметрами являются величины σ и ε . Присутствие в выражении для потенциальной функции подгоночных параметров фактически свидетельствуют об отсутствии понимания механизмов взаимодействия между микрочастицами, что собственно и является ограничивающим фактором в построении действенной теории электронного строения вещества.

Фундаментальный вклад в становление науки о веществе внес Х. Лорентц, выдвинув свою теорию электронного строения вещества (в конце 19-го века) [6, 7].

Последующие исследования были связаны в первую очередь с установлением природы межмолекулярных взаимодействий. М. Рейнганум в начале XX века на основе законов электростатики вывел формулу межмолекулярного взаимодействия, предполагая, что все вещества состоят из дипольных микрочастиц. Затем П. Дебай развил электростатический подход к пониманию природы межмолекулярных взаимодействий, показав, что у большого класса недипольных веществ имеет место индукционный механизм взаимодействия между микрочастицами. Он же предложил учитывать взаимодействия, связанные с наличием у микрочастиц квадрупольных моментов [1, 2].

В настоящее время считается твердо установленным то, что межмолекулярные силы имеют преимущественно электрическую природу [2, с. 14]. К сожалению, надо констатировать — законченной теории межмолекулярных взаимодействий до сих пор нет. Чтобы дать объяснение причин затянувшихся исследований в создании прогностической теории, необходимо провести детальный анализ принятых в настоящее время методов и подходов к изучению строения вещества.

Сегодня можно выделить два генеральных направления теоретических исследований: 1) классическое, основанное на решении уравнения движения микрочастиц и применения законов электростатики и 2) квантомеханическое, основанное на решении уравнения Шредингера в том или ином приближении. Несмотря на принципиальное различие этих подходов, искомым параметром и в том и в другом случае выступает энергия, характеризующая физическое состояние вещества и его устойчивость.

Отличительной особенностью молекулярных (ван-дер-ваальсовых) веществ является невалентный характер взаимодействия между микрочастицами. В качестве структурных единиц этого класса веществ выступают атомы и/или молекулы. Это огромный класс веществ, который включает в себя всю органику и значительную долю неорганических веществ. По структурному признаку молекулярные вещества можно подразделить на: 1) атомные (типа благородных газов); 2) недипольные (т.е. вещества, образованные из недипольных молекул); 3) дипольные (т.е. вещества, образованные дипольными молекулами). Несмотря на существенные структурные различия, их объединяет единство и общность межчастичных взаимодействий.

4.1.1. Классическое описание

Основополагающие представления об электромагнитной природе вещества, как было отмечено выше, были заложены в конце XIX века Х. Лорентцем в его классической электронной теории [6], согласно которой вещество представляется как совокупность заряженных микрочастиц (электронов и ядер). В настоящее время эта теория доведена до уровня количественного описания на языке мультипольного представления электронной плотности зарядов (см. раздел 1.5.2). Запишем основополагающее уравнение теории [8-10]

$$u_{el} = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ji}} = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_j} \sum_{L=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^L P_L(\cos \omega_{ij}), \quad (4.2)$$

где $r_{ij} = r_j - r_i$, r_j и r_i — расстояния до точечных зарядов относительно выделенного центра, $r_{ij} = r_j^2 + r_i^2 - 2r_i r_j \cos \omega_{ij}$, где ω_{ij} — угол между расстояниями r_j и r_i , $P_L(\cos \omega_{ij})$ — полином Лежандра, первые два члена которого —

$P_0(\cos \omega_{ij}) = \cos \omega_{ij}$, $P_2(\cos \omega_{ij}) = \frac{3 \cos \omega_{ij} - 1}{2}$. В свою очередь функцию

$P_L(\cos \omega_{ij})$ можно выразить через сферические функции Y_{LM} , так что

$P_L = \frac{4\pi}{L+1} \sum_{M=-L}^L Y_{LM}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{LM}(\theta_j, \varphi_j)$, тогда уравнения (4.2) после соответ-

ствующих преобразований можно представить в виде [10]

$$u_{el} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L T_{LM}^*(i) T_{LM}(j), \quad (4.3)$$

где оператор $T_{LM}^*(i)$ относится к центральному иону, а оператор $T_{LM}(j)$ – к окружающим зарядам. Формула (4.3) представляет собой формулу мультипольного разложения.

Как было показано выше, наряду с электростатическими силами взаимодействия между микрочастицами вещества также действуют так называемые поляризационные и индукционные силы. Описание этого типа взаимодействий осуществляется с помощью уравнений типа (см. раздел 1.5.2)

$$u(r) = -\frac{2\alpha^2 E^2}{r^3} = -\frac{-\alpha^2 \mathcal{E}}{r^6} \left(\frac{a}{r} \right), \quad (4.4)$$

где a – радиус атомов, $\mathcal{E}$ – энергия связи валентных электронов с атомом, $\mathcal{E} = -\frac{e^2}{2a}$, E – напряженность поля, $E = \frac{e}{r^2}$. Уравнение (4.4) с точностью до постоянного коэффициента $\kappa = a/r$ соответствует уравнению для энергии дисперсионного взаимодействия (см. ниже).

4.1.2. Квантовомеханическое описание

Основой для квантовомеханического рассмотрения является уравнение Шредингера [1, 7] (см. раздел 1.5.3). Отмеченная выше особенность молекулярных веществ, заключающаяся в малости межмолекулярных взаимодействий, предполагает возможность применения к расчету энергии взаимодействия метод малых возмущений [1, 7]. Согласно этому методу систему двух взаимодействующих молекул (атомов) A и B можно представить в виде суммы гамильтонианов свободных (несвязанных) молекул $H_0 = H_A + H_B$ и оператора V , выступающего как поправка (возмущение) к невозмущенному гамильтониану H_0 , так что

$$H = H_0 + V. \quad (4.5)$$

В этом случае решение $\mathcal{E}$ уравнения Шредингера может быть выражено через решение невозмущенного уравнения Шредингера в виде ряда по степеням V , так что

$$u = u^{(1)} + u^{(2)} + \dots,$$

где $u^{(1)}$ – энергия прямого электростатического взаимодействия (как первое приближение теории возмущения), $u^{(2)}$ – энергия поляризационного взаимодействия (как второе приближение теории возмущения).

Поскольку у молекулярных веществ свободные заряды отсутствуют, то энергия межмолекулярных взаимодействий определяется только вторым и более высокими порядками теории возмущения (при $u^{(1)} = 0$). Выражение для энергии межмолекулярного взаимодействия во втором приближении имеет вид [1, 7]

$$u^{(2)} = - \sum \frac{\left| \langle \psi_n^A \psi_n^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \right|^2}{(\mathcal{E}_n^A - \mathcal{E}_0^A)(\mathcal{E}_m^B - \mathcal{E}_0^B)}, \quad (4.6)$$

где ψ^A и ψ^B — волновые функции молекул A и B ; квантовые числа n и m характеризуют энергетические состояния $\mathcal{E}_n^A$, $\mathcal{E}_m^B$ изолированных молекул; $\mathcal{E}_0^A$, $\mathcal{E}_0^B$ — энергии молекул (атомов) A и B , соответствующие квантовым числам n и m в невозмущенном состоянии.

Энергию $u^{(2)}$ можно представить суммой энергий индукционного $u_{ind}^{(2)}$ и дисперсионного $u_d^{(2)}$ взаимодействий. Выражение для индукционной энергии имеет вид [1, 7]

$$u_{ind}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_0^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \right|^2}{\mathcal{E}_m^B - \mathcal{E}_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_n \psi_0 | V | \psi_0 \psi_0 \rangle \right|^2}{\mathcal{E}_n^A - \mathcal{E}_0^A}. \quad (4.7)$$

Первый член в этом уравнении отвечает электростатическому взаимодействию зарядов молекулы A с зарядами молекулы B . Здесь предполагается, что распределение электронной плотности в молекуле B индуцировано полем, которое создается молекулой A . Аналогично второй член в (4.7) отвечает взаимодействию молекулы B в основном состоянии с индуцированным распределением молекулы A . Надо отметить, что энергия $u_{ind}^{(2)}$ имеет свой классический аналог, дающий описание реально-го распределения зарядов в молекулах (см. ниже).

На больших расстояниях между молекулами индуцированное взаимодействие можно представить в виде мультипольного ряда в соответствии с разложением энергии возмущения V по степеням $1/r$. Например, энергию индукционного взаимодействия двух полярных молекул в диполь-дипольном приближении можно представить в виде [1, 7]

$$\mathcal{E}_{ind}(dd) = - \frac{2}{3r^6} \left| d_{00}^A \right|^2 \sum \frac{\left| d_{m0}^B \right|^2}{\mathcal{E}_m^B - \mathcal{E}_0^B} - \frac{2}{3r^6} \left| d_{00}^B \right|^2 \sum \frac{\left| d_{n0}^A \right|^2}{\mathcal{E}_n^A - \mathcal{E}_0^A}, \quad (4.8)$$

где d_{00}^A и d_{00}^B — дипольные моменты молекул A и B в основном состоянии; d_{m0}^B и d_{n0}^A — возмущенные величины дипольных моментов B и A .

Подстановка средней статической поляризуемости

$$\bar{\alpha}_0 = \frac{2}{3} \sum \frac{\left| d_{n0} \right|^2}{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0} \quad (4.9)$$

в (4.9) дает классический аналог энергии

$$\mathcal{E}_{ind}(dd) = - \frac{(d_{00}^A)^2 \bar{\alpha}_0^B + (d_{00}^B)^2 \bar{\alpha}_0^A}{r^6}. \quad (4.10)$$

Второе слагаемое в (4.7) представляет энергию дисперсионного взаимодействия [1, 7]

$$u_d^{(2)} = - \sum_{m,n \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle \right|^2}{(\mathcal{E}_n^A - \mathcal{E}_0^A) + (\mathcal{E}_m^B - \mathcal{E}_0^B)}. \quad (4.11)$$

Данное выражение обычно интерпретируется следующим образом. Мгновенное распределение заряда, соответствующее дипольному и более высоким моментам одной молекулы, индуцирует мультипольные моменты у другой молекулы. Взаимодействие этих кросс-индуцированных моментов и определяет дисперсионную энергию. Мультипольное разложение энергии $\mathcal{E}_d^{(2)}$ принято записывать в виде ряда [1, 3]

$$u_d^{(2)} = - \sum_{n=6} \frac{C_n}{r^n}, \quad (4.12)$$

где C_n — так называемые дисперсионные константы.

Для сферически симметричных систем и для произвольных систем с усреднением по ориентациям первый коэффициент в (4.12) имеет вид [1, 3]

$$C_6 = \frac{2}{3} \sum \frac{|d_{n0}^A|^2 |d_{m0}^B|^2}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}, \quad (4.13)$$

где ω_{n0}^A и ω_{m0}^B — частоты квантовых переходов молекул A и B , соответствующие энергиям $\mathcal{E}_{n0}^A$ и $\mathcal{E}_{m0}^B$. Из (4.13) непосредственно следует формула Лондона [1, 3]

$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_0^A \alpha_0^B \frac{\omega_{n0}^A \omega_{m0}^B}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B} \quad \text{или} \quad C_6 = \frac{3}{2} \alpha_0^A \alpha_0^B \frac{I^A I^B}{I^A + I^B}, \quad (4.14)$$

где I^A и I^B — потенциалы ионизации молекул A и B , используемые как первое приближение энергий $\mathcal{E}_{n0}^A$ и $\mathcal{E}_{m0}^B$.

Некоторые сомнения вызывает применимость уравнения (4.11) к решению проблемы межмолекулярных взаимодействий. Дело в том, что оно применимо при условии, что возмущение (т.е. V) мало по сравнению с разностью энергетических уровней $\mathcal{E}_n^A - \mathcal{E}_0^A$ и $\mathcal{E}_m^B - \mathcal{E}_0^B$. Но при взаимодействии молекул единственной причиной изменения начальных уровней $\mathcal{E}_0^A$ и $\mathcal{E}_0^B$ является именно энергия возмущения V , т.е. эти величины соизмеримы. В пределе $\mathcal{E}_0^A + V = \mathcal{E}_n^A$ и $\mathcal{E}_0^B + V = \mathcal{E}_0^B$, уравнение (4.11)

переходит в тождество $u_d = V$. Физический смысл образования невалентных связей атомов по (4.11) остается по сути не раскрытым.

Кроме этого нельзя не отметить, что полученные выше квантовые уравнения (4.12) и (4.14) несут в себе все недостатки, присущие квантовомеханическому методу как таковому, в первую очередь недостатки, связанные с нефизичностью волновой функции (см. раздел 1.5).

Примечательно, что собственно уравнение Лондона получено, по существу, в рамках классических представлений. Как постановка задачи, так и ее решение ведется на языке и в терминах классической электростатики и мало чем отличается от вывода уравнения (4.4) [3, с. 24]. Квантовомеханическое «содержание» вводится через посредство уравнения Крамерса-Гейзенберга, с помощью которого устанавливается связь между поляризуемостью атома и параметрами квантовых переходов, так что [1, 3]

$$\alpha(\omega) = \sum_n \frac{e^2 f_{on}}{m[(\omega_{n0}^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]}, \quad \sum_n f_{on} = 1, \quad (4.15)$$

где f_{on} — так называемая сила осциллятора для перехода из состояния 0 в состояние n , ω_{n0} — частота квантовых переходов, ω — частота колебаний внешнего поля, γ — коэффициент поглощения, e и m — заряд и масса электрона. Надо отметить, что уравнению (4.15) предшествовал его классический аналог [4, 12]

$$\alpha(\omega) = \sum_n \frac{e^2 f_n}{m[(\omega_n^2 - \omega^2) - i\gamma\omega]}, \quad (4.16)$$

где атом (или молекула) характеризуется рядом резонансных частот ω_n , которым отвечает сила n -го осциллятора f_n при $\sum_n f_n = z$, где z — общее число электронов.

Как видно, структура уравнений (4.15) и (4.16) совершенно одинакова, а их различие заключается лишь в трактовании входящих в них величин $f_{on}(f)$ и $\omega_{n0}(\omega_n)$. В классической теории ω_n — собственные частоты колебаний электронов, в квантовой теории $\omega_{n0} = (\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_0)/\hbar$ — частоты переходов в процессе изучения или поглощения. Классические силы осцилляторов f_n определяют интенсивность линий в спектрах поглощения или излучения параметра f_{no} вкладывается такой же смысл, как и в f_n , но они могут иметь как положительный, так и отрицательный знак.

В результате подстановки уравнения (4.13) в формулу для дисперсионной энергии в виде [3]

$$u(r) = -\frac{C_6}{r^6} = -\frac{3\hbar}{\pi r^6} \int_0^\infty \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) d\omega \quad (4.17)$$

приходим к квантовомеханической версии энергии дисперсионного взаимодействия

$$u(r) = -\frac{3\hbar}{\alpha r^6} \sum_{n,m} \frac{e^4 f_{on}^A f_{on}^B}{m^2 (\omega_{on}^B + \omega_{on}^A) \omega_{on}^A \omega_{on}^B}. \quad (4.18)$$

В приближении равенства $e^2 f = \alpha(0)\omega^2$, которое выполняется при нормальных условиях (когда тепловые флуктуации существенно меньше энергии связи, т.е. $\mathcal{E} \approx I \gg kT$), уравнение (4.18) принимает вид (4.14); в него входят только измеряемые величины (α и I) и имеются все основания для того, чтобы трактовать его как классическое уравнение дисперсионной энергии парного взаимодействия.

Таким образом, если принять гипотезу о флуктуационной природе дисперсионной энергии, то для ее описания может быть применен как квантовомеханический, так и классический методы описания. Но при анализе уравнений (4.3) и (4.18) возникает ряд принципиальных вопросов, которые не находят ответов в общепринятых ни квантовомеханическом, ни классическом подходах к описанию природы дисперсионных взаимодействий. Во-первых, исходное понятие «квантовых флуктуаций» остается не раскрытым. Если под этим понимать флуктуации микрочастиц как целое, то в этом случае они не должны изменять свое квантовое состояние, которое в (4.18) представляют эффективные величины ω_{on} и ω_{om} . Если же это тепловые флуктуации электронов, то при нормальных условиях их энергия kT недостаточна для того, чтобы вывести атом в одно из квантовых состояний, отличное от основного (невозмущенного). Данный вывод подтверждается малостью квантовых шумов (флуктуаций) в спектре частот более 10^{12} Гц [13, с. 421]. Это означает, что собственные (внутренние) процессы в системе микрочастиц не могут создавать возмущения, достаточные для преодоления квантовых переходов $\mathcal{E}_{on}^A$ и $\mathcal{E}_{om}^B$. Фактически частоты переходов ω_{on}^A и ω_{om}^B вырождаются в собственные частоты ω_0^A и ω_0^B микрочастиц, как они трактуются в классической теории дисперсии. По-видимому, таким образом надо понимать замену суммы по частотам переходов ω_{on}^A и ω_{om}^B в (4.14) на максимальные частоты ω_0^A и ω_0^B , соответствующие энергиям $\mathcal{E}_0^A$ и $\mathcal{E}_0^B$, которым в свою очередь соответствуют измеряемые величины — потенциалы ионизации I^A и I^B . Но потенциалы ионизации по определению характеризуют меру устойчивости атомов к внешним возмущениям, но никак не флуктуационные процессы. Во-вторых, уравнения (4.14) и (4.4) включают в себя поляризуемости α^A и α^B микрочастиц. Но поляризуемость — это величина, характеризующая свойство атомов и молекул, которое проявляется в способности их электронных оболочек к упругой деформации во внешних электрических полях [9]. Введение же поляризуемостей α^A и α^B в формулу (4.14) вызвано естественным желанием перейти от теоретических величин f и ω_{no} к измеряемым величинам, а именно к α и I . Но входящие в (4.14) поля-

ризуемости α^A и α^B — это статические поляризуемости $\alpha(0) = \frac{e^2}{m\omega_0^2}$,

не имеющие отношения к квантовым переходам. Тем самым в конечном выражении для дисперсионной энергии в неявном виде и по сути констатируется независимость энергии $u(r)$ от частотных флуктуаций. Гипотеза тепловых флуктуаций не в состоянии объяснить наблюдаемые в природе явления межчастичных взаимодействий.

Таким образом, бытующее в современной теории межмолекулярных взаимодействий утверждение о том, что дисперсионная энергия межчастичных взаимодействий имеет флуктуационную природу, безосновательно и фактически вступает в противоречие с экспериментом.

4.1.3. Гипотеза индукционной природы межчастичных взаимодействий

Решение видится в эмпирическом подходе к проблеме, когда необходимые для расчета константы определяются экспериментально. Он реализуется с помощью метода «черного ящика» (см. раздел 2.1) и заключается в изучении отклика x исследуемой системы на внешнее воздействие X , которое формируется из числа известных физических полей: электрического E , магнитного H , электромагнитного EH , механического P и теплового T . Причина X и следствие x в данном случае связаны между собой некоторым коэффициентом χ . Эта величина, называемая обобщенной восприимчивостью, играет в построении теории ключевую роль. Она выступает в качестве меры взаимодействия вещества с соответствующим полем X и содержит всю исходную информацию о строении вещества. Именно она подлежит экспериментальному определению, так что $\chi = x/X$. Восприимчивость χ представляет собой свойство вещества и является функцией состава N , структуры s микрочастиц и их энергии взаимодействия U , так что $\chi = \chi(N, s, U)$. В общем виде эта задача не решается. Но ее можно упростить, устремляя величину U к нулю (путем перевода вещества в газовую фазу с относительно невысоким давлением). Тогда поставленная задача может быть сведена к определению свойства одной микрочастицы, т.е. $\alpha = \chi/N$. Теперь экспериментальная величина α становится однозначной функцией электронного строения данной микрочастицы.

Данный подход был использован для исследования внутриатомного строения (см. раздел 2.1). При этом направление исследований было принято от макро к микро, т.е. $\chi \rightarrow \alpha \rightarrow s$, где s — строение атома. Аналогичную задачу можно сформулировать в рамках исследовательской программы изучения электронного строения вещества. Здесь поляризуемость атомов также выступает в качестве исходного звена исследований, так что $\alpha \xrightarrow{P} \Delta\chi \rightarrow U$, где обобщенная восприимчивость варьируется

от состояния, соответствующего идеальному, до состояния, соответствующего реальному веществу с плотностью ρ ; приращение $\Delta\chi$, соответствующее переходу от идеального состояния к реальному, несет искомую информацию о межатомных (межмолекулярных) взаимодействиях U . Направление исследований меняется на обратное — от микро к макро.

Поляризуемость относится к категории атомно-молекулярных констант, характеризующих меру взаимодействия вещества с электрическим полем. По сути, она является обобщенным источником информации об электронном строении веществ и материалов. В своих проявлениях поляризуемость двуедина: с одной стороны, она отражает факт структурной устойчивости атомов и молекул, т.е. их изначальную самоотжественность, а с другой, — предопределяет способность к их эволюционному самоусложнению. Тем самым поляризуемость выступает в качестве отправного пункта при постановке обозначенных выше исследований.

Тот факт, что в уравнение $u(r)$ входит поляризуемость α , является свидетельством деформационной природы поляризации микрочастиц. Прямым подтверждением данного утверждения может служить экспериментально обнаруженный эффект увеличения поляризуемости атомов благородных газов при переходе атомов из газообразного состояния в конденсированное [9]. Например, у ксенона эффект достигает более 30%. Единственной причиной тому является увеличение радиуса атомов в результате их взаимной электрической поляризации атомов. Механизм взаимной поляризации микрочастиц можно представить в рамках диполь-оболочечной модели атомов [14]. Согласно этой модели внешняя оболочка атомов благородных газов представляет совокупность независимых эллиптических орбит электронов, общим фокусом у которых выступает остов атома. Пространственное положение орбит таково, что на мгновенном снимке электроны располагаются в вершинах воображаемого куба. Кубическая симметрия сохраняется в процессе вращательного движения электронов; периодически (с частотой обращения электрона на орбите) изменяется сторона данного воображаемого куба. При такой конфигурации внешней оболочки атомов остовы оказываются открытыми для их взаимодействия с окружающими атомами в пространстве, образованным угловым раствором между орбитами (рис. 4.1). Открытая поверхность остова, имеющего положительный заряд $+q$, выступает в роли аттрактора зарядов с противоположным знаком. Это означает, что заряд остова q создает поле $E = q/r^2$, действие которого проявляется в деформации электронной оболочки близлежащей микрочастицы, что приводит к возникновению индуцированного дипольного момента $p_i = \alpha E$. Так же ведет себя и вторая частица по отношению к первой.

Таким образом, наличие у атомов (молекул) эффективных зарядов q позволяет конкретизировать происхождение электрических полей E , индуцирующих дипольные моменты p_i . Это поля, создаваемые зарядами q в соответствии с законом электростатики $E = q/r^2$. Именно эти поля индуцируют

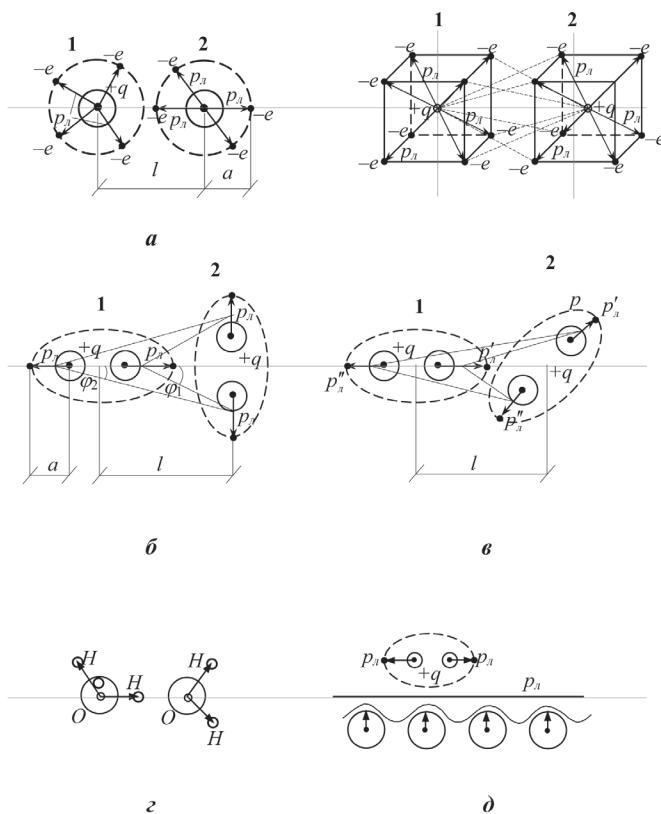


Рис. 4.1. К вопросу о механизме взаимодействия атомов и молекул

a — атом (1) с открытой поверхностью остова по отношению к другому атому (2);

б — молекулы с ортогональным расположением; *в* — дипольные молекулы;

г — молекулы воды; *д* — молекула “твёрдой” на поверхности

дипольные моменты $p_i = \alpha E$ у атомов (молекул). Такое понимание природы индуцированных диполей принципиально отличается от принятых в настоящее время представлений о происхождении индуцированных диполей, которые лежат в основе построения теории дисперсионных взаимодействий.

Если следовать гипотезе об индукционной природе диполей p_i , то в исходном состоянии атомов (молекул), которые находятся на достаточно близком расстоянии друг от друга, наряду с присущими им зарядами q они также имеют индуцированные дипольные моменты p_i , совокупность которых и предопределяет характер взаимодействия между микрочасти-

цами. С одной стороны, взаимодействие между зарядом q и диполем p_i приводит к взаимному притяжению микрочастиц

$$u_{np}(r) = \frac{-qp_i}{r^2} = -\frac{q^2\alpha}{r^4}, \quad (4.19)$$

где учтены соотношения $p_i = \alpha E$, $E = q/r^2$.

С другой стороны, взаимодействие между самими индуцированными дипольными моментами

$$u_{om}(r) = \frac{2p_i^2}{r^3} = \frac{2\alpha^2 E^2}{r^3} = \frac{2\alpha^2 q^2}{r^7} \quad (4.20)$$

имеют отталкивательный характер, поскольку индуцируемые диполи p_i у микрочастиц имеют встречное направление. В данном уравнении может быть принято приближение $\frac{q^2}{r} = \frac{q^2}{2a} \approx I$. Тогда с точностью до постоянного коэффициента энергия по (4.20) оказывается близкой по форме к выражению для энергии дисперсионного взаимодействия (4.12), так что

$$u_{om}(r) = \frac{2\alpha^2 I}{r^6}. \quad (4.21)$$

Но теперь энергия по (4.21) имеет не притягивательный, а отталкивательный характер. Совокупное действие энергий (4.20) и (4.21) приводит к уравнению потенциальной функции

$$u(r) = -\frac{2\alpha q^2}{r^4} + \frac{2\alpha^2 I}{r^6}. \quad (4.22)$$

Здесь коэффициент 2 в первом члене учитывает участие в формировании энергии притяжения обеих микрочастиц. В целом вид потенциальной функции по (4.22) не отличается от стандартного и включает в себя притягивательную и отталкивательную ветвь. Различие лишь количественное. Чтобы определить равновесное расстояние l димера, нужно продифференцировать данное уравнение по r и приравнять его нулю, так что

$$\left. \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right|_{r=l} = \frac{2\alpha q^2 4}{r^5} - \frac{2\alpha^2 I 6}{r^7} = 0. \quad (4.23)$$

Отсюда следует, что $\frac{6}{4} \cdot \frac{2\alpha^2 I}{r^6} = \frac{2\alpha q^2}{r^4}$ и, соответственно,

$$u(l) = -\frac{3}{2} \frac{2\alpha^2 I}{l^6} + \frac{2\alpha^2 I}{l^6} = -\frac{\alpha^2 I}{l^6}, \quad (4.24)$$

где l – равновесное расстояние между атомами (молекулами) димера. С учетом (4.24) потенциальную функцию (4.22) можно записать в виде

$$u(r) = -\frac{3\alpha^2 I}{l^2 r^4} + \frac{2\alpha^2 I}{r^6} = -\frac{3\alpha^2 I}{r^4 l^2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{l^2}{r^2}\right) = \frac{2\alpha^2 I}{r^6} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{r^2}{l^2}\right). \quad (4.25)$$

Надо отметить, что силы индукционного притяжения имеют локальный характер, т.е. они локализованы в области между микрочастицами. Что касается сил отталкивания, то их действие передается на соседние микрочастицы и может проявляться в эффектах частичной компенсации в тройных и многочастичных структурах.

Данных по равновесным расстояниям l нет. В первом приближении их можно принять равными удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом a_B , так что $l = 2a_B$ (см. раздел 2.2). Подстановка в (4.25) известных величин для атомов благородных газов $a_B = (1,3 \div 2,2)\text{А}$, $I = (20 \div 10)\text{эВ}$, $\alpha = (0,4 \div 4)\text{А}^3$ дает приблизительно на порядок заниженные величины энергий $u(r) = (0,005 \div 0,01)\text{эВ}$ по сравнению с данными энергий связи атомов благородных газов в конденсированном состоянии. Это различие вполне объяснимо и связано: 1) с существенными отличиями гипотетического состояния атомов благородных газов в виде димера от их реального конденсированного (плотного) состояния, а также 2) с принятыми выше приближениями. Имеющиеся немногочисленные данные по энергиям связи димеров атомов благородных газов [1, с. 58] в метастабильном состоянии гораздо лучше согласуются с рассчитываемыми по (4.25) величинами.

Таким образом, представления о диполь-оболочечном строении атомов позволяют уточнить природу и механизм физического связывания недипольных структур. Их природа имеет сугубо заряд-индукционное происхождение, а механизм связывания микрочастиц осуществляется в результате совместного действия сил притяжения «заряд – индуцированный диполь» и сил отталкивания «индуцированный диполь – индуцированный диполь». Для их описания применимы классические законы электростатики.

По характеру взаимодействий к атомам благородных газов близки недипольные молекулы. К их числу относятся гомоядерные молекулы (типа H_2 , N_2 , O_2 и т.п.). Молекулы с центром симметрии (линейные, типа CO_2 ; плоские, типа C_6H_6 ; тетраэдрические, типа CH_4 ; октаэдрические, типа SF_6). С атомами их объединяет то, что они электрически нейтральны и взаимодействие между ними происходит по рассмотренному выше механизму. Благодаря пространственной симметрии недипольных молекул и высокой локализации молекулярных орбит, остовы атомов молекул открыты в пространстве между плоскостями орбит.

Данное обстоятельство объясняет причину возникновения у молекул эффекта сродства к электрону, что предполагает у них наличие эффективно-го заряда q , и, соответственно, индукционный механизм межмолекулярного взаимодействия. Но для недипольных молекул характерно наличие дополнительного вклада в энергию связывания молекул. Объясняется это тем, что присущие атомам локальные дипольные моменты в молекуле оказываются пространственно разнесенными, что обеспечивает им участие в формировании диполь-дипольных взаимодействий.

На рис. 4.16 показана схема взаимно ортогонального расположения молекул, при котором энергия связи достигает максимальной величины. При таком расположении молекул локальный дипольный момент p_1 молекулы 1 вступает во взаимодействие с двумя дипольными моментами p_2 молекулы 2 в соответствии с формулой

$$u_{p-p} = \frac{-p_1 p_2}{r^3} \cos \varphi, \quad (4.26)$$

где φ — угол между осью симметрии молекулы 1 и линией, соединяющей диполи p_1 и p_2 .

Поскольку дипольные моменты p_1 и p_2 носят перманентный характер и их численные значения много больше индуцированных моментов p_i по (4.21), то и ожидаемые энергии u_{p-p} должны быть значительно больше, чем у сферических и глобулярных микрочастиц. Однако результирующая энергия диполь-дипольного взаимодействия складывается из 2-х противоборствующих составляющих

$$u_{p-p} = \frac{-2p'_1 p_2}{r_1^3} \cos \varphi_1 + \frac{2p''_1 p_2}{r_2^3} \cos \varphi_2, \quad (4.27)$$

где p'_1 и p''_1 — локальные дипольные моменты молекул 1 и 2, r_1 — расстояние между ближним к молекуле 2 диполем p'_1 и диполями p'_2 и $2p''_2$; r_2 — то же, между дальним диполем p''_1 и диполями p'_2 и p''_2 второй молекулы 2. По мере сближения молекул компенсирующее действие дальнего диполя p'_2 молекулы 1 возрастает и тем самым ограничивает результирующую энергию по (4.27). На малых расстояниях отталкивательная ветвь потенциальной функции должна учитывать слагаемое, представляющее взаимодействие между эффективными зарядами, создаваемыми остовами атомов в составе молекулы 1 и 2.

Потенциальная функция недипольных молекул по отношению к (4.25) усложняется за счет увеличения числа вкладов в результирующую энергию

$$u(r) = -\frac{3\alpha^2 I}{l^2 r^4} - \frac{2p'_1 p_2}{r_1^3} \cos \varphi_1 + \frac{2\alpha^2 I}{r^6} + \frac{2p''_1 p_2}{r_2^3} \cos \varphi_2 + \frac{q_1 q_2}{r}, \quad (4.28)$$

где q_1 и q_2 — эффективные заряды молекул.

Теперь она включает, кроме индукционных вкладов, еще и энергии чисто электростатического происхождения (заряд-зарядовые и диполь-дипольные составляющие). Уравнение (4.28) отражает характерные особенности формирования потенциальной функции простых недипольных молекул. При наличии данных по структурным параметрам молекул расчет отдельных вкладов и энергии u_{p-p} в целом не вызывает принципиальных затруднений.

У дипольных молекул (не имеющих центра симметрии) механизм взаимодействия остается таким же, как у недипольных молекул. Отличие в пространственном расположении молекул; отсутствие центра симметрии у молекул приводит к различию локальных дипольных моментов, образуемых отдельными атомами относительно их общего остова (рис. 4.1в). В результате димеры принимают Y-форму. Как и в случае недипольных молекул, притягивательная ветвь потенциальной функции $u(r)$ определяется преимущественно индукционным и диполь-дипольным механизмом взаимодействия, а отталкивательная ветвь — заряд-зарядовым взаимодействием. Наиболее наглядно такое взаимодействие проявляется у «угловых» молекул типа H_2O (рис. 4.1г). У таких молекул энергия притяжения достигает рекордных величин (до 4–5 ккал/моль), что объясняется предельно открытой поверхностью их остова.

Взаимодействия между многоатомными молекулами в принципиальном отношении не отличаются от двухатомных молекул. При их рассмотрении необходимо учитывать дополнительный вклад в энергию взаимодействия, связанный с взаимодействием дипольных моментов, представляющих молекулы как целое (в дополнение к взаимодействиям между локальными дипольными моментами).

В пределе достаточно больших молекул их поверхности вырождаются в плоскость (рис. 4.1д). Понятно, что природа и механизм взаимодействия также остаются при этом индукционно-электростатическими. Составляющие вклады в результирующую энергию связи молекул с поверхностью определяются электронной конфигурацией приповерхностных атомов, которые, в свою очередь, зависят от характера реконструкции структуры вещества. Для молекулярных систем весьма характерно свойство насыщения химических связей. Надо полагать, что это свойство переносится и на молекулярные поверхности. Данное предположение подтверждается физическим (не химическим) характером адсорбции микрочастиц на молекулярных поверхностях [15]. Примером тому могут служить полиэтилен, фторопласт, парафин и другие полимеры.

Анализ рассмотренных выше примеров взаимодействия между микрочастицами показывает, что межмолекулярные взаимодействия в конечном итоге сводятся к взаимодействиям между внешними атомами, принадлежащими разным молекулам. Этим можно объяснить универсальность в описании взаимодействий молекулярных веществ; прини-

маемые для этого потенциальные функции унифицированы и включают в себя только параметры атомов ($\mathcal{E}, a$) и величины, характеризующие относительное положение атомов в области их «контакта» с атомами соседней молекулы (длина связи l , параметр координации атомов).

Очевидно, что рассмотренные выше частные случаи составляют предмет общей теории межмолекулярных взаимодействий, которая сводится к установлению закономерностей в поведении энергии взаимодействия в зависимости от числа и строения вступающих во взаимодействие микро-частиц (так называемый размерный эффект). Эта проблема принимает не принципиальный, а «технический» характер, обусловленный трудностями математических расчетов. Увеличение числа атомов или молекул в кластере не может привести к появлению новых, отличных от индукционно-электростатических сил взаимодействия типа флуктуационных, квантово-корреляционных, обменных и т.п. Примером «практической» реализации классического описания межмолекулярных взаимодействий может служить теория молекулярного электростатического потенциала [16].

Итак, межмолекулярные силы взаимодействия ван-дер-ваальсовых систем имеют чисто электрическую природу и индукционно-электростатический механизм образования физических связей, обуславливающих образование молекулярных димеров, кластеров и в целом молекулярных веществ. Носителем межатомных и межмолекулярных взаимодействий являются атомы (молекулы) с их диполь-оболочечным строением. Атомное строение предопределяет в конечном итоге характер и интенсивность физического связывания микрочастиц. Описание молекулярных систем достигается с помощью потенциальной функции $u(r)$. Описание межчастичных взаимодействий имеет универсальный характер и не требует привлечения для этих целей каких-либо специфических понятий и представлений, в том числе квантовомеханических.

4.2. Природа и механизм формирования химической связи

Все многообразие окружающего нас материального мира в конечном итоге обязано удивительному свойству атомов образовывать молекулы, химические соединения и вещества в целом. В основе сегодняшних представлений о формировании вещества лежит понятие химической связи. Количественной мерой химической связи является энергия связи атомов, образующих молекулу или вещество. Именно химическая связь лежит в основе понимания явления самоорганизации вещества. Данное обстоятельство предопределяет цели и задачи теоретической химии, направленные на установление природы и механизмов формирования химической связи атомов и молекул [17-21].

Сегодняшнее состояние в области изучения химической связи можно охарактеризовать цитатой, взятой из одной из последних обобщающих

работ [21, с. 129]: «Общая теория химической связи нуждается не просто в уточнении тех или иных конкретных своих положений. Необходима новая идеология, новая концепция, базирующаяся на реально новом принципе и обеспечивающая не только более правильный, но и более полезный способ описания электронного строения молекул. Целесообразно полностью пересмотреть с учетом теоремы вириала упрощенный вариант теории возмущений в духе Гайтлера-Лондона. Ведь сейчас, по сути дела, нет верного во всех случаях и простого объяснения явления химической связи». Здесь же приводится характерное высказывание с одного из международных теоретических симпозиумов: «Мы сейчас так же далеки от решения проблемы химической связи, как и несколько десятилетий назад, во времена начального развития квантовой механики молекул». К аналогичному выводу приходят многие ученые, непредвзято рассматривающие проблему химической связи [22–24]. В этом разделе предлагается альтернативный к известным теориям химической связи подход, основанный на обусловленности свойств и структуры молекул и веществ электронным строением атомов [14].

4.2.1. Состояние исследований

Трудности построения теории химической связи обусловлены недостаточным пониманием характера и механизмов структурообразования вещества в процессах его самоорганизации. Речь идет об основополагающих закономерностях формирования различных классов веществ, существенно различающихся по своим физико-химическим свойствам. Сегодня можно выделить два генеральных направления теоретических исследований в этой области: 1) квантовомеханическое, основанное на решении уравнения Шредингера в том или ином приближении; 2) классическое, основанное на решении уравнения движения микрочастиц и применении законов электростатики и электродинамики.

Квантовомеханическое описание. Методологическим основанием квантовомеханического описания химической связи выступает волновая функция ψ атомов, которая является решением уравнения Шредингера [19, 25]

$$H\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (4.29)$$

где H — гамильтониан системы, $\mathcal{E}$ — собственные значения энергии системы.

Считается, что волновая функция ψ системы содержит всю необходимую информацию о ее состоянии, и вся проблема сводится к установлению связи молекулярной волновой функции с волновыми функциями атомов, составляющими данную молекулу.

Метод валентных связей. Предложен в 1927 г. В. Гайтлером и Ф. Лондоном. В основе данного метода лежит гипотеза о том, что при об-

разовании молекулы из атомов последние в значительной мере сохраняют свою электронную конфигурацию, а связывание атомов достигается в результате обмена электронов между ними и спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбитах [26, с.30]. Это предполагает возможность построения волновой функции молекулы на основе волновых функций отдельных атомов.

Образование молекулы (в простейшем случае молекулы водорода) состоит в сближении двух атомов (атомов водорода) $a(1)$ и $b(2)$; описываемых волновыми функциями $\varphi_a(1)$ $\varphi_b(2)$. На больших расстояниях R , соответствующих условию малости взаимодействий между атомами, волновая функция системы атомов равняется произведению

$$\psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2). \quad (4.30)$$

Электроны 1 и 2 неразличимы, поэтому

$$\psi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (4.31)$$

С помощью ψ_1 и ψ_2 может быть сконструирована пробная функция

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = c_1\varphi_a(1)\varphi_b(2) + c_2\varphi_a(2)\varphi_b(1), \quad (4.32)$$

где коэффициенты c_1 и c_2 могут быть определены с помощью вариационной процедуры [19, 26].

Обычно предлагается рассмотреть гамильтониан молекулы водорода, который учитывает возможные вклады в энергию взаимодействия атомов, так что

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{a_1}} - \frac{e^2}{R_{b_2}} - \frac{e^2}{R_{a_2}} - \frac{e^2}{R_{b_1}}, \quad (4.33)$$

где первые два слагаемые представляют кинетическую энергию электронов 1 и 2, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, m_e – масса электронов e , ∇^2 – оператор Лапласа; третье и четвертое слагаемое представляют энергию взаимного отталкивания ядер a и b , и электронов 1 и 2, находящихся на расстоянии R_{ab} и r_{12} , соответственно; оставшиеся слагаемые представляют энергию взаимного притяжения ядер a и b , и электронов 1 и 2, находящихся на расстояниях R_{a_1} , R_{b_2} , R_{a_2} и R_{b_1} , соответственно.

Решение уравнения Шредингера (4.29) для молекулы водорода приводит к выражению для энергии связи [26]

$$\mathcal{E} = 2\mathcal{E}_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S_{ab}^2}, \quad (4.34)$$

где K – обменный интеграл,

$$K = \iint \varphi_a(2) \varphi_b(1) H_{ab}(1) \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (4.35)$$

J — кулоновский интеграл,

$$J = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) H_{ab} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (4.36)$$

S_{ab} — интеграл перекрывания,

$$S_{ab} = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) d\tau. \quad (4.37)$$

Знак «+» в (4.34) соответствует энергии притяжения атомов, а «—» — энергии отталкивания.

Зависимость (4.34) предсказывает минимум энергии в сингльном состоянии системы, соответствующем равновесному расстоянию молекулы R_{ab} . Анализ составляющих вкладов в энергию по (4.34) [22, 26] показывает, что определяющим из них является обменный интеграл K , который обеспечивает наилучшее согласование данных расчета с экспериментом. Этот результат нетрудно понять, если учесть, что гамильтониан взаимодействия H_{ab} определяется перекрестными слагаемыми в (4.33)

$$H_{ab} = -\frac{e^2}{R_{a_2}} - \frac{e^2}{R_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}. \quad (4.38)$$

Первые два слагаемых в (4.38) представляют энергию взаимного притяжения ядер a и b , и электронов 1 и 2, обеспечивающих условие связывания атомов. Они играют решающую роль в образовании молекулы. Это может означать, что для некоторого распределения зарядов, энергия притяжения (1-е и 2-е слагаемые) по модулю превышают энергию отталкивания ядер (3-е и 4-е слагаемые). Таким образом, в рамках метода Гайтлера-Лондона удастся дать качественное объяснение химической связи, по сути опираясь на классические законы электростатических взаимодействий. Что касается принимаемой в исходном пункте теории идеи спаривания электронов, то в отношении ее правомерности появились совершенно справедливые возражения [21, с. 9]. В рамках диполь-оболочечной модели это явление представляется как естественная корреляция электронов, обусловленная кулоновским отталкиванием и удерживающей их на максимальном удалении друг от друга. Метод валентных связей не нашел широкого распространения в теоретической химии из-за трудности применения его к описанию многоатомных молекул. Значительно большее распространение нашел метод молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей. Является основным методом расчета молекул. Метод молекулярных орбиталей основывается на трех основополагающих положениях — одноэлектронного приближения, метода

самосогласованного поля и гипотезы о возможности представления молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей. В методе молекулярных орбиталей полная волновая функция строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, образующими молекулу. В этом отношении метод молекулярных орбиталей примыкает к методу атомных орбиталей, но в отличие от последних молекулярные орбитали являются многоцентровыми.

Ядра, как и в методе валентных связей, в соответствии с адиабатическим приближением считаются неподвижными. Полный гамильтониан H молекулы представляется как сумма одноэлектронных гамильтонианов $H = \sum H_i$, где H_i соответствует одноэлектронному уравнению Шредингера [19, 26]

$$H_i \psi_i = \mathcal{E}_i \psi_i, \quad (4.39)$$

где ψ_i — молекулярные орбитали, $\mathcal{E}_i$ — собственные значения энергии.

При решении уравнения (4.39) молекулярные орбитали находят в виде разложения в ряд по атомным волновым функциям φ_p , так что

$$\psi_i = \sum_{n=1}^N C_{in} \varphi_n, \quad (4.40)$$

где элементы матрицы C_{in} представляют коэффициенты разложения.

Полная энергия молекулы согласно теории Хартри-Фока имеет вид [19, 26]

$$\mathcal{E} = 2 \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha > \beta}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}, \quad (4.41)$$

где J_{ij} — кулоновский интеграл, соответствующий средней энергии электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях ψ_i и ψ_j ; K_{ij} — обменный интеграл, наподобие (4.35); последний член в (4.41) представляет энергию кулоновского отталкивания ядер атомов α и β . Интегралы J_{ij} и K_{ij} зависят от номера волновой функции. Минимизация (4.41) по отношению к φ ведет к уравнениям Хартри-Фока [22, 26, 27]

$$F \varphi_i = \mathcal{E}_i \varphi_i, \quad (4.42)$$

где F — оператор Фока, имеющий вид

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j), \quad (4.43)$$

где J_j и K_j — кулоновский и обменный операторы, действующие на φ .

Уравнение (4.42) означает, что орбитали φ_p , которые образуют лучшую функцию ψ (в результате вариационной процедуры), являются

собственными функциями эрмитового оператора F , который, в свою очередь, определяется этими орбиталями φ_i . В этом заключается самосогласование орбиталей φ_i , которые могут быть найдены с помощью итерационной процедуры [27, 28].

Коэффициенты C_i в разложении (4.40) находятся из условия минимума полной энергии молекулы. Это приводит к уравнению Хартри-Фока-Рутана [22, 26, 27]

$$\sum_{q=1}^m F_{pq} C_{qi} = \sum_{q=1}^m S_{pq} C_{qi} \mathcal{E}_i \quad \text{или} \quad F \bar{C}_i = \mathcal{E}_i S \bar{C}_i, \quad (4.44)$$

где F_{pq} — оператор Фока, C_i — вектор.

Уравнение (4.44) имеет вид линейных уравнений для определения собственных векторов матрицы F , так что

$$C^+ S C = I,$$

где матрица S составлена из собственных векторов.

Но уравнение (4.44) не является линейным по сути, поскольку оператор F определяется через посредство искоемых коэффициентов C_{pi} , поэтому его решают так же, как и (4.42). Уравнения (4.44) составляют основу метода молекулярных орбиталей.

Из изложенного выше следует, что для установления электронной структуры молекулы необходимо определить следующие молекулярные интегралы: одноэлектронные интегралы, а именно интегралы перекрывания S_{pq} , интегралы кинетической энергии и энергии притяжения к ядрам, а также двухэлектронные интегралы, входящие в состав уравнения (4.44). На основании приведенных выкладок следует схема получения хартри-фоковского решения квантомеханической задачи [22, с.36]: «Рассмотрим полную систему функций вокруг каждого ядра системы. Возьмем ортогональные линейные комбинации этих функций и образуем из них, после комбинирования со спинowymi функциями, последовательность детерминантов Слэтера. Рассчитаем энергии с помощью линейной комбинации этих детерминантов с варьируемыми коэффициентами. Выберем эти коэффициенты и начальные параметры ортогональных функций так, чтобы минимизировать энергию. Если число функций растет, то эта энергия стремится к энергии основного состояния системы. Альтернативно, минимизируя более высокое собственное значение вариационного уравнения, будем приближаться к энергии возбужденного состояния».

При всей неимоверной сложности получения информации данным методом нельзя не отметить, что в таком виде теория практически не применима, если не считать простейших систем. Приходится смириться с приближением хартри-фоковского предела. Но собственно метод Хартри-Фока — это всего лишь приближение; он не учитывает корреляции в движении электронов с разными спинами [22].

Входящие в основополагающие уравнения (4.29) и (4.39) квантовомеханического описания волновые функции многоэлектронных атомов в свою очередь определяются через посредство волновой функции атома водорода, для которого, как принято считать, известно точное решение уравнения Шредингера [29, с.374]. Обоснованием для данной связи служит гипотеза, предложенная Паули: электронные орбитали многоэлектронных атомов подобны орбитали атома водорода. Это предположение (не имеющее ни теоретического, ни экспериментального обоснования) затем переносится в так называемый принцип заполнения (ауфбау-принцип), согласно которому строение многоэлектронных атомов уподобляется строению атома водорода. Это означает, что атому в его основном состоянии приписывается некоторая конфигурация атома водорода в возбужденном состоянии, соответствующая корням решения уравнения Шредингера n, l, m . Это и есть орбиталь $\psi_{n,l,m}$, представляющая функцию пространственных координат. Корни n, l, m определяют ряд стандартных конфигураций s -, p -, d -, f -орбиталей, которые отождествляются с действительными электронными конфигурациями атомов в виде сферических конфигураций (s -элементы), в виде гантелеобразных конфигураций (p -элементы), конфигураций в виде 4-х лепестковых розеток и т.д. [26, 29] (см. раздел 1.5).

В процедурном отношении перенос волновых функций $\psi_{n,l,m}$ атома водорода на многоэлектронные атомы осуществляется с помощью так называемых слэтеровских функций, которые с целью согласования их с экспериментом включают в себя подгоночные параметры типа эффективных зарядов и/или эффективных квантовых чисел [22, 27] (см. раздел 1.5).

Таким образом, здание теоретической химии построено на вере в то, что вся информация о свойствах и структуре веществ содержится в волновой функции атомов и молекул, составляющих вещество. При этом сами волновые функции находятся путем конструирования их из «элементарных» волновых функций атома водорода, являющихся решением уравнения Шредингера. Но смысл волновой функции, также как гипотеза волновой природы микрочастиц, остаются совершенно неопределенными, не имеющими ни теоретического, ни экспериментального обоснования. Волновая функция — это лишь абстрактное математическое понятие и все теоретические построения на ее основе в принципе не могут приближать нас к пониманию электронного строения вещества. В этой связи нельзя не согласиться с высказыванием одного из теоретиков-квантовиков: «... квантовая химия находится сейчас в тупике своего развития — теория написана, а практические результаты недоступны» [22, с.39]. Это, так сказать, взгляд на проблему изнутри.

Данный вывод можно было предвидеть. Ведь логика квантовомеханического описания химической связи строится по формуле, когда «непонятное объясняется понятным образом через посредство еще более непонятного».

Классическое описание. Электронная теория валентности. Физические представления о природе химической связи восходят к электронной теории валентности. Начало этой теории было положено Г.Н. Льюисом и В. Косселем (1916 г.). Согласно электронной теории валентности, атомы в своем стремлении к объединению приобретают более устойчивую конфигурацию. Можно выделить два характерных способа образования устойчивых структур. Первый связан с переносом электронов одного атома на внешнюю оболочку другого атома; при этом возникает так называемая ионная связь, имеющая чисто кулоновскую природу. Второй способ образования химической связи является результатом обобществления пары электронов разных атомов; такого рода химическая связь называется ковалентной [27, 28].

Важным для электронной теории валентности является правило октета. Смысл этого правила заключается в том, что при образовании химической связи электронная конфигурация атомов становится как у благородных газов, равной восьми. Причина связывания атомов в свете классических представлений кроется в способности атомов к так называемому сродству к другим атомам. Важным аспектом современных классических воззрений остается идея Льюиса о том, что химическая связь — это результат обобществления пары электронов. Эти представления опираются на экспериментальные данные и не утратили своего эвристического значения и до настоящего времени [20, 29].

Одной из попыток количественного описания химической связи была модель, предложенная Н. Бором [31]. Согласно его модели молекулы водорода, электроны составляющих ее атомов образуют вращающееся кольцо; плоскость кольца перпендикулярна оси молекулы и равноудалена от ядер. Динамическое равновесие системы достигается за счет баланса сил между силами притяжения ядер к плоскости электронов и силами взаимного отталкивания ядер. Данная модель приводит лишь к качественному согласию ее с экспериментом. Попытки ее усовершенствовать предпринимались неоднократно, в том числе и в недавних работах [23, 24].

Наиболее существенным для современного классического описания химической связи, несомненно, остается гипотеза Льюиса о том, что электроны на валентной оболочке атома следует рассматривать как прочно связанные пары. К сожалению, эта гипотеза не вышла за рамки эмпирического обобщения и не получила корректного теоретического обоснования. К собственно «химическим» исследованиям химической связи самым непосредственным образом примыкают «физические» исследования, связанные с изучением электромагнитных взаимодействий микрочастиц.

В классическом подходе предполагается, что атомы в молекуле соединяются попарно. Причина их соединения согласно классическим представлениям заключается в упомянутой выше способности атомов к сродству к другим атомам. Количественной мерой этого свойства атома служит целое

число единиц сродства, каждая единица которого при образовании молекулы должна быть использована для соединения данного атома с другими. Характерное число единиц сродства атома данного элемента называется валентностью, а число единиц сродства, затрачиваемое данным атомом на соединение с другим атомом, — кратностью химической связи [17, с. 460].

Характерным для классического описания химической связи является представление о стабильной оболочке атома, имеющей некоторое «магическое» число электронов; для водорода это число равно 2, для атомов второго периода периодической системы — 8, для следующего периода — 18 и т.д. Возможны два способа образования октета (оболочки из 8 электронов): а) переход одного или нескольких электронов от одного атома к другому, так что у обоих атомов возникает октетная оболочка и образуется пара электростатически взаимодействующих ионов; б) обобществление по одному электрону от каждого атома, участвующего в образовании химической связи, с образованием электронной пары, либо по два, три и т.д. электрона с образованием двух или большего числа электронных пар [17, с. 460]. В первом случае возникает ионная связь, при втором — ковалентная связь. Совокупность этих представлений составила основу октетной (электронной) теории. Одним из эффективных продолжений настоящей теории является теория отталкивания электронных пар Р. Гиллеспи [30].

В модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО) предполагается, что электронные пары валентной оболочки (как связывающие, так и неподеленные) размещаются таким образом, чтобы находиться на максимальном удалении друг от друга, т.е. они ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались друг от друга [30]. Относительное положение двух, трех, четырех, пяти и шести электронных пар, находящихся на максимальном удалении друг от друга на сферической оболочке, можно задать, представляя каждую электронную пару точечным зарядом. Решение данной задачи на экстремум приводит к следующим возможным конфигурациям: два заряда располагаются на полюсах, обуславливая линейное распределение; три заряда — в вершинах правильного треугольника (на плоскости); четыре — тетраэдрическое; пять — либо в виде квадратной пирамиды, либо — тригональной бипирамиды; шесть — октаэдрическое. Такое распределение электронов на валентной оболочке атомов предопределяет соответствующую координацию молекул и/или кристаллов [29, 30].

Физический смысл модель ОЭПВО приобретает в ее непосредственной связи с диполь-оболочечной моделью атомов. В действительности формирование конфигурации молекул осуществляется не в результате отталкивания электронных пар, а благодаря тому, что сами атомы имеют высокосимметричное распределение электронов, которое и предопределяет электронную структуру молекул (см. раздел 3.1).

Метод молекулярной механики. С целью упрощения решения уравнения Шредингера обычно принимается адиабатическое приближение,

согласно которому движение электронов рассматривается в поле неподвижных ядер [19]. Однако данное приближение непригодно, когда целью исследования является движение всей молекулы или ее отдельных фрагментов.

В этом случае, когда предметом анализа является собственно движение ядер, можно сформулировать приближение, обратное адиабатическому, т.е. рассматривать движение ядер в потенциальном поле сил электрон-ядерного и электрон-электронного взаимодействия. При этом атомы в молекуле рассматриваются как классические частицы, а взаимодействия между ними описываются с помощью потенциальных функций. Такое приближение составляет основу классической механики молекул [31, 32].

Потенциальную энергию молекул определяют по аддитивной схеме как сумму парных взаимодействий отдельных атомов и функциональных групп. Равновесной конфигурации молекулы соответствует минимум потенциальной энергии. Ее можно представить в виде суммы вкладов, обусловленных деформацией межатомного расстояния, торсионных и валентных углов, так что [32]

$$u = \kappa_s (r - r_0)^2 + \kappa_B (\theta - \theta_0)^2 + \kappa_T (\omega - \omega_0)^2, \quad (4.45)$$

где κ_s , κ_B и κ_T — силовые постоянные, соответствующие растяжению ($r - r_0$), изгибу валентных ($\theta - \theta_0$) и торсионных ($\omega - \omega_0$) углов, соответственно; r , θ и ω — межатомные расстояния, валентные и торсионные углы, соответственно, r_0 , θ_0 и ω_0 — параметры, соответствующие минимуму потенциальной энергии в равновесном состоянии.

Потенциальная энергия (4.45) представляет энергию гармонических валентных и деформационных колебаний атомов. Зависимость потенциальной энергии от межатомного расстояния может быть аппроксимирована одним из модельных потенциалов типа потенциала Морзе [1]. В более общем случае энергия u кроме валентных взаимодействий должна учитывать также невалентные взаимодействия (см. раздел 4.1).

Молекулярная механика опирается на экспериментальные данные. Силовые поля конструируются таким образом, чтобы согласовать их с экспериментальными данными межатомных расстояний и валентных углов [31, 32]. Возможности метода молекулярной механики ограничиваются эмпирическим содержанием используемых в ее арсенале потенциальных функций, которые, к сожалению, остаются пока феноменологическими. Достоинство метода молекулярной механики видится в трансферабельности, т.е. переносимости потенциалов в рамках определенного класса молекул.

К молекулярной механике по своему содержанию примыкает метод молекулярной динамики [32]. Его отличие связано с объектом исследования, у которого предполагаются значительно большие смещения

атомов от положений равновесия. Фактически допускается возможность микрочастиц перемещаться в некотором заданном объеме. Поэтому в качестве силового поля выбирается потенциал невалентных взаимодействий (т.е. энергия межмолекулярного взаимодействия $u(r)$). Положение r и скорость v каждой частицы в каждый момент времени t определяется в результате решения системы уравнений классической механики. Метод динамики позволяет получать информацию по следующей схеме: объект

N, v
→ решение уравнения динамики (типа $F = ma$) → определение траектории движения частицы $r(t)$ и $v(t)$ → усреднение → равновесные и неравновесные свойства объекта исследования.

Область применения метода молекулярной динамики определяется объектом исследования, который предполагает относительную свободу движения составляющих его микрочастиц. Недостатком этого метода, как и метода молекулярной механики, является эмпирический характер потенциальной функции, а именно потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Самым непосредственным образом к методу молекулярной динамики примыкает метод Монте-Карло [32]. В качестве варьируемых параметров здесь выбираются число молекул N , объем V и температура T . Молекулы перемещаются случайным образом в соответствии с предписаниями генератора случайных чисел, и каждое новое состояние принимается или отбрасывается с вероятностью, задаваемой экспонентой $P = \exp(-u/kT)$ (где u — энергия межмолекулярного взаимодействия, kT — тепловая энергия). При достаточно большом числе шагов можно оценить равновесные свойства системы в цепи: $N, V, T \rightarrow$ генератор случайных движений $\rightarrow$ отбор с вероятностью $P = \exp(-u/kT) \rightarrow$ усреднение $\rightarrow$ равновесные свойства. Как и в случае с молекулярной динамикой, здесь предполагается, что составляющие объект исследования микрочастицы имеют определенную свободу перемещения. К проблемам устойчивости молекул (в том числе к изучению химической связи) методы молекулярной динамики и Монте-Карло имеют весьма ограниченное применение.

Переход от квантовомеханическому к классическому подходу подсаживает теорема Геллмана-Фейнмана и теория Рюденберга [21, 25, 33]. Согласно теореме Геллмана-Фейнмана сила, действующая на любое из ядер в системе ядер и электронов, эквивалентна классической электростатической силе, действующей со стороны других ядер и электронов.

В некотором отношении теорема Геллмана-Фейнмана предвосхитила создание теории функционала электронной плотности [34], которая основана на предполагаемой связи волновой функции с электронной плотностью выделенного электрона $\rho(r)$. Эта плотность представляет собой среднюю по пространству плотность электронов. Функция $\rho(r)$ имеет очевидное преимущество перед волновой функцией, заключающееся в том, что функция $\rho(r)$ является реальной измеряемой величиной. Со-

гласно теории функционала плотности энергия системы связана с величиной ρ следующим образом:

$$\mathcal{E}(\rho) = \int V_{\text{я}}(\rho) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + G(\rho), \quad (4.46)$$

где первое слагаемое описывает характер притяжения электронов к ядру, второе — кулоновское отталкивание; $G(\rho)$ — функционал электронной плотности, включающий в себя кинетическую энергию электронов и энергию межэлектронного взаимодействия, связанный с обменом и корреляцией электронов. Согласно теореме Хоэнберга-Кона, $G(\rho)$ представляет собой универсальный функционал, применимый к любым многоэлектронным системам. Минимизация функционала $G(\rho)$ относительно одноэлектронных функций $\varphi_i(r)$ дает одноэлектронное уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) + V_{\text{кш}}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \mathcal{E}_i \varphi_i(r), \quad (4.47)$$

где $\rho(r) = \sum \varphi_i^2(r)$ и $V(r) = V_{\text{я}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$ — электростатический потенциал, создаваемый ядрами и электронами; $V_{\text{кш}}$ — обменно-корреляционный потенциал. Отличие уравнения (4.47) от одноэлектронного уравнения Хартри-Фока в том, что входящий в него потенциал является локальным.

Если принять приближение точечного заряда в соответствии с диполь-оболочечной моделью, то уравнение (4.47) можно преобразовать к классическому уравнению движения электрона по эллиптической орбите (см. раздел 3.1.1).

Из теоремы Геллмана-Фейнмана непосредственно вытекает так называемая электростатическая теорема [21, 25], согласно которой пространство двухатомной молекулы можно представить в виде двух областей: связывающую, между ядрами, и антисвязывающую (разрыхляющую) — за ядрами. В связывающей области электронная плотность повышается, благодаря чему возникают силы, стягивающие атомы друг к другу. В антисвязывающей области электронная плотность понижается, что приводит к взаимному отталкиванию атомов.

Согласно электростатической теореме механизм формирования молекулы связан с перераспределением исходной атомной электронной плотности таким образом, чтобы увеличить концентрацию электронов между ядрами атомов. В результате этого возникают кулоновские силы притяжения обоих ядер к общему для них центру, соответствующему максимальной электронной плотности между атомами. То есть действующие в процессе образования силы надо понимать как «обычные» силы,

имеющие электростатическое происхождение. Данный вывод согласуется с диполь-оболочечной моделью, основанием которой являются классические законы электростатики.

В основании теории К. Рюденберга также лежит концепция электронной плотности. Данная теория опирается на формализм матриц плотности, с помощью которого получено разложение энергии молекулы на составляющие, соответствующие последовательным этапам формирования молекулы: 1) промотирование исходных атомов, приводящее к сжиманию электронных оболочек; 2) «включение» кулоновских сил, обеспечивающих сближение атомов вплоть до достижения равновесного расстояния молекулы; 3) интерференция валентных орбиталей, приводящая к завершающему определению электронной плотности молекулы [21, 25, 35].

Существенным в теории Рюденберга представляется то, что в ее основании принята электронная плотность атомов, но не волновая функция электронов. Вводимый в теорию на завершающем этапе предположение об интерференции валентных орбиталей под предлогом необходимости перераспределения электронной плотности в молекулярном пространстве выглядит не совсем убедительно.

Имеющийся в настоящее время фактологический материал свидетельствует об электрической природе вещества. Наиболее убедительным примером тому может служить сугубо электрический механизм образования ионных веществ. С другой стороны, между ковалентной и ионной связью нет принципиальных различий. Перераспределение электронных зарядов в молекуле связано и обусловлено совместным действием полей, создаваемых ядрами и электронами, и не более.

Анализ известных подходов к описанию химической связи так или иначе сводится к представлениям об электронной плотности, распределение которой отражает реальное строение молекул. Остается только окончательно преодолеть запрет на локализацию электронов, сформулированный в рамках квантовомеханической вероятностной парадигмы и действующий, надо полагать, не благодаря, а вопреки всем имеющимся экспериментальным данным и всесторонне апробированным классическим законам электростатики.

Таким образом, с одной стороны, имеем интуитивное понимание электростатической природы химической связи, подкрепленное многолетним опытом исследований строения и динамики молекул, и, с другой стороны — претензии квантово-волновой парадигмы на ее исключительную роль в теоретической химии. Как сейчас выясняется, надежды на решение центральной проблемы химии — проблемы химической связи, не оправдались. Причиной тому является отход от эмпирического пути исследования вещества и переход к абстрактным математическим построениям. Потребовалось почти столетие, чтобы окончательно осознать этот печальный для науки о веществе факт.

Осознание этого факта шло по пути понимания причинной обусловленности молекулярного строения электронным строением атомов, образующих молекулу. Появились новые данные по потенциалам ионизации и поляризуемостям, которые позволили совершенно по-новому взглянуть на строение атомов, и объяснить их способность к связыванию в более устойчивые структуры. Анализ этих данных позволил в конечном итоге разработать непротиворечивую модель электронного строения атомов, которая, в свою очередь, стала ключом и естественным фундаментом для построения модели электронного строения молекул. Сегодня выстраивается цепь логически обусловленных звеньев: электронное строение атомов → природа химической связи → электронное строение молекул. Следуя этой логике, обратимся к основным положениям модели электронного строения молекул.

4.2.2. Природа и механизм формирования химической связи, исходя из диполь-оболочечной модели

Анализ известных подходов и методов описания химической связи со всей очевидностью показывает, что химическая связь имеет сугубо электрическую природу. Квантовомеханическое описание неприемлемо как в концептуальном, так и в методическом отношении. В первую очередь это обусловлено тем, что в качестве источника искомой информации принимается волновая функция, не являющаяся физической величиной. Вместе с этим в процессе решения уравнения Шредингера приходится, вынуждено прибегать к не имеющим физического смысла специфическим понятиям и представлениям, типа обменных, корреляционных сил и т.п. Первоочередными целью и задачей теоретической химии в настоящее время остается проблема установления механизма образования химической связи. Определенные надежды на решение данной проблемы появились в связи с разработкой диполь-оболочечной модели атома [14].

Исходной для последующего рассмотрения данного вопроса нами принята основополагающая и всесторонне апробированная оболочечная модель Н. Бора, которая в последующем нашла свое логическое развитие в виде диполь-оболочечной модели атома [14] (см. раздел 3). Согласно данной модели атом представляет собой многослойную структуру вложенных друг в друга электронных сферических оболочек. Устойчивость атомов достигается благодаря динамическому равновесию сил кулоновского притяжения электронов в центральном поле ядра и центробежных сил отталкивания вращающихся электронов. Радикальный шаг в усовершенствовании оболочечной модели атомов был сделан в результате введения в описание модели количественных критериев на основе ряда измеряемых энергетических и геометрических величин. В рамках диполь-оболочечной модели

многочастичную (многоэлектронную) систему удалось свести к двухчастичной (двухзарядовой) системе, состоящей из остова, имеющего положительный заряд $+eN_n$ (N_n — число электронов на внешней n -й оболочке), и заряда внешней оболочки как системы взаимосвязанных между собой N_n электронов. Энергия связи $\mathcal{E}$ электронов внешней оболочки обусловлена совокупным действием сил кулоновского притяжения валентных электронов к остову атома и сил взаимного отталкивания электронов внешней оболочки. Электроны каждой оболочки образуют одну из правильных конфигураций с равноудаленными электронами, так что атомы I группы таблицы Менделеева приобретают точечную конфигурацию, атомы II группы — линейную (зеркально-симметричную относительно ядра), атомы III группы — тригональную, атомы IV группы — тетраэдрическую и т.д. вплоть до атомов VIII группы, которым соответствует гексаэдрическая (кубическая) конфигурация (рис. 1.1). Согласно данной модели электроны локализованы в положении вершин перечисленных фигур. Электроны каждой отдельной оболочки тождественны, а их энергии вырождены. Для описания данной модели необходимо и достаточно иметь два параметра: n — номер оболочки (или номер периода) и N_n — число электронов на n -й оболочке. Данная статическая модель атома совместима с динамическим поведением электронов в предположении, что каждый электрон вращается вокруг ядра (остова атома) либо по круговой, либо по эллиптической орбите, фокус которой совпадает с центром (ядром) данного атома. При этом каждая электронная оболочка сохраняет свою конфигурацию за счет самосогласованного движения электронов в центральном поле ядра (остова) и взаимного кулоновского отталкивания электронов одной оболочки. Эллиптические орбиты образуют розетку с числом электронов, равным числу валентных электронов. В результате у атома формируются выделенные направления с повышенной электронной плотностью, которые обеспечивают направленность связей в процессе организации структуры молекул и плотных веществ (рис. 1.2).

Существенным признаком диполь-оболочечной модели является дипольное строение электронных оболочек атома. Каждая оболочка атома представляет систему локальных дипольных моментов, образуемых каждым из электронов данной оболочки и остовом атома. Понятие локальный дипольный момент соответствует общепринятому определению дипольного момента как системы связанных между собой положительного $+q$ и отрицательного $-e$ зарядов, находящихся на расстоянии d , так что $p = ed$ [9]. Каждый из локальных дипольных моментов p_a атома представляет собой жестко связанные между собой заряды одного из электронов выделенной оболочки и остова, т.е. $p_a = ea$, где a — радиус данной оболочки. Мерой жесткости диполя p_a выступает энергия связи электрона с остовом. Локальные дипольные моменты представляют собой векторы, исходящие из центра атома в виде веера направленных лучей. Результирующий дипольный момент атома представляет собой векторную сумму

локальных диполей p_a , а его величина всецело определяется степенью симметрии конфигурации электронных оболочек (рис. 1.1).

У атомов I группы таблицы Менделеева по одному электрону на внешней оболочке, которые образуют с остовом по одному локальному дипольному моменту p_a . Он и определяет результирующий дипольный момент атома, т.е. $p_a = p = ea$. Наличие у атомов I группы дипольного момента p объясняет их чрезвычайно высокую химическую активность (рис. 1.1a).

Атомы II группы имеют по 2 электрона на своих внешних оболочках, расположенных симметрично относительно ядра атома, и, соответственно, два локальных дипольных момента, равных по величине и обратных по направлению. Поэтому результирующий момент равен нулю:

$$\vec{p}_a + \vec{p}_a = p = 0.$$

Электрическая нейтральность атомов II группы объясняет их относительно невысокую химическую активность. В силу симметричной конфигурации электронов атомов III и IV группы их результирующие дипольные моменты также равны нулю $\Sigma p_a = 0$ (рис. 1.1в и г).

Для последующего рассмотрения материала важно отметить, что образование атомов идет по пути повышения размерности геометрических фигур: атомам I группы соответствует нуль-мерная (точечная) конфигурация, атомам II группы — одномерная (линейная), атомам III группы — двумерная (плоскостная), атомам IV группы — трехмерная (объемная). В соответствии с принципом минимума потенциальной энергии оболочки атомов принимают симметричные конфигурации, а именно: точечная, зеркально симметричная, тригональная и тетраэдрическая, т.е. последовательность формирования электронных оболочек атомов идет в строгом соответствии с повышением пространственной размерности.

Анализ структур молекул, образуемых с участием атомов V-VII групп, показывает, что их строго симметричная конфигурация (рис. 1.1) немного нарушается в процессе перехода в молекулярное состояние. У атомов V группы на их внешних оболочках размещаются по 5 электронов. Строение молекул типа NH_3 позволяет предположить, что из 5 эллиптических орбит четыре из них занимают вершины динамического тетраэдра (как у атомов IV группы), а пятый электрон-орбита занимает одну из четырех свободных вершин куба, в который вписан тетраэдр. В результате две орбиты выстраиваются вдоль одной из диагоналей куба, образуя общую двухэлектронную орбиту, так что соответствующие им локальные дипольные моменты p_a нейтрализуют друг друга и дают результирующий нулевой дипольный момент. По принятой в химии терминологии — это так называемая неподеленная пара электронов. В диполь-оболочечной модели — это два равных и разнонаправленных диполя p_a , нейтрализующие активность друг друга, объясняя естественным образом физический смысл и химические свойства «неподеленной пары». Оставшиеся три «свободных» электрона-орбиты образуют тригонально-пирамидальную конфигурацию с характерными тетраэдриче-

скими углами, сохранившимися от своей тетраэдрической структуры. Соответствующие им 3 локальных диполя дают результирующий дипольный момент $p = 3p_{\text{л}} \cos \varphi \approx p_{\text{л}} (2\varphi - \text{тетраэдрический угол между локальными диполями})$ (рис. 3.6б). Эта конфигурация немного отличается от принятой ранее симметричной тригонально бипирамидальной конфигурации по рис. 3.6а. Таким образом, у атомов V группы диполь-оболочечная модель предсказывает наличие у них собственного дипольного момента $p_{\text{л}} \approx p$. Этот вывод находит свое подтверждение в факте высокой химической активности атомов V группы, которые стремятся к образованию молекул с насыщенными связями (типа N_2), а также строением молекул, типа NH_3 , PH_3 , AsH_3 с группой симметрии c_{3v} .

У атомов VI группы с шестью валентными электронами 2 пары электронов —орбит выстраиваются вдоль 2-х диагоналей куба в результате заполнения двух вершин куба, в который первоначально был вписан тетраэдр. В результате образуются две пары взаимнокомпенсированных локальных дипольных момента, дающих попарно нулевые дипольные моменты (две «неподеленные пары»). Оставшиеся два электрона образуют два локально дипольных момента $p_{\text{л}}$, которые дают результирующий дипольный момент $p = p_{\text{л}} \cos \varphi$ (φ — угол между диполями $p_{\text{л}}$) (рис. 3.7б). Эта конфигурация атома также отличается от принятой ранее симметричной квадратной бипирамидальной конфигурации по рис. 3.7а. Таким образом, атомы VI группы также обладают собственным дипольным моментом $1.4 p_{\text{л}} \approx p$. Данный вывод подтверждается высокой химической активностью атомов VI группы, которые стремятся образовать молекулы с насыщенными связями (типа O_2), а также строением молекул типа H_2O , H_2S , SeH_2 , имеющих конфигурацию изогнутой молекулы группы симметрии c_{2v} .

У атомов VII группы таблицы Менделеева из общего числа 7 валентных электронов 3 пары электронов выстраиваются вдоль трех диагоналей куба, образуя 3 двухвалентные орбиты, и один электрон встраивается в одну из оставшихся вершин данного куба. Тем самым три пары локальных дипольных момента образуют нулевые дипольные моменты вдоль 3-х диагоналей куба и один локальный дипольный момент, образованный остовом атома и седьмым электроном, так что результирующий дипольный момент атомов VII групп отличен от нуля и равен $p_{\text{л}} = p$ (рис. 3.8). Конфигурация атомов VII группы представляет собой недостроенный куб (с одной незаполненной вершиной). Данный вывод подтверждается высокой химической активностью атомов VII группы, стремящихся образовать молекулы с насыщенными связями, типа F_2 , а также дипольным строением молекул, типа HF , HCl , HBr . Таким образом, атомы I, V, VI и VII групп имеют собственные дипольные моменты, которые выступают причиной возникновения сильных диполь-дипольных взаимодействий и объясняют тем самым механизм взаимного притяжения атомов. Возможно, что возникновение дипольных моментов у атомов V-VII групп связано с процессом образования молекул,

когда высокосимметричные конфигурации атомов (по рис. 1.1д, ж, и) преобразуются к квазикубической конфигурации (рис. 3.6б, 3.7б, 3.8б).

У атомов VIII группы 8 валентных электронов образуют 4 пары локальных дипольных момента, выстроенные вдоль 4-х диагоналей куба и дающих нулевой результирующий дипольный момент. Данный вывод подтверждается химической инертностью атомов благородных газов и их октаэдрической конфигурацией.

Атомы остальных групп в силу симметричных конфигураций их внешних оболочек не имеют собственных дипольных моментов и в целом они электрически нейтральны. Механизм связывания этих атомов можно объяснить наличием у них локальных дипольных моментов. На малых межатомных расстояниях локальные диполи атомов стремятся расположиться таким образом, чтобы нейтрализовать заряды друг друга, т.е. они стремятся расположиться так, чтобы положительный полюс диполя одного атома находился вблизи отрицательного полюса диполя другого атома и наоборот. В результате возникают силы диполь-дипольного взаимодействия, обеспечивающие связывание атомов. Интенсивность этих сил существенно меньше аналогичных сил между атомами, которые имеют собственные дипольные моменты, и данное обстоятельство следует учитывать при анализе химической связи атомов II, III, IV и VIII групп таблицы Менделеева.

Кроме электростатических сил, которые преобладают в формировании химической связи атомов, также всегда присутствуют поляризационные силы взаимодействия, природа которых обусловлена конечной жесткостью электронных оболочек атомов (см. раздел 4.1).

Обратимся к анализу химической связи, руководствуясь логикой причинной обусловленности строения молекул электронным строением атомов. При этом будем исходить из принципа «от простого к сложному».

Молекула водорода. Предельно простое строение имеет атом водорода. Можно ожидать, что и строение молекулы водорода также будет наипростейшим. На рис. 4.2а показаны атомы, соответствующие модели Резер-

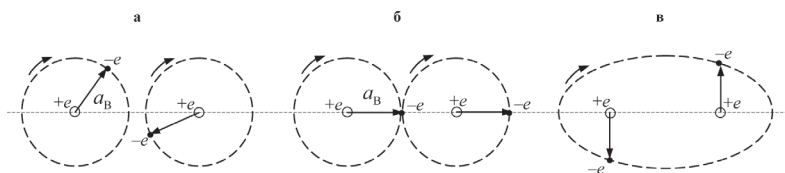


Рис. 4.2. Формирование химической связи на примере молекулы водорода

а — атомы водорода, разнесенные друг от друга;

б — атомы водорода в непосредственном контакте;

в — обобществленные электроны на общей эллиптической орбите и связанные атомы

форда-Бора. Пунктиром показаны круговые орбиты атомов в их невозмущенном состоянии. Ядро и электрон жестко связаны между собой (энергия связи $\mathcal{E}_H = 13,6$ эВ) и образуют дипольный момент (показаны стрелками).

На относительно больших расстояниях между атомами действуют преимущественно электростатические силы притяжения, возникающие

между двумя диполями, так что $u = -\frac{2p^2}{r^3} \cos \varphi$, где r — межатомное

расстояние, $\cos \varphi$ — угол между осями диполей p [1]. По мере сближения атомов диполи стремятся к взаимной ориентации типа «голова — хвост» (см. рис. 4.2б). На расстояниях порядка $r \approx 1$ Å энергия притяжения атомов водорода достигает величины $u \approx (6-8)$ эВ. Этой энергии достаточно для того, чтобы обеспечить взаимное проникновение атомов. На расстояниях между ядрами $r < 2a_B$, при которых электронные оболочки перекрываются, взаимодействия приобретают характер заряд — зарядовых. Электрон одного атома попадает в поле притяжения ядра другого атома и наоборот; при дальнейшем сближении атомов возникают силы отталкивания между ядрами и электронами, принадлежащими разным ядрам (рис. 4.2в). При этом для того, чтобы обеспечить устойчивость вновь образуемой системы, электроны обоих атомов должны сохранять свое вращательное движение. Это возможно осуществить, если электроны обоих атомов перейдут на одну общую для них траекторию, как показано на рис. 4.2в. Устойчивость образованной таким образом молекулы достигается благодаря балансу сил центростремительного вращения электронов в кулоновском поле ядер, сил кулоновского притяжения каждого ядра электронами и кулоновского отталкивания ядер и электронов. В результате совокупного действия этих сил в системе устанавливается динамическое равновесие между ядрами и электронами, соответствующее минимальному расстоянию между ядрами и максимально удаленными друг от друга электронами, находящимися предположительно на эллиптической орбите.

В пользу правомерности предлагаемой модели молекулы водорода с общей эллиптической орбитой можно привести следующие доводы: 1) атомы в составе молекулы (их внешние полусферы) сохраняют свою исходную электронную конфигурацию, что подтверждается, в частности, приблизительным равенством потенциалов ионизации атомов водорода и образуемой из них молекулы; 2) ядра и электроны атомов, образующие молекулу, представляют два одинаковых и разнонаправленных дипольных момента, которые дают результирующий нулевой дипольный момент, обеспечивая молекуле электрическую нейтральность и, соответственно, присущую молекулам водорода предельно высокую инертность; 3) размеры эллиптической орбиты много больше межядерного расстояния и достаточно близки к эффективному диаметру молекулы водорода. Именно эллиптическая орбита обеспечивает условие постоян-

ства энергии связи обоих электронов. Кроме того, для однонаправленного вращения электронов у исходных атомов эллиптическая форма орбиты, по-видимому, представляется единственно возможной.

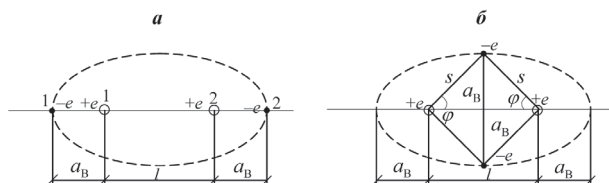


Рис. 4.3. Молекула водорода с осевым (а) и ортогональным (б) положением электронов на общей эллиптической орбите

Исходя из данной модели молекулы, рассмотрим две характерные конфигурации электронов (рис. 4.3а). Конфигурация с разнесенными друг от друга электронами, расположенными вдоль оси молекулы, приведена на рис. 4.3а. Устойчивость данной конфигурации достигается благодаря балансу внутримолекулярных сил: с одной стороны, сил кулоновского притяжения ядер к дальним электронам, т.е. притяжения ядра 1 к электрону 2 и ядра 2 к электрону 1, с другой стороны — сил взаимного отталкивания ядер. В первом приближении энергию связи между атомами можно представить в виде

$$u_{\parallel} = \frac{-2e^2}{l+a} + \frac{e^2}{l}, \quad (4.48)$$

где l — равновесное расстояние между ядрами, a — радиус атомов, составляющих молекулу водорода, e — элементарный заряд.

Первый член данного уравнения представляет собой энергию притяжения каждого из ядер 1(2) электроном 2(1) в соответствии с законом Кулона. Здесь коэффициент 2 учитывает одновременное действие сил со стороны обоих электронов, стремящихся удержать ядра в положении равновесия. Второй член представляет энергию кулоновского отталкивания ядер, находящихся на расстоянии l . Вклады кинетической энергии центробежного отталкивания электронов в этой схеме разнонаправлены и взаимно компенсируются.

Аналогичное уравнение можно записать для конфигурации с минимальным расстоянием между электронами (рис. 4.3б):

$$u_{\perp} = -\frac{2e^2}{s} \cos \varphi + \frac{e^2}{l}, \quad (4.49)$$

где s — расстояние между каждым из электронов и ядрами, φ — угол между осью молекулы и направлением связи ядро — электрон. Здесь первый

член представляет результирующую энергию кулоновского притяжения ядра вдоль оси молекулы, обусловливаемую действием электронов. Замена $\cos\varphi = l/2s$ в (4.49) дает

$$u_{\perp} = \frac{-e^2 l}{(b)^2 + (l/2)^2} + \frac{e^2}{l}. \quad (4.50)$$

Уравнение (4.50) дает $a_{\perp} \approx a_p$ при $s = 0,56A$ и $u_{\perp} \approx D$, при $b = 0,55A$, т.е. величины $u_{\perp}$ и D также неплохо коррелируют между собой.

Однако при расчете энергии связи и не было учтено то обстоятельство, что в отличие от электрона на круговой орбите атома водорода каждый из электронов на эллиптической орбите испытывает дополнительное притяжение со стороны второго ядра. Следуя принятой выше модели, можно рассчитать энергию связи электрона в молекуле водорода. В соответствии с рис. 4.3а запишем энергию связи электрона как сумму потенциальной энергии в поле обоих ядер с учетом их кинетической энергии, так что

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{2a_B} - \frac{e^2}{2(a_B + l)} + \frac{e^2}{l + 2a_B}, \quad (4.51)$$

где первый член — энергия связи электрона 1 с ядром 1, второй член — энергия связи электрона 1 с ядром 2 и электрона 2 с ядром 1, третий член — энергия взаимного отталкивания электронов друг от друга. Энергия связи электрона на эллиптической орбите является постоянной величиной, поэтому в принятом здесь приближении можно ограничиться одним уравнением. Подстановка известных величин a_B и l в (4.51) дает $\mathcal{E} = 15,3$ эВ, что в пределах погрешности измерения соответствует потенциалу ионизации молекулы водорода $I = 15,4$ эВ.

Увеличение энергии связи электрона должно сопровождаться соответствующим уменьшением расстояния между ядром и электроном. Расстояние между ядром и электроном в точке наибольшего удаления (точка 1 на рис. 4.3а) можно определить по формуле

$$\mathcal{E}_m = -\frac{e^2}{2a_m}, \quad (4.52)$$

где a_m — радиус атома, соответствующий расстоянию между ядром и электроном в точке наибольшего удаления от ядра. Скорректированная величина a_m по (4.52) равна $a_m = 0,47A$. Подстановка ее в (4.48) дает для энергии связи $u_{\parallel} = 4,3$ эВ.

Эта величина отличается от энергии диссоциации $D = 4,74$ эВ приблизительно на 10%. Такое согласие можно считать вполне удовлетворительным, поскольку при сравнении величины u и D надо учитывать, что кроме инструментальной погрешности измерения энергии диссоциации

D значительную погрешность вносит неопределенность конечного состояния молекулы, обусловленного внутримолекулярной перестройкой в процессе диссоциации молекулы. Причем энергия диссоциации D по своему физическому смыслу должна превышать энергию связи u в стационарном состоянии, поскольку в процессе диссоциации электроны с эллиптической орбиты переходят на круговые орбиты свободных атомов и неизбежно попадают в межатомное пространство и тем самым увеличивая энергию связи молекулы.

Настоящая модель естественным образом объясняет эффект насыщения связи молекул водорода и связанную с этим эффектом их химическую инертность. Согласно принятой здесь модели электроны в молекуле располагаются на эллиптической орбите симметрично относительно центра масс. Электроны жестко связаны с ядрами и образуют диполи, равные по величине и обратные по направлению, обеспечивая молекуле электронную нейтральность и соответствующую ей низкую химическую активность.

Ключевым звеном рассмотренной модели является предположение об эллиптической молекулярной орбите. Можно предложить другую модель химической связи — модель неперекрывающихся орбит атомов. Если рассматривать действующие на электроны силы в предпереходном состоянии атомов с разнонаправленным вращением электронов прежним круговым орбитам, даже при сближении атомов вплоть до их «контакта», как показано на рис. 4.4. В межядерной области на каждый электрон действуют силы со стороны обоих ядер. Результирующая этих сил направлена к центру симметрии атомов, тем самым задавая траекторию движения электрона в

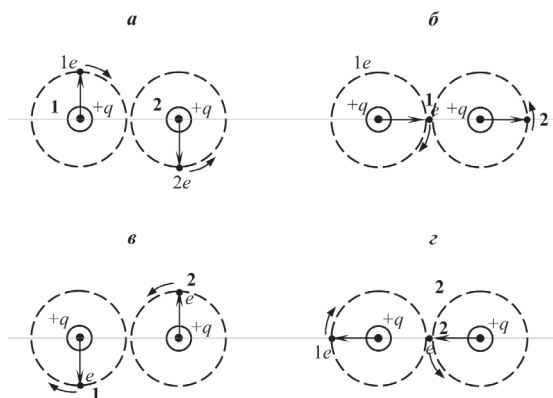


Рис. 4.4. К механизму формирования химической связи в модели неперекрывающихся оболочек атомов, образующих молекулу

а — несвязанные атомы; б, в, г — связанные атомы с разными фазами электронов на своих собственных орбитах

межядерной области. При достижении центра симметрии молекулы (рис. 4.4б) электрон занимает срединное положение между ядрами, удерживая их в связанном состоянии. В этой точке (рис. 4.4б) на электрон действуют равные и разнонаправленные силы со стороны ядер, а также сила отталкивания со стороны второго электрона. В результате действия этих сил электрон после прохождения центра молекулы продолжает свое движение в направлении к восстановлению своей атомной траектории (рис. 4.4в). Силы притяжения между каждым из электронов с «чужим» ядром стремятся удерживать атомы в связанном состоянии, компенсируя действие отталкивательных сил между ядрами и между электронами. В следующей фазе движения электронов они меняются местами. Первый электрон достигает точки наибольшего удаления от центра симметрии атомов, а второй электрон занимает место максимального связывания атомов (рис. 4.4г). Далее система возвращается в исходное состояние (рис. 4.4а) и циклы обращения электронов по своим «атомным» орбитам повторяются.

Образование молекулы в модели неперекрывающихся орбит удобно представить как взаимодействие дипольных моментов, создаваемых остовом и электроном каждого из атомов. В своем движении диполи атомов стремятся ориентироваться таким образом, чтобы в своем взаимодействии достичь минимума потенциальной энергии. Понятно, что условием связывания атомов является превышение сил притяжения атомов над силами их отталкивания. Связывание атомов водорода и образование молекулы целиком и полностью обязано дипольной структуре атомов водорода. Благодаря силам диполь-дипольного притяжения между атомами происходит своеобразный захват атомов в устойчивую молекулярную структуру. Химическая связь образуется не за счет «перекрывания» электронных оболочек, как это принято трактовать, но в результате совместного действия электростатических сил между электронами и ядрами в области связывания, в которой достигается баланс сил взаимного притяжения и отталкивания. При этом исходные атомные орбиты лишь деформируются (поляризуются) в процессе сближения атомов, т.е. устойчивая молекулярная структура реализуется при фактическом сохранении исходных атомных конфигураций. С точки зрения химической эволюции такой механизм образования химической связи, когда образование новой более сложной структуры сохраняет конфигурацию своих составляющих элементов, вполне приемлем.

Энергию связи между атомами можно представить формулой

$$u(\varphi) = -\frac{p^2}{r^3} \cos \varphi,$$

где $p = ea_B$, r – расстояние между дипольными моментами, φ – угол между направлениями диполей.

Составим уравнение баланса энергий, характерных для данной модели конфигураций молекулы. Для осевого положения электронов

$$u_p = -\frac{2e^2}{l} - \frac{e^2}{2(l+a_m)} + \frac{e^2}{l} + \frac{e^2}{l/2+a_m}, \quad (4.53)$$

где l — межядерное расстояние, a_m — радиус атомов в составе молекулы. Первое слагаемое в (4.53) представляет энергию притяжения ядра 1 к электрону 1, второе — энергию взаимодействия ядра 1 и электрона 2, обусловленную силами кулоновского притяжения и центробежного отталкивания, третье и четвертое слагаемые — энергии отталкивания между ядрами и электронами, соответственно. Для полярного положения электронов

$$u_{\perp} = -\frac{2e^2}{\sqrt{a_m^2 + l^2}} + \frac{e^2}{l} + \frac{e^2}{\sqrt{4a_m^2 + l^2}}, \quad (4.54)$$

где первое слагаемое представляет энергию притяжения электронов с «чужими» ядрами; второе и третье — энергии отталкивания ядер и электронов, соответственно. Входящая в уравнения (4.53) и (4.54) величина l является измеряемой величиной, т.е. эффективной, усредненной величиной.

Это означает, что искомую энергию связи следует определять как

среднее $\bar{u} = \frac{u_{\perp} + u_p}{2}$. Подстановка в (4.53) и (4.54) известных величин $a_m =$

0,47А, $l = 0,74$ А дает $u_p = 8,2$ эВ, $u_{\perp} = 1,2$ эВ и $u = 4,7$ эВ. Получено согласие рассчитанной энергии связи u с экспериментально определяемой энергией диссоциации $D = 4,74$ эВ, в пределах погрешности измерения входящих в (4.53) и (4.54) величин, а также величины D .

В рассмотренной модели неперекрывающихся оболочек равновесное состояние молекулы является динамическим; при этом расстояние между ядрами не остается постоянным, а колеблется в соответствии с периодическим движением электронов. Можно предположить, что периодические колебания ядер относительно центра симметрии молекулы являются ничем иным, как «нулевыми» колебаниями.

К модели неперекрывающихся оболочек близка модель кольца на оси молекулы, предложенным Н. Бором [30]. К анализу этой модели обращались неоднократно, в том числе и в относительно недавних работах [23, 24]. Согласно данной модели электроны вступающих во взаимодействие атомов обобществляются на круговой орбите, образуемой посредине между ядрами в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Образование такой конфигурации возможно, если связывание атомов будет происходить по плоскостям их орбит, перпендикулярных линии связывания атомов.

На рис. 4.5 приведена схема распределения зарядов, соответствующая данной модели молекулы водорода. Для нее можно составить уравнение баланса сил

$$u = -\frac{4e^2 \cos \varphi}{b} + \frac{e^2}{l} = -\frac{2e^2 l}{b^2} + \frac{e^2}{l}, \quad (4.55)$$

где первое слагаемое представляет энергию притяжения каждого из ядер парой электронов, орбита которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси молекулы; второе слагаемое отвечает за взаимное отталкивание ядер; l — межядерное расстояние в состоянии равновесия;

$$b^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2; \quad \cos \varphi = \frac{l}{2b}.$$

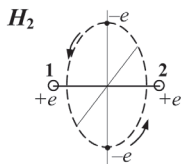


Рис. 4.5. Модель химической связи атомов в модели Бора:

плоскость орбиты перпендикулярна оси 1 — 2 молекулы водорода; 1 — 2 — протоны атомов водорода

Радиус круговой орбиты можно найти, решив уравнение баланса

$$\mathcal{E}_M = \frac{-2e^2 \sin \varphi}{b} + \frac{e^2}{2a} = \frac{-2e^2 a}{b^2} + \frac{e^2}{2a}, \quad (4.56)$$

где $\mathcal{E}_M$ — энергия связи атомов в составе молекулы водорода; первое слагаемое в (4.56) представляет энергию притяжения каждого из электронов ядрами обоих атомов; второе слагаемое — энергия взаимного отталкивания электронов;

$$\sin \varphi = \frac{a}{b}; \quad b^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2.$$

Данные по энергиям $\mathcal{E}_M$ отсутствуют. Как первое приближение ее можно оценить по данным измерения потенциала ионизации $I_M = 15,4$ эВ. Подстановка в (4.56) величин $l = 0,74$ А, $\mathcal{E}_M \approx 15,4$ эВ дает численное значение радиуса молекулярной орбиты $a \approx 1$ А. Как уже отмечалось, измеряемая величина потенциала ионизации имеет систематическую погрешность, связанную с неопределенностью конечного состояния катиона H_2^+ в момент отрыва электрона. Возможно, этим объясняется различие между энергией связи по (4.55) и энергией диссоциации $D \approx 4,8$ эВ.

Конфигурация молекулы водорода согласно модели кольца на оси молекулы (рис. 4.5) существенно отличается от общепринятого образа молекулы водорода в виде квазиэллипса с протонами в положении фокусов (рис. 4.3). Фактически молекула H_2 не имеет электронной оболочки в том смысле, что орбита своим контуром не охватывает протон. Ее габаритные размеры определяются межядерным расстоянием ($l = 0,74$ А) и диаметром молекулярной орбиты (в поперечнике молекулы) $\varnothing \approx 2$ А.

Благодаря пространственной симметрии дипольный момент молекулы равен нулю, что соответствует ее низкой химической активности. Тем не менее предельно открытые поверхности протонов молекул в данной модели предполагают возможность прямых взаимодействий с окружающими микрочастицами. Вместе с этим молекула водорода в модели по рис. 4.5 согласуется с низкой химической активностью водорода.

Атомы I группы таблицы Менделеева структурно подобны атому водорода. Согласно диполь-оболочечной модели атома (см. раздел 3.1) и в приближении недеформируемых оболочек они могут быть сведены к двухзарядовой системе, образуемой положительно заряженным остовом с зарядом $+e$ и электроном с зарядом $-e$. В этом случае полученные для молекулы водорода уравнения могут быть применены к молекулам, образуемым из атомов щелочных металлов. Их объединяет признак принадлежности к одноэлектронным системам, т.е. в приближении недеформируемых оболочек атомы щелочных металлов могут быть отнесены к классу водородоподобных атомов. Другим общим для них признаком является дипольное строение атомов: жестко связанные между собой заряды остова атома (и электрона) представляют дипольный момент. Дипольное строение атомов I группы предопределяет и объясняет их чрезвычайно высокую активность, а также объясняет тот факт, что время жизни атомов в их индивидуальном состоянии очень мало, и они стремятся объединиться в устойчивые молекулярные структуры.

Характерной особенностью атомов I группы является эллиптичность их орбит (см. раздел 3.1.3). Данное обстоятельство облегчает формирование общей молекулярной эллиптической орбиты по модели, рассмотренной выше (рис. 4.3 и 4.4). В этой связи целесообразно вернуться к этой модели и установить ее применимость к атомам щелочных металлов.

Для оценки величины u обратимся к уравнению (4.48). Рассчитанные по (4.48) энергии связи атомов приведены в таблице П.4.1. Все они систематически завышены по сравнению с экспериментальными данными по энергиям диссоциации D и различие между ними увеличивается с увеличением порядкового номера элемента в таблице Менделеева. Этого можно было ожидать, поскольку принятая в исходном пункте модель не учитывает ряд факторов, отличающих ее от действительного объекта. Из числа видимых поправок является поправка на радиус атомов в составе молекулы a_m , также на эффект экранирования

$$u_l = -\frac{2e^2\sqrt{\sigma}}{a_m + l} + \frac{e^2\sigma}{l}. \quad (4.57)$$

Радиус a_m можно найти по формуле $a_m = \frac{e^2\sqrt{\sigma}}{2I_m}$, где I_m — потенциал ионизации атомов в составе молекулы; σ — константа экранирования.

Даже в приближении $\sigma=1$ рассчитанные энергии связи u_l оказываются существенно завышенными по отношению к экспериментальным энергиям диссоциации D . Этот результат можно объяснить тем, что в (4.57) не учтен вклад в u_l , обусловленный проявлением заряд-дипольного взаимодействия $\Delta u_l = -\frac{2pq}{\left(l-\frac{a}{2}\right)^2} + \frac{2pq}{\left(l+\frac{a}{2}\right)^2}$. Здесь первое слагаемое

представляет удвоенную энергию взаимодействия эффективного заряда q одного из катионов с эффективным дипольным моментом p второго атома, разделяемых расстоянием $\left(l-\frac{a}{2}\right)$; второе слагаемое – то же, но

разделяемые расстояние $\left(l+\frac{a}{2}\right)$. Оценки данного вклада Δu_l в качественном отношении улучшают согласование u_l с D .

Обратимся к модели неперекрывающихся оболочек. По аналогии с (4.53) и (4.54) запишем

$$u_p = -\frac{2e^2\sqrt{\sigma}}{l} - \frac{2e^2\sqrt{\sigma}}{2(l+a)} + \frac{e^2\sigma}{l} + \frac{e^2}{l/2+a}, \quad (4.58)$$

$$u_{\perp} = -\frac{2e^2\sqrt{\sigma}}{\sqrt{a^2+l^2}} + \frac{e^2\sigma}{l} + \frac{e^2}{\sqrt{(2a)^2+l^2}}. \quad (4.59)$$

Здесь первые слагаемые представляют энергии взаимного притяжения остова атома с одним из электронов. Расчет энергии химической

связи как средней величины дает $\bar{u} = \frac{u_{\parallel} + u_{\perp}}{2}$ завышенные величины.

В целом получено неплохое согласие рассчитанных данных $\bar{u}$ и данных эксперимента. И это при том, что сами составляющие энергии притяжения и отталкивания, входящие в (4.58) и (4.59), на порядок больше искомой энергии связи $\bar{u}$.

Модель кольца на оси молекулы успешно объясняет устойчивость молекулярных ионов водорода H_{2n+1}^+ , а также простейшего иона H_2^+ . Равновесное состояние H_2^+ достигается в результате баланса сил центробежного отталкивания, обусловленного вращательным движением электрона в центральном поле совместного действия пары ядер, с одной стороны, и сил кулоновского притяжения электрона со стороны обоих протонов, – с другой стороны. Образование более сложных ионов H_{2n+1}^+ осуществляется путем присоединения к нейтральному фрагменту катиона H_2^+ атомарного

водорода по механизму типа диполь-индуцированный диполь и диполь-локальный диполь взаимодействий, как показано на рис. 4.6. Правомерность модели кольца на оси молекулы подтверждает тот факт, что однозарядные катионы с четным числом протонов не обнаружены.

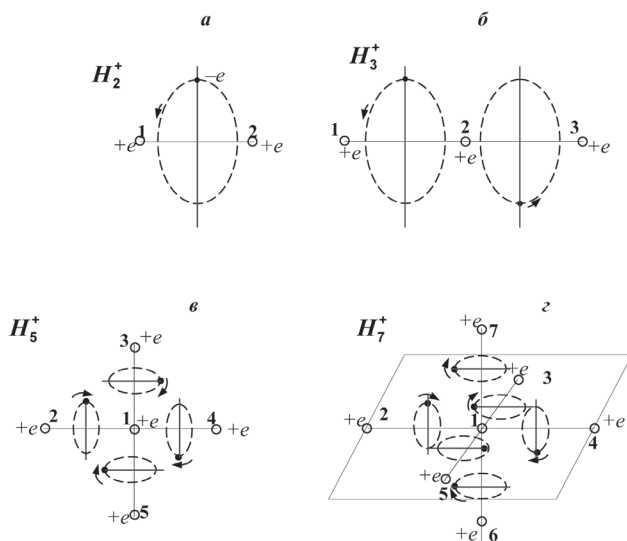


Рис. 4.6. Модель кольца на оси для молекулярных ионов H_{2n+1}^+ :
а – простейший ион H_2^+ ; **б** – ион H_3^+ ; **в** – ион H_5^+ ; **г** – ион H_7^+

В приближении водородоподобных атомов можно рассмотреть применимость **модели кольца на оси молекулы к атомам I группы**. С учетом константы экранирования уравнение (4.55) можно записать

$$u_l = -\frac{e^2 l \sqrt{\sigma}}{2b^2} + \frac{e^2 \sigma^2}{l}, \quad (4.60)$$

где $b^2 = a^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2$, a – радиус орбиты (кольца), который в принципиальном отношении можно рассчитать на основании данных энергии связи $\mathcal{E}_m$ электронов в составе молекулы, так что

$$\mathcal{E}_m = -\frac{2e^2 a \sqrt{\sigma}}{b^2} + \frac{e^2 \sigma}{2a}. \quad (4.61)$$

Первые слагаемые в (4.60) и (4.61), как и прежде, представляют энергии притяжения, а вторые – энергии отталкивания.

Анализ этих уравнений подтверждает применимость их для описания химической связи атомов щелочных металлов, но лишь на качественном уровне. Для количественного описания молекул, образуемых из атомов I группы, необходимо иметь более точные данные по $\mathcal{E}_m$. Оценки величин энергии связи молекул, образуемых атомами щелочных металлов, дают существенно худшие результаты по сравнению с данным $\bar{u}$, полученными по уравнениям (4.58) и (4.59).

Все три рассмотренные модели атом-атомных связей имеют достаточное физическое обоснование и имеют право на их дальнейшее обсуждение. Существенным представляется то, что характер и интенсивность связей причинно обусловлены строением вступающих во взаимодействие атомов. При этом атомы выступают одновременно в роли строительных и информационных элементов. Атомы в составе молекул сохраняют свою индивидуальность лишь на уровне своих сохраняющихся остовов; их внешние оболочки трансформируются таким образом, чтобы обеспечить создание более оптимальной молекулярной структуры. Происходит перераспределение электронной плотности в процессе сближения атомов и формирование атом-атомной связи. В этом отношении атом-атомные связи имеют совершенно универсальный характер, что подтверждается существующим разнообразием гомоатомных и гетероатомных связей. Относительная независимость электронных орбит обеспечивает возможность формирования как одиночных связей (соответствующих числу валентных электронов), так и кратных связей (соответствующих числу валентных электронов, образующих атом-атомную связь).

Гидриды элементов таблицы Менделеева. В структурном отношении удобными для изучения химической связи являются гидриды простых элементов ($H\mathcal{E}$). При изучении химической связи гидридов элементов будем исходить из общепринятых представлений об их электрической природе, а также руководствоваться принципом причинной обусловленности свойств химической связи свойствами и электронным строением атомов, вступающих в химическую связь.

Выше была предложена модель химической связи, основанная на обобществлении пары электронов, предоставляемых атомами, которые образуют молекулу. В приложении к молекулам $H\mathcal{E}$ эта модель предполагает обобществление электрона атома водорода H с одним из электронов элемента $\mathcal{E}$ на общей квазиэллиптической орбите. Эллиптичность атомов $\mathcal{E}$ предполагает возможность формирования эллиптической молекулярной орбиты.

Устойчивость молекул $H\mathcal{E}$ достигается в результате баланса сил притяжения между остовом атома $\mathcal{E}$ и электроном 2 плюс между протоном водорода H и электроном 1, — с одной стороны, и сил отталкивания между остовом атома $\mathcal{E}$ и протоном — с другой. Согласно диполь-обо-

лочечной модели остов атома $\mathcal{E}$ имеет единичный положительный заряд $+e\sigma$. На основании уравнения баланса сил на линии связи имеем

$$u = \frac{-e^2}{a_H + l} - \frac{e^2 \sigma}{a_{\mathcal{E}} + l} + \frac{e^2 \sigma}{l}, \quad (4.62)$$

где l — расстояние между остовом атома $\mathcal{E}$ и протоном H , $a_{\mathcal{E}}$ — радиус атома $\mathcal{E}$, a_H — радиус атома водорода H , σ — константа экранирования.

Получено вполне приемлемое согласие с данными по энергиям диссоциации D , подтверждающее правомерность уравнения (4.62) и принятой при его выводе электростатической модели. Уровень согласования рассчитываемых и экспериментальных данных ограничивается на сегодняшний день погрешностью измерения величины D , которая может достигать 20% и более [37]. В принципиальном отношении уравнение (4.62) может быть уточнено введением поправок на эффект экранирования и на дипольное строение атомов в составе молекул. Для гидридов атомов эти поправки оказываются меньшими по сравнению с гомоядерными молекулами.

В целом зависимости $u(N, n)$ иллюстрируют характер формирования химической связи гидридов элементов. Интенсивность связи (прочность) всецело определяется параметрами исходных атомов — зарядами их остовов и их геометрией. Общая тенденция такова, что прочность сцепления атомов возрастает по мере уменьшения радиуса атомов $\mathcal{E}$.

Анализ полученных данных по энергиям связи u простейших 2-х атомных гидридов элементов показывает, что формирование химической связи имеет единообразный характер, соответствующий принятой для них 2-х центровой электростатической модели. Данный вывод подтверждается корректностью описания данной модели по (4.62) для всех 2-х атомных гидридов элементов. Химическая связь молекулярных гидридов различается только количественно, оставаясь по механизму своего формирования чисто ковалентной. Гидриды атомов могут служить наглядным примером генетической обусловленности свойств и строения молекул структурой составляющих их атомов. И главное — предлагаемая модель подтверждает электростатическую природу химической связи и объясняет механизм формирования химической связи на основании гипотезы дипольного строения атомов. Тем не менее, надо отдавать отчет в том, что проделанный анализ носит предварительный характер, не претендующий на окончательные выводы. Остается не до конца выясненным вопрос влияния на формирование химической связи эффекта экранирования. Требуется также уточнить фактор влияния дипольного строения остовов элементов $\mathcal{E}$, проявляющийся в дополнительных вкладах в результирующую энергию связи.

Неплохие результаты дает модель с неперекрывающимися орбитами атомов. Предварительные оценки величин энергии по формуле

$$u = -\frac{p_1 p_2}{r^3} \cos \varphi,$$

где p_1 и p_2 — дипольные моменты атомов, образованные соответствующими остовами и валентными электронами; r — расстояние между дипольными моментами p_1 и p_2 ; φ — угол между направлениями диполей p_1 и p_2 , дают вполне удовлетворительное согласие с экспериментом.

Строение гидридов элементов допускает принципиальную возможность применения к ним модели кольца на оси молекулы. В отличие от симметричных конфигураций молекул водорода, а также водородоподобных молекул положение плоскости круговой орбиты смещено от центра симметрии в сторону остова атома Э (рис. 4.5). В остальном механизм формирования молекулы остается таким же, как для симметричных двухатомных молекул, когда формирование общей круговой орбиты осуществляется в результате взаимного притяжения атомов, плоскости орбит которых перпендикулярны оси стягивания. Расчет энергии химической связи гидридов элементов затруднен из-за неопределенности положения круговой орбиты по отношению к остову атома Э и протона водорода. В принципе эта задача может быть решена при наличии корректных данных по дипольным моментам молекул гидридов элементов, на основании которых можно найти расстояния между ядрами и электронами атомов. А по данным потенциалов ионизации электронов молекул можно рассчитать радиус круговой орбиты по формуле, типа (4.56), а затем и энергии связи атомов по формуле, типа (4.55).

Для установления границ применимости рассмотренных выше моделей необходимы дальнейшие исследования.

Молекулы, образованные атомами, принадлежащими одному периоду. Обратимся к рассмотрению применимости двухцентровой электростатической модели эллиптической орбиты к описанию химической связи молекул, образуемых многоэлектронными атомами. В качестве примера рассмотрим гомоядерные молекулы, образованные из атомов II периода таблицы Менделеева в ряду увеличивающегося числа валентных электронов (порядкового номера элемента) в данном периоде.

Молекулы из одноэлектронных атомов, в том числе молекула Li_2 , были рассмотрены в рамках анализа образования химической связи между атомами I группы (атомами щелочных металлов). Установлено, что решающим фактором, обеспечивающим саму потенциальную возможность образования химической связи, является дипольное строение атомов (см. раздел 3.1). Все атомы представляют собой совокупность локальных дипольных моментов, созданных положительно заряженным остовом, с одной стороны, и каждым из электронов внешней оболочки, — с другой стороны.

Атомы II группы также имеют дипольное строение (рис. 1.26). Но их локальные дипольные моменты жестко связаны между собой, благодаря

зеркально-симметричной конфигурации 2-х электронной оболочки. Результирующий дипольный момент атомов II группы, в том числе бериллия, равен нулю, что резко ограничивает возможность образования молекул типа Be_2 . Этим объясняется малость энергии связи молекулы Be_2 , $u_{Be_2} \approx 0$.

При переходе к атомам с трехэлектронными оболочками их конфигурация согласно диполь-оболочечной модели принимает тригональную симметрию, образованную из трех независимых эллиптических орбит. В данном приближении к описанию движения каждого из валентных электронов применимо уравнение (3.7).

Наличие у атомов III группы локальных дипольных моментов предопределяет возможность диполь-дипольных взаимодействий между атомами на относительно малых расстояниях. В результате этих весьма интенсивных взаимодействий атомы могут сближаться настолько, что становится возможным перекрывание электронных эллиптических орбит, как показано на рис. 4.7. При достижении стадии перекрывания электронных орбит вступают в силу электростатические взаимодействия между положительно заряженными остовами атомов и их электронами. С одной стороны, каждый из остовов стремится притянуть «чужой» электрон на свою орбиту, а с другой — одноименно заряженные остовы ограничивают сближение атомов при достижении некоторого равновесного положения.

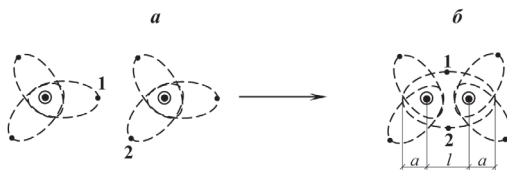


Рис. 4.7. Модель формирования химической связи с общей эллиптической орбитой:

a — несвязанные атомы с тремя независимыми орбитами на каждом из них;
б — связанные атомы на общей эллиптической орбите 1-2

В результате совместного действия сил между зарядами остовов и электронов устанавливается устойчивая конфигурация в виде общей для атомов орбиты с двумя электронами и двух пар независимых эллиптических орбит, как показано на рис. 4.7б. Для такой конфигурации характерна высокая пространственная симметрия электрических зарядов, которая обеспечивает молекуле полную электрическую нейтральность, и, как следствие этого, так называемое насыщение связей и свойственную молекулам низкую химическую активность. При этом химическая связь представляет собой жестко связанную систему из 2-х остовов, стянутых между собой двумя электронами на их общей эллиптической орбите. В

своем вращательном движении электроны находятся на максимальном удалении друг от друга, которое автоматически поддерживается благодаря взаимному кулоновскому отталкиванию их зарядов.

Поскольку атомы имеют эллиптические орбиты, то разумно предположить, что общая орбита молекулы также должна быть эллиптической, в фокусах которой расположены ядра (остовы) атомов. Принимаемая здесь модель атомов III группы находит свое фактическое подтверждение в виде молекулярных структур типа BH_3 , $BHal_3$; их тригональная структура является прямым следствием тригональной конфигурации атома бора [29]. Существенным в данной модели представляется то, что полная энергия электрона в своем вращательном движении по орбите остается величиной постоянной. Данное обстоятельство позволяет при расчете энергии связи между атомами ограничиться рассмотрением отдельных приемлемых для этих целей точек на орбите. В точках максимального удаления электронов от ядра их радиальная скорость равна нулю ($r\dot{\ell} = 0$) и энергия связи может быть определена как в случае круговой орбиты, параметры которой в первом приближении определяются эффективным радиусом a_{III} . В этом случае расстояние между ядром и электроном можно выразить через известные величины, так что максимальное расстояние равно $r_{max} = l + a$, а минимальное — $r_{min} = a$.

Для этих экстремальных положений электронов можно составить уравнение баланса сил на линии связи (вдоль цилиндрической оси молекулы) (см. рис. 4.7)

$$F = F_m + 2F_{ne} + F_{ee},$$

где F_m — сила взаимного отталкивания остовов 1 и 2 как одноименных зарядов; F_{ne} — сила взаимного притяжения остовов 1 и 2 с электронами 2 и 1, соответственно; F_{ee} — сила взаимного отталкивания между электронами (хотя прямого участия в связывании атомов они не принимают).

Этому уравнению баланса сил соответствует уравнение баланса энергий

$$u = 2\mathcal{E}_{ne} + \mathcal{E}_m = -\frac{2e^2\sqrt{\sigma}}{l+a} + \frac{e^2\sigma}{l} \quad (4.63)$$

где первое слагаемое представляет энергию притяжения (связывания) атомов, а второе — взаимное отталкивание («разрыхление») атомов, l — межядерное расстояние, a — радиус атомов; $l + a$ — расстояние наибольшего удаления электронов от своих ядер.

Подстановка в (4.63) известных величин $l = 1,59\text{Å}$, $a = 1,21\text{Å}$ в приближении $\sigma = 1$ дает для энергии связи $u \approx 2,0\text{эВ}$; энергия диссоциации равна $D = 2,85\text{эВ}$. Различие между рассчитанной и измеренной величинами связано с неучтенными в (4.63) поправками, в том числе поправкой на изменение радиуса атома при его переходе в состав молекулы, поправкой на взаимодействия, обусловленной конечной деформируе-

мостью остовов и наличием у них локальных дипольных моментов. По-нятно, что для уточнения полученного результата необходимо уточнить принятую в исходном пункте рассмотрения модель химической связи.

У имеющихся у бора 3-х электронов при образовании молекул B_2 две пары электронов остаются вакантными и при благоприятных условиях могут образовывать независимые химические связи, как у молекул типа BH_3 . Кроме того, плоская конфигурация атомов бора допускает возможность невалентного связывания в результате прямых электростатических взаимодействий электронов с открытой поверхностью остова атома (в направлении, перпендикулярном плоскости электронов атома бора).

Основным недостатком модели гомоатомных молекул с общей эллиптической орбитой является весьма значительное влияние на формирование химической связи сил взаимного отталкивания остовов атомов. Введение в уравнение (4.63) константы экранирования приводит к тому, что входящий в него отталкивательный член по абсолютной величине превышает притягивательный член в этом уравнении. Причем по мере увеличения порядкового номера в данном периоде это превышение над силами притяжения только увеличивается. Возможно, что при оценке энергии отталкивания остовов не учтено дипольное строение остовов, которое может стать причиной взаимной ориентации остовов, частично компенсирующей основной заряд-зарядовый вклад в эффект отталкивания.

Альтернативной моделью двухатомных молекул выступает рассмотренная выше модель кольца на оси молекулы. В структурном отношении она не отличается от модели, которая была применена к двухатомным молекулам, образованным атомами I группы. Механизм образования химической связи в обоих случаях одинаков и осуществляется в результате формирования общей круговой двухэлектронной орбиты в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Отличие заключается в том, что эффективный заряд остова теперь зависит не только от константы экранирования, но и от порядкового номера атома в данном периоде (см. раздел 3.1).

В рамках данных моделей удастся объяснить необычный пирамидальный вид зависимости энергии связи u от порядкового номера N атома в периоде, когда энергия почти линейно возрастает в ряду $Be-B-C-N$, достигая максимума у азота, и затем также почти линейно падает в ряду $N-O-F-Ne$. Аналогичный вид имеют зависимости $u(N)$ и в других периодах [29].

Начнем с молекулы бериллия. У образующего ее атома, как и у прочих атомов II группы, энергия связи между атомами близка к нулю. Как уже было отмечено ранее, это обусловлено тем, что его два электрона на общей орбите жестко связаны со своим остовом, образуя тем самым два дипольных момента, равных по величине и противоположных по направлению. Данное обстоятельство приводит к тому, что атомы II группы, в том числе и бериллий, электрически нейтральны не только по зарядам, но и по дипольным моментам, что объясняет их относительно низкую

химическую активность. Нулевая энергия связи атомов гипотетической молекулы бериллия Be_2 выступает в качестве начала отсчета обозначенной выше зависимости $u(N)$.

Образующие молекулу бора атомы бора имеют порядковый номер $N_2 = 3$. Согласно диполь-оболочечной модели конфигурация его внешней оболочки представляет тригональную структуру из 3-х электронов, которые обращаются по своим независимым эллиптическим орбитам относительно общего для них остова-аттрактора. Относительная независимость орбит обеспечивает атомам III группы возможность проявлять себя во взаимодействии с другими атомами через посредство своих локальных дипольных моментов, образуемых каждым из электронов с зарядом остова. Механизм такого рода взаимодействия был описан ранее в разделе 3.1.6 и связан с тем, что на относительно небольших расстояниях между атомами начинает проявляться асимметрия пространственного распределения локальных моментов. Энергия притяжения между встречно направленными локальными моментами двух атомов превышает энергию отталкивания между разнонаправленными локальными моментами, принадлежащими этим же атомам. Результирующая энергия обеспечивает атомам сближение до расстояний между ними, при которых вступают в действие кулоновские силы между зарядами остова и электронов, которые в конечном итоге и формируют химическую связь. Тригональная симметрия атомов предопределяет симметричную конфигурацию молекул с общей эллиптической орбитой вдоль оси молекулы (рис. 4.7) или с общей круговой орбитой в плоскости, перпендикулярной оси молекулы (рис. 4.5). И в той и в другой модели в формировании химической связи участвует пара электронов (по одному от каждого атома). Они и определяют в конечном итоге величину однократной энергии связи.

Молекулы $\mathcal{E}_{IV}$ на основе атомов IV группы имеют тетраэдрическую конфигурацию. Они образованы четырьмя валентными электронами, которые обращаются по относительно независимым эллиптическим орбитам. Механизм формирования химической связи молекул типа C_2 такой же, как и у молекул B_2 и определяется диполь-дипольным взаимодействием атомов C. Тетраэдрическая симметрия атомов предопределяет симметричную конфигурацию по принципу обобществления эллиптических орбит (рис. 4.7) (см. раздел 3.1.6) или по принципу формирования общей круговой орбиты в плоскости, перпендикулярной оси молекулы (рис. 4.5). В обеих моделях энергия связи между атомами возрастает за счет увеличения электронной концентрации в пространстве между остовами атомов. Этим можно объяснить тот факт, что энергия связи молекулы (радикала) C_2 приблизительно в 2 раза превышает энергию связи молекулы B_2 .

У молекул, образуемых из атомов IV группы, в формировании химической связи принимают участие две пары электронов, по два электрона от каждого атома, что соответствует кратности связи, равной двум. А в модели кольцо на оси молекулы (рис. 4.8а) все 4 электрона находятся на общей круговой орбите, а оставшиеся незадействованными электро-

ны располагаются симметрично по отношению к центру симметрии молекулы и потенциально готовы к образованию независимых химических связей с другими атомами.

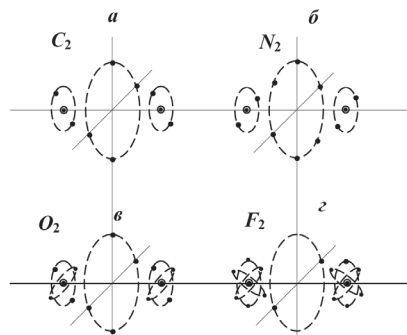


Рис. 4.8. Модель формирования химической связи кольца на оси молекулы:

а — углерод, четыре электрона на круговой орбите в плоскости, перпендикулярной оси молекулы C_2 ; б — азот, шесть электронов на круговой орбите между остовами атомов N ; в — кислород с двукратной связью (по два электрона от каждого атома); г — фтор с однократной связью (по одному электрону от каждого атома F)

Молекула азота, как представитель молекул, образована атомами V группы; они имеют 5 независимых орбит, из которых одна пара является жестко связанной (неподеленная пара) и выпадает из участия в формировании химической связи. В модели кольцо на оси молекулы оставшиеся «несвязанные» эллиптические орбиты в процессе сближения атомов трансформируются в круговую орбиту, объединяющую 6 электронов, по три электрона от каждого атома (рис. 4.8б). В формировании химической связи принимают участие 3 пары электронов, демонстрируя пример химической связи кратности, равной трем. В результате электронная плотность возрастает в межостовном пространстве и увеличивает энергию связи приблизительно в 3 раза по сравнению с энергией связи молекулы бора, имеющей кратность, равную единице. Связанные пары электронов атомов располагаются симметрично относительно центра молекулы, обеспечивая ей электрическую нейтральность и объясняя этим предельно низкую химическую активность молекулы азота. Таким образом, структурная специфика атомов предопределяет структуру создаваемых ими молекул и тем самым объясняет нарастающую часть наблюдаемой зависимости $u(N)$ в ряду $Be-B-C-N$.

У молекулы кислорода атомы имеют по 6 электронов — по 2 пары электронов находятся в связанном состоянии, и оставшиеся «свободные» электроны идут на формирование химической связи. Модель общей эллиптической связи была рассмотрена выше (в этом разделе). Модель кольца на оси молекулы приведена на рис. 4.8в. На общей круговой орбите кислорода остается 2 пары электронов, соответственно электронная плотность между остовами уменьшается и энергия связи кислорода падает до уровня, близкого уровню молекулы C_2 . Кратность химической связи кислорода равна двум.

Молекулы F_2 образованы атомами фтора, которые имеют по 7 валентных электронов. Из них 3 пары электронов являются связанными (неподе-

ленные пары) и не принимают участия в формировании химической связи. На связи остается всего 2 электрона, по одному электрону от каждого атома (рис. 4.8г), представляя однократную химическую связь, энергия которой снижается до уровня, соответствующего связи молекулы бора.

И, наконец, молекулы благородных газов. Атомы VIII группы имеют по 8 электронов. Все они идут на образование связанных пар. «Свободные» электроны, необходимые для формирования химической связи, у неона и других атомов $\mathcal{E}_{VII}$ отсутствуют. Энергия химической связи между атомами неона, как и между другими атомами VIII группы, равна нулю. Атом неона завершает построение зависимости $u(N)$ почти равнобедренного треугольника $Be-B-C-N-O-F-Ne$ с вершиной на атоме азота N .

Таким образом, понимание электронного строения атомов позволяет построить непротиворечивую модель химической связи молекул, образованных атомами с последовательно возрастающим числом валентных электронов и объяснить необычное поведение энергии связи от порядкового номера в периоде, т.е. $u(N)$.

Из рассмотренного материала следует, что способность к связыванию атомов в молекулы присуща атомам и заключается, в конечном итоге, в локализации (обобществлении) электронов разных атомов в межядерном (межатомном) пространстве. Причиной локализации является направленность электронных орбит атомов, свойственная их электронному строению. Все особенности в построении химической связи так или иначе обусловлены электронным строением атомов. Они предопределяют универсальность и всеобщность химической связи как способа организации вещества на молекулярном уровне, поэтому химическая связь имеет сугубо электрическую природу. Механизм формирования химической связи является ковалентным, объединяющим разные атомы и благодаря силам диполь-дипольного взаимодействия. Исторически сложившиеся представления о других видах химической связи по своей сути являются ковалентными. Наблюдаемое на практике структурное разнообразие молекул и химических соединений всецело определяется структурой атомов.

На данном этапе исследований сформулированы и предложены для обсуждения принципиальные аспекты построения химической связи. На следующем этапе предстоит провести тщательные исследования по установлению количественных закономерностей, присущих разным классам молекул и соединений и тем самым выйти на завершающий этап в создании учения о химической связи.

4.3. Строение вещества

Проблема построения теории вещества заключается в установлении связи наблюдаемых свойств вещества с его структурными элементами. Этим можно объяснить то, что до настоящего времени не создана

непротиворечивая теория вещества как основа понимания и единого описания организации вещества во всем его структурном многообразии.

Переход от атомно-молекулярного уровня к веществу обычно осуществляется путем статистического усреднения отдельных вкладов структурных единиц, зачастую игнорируя особенности их электронного строения. Связующим звеном между макро и микро уровнями выступает свойство вещества. Согласно общепринятой классификации можно рассматривать механические, тепловые и электромагнитные свойства веществ. Они являются предметом целенаправленного изучения соответствующих разделов физики — механики, термодинамики и электродинамики, а также многочисленных подразделов физики таких, как физика металлов, физика диэлектриков, физика полупроводников, материаловедение, кристаллофизика, физика конденсированного состояния, мезомеханика и многие другие. Такое членение науки о веществе в конечном итоге связано с потребностями практики, с необходимостью решения задач проектирования и конструирования изделий и конструкций. Именно практика выступает в роли генерального заказчика в постановке и проведении широкомасштабных исследований вещества с целью управления его свойствами на основе установленных в процессе исследований законов организации вещества.

Методология исследований вещества в целом достаточно очевидна и сводится к изучению свойств веществ в зависимости от составляющих данное вещество микрочастиц, а также в зависимости от внешних условий и способов воздействия на вещество различными физическими полями (тепловыми, механическими, электромагнитными). Количественным выражением свойства выступает обобщенная восприимчивость χ (см. раздел 2.1).

При заданных условиях эксперимента свойства вещества являются функцией их компонентного состава, т.е. $\chi = \chi(x_i, x_j, x_k, \dots)$, где x_i, x_j, x_k — концентрация соответствующего i -го, j -го, k -го компонентов микрочастиц, образующих вещество. В предельном случае простых веществ, образованных из одного типа x микрочастиц $\chi = \chi(x)$. В этом простейшем случае макроскопические свойства вещества однозначно определяются свойствами отдельных микрочастиц, так что в общем случае имеем $\chi = \alpha Ng$, где N — плотность микрочастиц, α — свойство отдельной микрочастицы, именуемой обобщенной поляризуемостью, g — параметр, отвечающий за межчастичные взаимодействия (см. раздел 2.1). В общем случае задача установления связи между величиной свойства χ и параметрами вещества (α, N, g) не решается. Дело в том, что величины α и g не заданы изначально и их связь с восприимчивостью χ представляется неопределенной.

Решение проблемы видится в экспериментальном разделении переменных α и g (плотность N частиц задается в эксперименте). Для этого необходимо и достаточно выполнить измерения восприимчивости соответствующего вещества в так называемом идеальном состоянии, при котором выполняется условие малости межчастичных взаимодействий, $g=1$ (см. раз-

дел 2.1). В данном приближении восприимчивость становится однозначной функцией поляризуемости α , так что $\chi = \alpha N$. По сути это соотношение представляет способ измерения поляризуемости α , которая по определению является атомной константой. Остается неопределенным параметр g , который отвечает за архитектуру вещества, за его надмолекулярную структуру. В ряде случаев g -фактор можно найти эмпирическим путем, определяя зависимость восприимчивости χ от плотности, так что

$$\chi = \alpha N(1 + g), \quad (4.64)$$

где N — плотность вещества.

Зависимость $g(N)$ содержит информацию о формировании надмолекулярной структуры вещества. Такой подход применим к изучению вещества в растворах и смесях. Во-первых, этот метод не универсален, а, во-вторых, он не раскрывает механизм структурообразования, поскольку параметр g по своему смыслу отражает лишь некоторое приведенное свойство вещества. Таким образом, даже в простейшем случае однокомпонентного вещества установление связи между макро- и микроуровнями ограничивается неопределенностью параметра g , который должен выполнять роль связующего звена между этими уровнями.

Эффективность известных теорий вещества в конечном счете ограничивается неопределенностью g -фактора. Все они в том или ином виде вынуждены принимать приближение континуальной среды, в соответствии с которым дискретная атомно-молекулярная структура вещества игнорируется. В квантовой теории — это так называемое приближение самосогласованного поля [19, 28], в механике — теория сплошной среды [38, 39], в электродинамике — молекулярное поле полости (по Лоренцу, Кирквуду, Онсагеру и т.д.) [9, 40]. В этом, собственно, проявляется незавершенность всех известных в настоящее время теорий вещества. У них отсутствует главное, отсутствуют параметры, представляющие первичные элементы, из которых вещество построено. Данное обстоятельство ограничивает существующие теории вещества феноменологическим уровнем описания.

На этом этапе становления науки о веществе произошло разделение ее фактически на независимые разделы естествознания — физикохимию атомно-молекулярных систем и макроскопическую физику. В последующем исследования на этом уровне по сути были заморожены, чему в немалой степени способствовало господствующее положение в науке не оправдавшей надежды квантовомеханической парадигмы (см. раздел 1.5).

С другой стороны, логика причинно-следственных связей предполагает, что макроскопические свойства вещества причинно обусловлены теми микрочастицами, из которых это вещество состоит. Это утверждение бесспорно и не вызывает сомнений в его справедливости. Если следовать этой логике, то постановка задачи должна строиться, исходя

из необходимости установления связи α – g – χ . Смысл этой связи заключается в том, что физические свойства вещества причинно обусловлены составляющими его микрочастицами и построение теории вещества должно начинаться с изучения поляризуемости как величины, несущей первичную информацию о строении атомов.

Как было ранее отмечено, поляризуемость α является приведенным свойством, т.е. свойством собственно микрочастицы, $\alpha = \chi/N$. Так же, как в разделе 2.1, всякое свойство является функцией состава x и структуры s , т.е. $\alpha = \alpha(x, s)$. У атомов под «составом» понимается число электронов плюс ядро как целое, а под структурой – электронная конфигурация, т.е. устройство атома. Состав x можно считать определенным, поскольку он задается в результате выбора объекта исследования. Тогда поляризуемость становится однозначной функцией структуры s атома, так что $\alpha = \alpha(s)$.

На основании данных по поляризуемостям α и энергиям связи $\mathcal{E}$ (в общем случае величина $\mathcal{E}$: α'' , где α'' – мнимая составляющая комплексной поляризуемости $\alpha^* = \alpha' - i\alpha''$ (см. раздел 2.1)) задача связи α – s решается в рамках диполь-оболочечной модели атомов (глава III). А на основании представлений об электронном строении атомов может быть установлена природа и механизмы формирования связи между атомами и молекулами (см. разделы 4.1 и 4.2).

Понимание природы и механизмов формирования физической и химической связи предопределяет понимание электронного строения вещества в целом. Различие веществ отражено в классификации их по типу связи: 1) молекулярные (физическая связь, невалентная связь); 2) ковалентные (химическая ковалентная связь); 3) ионные (ионная связь); 4) металлы (металлическая связь; 5) протонные (водородная связь) [9].

Основное отличие атомно-молекулярного состояния вещества от его конденсированного (плотного) состояния фактически сводится к понятию о кооперативном характере взаимодействия между микрочастицами.

Молекулярные вещества относятся к классу веществ, строительными элементами у которых выступают нейтральные (в электрическом отношении) структурные образования – молекулы. Молекулы образуются из электрически активных атомов (имеющих несвязанные электроны). Активность атомов – это присущее им свойство, обусловленное дипольным строением атомов. Все атомы в большей или меньшей степени электрически активны. Этим можно объяснить стремление атомов к образованию более устойчивых и менее активных структур. Этим можно также объяснить наблюдаемое в природе многообразие молекулярных структур и соединений.

Формирование молекул осуществляется через посредство связывания электронов (вернее, локальных дипольных моментов), которое, как правило, сопровождается повышением электронной плотности в межатомном пространстве и в конечном итоге, приводит к связыванию атомов в молекулярные структуры. Поэтому отличительным признаком

молекул является их свойство электрической нейтральности, которое, собственно, и объясняет низкую химическую активность молекул. Связывание молекул между собой осуществляется по механизму заряд-индукционного взаимодействия (см. раздел 4.1). Энергия межмолекулярного взаимодействия значительно меньше энергии внутримолекулярных взаимодействий, что обеспечивает сохранение молекулярной индивидуальности в составе вещества.

Описание молекулярных (ван-дер-ваальсовых) веществ достигается с помощью потенциальных функций $u(r)$, отличающихся от потенциальной функции (4.25) для двухчастичных структур тем, что в нее вводится координационное число η , которым учитывается кооперативный характер взаимодействия между микрочастицами:

$$u(r) = -\frac{3\alpha^2 I}{r^4 l^2} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{l^2}{r^2} \right) \eta, \quad (4.65)$$

где α — поляризуемость микрочастиц, I — потенциал ионизации, l — равновесное расстояние между микрочастицами.

В уравнении (4.65) первое слагаемое ответственно за взаимное притяжение микрочастиц, второе — за взаимное отталкивание микрочастиц.

Из (4.65) можно определить энергию связи при $r = l$

$$u(r) = -\frac{\alpha^2 I}{r^6} \eta = -\frac{\alpha^2 I}{l^6} \eta, \quad (4.66)$$

которая с точностью до постоянного множителя совпадает с выражением для энергии связи, полученным в рамках дисперсионной теории Лондона (см. раздел 4.1.3). Входящее в (4.66) координационное число η определяется, исходя из приемлемой модели надмолекулярной структуры вещества.

Принципиальные трудности расчета энергии межмолекулярных взаимодействий связаны с неаддитивным характером сложения парных потенциалов. Поэтому вначале необходимо установить зависимость энергии связи от числа атомов в кластере. В этом случае искомой величиной является энергия присоединения (отсоединения) атома (молекулы) в процессе последовательного увеличения числа атомов в кластере. Следуя этой методике последовательного присоединения, многочастичную задачу можно свести к двухчастичной (кластер как целое плюс, присоединяемый атом). Важным представляется то обстоятельство, что благодаря присущей атомам сферической симметрии, они образуют кластеры с правильной геометрической конфигурацией типа равностороннего треугольника, тетраэдра, треугольной бипирамиды и т.п. В простейшем случае кластера, состоящего из двух атомов, энергия по (4.25) соответствует энергии парного взаимодействия. В силу малости возмущения исходного состояния атомов, эта энергия для всех выделенных пар атомов в составе кластера в первом приближении остается

одинаковой. Данное обстоятельство позволяет использовать эту энергию в качестве размерной единицы $u = u_{11}$ и выразить с ее помощью энергию связи атомов в составе кластера.

Рассмотрим простейший случай присоединения атома к связанной паре атомов (биатому). На относительно больших расстояниях они взаимодействуют (взаимно притягиваются) как квазиточечные. По мере их сближения начинают проявляться размерные факторы. На расстоянии, соответствующем равновесному состоянию системы, кластер принимает конфигурацию равностороннего треугольника. Эта единственно возможная конфигурация, которой соответствует минимум потенциальной энергии системы, в которой все три атома равноправны, а энергия связи каждого из них определяется одновременным действием сил притяжения со стороны двух других атомов. Исходя из геометрических построений, можно непосредственным образом определить энергию связи атомов $u_{21} = \sqrt{3}u_{11}$, т.е. для отрыва одного из атомов от биатома необходимо затратить энергию, большую в $\sqrt{3}$ раз по сравнению с энергией парного взаимодействия.

Кластер из четырех атомов имеет конфигурацию правильной треугольной пирамиды, в которой все атомы равноправны, а энергия связи каждого из них определяется одновременным действием со стороны

остальных трех атомов. Она равна $u_{31} \approx \frac{3\sqrt{3}}{2}u_{11}$. Поскольку все грани

пирамиды равноправны, то следующий, пятый, атом может быть присоединен к любой из этих граней (частично погружаясь в углубление, образуемое тремя атомами этой грани), образуя конфигурацию треугольной бипирамиды. В равновесном состоянии пятый атом занимает такое же положение, как и четвертый, но с противоположной от него стороны. Поэтому его энергия сцепления u_{41} приблизительно равна энергии u_{31} кластера из четырех атомов. У треугольной бипирамиды все грани также равноправны, и энергия сцепления последующего, шестого, атома определяется действием сил притяжения со стороны трех атомов из граней пятиатомного кластера и потому она равна $u_{51} \approx u_{41} \approx u_{31}$. Надо полагать, что при последующем увеличении числа атомов в кластере величина энергии сцепления присоединяемого атома будет изменяться незначительно.

Энергия сцепления атомов второй координационной сферы колеблется между $\frac{3\sqrt{3}}{2}u_{11}$ и $\frac{4}{\sqrt{2}}u_{11}$ в зависимости от числа атомов, образующих углубление между атомами (лунку). Следующая координационная сфера формируется в результате последовательного заполнения 14-и лунок, образуемых атомным рельефом (каждая из этих лунок образована тремя или четырьмя атомами). При последующем присоединении атомов к материнскому кластеру конфигурация в области контакта фактически повторяет

конфигурацию аналогичных предшествующих структур, постепенно формируя периодическую структуру объемного кристалла. В пределе бесконечного радиуса кластера (в пределе поверхностного атома) коэффициент при потенциале u_{11} приближается к численному значению ≈ 4 .

В этом, собственно, и заключается «наноеффект» как нелинейный переход от атомного уровня к макроскопическому. Физический смысл данного явления связан с неаддитивностью сложения парных потенциалов при последовательном присоединении атомов к центральному атому кластера. В случае ван-дер-ваальсовых систем наибольшее отклонения от аддитивности наблюдаются при переходе от пары атомов к тройке атомов, затем к четверке, пятерке и т.д. Такое поведение объясняется, как было показано выше, соответственным переходом атомной конфигурации кластера от пары атомов к равностороннему треугольнику, затем к тетраэдру, к треугольной бипирамиде и т.д. Эта зависимость насыщается при достижении у кластера 13-атомного икосаэдра; при последующем присоединении атомов энергия их связи колеблется относительно некоторого постоянного уровня. Поскольку все физико-химические свойства вещества обусловлены энергией межатомных или межмолекулярных взаимодействий, то становится понятной природа столь необычной зависимости наблюдаемых физических величин от числа атомов в кластере.

Еще раз следует отметить, что данный эффект свойственен только для небольших кластеров. У макроскопических веществ физические свойства не зависят от геометрических размеров образца, и для них закон аддитивности выполняется в широком диапазоне плотностей. С одной лишь оговоркой. На поверхности образца имеет место скачок структуры, который также приводит к нарушению закона аддитивности. Поверхностный эффект играет чрезвычайно важную роль в процессах самоорганизации веществ естественной природы и, конечно же, для механосинтеза при осуществлении технологической операции сцепления. Дело в том, что поверхностные атомы (молекулы) принимают поляризованное состояние, благодаря чему их электрическая активность резко возрастает. В результате этого поверхностные силы притяжения увеличиваются, и, соответственно, повышается эффективность сорбции атомов из окружающей среды.

Аналогичным образом может быть рассчитана энергия присоединения молекул в процессе образования молекулярных кластеров. Переход от атомных систем к атомно-молекулярным или молекулярно-молекулярным системам в принципиальном отношении ничего не меняет, поскольку конфигурации молекулы в области контакта не отличаются от атомных конфигураций, рассмотренных выше. Фактически это означает, что рассмотренный подход к расчету энергии межмолекулярных взаимодействий применим ко всему классу ван-дер-ваальсовых систем.

Ковалентные кристаллы также могут служить наглядным примером обусловленности их строения структурой составляющих их атомов. Те-

тетраэдрическая конфигурация электронов внешней оболочки атомов IV группы предопределяет пространственную структуру кристаллов типа алмаза. Благодаря тетраэдрической симметрии атомов связь между ними осуществляется точно вдоль направлений их электронных орбит. В результате образуется пространственная решетка, структура которой строго соответствует электронной конфигурации атомов в узлах этой решетки. Примером такой решетки может служить кристалл алмаза.

У такого рода кристаллов атомы связаны между собой ковалентными связями, которые и определяют устойчивость и прочность кристалла. Энергия связи атома с кристаллом в этом случае сводится к определению энергии химической связи между атомами с учетом их окружения, определяемого координационным числом, равным 4.

Ионные системы образуются в результате взаимодействия разных атомов, преимущественно атомов, принадлежащих крайним группам таблицы Менделеева. У атомов металлов (*Me*) поляризуемости имеют высокие значения и низкие энергии связи $\mathcal{E}_n$; у галогенов (*Hal*), наоборот, низкие поляризуемости и достаточно большие энергии связи. При взаимодействии атомов *Me* и *Hal* валентные электроны *Me* диссоциируют и присоединяются к *Hal*, образуя в конечном итоге ионную решетку *MeHal*. Устойчивость ионных систем обеспечивается благодаря кулоновским силам межионного взаимодействия. Границы устойчивости определяются размерами анионов и катионов, а также типом образуемой ими решетки.

Энергия ионной решетки представляет собой комбинацию положительных вкладов в энергию, отвечающих за отталкивание одинаково заряженных ионов, и отрицательных вкладов, обусловленных взаимным притяжением разноименных зарядов, т.е. основной вклад в энергию межионных взаимодействий системы вносит энергия электростатического взаимодействия ионов. При этом силы кулоновского притяжения между ионами с противоположными знаками точно сбалансированы с силами кулоновского отталкивания между ионами одинакового знака. Периодическое строение ионных кристаллов уже предполагает действие притягивательной и отталкивательной ветвей у зависимости энергии связи от расстояния между ионами. Ионная система представляет собой решетку, в узлах которой расположены квазиточечные заряды. Для такого рода структур в свое время был применен мощный метод вычисления сумм, разработанный О. Маделунгом [41]. Согласно этому методу полная энергия взаимодействия выделенного *i*-го иона со своим окружением представляет собой сумму по всем точечным зарядам *j*

$$u = -\sum \frac{e^2}{R_i} = -\frac{e^2}{R} \sum \frac{\pm 1}{p_{ij}} = -\frac{\alpha e^2}{R}, \quad (4.67)$$

где R_i — расстояние до ближайшего иона; p_{ij} — коэффициент в соотноше-

нии $R_{ij} = R p_{ij}$; величина $\alpha = \sum \pm \frac{1}{p_{ij}}$ называется постоянной Маделунга. Суммирование начинается с ближайших соседей выделенного иона и охватывает все ионы решетки.

Рассчитываемые по (4.67) энергии u ионных кристаллов неплохо (с погрешностью на уровне 10%) согласуются с экспериментальными данными. Для повышения точности расчета дополнительно к кулоновской электростатике обычно вводится слагаемое, определяемое как энергия отталкивания, и которое предположительно обусловлено эффектом перекрывания электронных оболочек взаимодействующих ионов. Введение поправки на эффект перекрывания позволяет согласовать рассчитываемые величины с экспериментальными. Известны и другие виды уравнений для описания ионных кристаллов [41÷43].

Недостатком всех этих уравнений является необходимость введения в теорию подгоночного параметра. Вызывает определенную неудовлетворенность и то, что эффект перекрывания электронных оболочек здесь связывается с его отталкивательным характером взаимодействия ионов, что противоречит общепринятым представлениям о механизме образовании химической связи. И, самое главное, модель точечных зарядов, лежащая в основе метода Маделунга, совершенно не отвечает реальным ионным системам. Межионные расстояния имеют порядок величин (2–3,5)Å и они соизмеримы с размерами ионов: радиусы катионов находятся в пределах (0,3–0,7)Å, а радиусы анионов – (0,9–1,8)Å. Это означает, что действительные размеры ионов оказываются соизмеримыми с межузловыми расстояниями решетки ионных кристаллов. При таком соотношении размеров решетки и составляющих ее ионов характер межионных взаимодействий существенно отличается от характера взаимодействия гипотетических точечных зарядов.

При описании ионных структур возникает еще одна проблема принципиального характера. С одной стороны, между атомами I и VII группы возникает обычная химическая связь как следствие повышения электронной плотности в пространстве между остовами взаимодействующих атомов. С другой стороны, в составе кристалла каждый атом *Me* окружен шестью атомами *Hal*, что приводит к возникновению проблемы описания механизма связывания атомов. Одна из принятых в химии гипотез механизма связывания принадлежит Л. Полингу, согласно которому химическая связь (в ее общепринятом смысле) осциллирует между 6 атомами, т.е. единственный электрон в окружении шести атомов как бы равномерно распределен между ними (?). Гипотеза Полинга становится излишней, если отказаться от идеи химической связи как способа описания сцепления атомов. Достаточно принять гипотезу, согласно которой образование кристалла $Me^+ Hal^-$ связано с полным переносом валентного электрона *Me* на внешнюю обо-

лочку Hal . При этом общее число катионов Me^+ точно равно числу анионов Hal . Возникает система частиц с разными зарядами, которая в естественном процессе чисто электростатического взаимодействия формирует решеточную структуру ионного кристалла.

В этой связи напрашивается обычная модель ионного кристалла типа $NaCl$ как простой кубической решетки, в узлах которой размещены поочередно ионы Me^+ и Hal^- , несущие заряды $+e$ и $-e$, соответственно. Тем самым подразумевается приближение идеального ионного кристалла, энергия связи которого определяется чисто кулоновским характером взаимодействия зарядов в данной системе. В равновесном состоянии кристалла силы притяжения разноименных зарядов уравновешены силами отталкивания одноименных зарядов. Основная идея предлагаемого подхода сводится к расчету энергии связи кристалла, исходя из реальных размеров решетки и составляющих ее ионов. Для этого следует просуммировать энергии парных взаимодействий выделенного иона с ионами его ближайшего окружения. При этом следует учесть то, что каждый из ионов участвует в формировании как сил притяжения, так и сил отталкивания, формирующих притягивательную и отталкивательную ветви потенциальной функции $u(r)$. В предлагаемой модели формирование кристаллической решетки осуществляется в результате баланса кулоновских сил притяжения между катионами Me^+ и анионами Hal^- , с одной стороны, и кулоновских сил отталкивания одноименных зарядов катионов $Me^+ - Me^+$ и анионов $Hal^- - Hal^-$, — с другой стороны. Необходимость в привлечении понятия «химическая связь» для описания ионных кристаллов отпадает естественным образом. Ионные кристаллы также служат наглядным примером электрической природы сил, обуславливающих их естественное образование.

При построении теории электронного строения **металлов** обычно принимается модель свободных электронов, согласно которой валентные электроны атомов покидают свои внешние оболочки и образуют решетку из сферически симметричных катионов, которые погружены в среду из электронного газа. Метод расчета энергии связи металла в приближении точечных ионов близок к методу расчета энергии ионных кристаллов [43]

$$U = -\frac{Z^2 e^2 \alpha N_A}{2a}, \quad (4.68)$$

где a — радиус атома, eZ — заряд катиона, α — константа, характеризующая структуру кристалла, N_A — число Авогадро.

Так же, как и постоянная Маделунга, характеризующая ионные кристаллы в уравнении (4.67), величина α в (4.68) определяется только геометрией системы и не зависит ни от заряда, ни от межатомного расстояния и так же, как и постоянная Маделунга, известна с высокой точностью. Отличие кристаллических структур металлов от, например,

ионной структуры типа $CsCl$ сводится к тому, что разные типы ионов заменяются одинаковыми ионами металлов.

Основным недостатком вычислений энергии по формуле (4.68), как и в случае ионных систем, является нефизичность принимаемой при этом модели точечных зарядов. Вместе с этим к металлическим системам с равным успехом применима рассмотренная выше модель двухзарядовой системы, образуемой катионами Me^+ и окружающими их электронами. Здесь место анионов в решетке ионного кристалла в решетке металла занимают электроны. Фактически изменяется только масштаб атомно-ионных размеров. Полная энергия связи металлов находится как сумма отдельных вкладов, соответствующих кулоновским взаимодействиям электрон – катион, электрон – электрон, катион – катион.

Специфическая особенность металлических структур связана с электронным строением атомов, входящих в состав данного металла. Энергия связи валентных электронов атомов I группы – самая наименьшая среди других атомов. При образовании кристалла слабо связанные электроны атомов под влиянием близлежащих атомов ионизируются и переносятся в пространство между катионами Me^+ . Механизм отрыва электрона от атома, по-видимому, многоступенчатый. Сначала образуются димеры, у которых энергия связи атомов невелика (ϵ 1эВ), затем – тримеры, тетрамеры и т.д. Учитывая, что у атомов I группы поляризуемость велика ($\alpha = 20\div 60\text{Å}^3$), можно предположить, что по мере сближения атомов повышается вероятность отрыва валентных электронов под действием поляризационных сил $F: \frac{\alpha^2 I}{r^7}$ (α – поляризуемость, I – потенциал ионизации, r – расстояние между атомами). В результате происходит автоионизация.

В отличие от ионных систем с жестко связанными ионами, у металлов электроны слабо связаны со своими катионами. Об этом свидетельствует присущее металлам явление электрической проводимости. Вместе с этим прочность металлов соизмерима с прочностью ионных кристаллов. Наглядной моделью ионных систем может служить модель электронного желе, в котором «плавает» решетка. Устойчивость такой структуры обеспечивается и в результате баланса сил притяжения электронов к катионам Me^+ , с одной стороны, и сил отталкивания, возникающих между электронами (друг с другом) и между катионами, – с другой стороны, т.е. в отсутствие внешних воздействий система из катионов Me^+ и электронов должна находиться в равновесии. В этой модели устойчивость электрон-катионных структур обязана сугубо кулоновским силам, действующим между электрическими зарядами, но не химическим связям в их обычном понимании. Хотя нельзя исключать модели металлической связи, имеющих ковалентную природу.

В этом, собственно, видятся отличия и общность ионных, металлических и ковалентных систем. У ковалентных структур механизм химической связи основывается на поддержании выделенной в соответствующей области электронной плотности за счет динамического (вращательного) поведения электронов. Устойчивость ионных и металлических структур достигается в результате уравнивания квазистатических зарядов. Отсюда следует, что для проведения расчетов энергии связи ионных и металлических систем можно ограничиться законом Кулона. Собственно, этот вывод подтверждается неплохим согласием рассчитываемых величин по уравнению Маделунга (4.67) с данными эксперимента. И хотя принятая при выводе этого уравнения модель нефизична, она отражает важный аспект структуры кристаллов — строгую последовательность чередования положительных и отрицательных зарядов и их пространственную периодичность.

4.4. Проблема создания искусственных веществ и материалов

Завершающей фазой научных исследований в области электронного строения вещества является технология, обеспечивающая преобразование вещества в соответствии с насущными потребностями человека. История развития естествознания и техники демонстрирует тот факт, что наибольших высот в прошлом достигли те технологии, которые имели на своем вооружении соответствующее научно-теоретическое обоснование и обеспечение. Благодаря термодинамике были созданы совершенные паровые машины, двигатели и турбины внутреннего сгорания. Теория электричества обеспечила повсеместную электрификацию. Электродинамика, ставшая основой беспроводной связи, радикальным образом преобразовала информационную сферу общества. Электроника, которая положила начало практическому освоению микромира. От современных технологий также ждут революционных преобразований. Эти ожидания связаны с вновь открывшимися перед человечеством возможностями создания искусственных веществ и материалов путем атомно-молекулярной сборки. Созданы первые нанофабрики и нанопроизводства на основе наноманипуляторов. Тем самым в принципе решена техническая сторона проблемы создания технологии поатомной сборки вещества. И нет сомнений в том, что в будущем технические устройства будут усовершенствованы до необходимого уровня.

Естественно, что в этой связи возникает вопрос о готовности науки о веществе к теоретическому обеспечению такого рода технологий атомной точности (ТАТ). Фактически практика заявила о своей потребности в теоретическом оснащении ТАТ. Генеральная цель, стоящая перед наукой о веществе, теперь сформулирована в виде конкретной задачи. Данное обстоятельство не может не стимулировать исследования в этой

области. В этой связи обратимся к технологии как объекту исторического развития и становления цивилизации.

На современном этапе все известные технологии можно подразделить на макроскопические и микроскопические. Первые основаны на последовательном уменьшении геометрических размеров исходных компонентов вплоть до предельно достижимых. Для них характерно континуальное (непрерывное) представление вещества, при котором свойства данного вещества являются статистическим средним по составляющим его структурным элементам. Вторые (микроскопические технологии) — предполагают производство атомно-молекулярных систем непосредственно из отдельных атомов и/или молекул. В настоящее время за этим классом технологий закреплен термин «механосинтез», под которым надо понимать просто атомно-молекулярную сборку. Эти подходы «сверху — вниз» и «снизу — вверх» принципиально различаются по способу формирования атомно-молекулярных систем. Макро подход опирается в первую очередь на физические [44, 45] и химические технологии [46, 47]. Микро подход стал возможен в связи с практическим осуществлением поатомной сборки наносистем путем манипулирования отдельными атомами и молекулами с помощью специальных устройств на основе атомно-силовых и туннельных микроскопов [48]. Как физические и химические технологии, так и механические объединяют общность целей и задач, направленных на создание наноструктур с управляемыми свойствами.

К категории физических технологий обычно относят процессы, в которых материал обрабатывается одним из физических способов, из числа: 1) механических (штамповка, литье, резание, шлифовка и т.д.); 2) тепловых (термическая обработка); 3) электрических; 4) магнитных; 5) оптических (воздействие электромагнитными полями оптического, ультрафиолетового, рентгеновского диапазонов длин волн); 6) лучевых (воздействие электронными, ионными и прочими пучками микрочастиц); 7) химических (травление, очистка поверхностей образца и т.д.) [45].

При всем многообразии физических технологий общим для них является то, что в процессе обработки образца его химический состав x остается неизменным. Это означает, что свойство χ создаваемого изделия определяется свойствами исходного материала (его составом x и структурной s) и степенью воздействия внешнего поля F на структуру материала $x = \chi(s, F)|_x$.

К категории химических технологий относят технологии, процессы которых осуществляются благодаря варьированию химического состава x . Они подразделяются на технологии органического и неорганического (минерального) синтеза. Осуществление органического синтеза достигается на основании оптимального подбора исходных компонентов системы в соответствии с принятым планом синтеза (т.е. последовательности стадий, ведущих к получению конечного продукта) с использованием

синтетических методов, с целью осуществления направленного синтеза химических связей или введения функциональных групп в нужном месте синтезируемой молекулы [44, с. 399].

Неорганический синтез сводится к созданию неорганических соединений в результате смешения реагентов, активации реакционной смеси и проведения химической реакции с последующим выделением целевого продукта [44, с. 214]. Активация системы достигается одним из перечисленных выше методов физического воздействия. Характерным для химических технологий является обусловленность свойств конечного продукта его исходными компонентами, т.е. $\chi = \chi(x)|_F$.

Таким образом, в основе физических и химических технологий лежит возможность управления свойствами материала (вещества) путем воздействия на его структуру внешними полями или путем изменения его компонентного состава. Эффективность управления свойствами конечного продукта зависит от уровня знания законов структурообразования вещества. Очевидно, что эти законы определяются пониманием электронного строения собственно атомов и молекул и пониманием механизмов их взаимодействия в процессах формирования атомно-молекулярных структур. Фактическое отсутствие знаний о внутриатомном строении пока ограничивает построение теорий вещества на уровне феноменологического описания. Данное обстоятельство предопределяет полумпирический характер физических и химических технологий, включая нанотехнологии. По сути, они остаются на уровне поиска удачной технологии методом «проб и ошибок». Эта характерная особенность сегодняшнего этапа становления всех видов технологий, которые можно обозначить как экстенсивный, т.е. основанный на расширении исследований по объекту исследований, по методам и средствам исследований и т.д.

Технологии, в основе которых лежит атомно-молекулярная сборка, требуют знания электронного строения атомов и молекул по определению. Именно атомы и молекулы выступают в качестве строительных элементов; они формируют геометрию и архитектуру создаваемой конструкции. И они же обеспечивают связывание (сцепление) элементов между собой, обеспечивая необходимую устойчивость конструкции в целом. Собственно связывание атомов и молекул осуществляется за счет перераспределения электронной плотности исходных микрочастиц. Поэтому в процессе атомной сборки изменяются свойства самих атомов или молекул. Особенно сильно этот эффект проявляется при химическом связывании элементов (см. раздел 4.2). С другой стороны, целенаправленное варьирование свойствами связи (сцепления) позволяет осуществлять управление свойствами наноконструкции в целом. В этом случае интегральное свойство изделия является функцией структуры микрочастиц s , состава x и параметра связи S , т.е. $\chi = \chi(s, x, S)$. Прослеживается эволюция технологий в направлении увеличения способов управления

свойствами создаваемых изделий и продуктов, приведшая в конечном итоге к нанотехнологической революции. Она провозгласила принципиальную возможность создания объектов искусственной природы путем поэлементной организации атомно-молекулярных производств.

На рис. 4.9 представлена блок-схема гипотетического производства атомно-молекулярных систем. Она дает наглядное представление о еще не решенных в данной области задачах. Единственным звеном на этой схеме, которое реально существует, является исполнительное устройство. Именно оно послужило толчком к осознанию вновь открывающихся технологических возможностей атомно-молекулярной сборки. Рассмотрение вопросов технического совершенствования нанороботов и ассемблеров (в роли исполнительного устройства) не входит в задачу настоящей работы. Важно, что задача создания совершенного наноробота для технологических целей четко сформулирована и уже это может служить залогом успешного ее завершения. Кроме чисто технических вопросов нанотехнологии для практического осуществления механосинтеза (и нанотехнологий в целом) предстоит разрешить не менее важную проблему теоретического обеспечения и научного сопровождения нанотехнологии. Эта проблема пока остается не до конца осознанной, несмотря на ее очевидную значимость. Но скрыть ее или обойти каким-либо образом не удастся. Об этом свидетельствует и приведенная на рисунке блок-схема нанопроизводства.

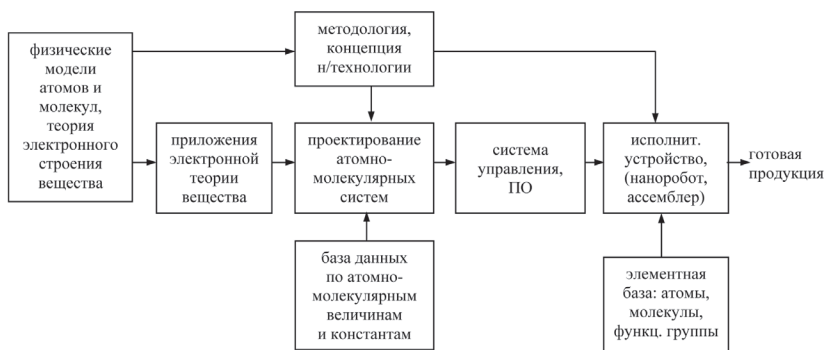


Рис. 4.9. Блок-схема гипотетического производства атомно-молекулярных систем

Обязательным звеном, обеспечивающим работу исполнительного устройства, является система управления. В ее основе лежит программное обеспечение (ПО) и алгоритм выполнения операций атомно-молекулярной сборки. Чтобы разработать соответствующие алгоритмы, нужно располагать методами и практическими рецептами выполнения операций формирования и организации системы нанопроектирования,

основой которой должны выступать фундаментальные знания электронного строения атомов и молекул, а также законы межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Очевидно, что уровень теоретических разработок в конечном итоге предопределяет успех практической реализации атомно-молекулярных производств.

Ключом к построению прогностической теории вещества является атом — понимание и объяснение его электронного строения. Согласно диполь-оболочечной модели атом представляет систему вложенных друг в друга независимых сфер-оболочек, каждая из которых образована совокупностью круговых или эллиптических орбит электронов. Каждая из электронных оболочек имеет конфигурацию в виде правильной геометрической фигуры, вершины которой занимают электроны. Дипольная структура внешних оболочек атомов естественным образом предопределяет строение молекул и плотных веществ.

Современное состояние исследований в области создания теории электронного строения вещества соответствует переходу от этапа апробации физических моделей к поиску и построению математических моделей и соответствующих уравнений связи между параметрами структуры атомов и молекул с ожидаемыми эксплуатационными свойствами создаваемых на их основе систем.

Утверждение о том, что атом является исходным строительным элементом вещества не вызывает каких-либо возражений. Вместе с этим атом выполняет еще одну немаловажную функцию; он несет генетическую информацию о структурообразовании вещества, что также представляется вполне логичным, хотя не столь очевидным. По сути, речь идет об осознании ключевой роли атома в понимании законов построения вещества.

Действительно, весь ход некоторых событий показывает, что революционные технические решения так или иначе были связаны с новыми знаниями о свойствах и строении вещества, которые в последующем закрепились в соответствующих разделах естествознания, в первую очередь механике, термодинамике, электродинамике, физике твердого тела. Современный этап в развитии техносферы ознаменован созданием технологий, основанных на атомно-молекулярной сборке. Понятно, что для решения данной проблемы необходимы знания на качественно новом уровне, которые до последнего времени были скрыты (закодированы) в электронном строении атомов и молекул. В этом, собственно, и заключается проблема современной науки о веществе, которая в конечном итоге должна вооружить практику прогностической теорией вещества.

Предлагаемый в разделе 4.3 подход к построению теории электронного строения вещества основан на установлении причинно-следственных связей между микро- и макро уровнями вещества. Данное обстоятельство предполагает, что макроскопические свойства вещества могут быть выведены на основании свойств составляющих его атомов, а связь

между микро- и макроскопическими уровнями вещества становится взаимнообратимой. В результате создаваемая теория вещества принимает статус прогностической теории, т.е. теории, предсказывающей свойства проектируемой атомно-молекулярной конструкции на основании данных о строении атомов и молекул [49].

Она логически и методически выверена и может служить концептуальным основанием для последующего уточнения и более детальных проработок отдельных положений. Разрабатываемая теория опирается на законы электростатики и электродинамики и по своей сути является классической; она может быть отнесена к категории *ab initio*, хотя и не нуждается в привлечении каких-либо квантовомеханических представлений. Практическим приложением данной теории в первую очередь является нанотехнология в части ее теоретического обеспечения. Очевидно и обратное влияние нанотехнологии на нанонауку и науку о веществе в целом. Можно надеяться на то, что насущные запросы нанотехнологии помогут преодолеть в науке о веществе квантовомеханический (волновой) синдром и помогут создать благоприятные условия для разработки прогностической теории вещества как основы нанотехнологии.

На примере разных категорий веществ (ван-дер-ваальсовых, ионных, металлических и ковалентных) выше была показана принципиальная возможность построения электронной теории вещества, отличающейся тем, что она включает в свои уравнения только атомные константы. Тем самым создаются условия для непрерывного и последовательного уточнения модели электронного строения вещества, а также установления механизмов и природы межатомных и межмолекулярных взаимодействий.

Выходным параметром данной теории выступает энергия связи и как универсальная величина, однозначно характеризующая состояние вещества. На основании величины энергии связи можно найти любое свойство вещества с помощью одного из основополагающих уравнений [50; 51, с. 86]

$$\chi = \frac{\partial^2 U}{\partial X^2}, \quad (4.69)$$

где χ — обобщенная восприимчивость, являющаяся количественной мерой соответствующего свойства; X — параметр физического воздействия из числа известных физических полей — механического (акустического), электрического, магнитного, электромагнитного (оптического), теплового.

Уравнение (4.69) в принципиальном отношении открывает путь для установления связи между одним из свойств (из числа механических, электрических, магнитных, оптических, тепловых) с параметрами принимаемой атомно-молекулярной модели. Тем самым достигается конечная цель теории вещества, в соответствии с которой раскрываются причинно-следственные связи между наблюдаемыми (макроскопическими) свойствами и атомно-молекулярным строением вещества, так что $\chi_s \rightarrow \alpha \rightarrow a, l \rightarrow u \rightarrow U \rightarrow \chi_r$; исходной величиной в

этой цепи стоит обобщенная восприимчивость χ_z , получаемая в эксперименте методом «черного ящика» (см. раздел 2.1). Она выступает в качестве первичной эмпирической информации об атомно-молекулярных свойствах α . В свою очередь она так или иначе связана с геометрическими a , l и электронными параметрами атомов и/или молекул. Эти данные принимаются для построения соответствующей модели атома и/или молекулы, на основании которой строится модель парных межчастичных взаимодействий u . Затем строится модель надмолекулярной структуры вещества, в соответствии с которой устанавливается связь энергии u с полной энергией U вещества. С помощью энергии U находят теоретическую восприимчивость χ_T , а различие между исходной χ_z и искомой χ_T восприимчивостями служит основанием для последующего цикла уточнения атомно-молекулярных констант и принятой для расчета теоретической модели электронного строения вещества. Этот цикл повторяется при появлении новых экспериментальных данных или новых поправок к модели электронного строения вещества.

Из рассмотренного в настоящем разделе материала следует, что в основании теории электронного строения вещества лежат представления о природе атомов и фактологические знания об их электронно-ядерном строении. Правомочность этих представлений и достоверность наших знаний об устройстве первокирпичиков нашего мироздания в конечном итоге предопределяют корректность разрабатываемой теории.

Различия в электронном строении атомов приводят к различию в способности атомов к образованию атомных конструкций в виде молекул и химических соединений и объясняют тем самым наблюдаемое в природе многообразие атомно-молекулярных структур. Этим объясняется и сложность построения единой теории электронного строения вещества. Для описания веществ с различной надмолекулярной организацией (металлов, ионных систем, ковалентных и ван-дер-ваальсовых веществ) необходимо иметь существенно различающиеся подходы к их описанию.

Логика практической реализации прогностической теории следующая. Конечная цель создаваемой атомно-молекулярной конструкции заключается в получении определенных, наперед заданных функций f . Любая функция складывается из совокупности свойств χ данной конструкции. Свойство χ является однозначной функцией атомно-молекулярной структуры, которая формируется совокупностью химических связей. Количественным выражением интегрального свойства χ выступает энергия U , равная сумме энергий отдельных химических связей, $U = \sum u_i$. Энергия отдельной связи u_i является однозначной функцией параметров (радиуса и эффективного заряда) атомов, образующих данную i -ю связь.

Таким образом, атомы предопределяют внутреннюю надатомную архитектуру (строение) создаваемого изделия, которая обуславливает его свойства и функции. Диапазон возможных свойств проектируемого изделия задается имеющимся набором атомов.

Аналогичным образом осуществляется проектирование изделий, структурными единицами которого выступают молекулы (функциональные группы, радикалы, соединения). В этом случае молекулы формируют надмолекулярную структуру изделия и, соответственно, его свойства и функции. Связь между причиной (строение атома и молекул) и следствием (изделие) осуществляется с помощью выражений для энергии связи между атомами и молекулами (см. раздел 4.3). Рассмотрим применимость теории на примере механосинтеза.

Основы теоретического обеспечения механосинтеза. Механосинтез — это нанотехнология, основанная на манипулировании отдельными атомами и молекулами с целью создания наноизделий и нанопродуктов. Следуя данному определению, успешное осуществление механосинтеза возможно только в случае, когда будут точно заданы свойства исходных строительных единиц — атомов и молекул. В первую очередь это прочностные и геометрические характеристики атомов и молекул, а также их способность к сцеплению с другими микрочастицами, т.е. для проектирования и конструирования наносистем необходимо и достаточно знать размеры атомов и молекул, параметры, характеризующие их устойчивость и прочность, а также некоторый параметр, ответственный за их активность в образовании физических или химических связей [52, 53].

Строительными элементами наноустройств выступают (по определению) атомы и/или молекулы. Природа предоставила широкий выбор исходных структурных элементов для конструирования: около 100 атомов и невообразимо большое число молекул (от простейших молекул с небольшим числом атомов до биомолекул). К настоящему времени накоплено огромное количество данных, характеризующих их структуру и электронные свойства. В принципиальном отношении они обеспечивают возможность построения любой атомно-молекулярной конфигурации. При этом возникает проблема выбора из имеющегося многообразия элементов наиболее приемлемых для целей построения того или иного конкретного узла или устройства. В настоящее время такой выбор делается косвенным путем на основании анализа имеющихся данных о геометрических размерах и электронном строении атомов и молекул, а также на основании исторического опыта синтеза искусственных веществ [54–56].

Не менее проблематична и сама процедура сборки элементов наноизделий. Определенный задел здесь имеется в виде практического опыта в области синтеза искусственных веществ и молекулярного дизайна. Образцом для подражания здесь выступает природа, у которой образование веществ идет по пути самосборки [57, 58]. По своей сути проблема направленной наносборки — это проблема межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Сегодня для решения данной задачи можно применить теорию физической и химической связи (см. разделы 4.1 и 4.2). Для проектирования наноматериалов и наноизделий необходимо иметь прогностическую тео-

рию, которая могла бы обеспечить практику знаниями того, какие исходные элементы (атомы и молекулы) надо выбрать для наносборки, каким образом и в какой последовательности их следует собирать для получения у создаваемого материала или изделия требуемых эксплуатационных свойств и функций. При конструировании любой системы требуется знать свойства ее отдельных элементов (деталей) и способ их соединения (сборки). Для атомов и молекул — это геометрия, энергия связи (прочности) и способность атомов к связыванию (образованию сложных конфигураций).

Определение геометрических размеров атомов и молекул. В настоящее время с помощью туннельных и атомно-силовых микроскопов удается визуализировать отдельные атомы с разрешающей способностью до долей ангстрема. Методы рентгеноструктурного анализа позволяют на качественном уровне определять распределение электронной плотности атомов в кристаллах [25]. Определение геометрического строения молекул осуществляется с помощью методов микроволновой спектроскопии, газовой электронографии и др. Они позволяют получать данные ядерных координат с погрешностью порядка сотых долей ангстрема. Информацию о реальных геометрических параметрах атомов и молекул также получают косвенным путем через посредство различных физических величин, таких как плотность и вязкость вещества, дипольные моменты молекул, спектры поглощения, поперечное сечение рассеяния микрочастиц и др.

В общем случае геометрия молекул характеризуется а) межядерными расстояниями l_c (длинами связи), б) углами между связями и в) размерами внешних электронных оболочек атомов, формирующих внешний контур молекулы. Длины связи и углы между связями молекул известны из эксперимента с достаточно высокой точностью, поэтому неопределенность геометрии молекул всецело обусловлена неопределенностью размеров внешних атомов молекулы. Она складывается из неопределенности радиуса свободных атомов и неопределенности, возникающей из-за неконтролируемого изменения размеров атомов в результате их поляризации при образовании молекулы. В ряде случаев для этой цели могут быть применены ван-дер-ваальсовы радиусы.

В рамках диполь-оболочечной модели атома можно рассчитать радиусы большинства атомов таблицы Менделеева (см. раздел 3.1). При переходе атомов в состав молекулы их радиус a изменяется относительно незначительно. В этом приближении геометрические размеры молекулы могут быть определены: общая длина $l = l_c + 2a$ и диаметр $\varnothing = 2a$. То есть, зная длины отдельных внутримолекулярных связей и радиусы внешних атомов, нетрудно найти габаритные размеры более сложных молекул или соединений.

Прочностные параметры атомов и молекул. Для количественной оценки энергии связи $\mathcal{E}$ электронов в атоме используется потенциал ионизации, представляющий собой энергию, необходимую для отрыва от атома валентного электрона. Инструментальная погрешность измерения

потенциалов ионизации достаточно высока (до 0,1 эВ и лучше), хотя следует иметь в виду то, что между энергией связи $\mathcal{E}$ и потенциалом ионизации I имеется существенное различие (см. раздел 2.2). Энергия связи в процессе измерения остается неизменной и не зависит от начального уровня отсчета; т.е. измерительная процедура возмущает состояние атома незначительно. При измерении потенциала ионизации происходит значительная перестройка электронной оболочки в результате удаления с нее электрона. Различие $(\mathcal{E} - I)$ представляет систематическую погрешность определения энергии связи $\mathcal{E}$.

Для полного описания энергетики молекулы кроме энергии связи $\mathcal{E}$ (потенциала ионизации) необходимо располагать еще одним параметром — энергией диссоциации D , который характеризует энергию связи (сцепления) атомов друг с другом. Методы измерения энергии связи атомов достаточно хорошо отработаны и позволяют выполнять измерения D с относительно высокой точностью (до сотых долей эВ). Устойчивость молекул и конструктивные особенности молекулярных систем в первую очередь определяются именно энергией диссоциации D . Энергия диссоциации молекул меньше их энергии связи электронов $\mathcal{E}$ приблизительно в 2–3 раза. Численные значения энергии D находятся в пределах (1–6) эВ. Данные D , получаемые методом разрыва химических связей, так же, как и данные I , отягощены систематической погрешностью, обусловленной различием начального и конечного состояний атомов в составе молекулы. Имеющиеся в справочной литературе данные I и D молекул в первом приближении обеспечивают возможность контроля их устойчивости и стабильности; как экспериментальные данные они принимаются для сравнения с рассчитываемыми энергетическими величинами.

Лежащая в основе теории энергия парных взаимодействий в приложении к задачам нанотехнологии приобретает реальный практический смысл, заключающийся в аналитическом описании одного из ключевых элементов атомно-молекулярной сборки — операции сцепления (присоединения). Эффективность сцепления структурных элементов определяется энергией химической связи, образуемой в результате: 1) эффекта взаимной поляризации атомов и/или молекул, приводящего к явлению взаимного притяжения между этими атомами и/или молекулами на расстояниях, соизмеримых с размерами самих атомов; 2) эффекта «перекрывания» (взаимного проникновения) электронных оболочек атомов в области из контакта. Возникающие при этом силы выполняют роль клея или цемента, обеспечивающих жесткость и устойчивость наноконструкции. Количественное описание явления взаимного притяжения атомов осуществляется с помощью выражений для энергии связи, типа (4.4) и (4.51) (см. разделы 4.1, 4.3).

Установление закономерных связей между атомно-молекулярным и макроскопическим уровнями вещества позволяет объяснить образование различных классов веществ — металлических, ионных, ковалентных.

Атомы с большим дипольным моментом и большой поляризуемостью (в первую очередь атомы I и II групп) в конденсированном состоянии имеют энергию межчастичного взаимодействия, достаточную для отрыва валентных электронов от своих атомов. В результате такой самоионизации атомов возникают две подсистемы из квазисвободных электронов и катионов. Как частицы, имеющие разные заряды, они благодаря силам кулоновского притяжения переходят в связанное состояние, в результате чего образуют вещества, относящиеся к классу простых металлов (типа цезия).

Если в состав исходного вещества входят атомы VI и VII групп (имеющие повышенную энергию сродства к электрону), то они способны захватывать несвязанные с материнскими атомами (атомами I и II групп) электроны и образовывать устойчивые анионы. Возникающие таким образом разнополярные анионы и катионы в результате кулоновского притяжения образуют ионные вещества типа хлористого натрия. Атомы с относительно небольшими поляризуемостями (атомы IV группы) в процессе формирования вещества сохраняют свою электрическую нейтральность, но наличие несвязанных электронов и высокая направленность орбит атомов приводит к «перекрыванию электронных оболочек», за счет чего формируется надмолекулярная тетраэдрическая структура ковалентных веществ типа углерода. Таким образом, строение различных веществ находит исчерпывающее объяснение с единых позиций — с позиций электронного строения атомов как исходных структурных единиц вещества.

Очевидно, что свойства той или иной наноконструкции (механические, геометрические, электрические, магнитные, «химические») генетически обусловлены свойствами собственно атомов и молекул, используемых для ее построения. Располагая знаниями о строении атомов и механизмах образования атомно-молекулярных систем, можно приступать к апробации стратегии создания искусственных материалов с заданными свойствами, в том числе наносистем. На основании данных структуры s атомов, эффективных зарядов q и их поляризуемостей α в соответствии с их внутренней связью с энергией u межатомных или межмолекулярных взаимодействий появляется принципиальная возможность прогнозировать физико-химические свойства χ и функции f создаваемой конструкции. Например, для получения у атомно-молекулярных систем предельных свойств (определяющих предельные технические характеристики и эксплуатационные свойства проектируемых конструкций таких, как механическая, электрическая, оптическая прочность, устойчивость системы в целом) необходимо выбрать исходные атомы или молекулы, которые по своим параметрам s , q , α , $\mathcal{E}$ могли бы обеспечить образование максимально достижимых энергий межатомных связей u (порядка 10 эВ) и наоборот, небольшим энергиям связи u (порядка 0,01 эВ) соответствуют предельно низкие свойства, характерные для ван-дер-ваальсовых систем. Все многообразие физико-химических свойств веществ заключено в этих границах.

То же относится и к транспортным свойствам (проводимость, теплопроводность, вязкость, диффузия и т.д.), которые изначально определяются энергией, ограничивающей свободу движения электронов (ионов). Эта энергия является результатом и следствием взаимодействия несвязанных электронов (ионов) с его ближайшим окружением. Здесь диапазон возможных свойств лежит в пределах между нулевой энергией (соответствующей сверхпроводимости, сверхтекучести) и минимальной энергией связи электрона со своим ближайшим окружением, которая по порядку величин равна тепловой энергии $u \approx kT$.

Исходя из данной обусловленности, можно говорить о проектировании наноустройств в следующей последовательности процедур. Сначала устанавливается связь ожидаемых свойств (в единицах χ) или функций (как совокупности свойств) с энергией связи U с помощью уравнений вида (4.69). Эта величина U принимается для сравнения с энергией U_r , рассчитываемой по данным констант атомов или молекул, которые надо подобрать таким образом, чтобы обеспечить согласование рассчитываемой и прогнозируемой энергии U . Фактическим подтверждением правомерности данной схемы может служить применимость ее к модельным системам естественного происхождения. Этот тест может служить критерием прогностической способности разрабатываемой теории. Для ее практического внедрения необходимо разработать структурообразующие атомно-молекулярные модели наиболее распространенных систем (т.е. систем с металлическим, ковалентным, ионным, ван-дер-ваальсовым и протонным характером связей) с учетом новых представлений о внутриатомной структуре, а также создать базу данных об основных свойствах и строении атомов и молекул как исходных строительных элементов.

Таким образом, в концептуальном отношении для постановки и осуществления механосинтеза в настоящее время имеется все необходимое. Имеется набор «стандартных» элементов (из числа атомов и молекул) с заданной конфигурацией и известными размерами и энергиями отдельных связей. Между собой эти элементы могут быть соединены с помощью ван-дер-ваальсовых или ковалентно-ионных связей, обеспечивая тем самым требуемые конструкционные и функциональные особенности проектируемых наносистем. При наличии наноманипулятора процедура наноконструирования предельно проста и сводится к последовательному присоединению отдельных атомов (или молекул) или использованию некоторой молекулы подходящей конфигурации как заготовки, которую доводят до желаемой формы механическим удалением лишних фрагментов и присоединением недостающих атомов и/или функциональных групп. Для практического осуществления этой грандиозной задачи, конечно же, необходимо разработать научные основы нанопроектирования и наноконструирования; она предполагает решение ряда задач, обусловливаемых следующей логической последовательно-

стью: электронное строение атомов и молекул → парные потенциалы → энергия сцепления отдельных элементов конструкции → структура наноконструкции в целом → свойства и функции создаваемого изделия.

Как уже было отмечено, операция присоединения—отсоединения атомов (молекул) относится к числу основных технологических приемов будущего гипотетического нанопроизводства. При этом качество «сварки» (сцепления) атомов, как было показано, целиком и полностью определяется свойствами (поляризуемостью и дипольностью) самих атомов. Это означает, что при выборе исходных структурных элементов они должны удовлетворять одновременно ряду требований, в том числе перечисленным выше геометрическим, энергетическим, конструкционным и др.

Под конструкционными свойствами понимается способность атомов образовывать связи, в том числе: 1) до нескольких связей (обеспечивающих возможность создания разветвленных и сшитых цепей); 2) двойные и тройные связи (с целью повышения прочности связи); длинные устойчивые (полимерные) цепи; правильные молекулярные конфигурации (типа кольцевых, пирамидальных, призматических, кубических и т.п.); конфигурации, которые могут выполнять роль тех или иных функциональных элементов (таких как, шарниры, фиксаторы, рычаги, пружины, угловые повороты и т.п.). Отсюда следует, что выбор исходных структурных единиц представляется важной, но сложной неоднозначной процедурой, являющейся неотъемлемой частью стадии нанопроектирования.

Можно провести близкую аналогию в выборе структурных единиц, формирующих элементную базу будущего нанопроизводства, с отбором химических элементов в эволюционном процессе живой и неживой природы. Имеющиеся фактологические данные свидетельствуют о том, что в формировании живой материи природа шла по пути тщательного отбора элементов. Основу живых организмов составляют всего шесть элементов (из более чем 100), образующих класс органоенов; это углерод, водород, азот, кислород, фосфор и сера. Их массовая доля в живых организмах превышает 97%! Последующие 12 элементов (натрий, калий, кальций, магний, кремний, алюминий, железо, медь, хлор, цинк, кобальт, йод), которые играют ключевую роль в построении физиологически важных органов, составляют всего 1,6% [59]. Такую необычно высокую избирательность можно объяснить специфическими особенностями углерода, которые проявляются: 1) в образовании полимерных цепей со связями C—C; 2) в способности к организации разветвленных цепей; 3) в образовании двойных и тройных связей; 4) в способности к образованию делокализованных ароматических связей. Углерод по праву считается органоеном номер один. Углерод обладает исключительными противоположными химическими свойствами и вместе с этим способен проявлять себя в их единстве. Атомы углерода могут выполнять роль донора и акцептора электронов. Он образует практически все виды химических

связей. Этим можно объяснить тот факт, что из числа известных порядка 15 миллионов соединений на долю неорганических соединений приходится всего около 0,5 миллиона соединений. Все остальные атомно-молекулярные структуры принадлежат миру органики. И конечно, важно понять механизм отбора элементов, составляющих материальную основу биосферы. Надо полагать, что химическую эволюцию можно представить как избирательный отбор наиболее совершенных молекулярных структур. Фактически это означает, что отбор шел по признаку наиболее эффективных химических связей, обеспечивающих эволюционный процесс самоорганизации.

Данный вывод согласуется с выводом о ключевой роли операции сращения и/или присоединения как для механосинтеза, так и для нанотехнологии в целом. Важно отметить, что осуществление механосинтеза позволяет многократно повысить эффективность производства совершенных атомно-молекулярных структур, благодаря осознанному выбору структурных элементов и пониманию механизмов образования химических связей. При этом долговременные процессы самоорганизации в природе представляется возможным сократить благодаря целенаправленной организации нанопроизводства в соответствии с принятым алгоритмом и отлаженной программой производства того или иного нанопродукта.

Объединяющим «естественную» самоорганизацию в природе и «искусственную» организацию в технологии механосинтеза являются пограничные явления. В природе — это фазовые границы как необходимое условие для процессов адсорбции, в том числе избирательной адсорбции, приводящей к каталитическому эффекту. В механосинтезе — это «крайние» атомы — атом, который присоединяется, и атом, к которому присоединяется другой атом. Активность крайнего атома многократно возрастает благодаря поляризационному эффекту [9], когда нейтральный атом в свободном состоянии при переходе его в связанное пограничное состояние приобретает на своей внешней стороне заряд. В пределе присоединяемый атом может передать свои валентные электроны на образование связи с крайним атомом (атомами), превращаясь в ион с присущей ему предельно высокой активностью. Кстати, данное обстоятельство позволяет в принципе объединить процессы организации и самоорганизации путем перехода от механического синтеза к химическому синтезу в среде со строго заданным составом. Примером такого направленного синтеза может служить технология поатомного синтеза [60].

На основании вышеизложенного можно сформулировать принцип структурной организации. Он заключается в потенциальной возможности построения вещества с заданной надатомной (надмолекулярной) архитектурой. Основой структурной организации молекул и/или плотных веществ является активность атомов и их способность к связыванию. Как было показано выше, природа активности связана с наличием у атомов эффективно-

го заряда, дипольной структурой и свойством поляризуемости атомов. Эти факторы лежат в основе формирования физических и химических связей. Весь имеющийся в наличии экспериментальный материал по свойствам веществ в различных агрегатных состояниях подтверждает факт причинной обусловленности электронного строения вещества его атомно-молекулярной структурой. Остается лишь установить законы структурообразования на известных примерах, которые предоставила нам сама природа. Собственно, в этом и видится проблема науки о веществе. Опять мы приходим к выводу о необходимости разработки действенной теории вещества, которая могла бы раскрыть закономерные связи между атомно-молекулярным и макроскопическим уровнями (см. разделы 4.1 и 4.2).

Принципиальная возможность конструирования наносистем путем поэтапной сборки установлена на практике и была продемонстрирована на примере осуществления атомного письма и построения ряда простых наноэлементов непосредственно из атомов и молекул. Такая возможность открылась в связи с созданием сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов, которые позволили осуществлять манипулирование отдельными атомами. С их помощью удалось осуществить такие операции, как захват атома, перенос его в нужное место и закрепление его в месте локализации посредством физического или химического связывания. Эти микроскопы уже сегодня стали инструментальной основой механосинтеза, по сути, являющегося авангардом нанотехнологии. В принципиальном отношении они открывают возможность построения атомно-молекулярных систем любой мыслимой сложности. Создание совершенных манипуляторов, необходимых для автоматизации процедуры механосинтеза, — это дело времени.

Конструированию наноизделий и нанопродуктов предшествует стадия нанопроектирования, которая включает в себя такие этапы, как обоснование принятой схемы (химической формулы) устройства, описание конструкции и принципа ее работы, выбор структурных единиц (атомов и молекул) в качестве строительных элементов и т.д. Основой нанопроектирования является структурная формула создаваемого объекта, получаемая с помощью соответствующей теории. Фактически теория электронного строения вещества в данном случае сводится непосредственно к инженерным расчетам отдельных физических или химических связей. Объектом приложения данной теории является в первую очередь механосинтез, который представляет собой атомно-молекулярную сборку наноизделий и нанопродуктов на основании физического или химического связывания при достижении механического контакта. Следуя приведенному выше определению, успешное осуществление механосинтеза возможно, когда свойства исходных строительных единиц, — атомов и молекул, могут быть точно заданы.

Из предшествующего анализа следует, что для обеспечения нанотехнологии необходимо иметь теорию электронного строения вещества.

По-видимому, можно говорить о новой концепции и о создании неоклассической теории электронного строения вещества, основанной на новых представлениях об электронном строении атомов и переопределении исходных параметров атома — радиуса и энергии связи. Результатом такого пересмотра строения атома может служить предложенная в разделе 4.1 и 4.2 неэмпирическая теория взаимодействия ван-дер-ваальсовых и кулоновских систем. В целом с учетом новых полученных результатов, изложенных в данной работе, ситуация складывается достаточно благоприятной. В принципе для постановки и осуществления теории механосинтеза наносистем в настоящее время имеется все необходимое, и главное, разработаны основы общей теории электронного строения вещества. Она может стать основой для создания эффективной прогностической теории, обеспечивающей практику знаниями того, какие исходные элементы (атомы или молекулы) надо выбрать для наносборки, каким образом и в какой последовательности их следует собирать для получения у создаваемого материала или изделия требуемых эксплуатационных свойств и функций. Предложены для обсуждения принципы и концепция теоретического обеспечения нанотехнологии [49, 61, 62]. Все существующее многообразие молекулярных структур систематизировано по признаку пространственной конфигурации (таких, как линейные, треугольные, образные, тетраэдрические, октаэдрические и т.д.). Такие молекулы составляют базис из стандартных блоков-молекул, предназначенных для проектирования и конструирования наноустройств и наноизделий. На их основе может быть построен каркас будущей конструкции, который затем может достраиваться и «отделяться» с помощью механических операций замещения, отщепления и присоединения отдельных атомов и/или функциональных групп. При этом достаточно сформулировать простые правила по выбору молекул как структурных блоков, и разработать инструкции по осуществлению основных операций наносборки («сварка», «склеивание», выполнение ответвлений, поворотов, отсоединение — присоединение и т.д.). Эти правила и инструкции можно сформулировать уже сегодня на основе имеющихся эмпирических и теоретических знаний в области теоретической химии и атомно-молекулярного дизайна с учетом последних разработок в данной области исследований. Для развития и усиления работ в данном направлении необходима исследовательская программа, координирующая фундаментальные исследования в области электронного строения вещества, прикладные работы по внедрению теоретических разработок и практическое осуществление механосинтеза.

4.5. Реакционная способность веществ

Реакционная способность веществ лежит в основе понимания природы и механизмов химической реакции. Известны две теории простых бимолекулярных реакций — теория столкновений и теория абсолют-

ных скоростей реакций. Обе теории основываются на аррениусовском представлении зависимости константы скорости реакции от температуры [63–70]. В целом проблема описания химической реакции понятна. Процессы превращения вещества так или иначе связаны с изменением структуры микрочастиц, участвующих в химической реакции, которые определяются характером межчастичных взаимодействий.

Проблема описания химической реакции заключается в том, что экспериментальные данные о реакционных процессах относятся к ансамблям микрочастиц с присущим для них распределением по энергиям и неопределенностью их пространственного положения.

Реакцию любой сложности можно представить как последовательность причинно обусловленных стадий расщепления и связывания микрочастиц вплоть до образования конечного продукта. В этом отношении проблема химической реакции может быть сведена к проблеме химической связи и межчастичным взаимодействиям в целом. Предлагаемые в разделах 4.1–4.3 подходы к описанию межчастичных взаимодействий позволяют уточнить общепринятое понимание природы и механизмов химических реакций.

Простые реакции. Большинство реакций может быть разбито на ряд стадий, которые являются а) мономолекулярными реакциями, когда отдельные молекулы распадаются на составные части или переходят в новую конфигурацию, или б) бимолекулярными реакциями, в которых пара молекул сталкивается и обменивается энергией, атомами или группами атомов [63, с. 416]. Большой круг реакций может быть объяснен на основе бимолекулярных столкновений. По таким одностадийным механизмам бимолекулярных столкновений идет большинство простых гомогенных реакций, димеризация алкенов и диенов и др., так что $A + B \rightarrow$ продукты. Их скорости зависят от того, насколько часто частицы A и B сталкиваются друг с другом. Эта частота столкновений пропорциональна концентрации как A , так и B , так что скорость реакции определяется как

$$-\frac{d[A]}{dt} = \kappa_2 [A][B], \quad (4.70)$$

что соответствует кинетике второго порядка (порядок реакции — это сумма показателей степеней всех концентраций компонентов входящих в уравнение скорости). Характерным для большинства реакций такого типа является то, что для константы скорости реакции выполняется уравнение Аррениуса

$$\kappa_2 = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, $\mathcal{E}_a$ — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Смысл аррениусовского уравнения заключается в следующем. В приближении бимолекулярных реакций условием протекания реакции являются: 1) собственно факт встречи (столкновения) частиц и 2) энергия столкновения должна быть достаточной для осуществления отдельного акта реакции. Согласно теории столкновений энергия столкновения должна быть не меньше энергии активации $\mathcal{E}_a$. Отсюда следует, что скорость κ_2 должна определяться как произведение частоты столкновений Z на долю частиц с энергией не менее $\mathcal{E}_a$. Эта доля находится из распределения Больцмана и равна $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)$. Из этого следует, что температурная зависимость выражается как

$$\text{скорость} = Z \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right). \quad (4.71)$$

В качественном отношении уравнения (4.70) и (4.71) отражают суть явления. Единственно, что их различает — это то, что частота столкновений сама зависит от температуры, тогда как множитель A в (4.70) не зависит от температуры.

Обратимся к уравнению теории столкновений [63, 70]

$$\kappa_2 = \sigma L (8kT/\pi\mu)^{1/2} \exp(-\mathcal{E}_a/RT), \quad (4.72)$$

в котором частота столкновений определена в соответствии с кинетической теорией газов

$$\kappa_2 = \sigma L (8kT/\pi\mu)^{1/2} \exp(-\mathcal{E}_a/RT), \quad (4.73)$$

где σ — сечение столкновений, которое для сферических частиц с радиусом R_A и R_B равно $\sigma = \pi(R_A + R_B)^2$, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц, N_A и N_B — число частиц в объеме v , причем $N_A/V + N_B/V = L$ — число Авогадро.

Сравнение рассчитываемых по (4.72) скоростей κ_2 с данными эксперимента дает в большинстве случаев значительные расхождения. Из (4.72) следует, что на скорость κ_2 влияют три фактора: 1) неопределенность относительной скорости микрочастиц; 2) неопределенность параметра $\mathcal{E}_a$, определяющего фактическое число активно эффективных столкновений; 3) неопределенность взаимной ориентации частиц и неопределенность межчастичного расстояния, соответствующего активации системы. Последний из перечисленных факторов учитывается введением в теорию параметра — сечения реакции σ^* , выраженное через P -фактор, так что $\sigma^* = P\sigma$. Из анализа уравнения (4.72) также следует, что входящий в него предэкспоненциальный множитель с физической точки зрения достаточно хорошо определен, и на его основе можно моделиро-

вать реакционные процессы. Что касается энергии активации $\mathcal{E}_a$, то это экспериментально определяемая величина.

По своему физическому смыслу энергия активации $\mathcal{E}_a$ представляет энергию связи между частицами A и B , т.е. $\mathcal{E}_a = u$. Согласно теории межчастичных взаимодействий энергия связи между частицами A и B имеет электрически-поляризационную природу (см. раздел 4.1 и 4.2). Это означает, что заданной структуре микрочастиц A и B соответствует вполне определенное распределение зарядов в виде мультипольного представления электронной плотности по (4.2). Из этого ряда наиболее существенными являются заряды и дипольные моменты. Заряд-зарядовые, заряд-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия представлены точными выражениями. Наряду с электростатическими взаимодействиями всегда присутствуют поляризационные или индукционные взаимодействия, которые также могут быть учтены при расчете энергии связи u .

Единственно неопределенным параметром, входящим во все соотношения типа (4.72), оказывается эффективное расстояние между микрочастицами в момент их разрыва (сцепления). В принципе его можно найти на основании экспериментальных данных $\mathcal{E}_a$ через посредство эффективного сечения σ , входящего в уравнение (4.72).

Как было отмечено выше, реакция представляет цепь причинно обусловленных элементарных актов расщепления и соединения микрочастиц. Это два взаимообратимых процесса, обусловленных реакционной способностью микрочастиц. При этом акт присоединения микрочастиц по сути представляет собой акт образования химической связи (см. раздел 4.2). Природа и механизм ее образования установлены и всецело определяются характером и интенсивностью взаимодействия между данными микрочастицами.

Фундаментальным свойством реальных микрочастиц является тот факт, что взаимодействия между ними на всех расстояниях вплоть до равновесного расстояния, соответствующего образованию химической связи, носит притягивательный характер. Поэтому, чтобы акт соединения микрочастиц состоялся, необходимо, чтобы энергия взаимодействия между ними в момент их столкновения была достаточной для образования химической связи, т.е. $u \geq u_c$. Для статистического распределения частиц это условие можно записать в виде

$$\eta = \exp\left(-\frac{u_c - u}{RT}\right), \quad (4.74)$$

где η — фактор, определяющий вероятность образования химической связи частицы AB ; по физическому смыслу $\mathcal{E}_a = u_c$. При достижении с $u \geq u_c$, величина η становится больше единицы, и реакция принимает взрывной характер. При $(u_c - u) \approx RT$ скорость реакции присоединения определяется

преимущественно предэкспоненциальным множителем в (4.72). При ($u_c - u$) < RT величина η становится меньше единицы и экспоненциально быстро уменьшается по мере уменьшения энергии взаимодействия u . Величина η принимает вполне определенный физический смысл, заключающийся в условии образования химической связи частицы AB . Энергию взаимодействия между частицами A и B в общем случае можно представить как

$$u(r) = -\frac{q_A q_B}{r_{AB}} = -\frac{q_A p_B}{r_{AB}^2} - \frac{p_B p_A}{r_{AB}^3} \cos(\hat{AB}) - \frac{k I_A I_B \alpha_A \alpha_B}{r_{AB}^6 (I_A - I_B)}, \quad (4.75)$$

где первое слагаемое представляет взаимодействие между зарядами q_A и q_B частиц A и B , второе слагаемое — заряд-дипольное взаимодействие, третье — диполь-дипольное взаимодействие, четвертое — индукционно-поляризационное взаимодействие; p_A и p_B — дипольные моменты частиц A и B , r_{AB} — расстояние между частицами A и B , α_A и α_B — поляризуемости частиц A и B , I_A и I_B — потенциалы ионизации частиц A и B , k — коэффициент.

Уравнение (4.75) применимо к анализу реакционной способности веществ в газовой фазе. Наибольшей величины энергия взаимодействия достигается в случае ионизированных частиц; она намного больше химической связи гипотетической частицы AB ; этим объясняется сверхактивность ионов. Следующим по значимости вклада в энергию $u(r)$ выступает член, представляющий взаимодействие ионизированной частицы A с дипольной частицей B ; в газовой фазе реакции такого типа встречаются весьма редко. Третье слагаемое в (4.75) представляет энергию притяжения между дипольными частицами; их интенсивность зависит от численных значений дипольных моментов частиц A и B , а также от взаимной ориентации сталкивающихся частиц A и B . Наличие дипольного момента у атома водорода и у атомов щелочных металлов делает их чрезвычайно активными в реакциях присоединения. Нетрудно убедиться в

том, что для них ($p \geq 5D$) энергия притяжения $u_{p-p} = -\frac{p_A p_B}{r^3} \cos(\hat{AB})$ на

характерных межчастичных расстояниях $r_{AB} \approx a_A + a_B$ (a_A и a_B — радиусы частиц A и B) оказывается соизмеримой с энергией связи с u . В результате экспонента η становится близкой к единице и даже превышающей ее, т.е. $\eta \geq 1$. Теперь скорость реакции $A+B$ в преобладающей степени определяется столкновительными процессами. Именно этим объясняется высокая химическая активность атомов I группы таблицы Менделеева. Причем теоретическая зависимость активности атомов I группы от величины дипольного момента подтверждается экспериментально установленным фактом повышения химической активности этих атомов в ряду увеличивающегося порядкового номера Z в таблице Менделеева от Li к Cs [71]. Это связано с тем, что с увеличением Z увеличивается радиус атома и, соответственно, увеличивается его дипольный момент. Надо отметить еще

и то, что у атомов щелочных металлов очень большие поляризуемости. Поэтому к энергии u_{pp} добавляется достаточно большая энергия индукционно-поляризационного взаимодействия (4-й член в (4.75)).

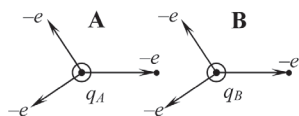


Рис. 4.10. Схема ориентации атомов (на примере атомов III группы) как результат взаимодействия их локальных дипольных моментов

Дипольная структура атомов объясняет высокую активность атомов III-VII групп таблицы Менделеева. Взаимодействие между атомами осуществляется благодаря наличию у атомов локальных дипольных моментов, образованных жестко связанными между собой зарядом остова атома и каждым из валентных электронов (см. раздел 3.1). Их эллиптические орбиты имеют высокую направленность, и атомы стремятся расположиться так, чтобы энергия притяжения между ними была максимальной. Этот эффект обязан закону взаимодействия дипольных моментов, согласно которому взаимное влияние диполей частиц *A* и *B* друг на друга вызывает вращающий момент, который тем самым стремится выстроить диполи вдоль линии по типу «голова — хвост». На рис. 4.10 схематически показано такое построение на примере атомов III группы. Локальный дипольный момент p_{Ai} молекулы *A* по отношению к локальным дипольным моментам p_{Bi} молекулы *B* занимает положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии данной системы *AB*. При этом момент p_{Ai} располагается непосредственно напротив углового сектора, образованного диполями p_{Ai} . В результате диполью p_{Ai} открывается поверхность остова атома *B*, имеющего эффективный заряд q_B . Возникает взаимодействие между ними, которое согласно (4.75) определяется как

$u_{pq} = -\frac{p_A q_B}{r_{AB}^2}$. Энергия u_{pq} может принимать весьма большие значения на расстояниях, соответствующих моменту столкновения частиц *A* и *B*, поскольку заряд остова q_B пропорционален порядковому номеру элемента в данном периоде (см. раздел 3.1). При проведении строгих расчетов энергии $u(r)$ атомов III-VII групп кроме основного члена pq и следует учитывать и другие вклады, в первую очередь, диполь-дипольные, которые дают частично притягивательную и частично отталкивательную составляющие. Для качественной оценки энергии $u(r)$ взаимодействия атомов щелочных металлов и для понимания механизма формирования их энергии u_{AB} можно ограничиться приближением

$$u_{AB} = -\frac{p_A q_B}{r_{AB}^2}. \quad (4.76)$$

Для характерных величин $p_A \approx 5D$, $q_B \approx 2e$, $r_{AB} \approx 1,5A$, она по порядку величин равна $u_{AB} \approx (3-4)\text{эВ}$. Этой величины u_{AB} достаточно для образования химической связи. Тем самым обеспечивается условие $u_c - u \approx 0$, при котором экспонента η по (4.74) близка к единице и реакционная способность атомов III-VII групп определяется преимущественно столкновительными процессами, что, собственно, и подтверждается экспериментом [64, 65, 68, 75].

Что касается атомов II и VIII групп, то их локальные моменты точно взаимно скомпенсированы и энергия взаимодействия по (4.76) определяется преимущественно индукционно-поляризационным членом (4-ый член в (4.75)). Этой энергии недостаточно для образования химической связи между этими атомами, а величина $(u_c - u)$ достигает больших значений, что приводит к резкому уменьшению экспоненты в (4.72). Низкая реакционная способность атомов II и VIII групп также подтверждается экспериментальными наблюдениями. Аналогичный подход к анализу реакционной способности применим и к радикалам. У них, как и у атомов, реакционная способность проявляется в наибольшей мере [72].

В целом реакция присоединения в элементарном акте — это переход 2-х частиц в устойчивое состояние, мерой которого служит энергия связи. Скорость реакции присоединения определяется в противостоянии, с одной стороны, сил притяжения, присущих самим микрочастицам, а с другой стороны, сил действующих со стороны внешнего окружения. При заданных (стандартных) условиях бимолекулярной реакции $A+B \rightarrow AB$ ее характер и скорость реакции определяются только электронным строением частиц, в простейшем случае атомов A и B . Именно строение атомов предопределяет у них дипольную структуру, которая и является первопричиной межчастичных взаимодействий. Фактически описание реакции сводится к описанию элементарных актов связывания атомов (радикалов) в молекулы (соединения).

По своей сути представления о химической реакции как результата межчастичных (в общем случае мультиполь-мультипольных) взаимодействий раскрывают смысл вводимого в теорию химических реакций понятия химического родства [73, с. 118].

Реакции расщепления по своему действию (проявлению) обратны реакции присоединения и, по сути, являются фактом разрыва химической связи. В этом отношении к анализу такого рода реакций применим рассмотренный выше подход, основанный на понимании природы и механизмов химической связи. При этом задача точно поставлена и сводится к установлению условий, при которых целостная микрочастица AB может быть расщеплена на ее составляющие A и B . Мерой устойчивости исходного состояния (AB) выступает энергия связи между частицами A и B в составе комплекса AB . Очевидно, что для разрыва связи, объединяющей частицы A и B в единое целое, необходимо и достаточно преодолеть силы связи и тем самым перевести частицы в новое (одномоментное) состояние, для которого энер-

гию связи можно принять равной нулю. Это означает, что действующим извне силам необходимо преодолеть энергетический барьер $u_c = \mathcal{E}_a$.

В газовой фазе частицы AB находятся в условиях непрерывных соударений, поэтому к ним применимо статистическое описание, согласно которому и в соответствии с больцмановским распределением доля частиц, преодолевающих барьер $\mathcal{E}_a = u_c$, равна

$$N = N_o \exp\left(-\frac{u_c}{RT}\right).$$

Отсюда следует вывод об активационном характере реакций расщепления и к ним может быть применимо уравнение теории соударений (4.72).

В теории столкновений основным механизмом реакции расщепления принимается интенсивность соударений, когда кинетическая энергия сталкивающихся частиц достаточна для разрыва химической связи u_c . При этом несоответствие между рассчитываемыми величинами и экспериментальными данными относят на счет проявления различных эффектов, таких как, стерический фактор. По сути, в теории столкновений электрические свойства комплексов AB игнорируются. В этом отношении модели, принимаемые в теории абсолютных скоростей реакций, ближе к описанию реальных процессов. Преимуществом данной теории является то, что в нее изначально вводится P -фактор (в выражение для константы скорости реакции). В ее основе лежит представление о переходном состоянии реакции, которое разделяет исходное состояние реагентов реакции и конечное состояние продуктов этой реакции [63–70]. Описание реакции типа $AB \rightarrow A+B$ можно уточнить, исходя из представлений об электронном строении микрочастиц, изложенных в разделах 4.1 и 4.2.

По сути, проблема описания перехода от AB к продуктам A и B заключается в установлении характера взаимодействия исходных частиц AB между собой. Характерной особенностью исходных частиц AB является их молекулярное состояние и присущее им свойство насыщения химических связей. Потенциальная функция молекулярных веществ имеет минимум энергий связи (физической связи), соответствующий равновесному состоянию между молекулами AB . Численно энергия межмолекулярной связи u_m существенно меньше энергии химической связи и обычно не превышает (3–4) ккал/моль. Но она больше тепловой энергии (при обычных температурах). В этом случае энергия u_m выступает в роли энергетического барьера, обеспечивающего частицам AB устойчивость и их молекулярную индивидуальность; то есть столкновения между частицами AB не достаточно сильны, чтобы преодолеть барьер u_m . По мере увеличения температуры вероятность преодоления этого барьера u_m по-

вышается в соответствии с больцмановским фактором $\exp\left(\frac{-u_m}{RT}\right)$.

Надо полагать, что именно температура выступает в роли инициатора и регулятора реакции. При низких температурах столкновения между частицами слабы и реакция $AB \rightarrow A + B$ не идет. Реакция становится возможной, когда тепловая энергия RT становится соизмеримой с энергией межчастичной связи u_m . Физически это означает, что в результате активного столкновения частицы преодолевают барьер u_m и сближаются до расстояний, соответствующих внутримолекулярным расстояниям, на которых начинают проявляться взаимодействия, характерные для атомов. На таких внутримолекулярных расстояниях действуют кулоновские силы между зарядами остовов и электронами разных атомов, которые способны разорвать химическую связь атомов комплекса AB . В результате образуются активированные комплексы $(ABAB)^*$, у которых связи $A-B$ уже разорваны и микрочастицы A и B переходят в квазисвободное состояние. Такие активированные комплексы $(AB)^*$ потенциально содержат в себе как продукты A и B , так и реагенты AB . Вероятность их образования зависит только от электронного строения частиц A и B (см. раздел 4.2). Итак, реакция распада типа $AB \rightarrow A + B$ осуществляется в следующей последовательности: 1) в результате активированных соударений частиц AB преодолевается барьер u_m , который представляет собой энергию физической связи между молекулами $AB-AB$; 2) образуется активированный комплекс $(ABAB)^*$, в котором химические связи между атомами $A-A$, $A-B$ и $B-B$ почти равноправны; 3) распад активированного комплекса $(ABAB)^*$ на продукты A и B и/или реагента AB .

Согласно данной модели на первой стадии химической реакции происходит в сближение реагентов (путем преодоления барьера u_m) до расстояний, при которых электронные оболочки атомов перекрываются, и на второй стадии осуществляется переключение химической связи $A-B$ с атома реагента на атом продукта $A-A$ и $B-B$. Эта модель универсальна и применима к любым молекулам и соединениям, поскольку элементарный акт превращения в конечном итоге сводится к переключению химической связи с одного из атомов реагента на один из атомов продукта. Механизм переключения химической связи не отличается от механизма формирования химической связи, но осуществляется он в конкуренции за связь с материнским атомом. Количественно энергия переключения связи s и соответствует энергии активации реакции. В свою очередь величина Δu_c определяется разностью энергии связи между атомами реагента $A-B$ и энергии связи между атомами продукта $A-A$ (и $B-B$), т.е. $\Delta u_c = u_{A-B} - u_{A-A}$. Возможные вариации энергий u_{A-B} и u_{A-A} объясняют широкий диапазон наблюдаемых энергий активации $\mathcal{E}_a = \Delta u_c$ реакций расщепления.

При исследовании реакционной способности веществ в растворах нет оснований для пересмотра природы и механизмов атомно-молекулярных превращений. Электрически поляризационная природа явления структурных преобразований универсальна и опирается на фунда-

ментальные законы электромагнетизма. Механизмы реакции всецело определяются структурой вступающих во взаимодействие микрочастиц. Соответствующая им электрическая структура (в виде мультипольного представления электронной плотности) предопределяет характер взаимодействия между этими микрочастицами. Именно характер и интенсивность межчастичных взаимодействий определяют реакционную способность в каждом элементарном акте преобразования микрочастиц — их присоединения или их расщепления.

Особенность реакций в растворах связана с преодолением сольватной оболочки. Эта стадия предшествует непосредственному взаимодействию компонентов A и B [67,65]. Дело в том, что в растворах реагенты A и B окружены молекулами растворителя P . Образованные при этом сольваты AP и BP представляют собой связанные между собой реагенты A и B с молекулами P растворителя, устойчивость которых, опять же, определяется электрической структурой микрочастиц A , B и P . Это означает, что микрочастицы A и B , чтобы совершить акт присоединения в реакции $A+B \rightarrow AB$, должны преодолеть энергетический барьер u_p , создаваемый сольватными оболочками P .

В настоящее время расчет влияния растворителя на ход реакции базируется на теории сольватации ионов и молекул в растворах, в основе которых лежат континуальные модели [64–69]. Согласно этим моделям среда, в которую погружены изучаемые частицы A и B принимается как сплошная и непрерывная. Мерой влияния растворителя на реакционную способность веществ является диэлектрическая проницаемость растворителя. Принципиальный недостаток всех этих теорий очевиден и заключается в неправомерной замене атомно-молекулярной структуры сольватона на границе «микрочастицы A (и B) — растворитель P » сплошной средой. Действительно, преактивационный барьер u_p формируется в результате прямого взаимодействия каждой из микрочастиц A и B с прилегающими к ним молекулами растворителя P . Влияние молекул 2-го и последующих слоев молекул растворителя на энергию u_p быстро спадает и им в первом приближении можно пренебречь.

Эффект сольватации — это проявление межчастичных взаимодействий и его количественное описание должно опираться на теорию межатомных (межмолекулярных) взаимодействий (см. раздел 4.1 и 4.2). При разработке континуальных теорий сольватации также принимаются представления об электростатических и поляризационных взаимодействиях [67, 68]. Но в методическом отношении идея непрерывной среды остается для этих теорий основополагающей. Как было отмечено выше, мерой эффекта растворителя при этом выступает диэлектрическая проницаемость ϵ . Но именно введение в описание эффекта сольватации диэлектрической проницаемости представляется неприемлемым. Во-первых, диэлектрическая проницаемость — это макроскопическая величина. Она является результа-

том усреднения перманентных и индуцированных дипольных моментов по всему объему раствора. Именно для растворов (особенно для ионных растворов) характерна явно выраженная неоднородность в распределении зарядов и дипольных моментов, а, следовательно, и неоднородность диэлектрической проницаемости. Чтобы учесть данное обстоятельство, зачастую прибегают к экстраполяционным процедурам, исходя из установленных ранее зависимостей диэлектрической проницаемости от температуры, напряженности электрического поля и т.д. Такой подход неприемлем в методическом отношении, поскольку экстраполируемые свойства остаются среднестатистическими и не отражают действительные изменения в микроструктуре раствора и тем более на границе между молекулами вещества (A , B) и раствора (P). Во-вторых, к раствору в пограничном состоянии (на стадии, предшествующей реакции соединения A и B) вообще неприменимо макроскопическое описание в виде диэлектрической проницаемости. Слиянию A и B препятствует барьер u_p , создаваемый энергией связи между молекулами растворителя P и частицами реагентов A и B . В случае ионных растворов этот барьер u_p формируется молекулами растворителя, которые в сильном поле ионов поляризуются, так что в пограничной преактивационной области их дипольные моменты оказываются ориентированными по отношению друг к другу по-разному в зависимости от знака заряда ионов A и B . Встречная ориентация диполей p_p приводит к энергии взаимного отталкивания сольватонов A_p и B_p , а однонаправленная ориентация — к энергии притяжения. Этим, собственно, и определяется физическая сущность барьера u_p . Толщина преактивационного барьера равна приблизительно двум характерным размерам молекул растворителя и к их описанию статистические методы не применимы в принципе. В-третьих, диэлектрическая проницаемость раствора является неаддитивной величиной; она является неоднозначной функцией строения самих микрочастиц (их поляризуемости, дипольного момента), а также строения образуемых ими комплексов и ассоциатов (см. также по этому вопросу [40; 9, с. 266–270]).

На рис. 4.11 схематически показаны однозарядные и разнозарядные ионы в растворителе. На больших расстояниях между ионами (рис. 4.11а) их взаимодействие минимально и почти не влияет на скорость протекания реакции. Относительное положение ионов определяется диффузионными процессами или процессами перемешивания. На расстояниях, соответствующих преактивационной области (рис. 4.11б), между микрочастицами реагентов A и B и растворителя P возникают взаимодействия. К числу наиболее существенных из них следует отнести заряд-зарядовые, заряд-дипольные, диполь-дипольные взаимодействия в соответствии с (4.75).

На рис. 4.11 видно, что характер взаимодействия между ионами при переходе в раствор в принципе такой же, как по (4.75). Разнозарядные ионы ориентируют диполи молекул растворителя, так что образуемые ими сольватоны сохраняют на своих оболочках (поверхностях) свои заряды. По-

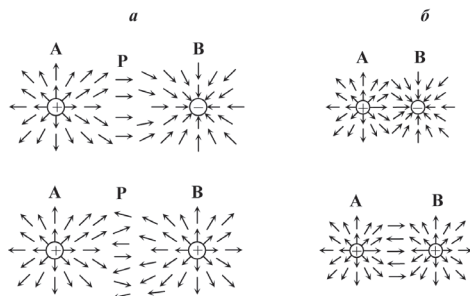


Рис. 4.11. Схематическое изображение взаимодействия зарядов в дипольном растворителе Р:

а — заряды *А* и *В* на относительно больших расстояниях;
б — заряды *А* и *В* на относительно небольших расстояниях

этому однозарядные сольватоны взаимно отталкиваются, а разнозарядные сольватоны взаимно притягиваются, что означает фактическое отсутствие предактивационного барьера u_p . Наличие растворителя влияет только на скорость реакции, а механизм реакции соединения $A+B \rightarrow AB$, в конечном итоге, определяется преимущественно электрическим взаимодействием между ионами *А* и *В*. Такая предельно простая ситуация характерна только для ионных растворов. В случае, когда в качестве реагентов выступают дипольные молекулы, расчет предактивационного барьера u_p резко усложняется. Хотя, в общем, и целом задача остается по своей постановке относящейся к области межатомных и межмолекулярных взаимодействий.

Реакции отсоединения или расщепления $AB \rightarrow A+B$ обратны реакциям присоединения $A+B \rightarrow AB$. В этом отношении их объединяет единство описания взаимодействия между компонентами *А* и *В* в присутствии растворителя *Р*. Но влияние растворителя на ход реакции расщепления здесь становится решающим. Фактически тип выбранного растворителя предопределяет саму возможность реакции расщепления.

В своей постановке задача сводится к анализу составляющих межчастичного взаимодействия при переходе комплекса *АВ* (устойчивого в некоторой стандартной среде) в растворитель, в котором этот комплекс может распасться на компоненты продукта *А* и *В*.

$$u(r) = \frac{-q_K q_{Cl}}{r_{KCl}} + \frac{q_K P_p \eta_K}{r_{KP}^2} + \frac{q_{Cl} P_p \eta_{Cl}}{r_{KP}^2}, \quad (4.77)$$

где второе и третье слагаемые представляют энергию притяжения между молекулами растворителя (воды) и эффективными зарядами молекулы *KCl* на ее полюсах (см. рис. 4.12). Коэффициенты η_K и η_{Cl} определяют число молекул воды, окружающих атомы калия и хлора, соответственно.

Уравнение (4.77) соответствует балансу действующих в данной системе энергий. С одной стороны — энергия ковалентной связи u_c молекулы *KCl*, и с другой стороны, — энергия разрыва этой связи, обусловливаемая силами со стороны молекул растворителя. Из рис. 4.12 видно, что

действие этих сил направлено вдоль оси молекулы KCl , совпадающей с вектором ее химической связи.

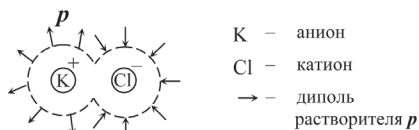


Рис. 4.12. Формирование молекул типа KCl в дипольном растворителе P

Оценка величин энергии взаимодействия u_{pq} , входящих в уравнение (4.77), при заданных параметрах $p_p \approx 2,6 D$, $q_K \approx q_{Cl} \approx 4,8 \cdot 10^{-10}$ ед. CGS, $r_{pK} \approx r_{pCl} \approx 3 \text{ \AA}$, дает $u_{pq} \approx 1 \text{ эВ}$. Удвоенное действие сил на разрыв дает $2u_{pq} \approx 2 \text{ эВ}$. Учитывая кооперативный характер действия сил со стороны молекул растворителя, при $\eta_K \approx \eta_{Cl} \approx 2$, энергия растворителя становится достаточной для разрыва молекулы на ее составляющие атомы K и Cl .

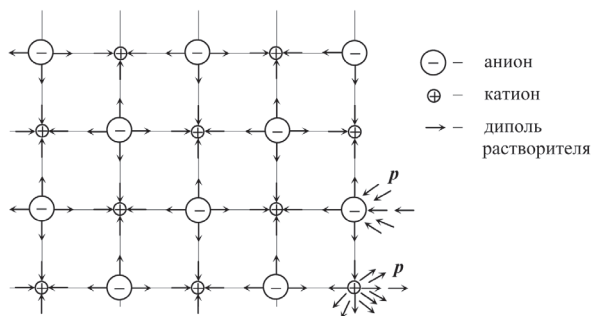


Рис. 4.13. Иллюстрация механизма отщепления ионов от кристалла (типа KCl)

Аналогичным образом действует механизм отщепления ионов от кристаллов (типа KCl). На поверхности кристалла ионы удерживаются силами, направленными вовнутрь кристалла (рис. 4.13). В первом приближении энергию связи поверхностных ионов можно оценить как $\frac{1}{6} u_c$: из 6 связей для каждого из ионов, действующих в объеме кристалла, 4 связи на поверхности находятся в плоскости поверхности кристалла и не участвуют в противодействии внешним силам отрыва ионов; единственной противодействующей силой является сила связи, перпендикулярная поверхности и направленная внутрь кристалла. Энергию связи выделенного иона на поверхности кристалла можно оценить на уровне $1,5 \text{ эВ}$; за счет реконструкции поверхности она несколько увеличивается и может достигать $(2-2,5) \text{ эВ}$. По порядку величин этой энергии соответствует энергия диполь-ионного взаимодействия между ионами кри-

сталла и молекулами растворителя (воды). Благодаря четко выраженной ориентации диполей молекул воды на заряды ионов, силы ион-дипольных взаимодействий всегда направлены в сторону растворителя, т.е. они стремятся оторвать ионы от кристалла. Энергия u_{pq} каждой молекулы по (4.77) оценивается величиной $u_{pq} \approx 1 \text{ эВ}$. За счет кооперативного действия молекул растворителя $\eta_p > 2$ энергия сольватации становится достаточной для отрыва ионов от кристалла и переноса их в объем растворителя.

Пример с комплексом KCl иллюстрирует механизм отрыва (отщепления) реакции $AB \rightarrow A+B$. Он определяется «силой» растворителя, которая, в свою очередь, определяется структурой молекул растворителя. Обязательным условием ионных реакций отщепления является наличие у молекул растворителя дипольного момента, который к тому же должен иметь достаточно большую величину. Этот вывод подтверждается имеющимися наблюдениями растворимости ионных систем в различных растворителях.

Механизм реакции отщепления других неионных систем остается таким же, основанным на взаимодействии микрочастиц реагента AB с молекулами растворителя в соответствии с их «электрической» структурой, которая определяется в первую очередь их дипольным моментом и поляризуемостью в соответствии с (4.75).

Анализ реакций присоединения и отщепления позволяет также сделать вывод о том, что природа растворения различных веществ является чисто электрической, а механизм растворения основан на взаимодействии присущих микрочастицам электрических мультиполей (зарядов, диполей, квадруполь и т.д.).

Одним из центральных вопросов реакционной способности веществ является вопрос влияния на скорость реакции «третьих» веществ [47, 65, 68, 69, 73, 74]. Таковыми могут выступать примеси в реакторе, стенки сосуда, специальные добавки, объединяемые общим для них понятием — катализаторы. Их введение может ускорять или замедлять ход реакции. С другой стороны, напрашивается предположение, что в основе всех наблюдаемых явлений с участием «третьего» вещества лежит общий для них механизм воздействия на ход реакции, т.е. он должен быть родственным механизму самой реакции. Одним из наглядных примеров, иллюстрирующих данную проблему, может служить поверхность с некоторыми контролируемыми свойствами.

Рассмотрим металлическую поверхность в гипотетическом приближении идеальной решетки, образованной катионами в узлах этой решетки (рис. 4.14). Характерной особенностью металлической поверхности является ее выраженная дипольная структура, создаваемая поверхностными катионами Me^+ и окружающими его электронами. Возникновение диполей $p = le$ (где e — элементарный заряд, l — расстояние между катионом и электроном) связано с тем, что на границе раздела сред имеет место структурный скачок, в результате чего на поверхности нарушается

симметрия в распределении зарядов, свойственная объему кристалла. Поверхность представляет 2-х мерную решетку с периодически изменяющимися зарядами.

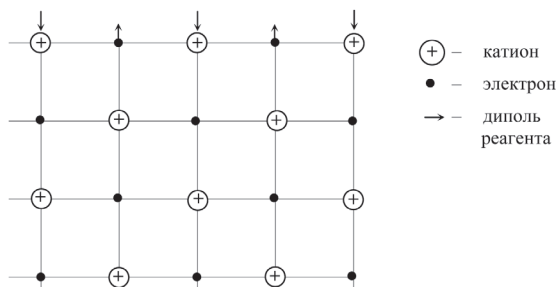


Рис. 4.14. Схематическое изображение решетки металла.
На поверхности металла возникают силы кулоновского взаимодействия с молекулами растворителя

Наличие зарядов на поверхности металла не может не сказаться на скорости реакции типа $AB \rightarrow A+B$. Молекулы реагента AB вступают во взаимодействие с поверхностью по механизму заряд-диполь, заряд - индуцированный диполь в зависимости от строения молекул AB . Наиболее существенный вклад во взаимодействие поверхности с молекулами вносит энергия взаимодействия заряда катиона q_n с дипольными моментами p_{AB} молекул реагента

$$u_{pq} = -\frac{p_n q_n}{r_{pq}^2}, \quad (4.78)$$

где r_{pq} — расстояние между катионом и молекулой. Здесь существенным представляется то, что радиус катионов металлов очень мал, а эффективное расстояние r_{pq} определяется преимущественно расстоянием между катионом и дипольным моментом. В силу малости этого расстояния r_{AB} энергия u_{pq} по (4.78) даже при относительно небольших дипольных моментах p_{AB} оказывается достаточной для того, чтобы вплотную притянуть молекулы AB к поверхности металла. На последующей стадии взаимодействия происходит диссоциация молекулы $AB \rightarrow A+B$. Этому акту благоприятствует строение химической связи как системы остовов атомов A и B , связанных общей эллиптической орбитой (см. раздел 4.2); в своем периодическом движении электроны приоткрывают поверхности остовов и делают их доступными для взаимодействия с зарядами поверхности. В результате действия сил кулоновского притяжения со стороны локальных зарядов молекула AB распадается на составляющие ее атомы A и

B , которые в свою очередь в силу присущей им активности объединяются и образуют молекулы A_2 , B_2 и AB . Относительная доля их зависит от соотношения энергии связи молекул продукта. Примером может служить реакция расщепления $HI \rightarrow H_2 + I_2$, в которой образование продукта молекул H_2 преобладает над рекомбинацией HI , поскольку устойчивость связи $H-H$ существенно больше, чем связи $H-I$.

Каталитическую избирательность металлических поверхностей можно объяснить различием параметров 2-х мерной решетки и соответствующим различием в распределении зарядов на поверхности у различных металлов. Каталитическая эффективность реакции определяется соответствием в распределении зарядов на поверхности и строением молекул реагента, т.е. скорость реакции в присутствии металлической поверхности в одинаковой степени зависит как от строения реагентов, так и от строения металла. Это означает, что условием повышения выхода продукта каталитической реакции, по сути, является условие комплементарности строения металлической поверхности и молекул реагента. Особенность строения металлических поверхностей позволяет в наибольшей мере выявить сущность катализа как способности активной поверхности к расщеплению (диссоциации) молекул реагента на ее составляющие частицы. Эта особенность металлических поверхностей заключается в том, что молекулы реагента могут сближаться с зарядами поверхности на предельно малые расстояния, ограничиваемые только радиусом катионов данного металла.

У ионных кристаллов электрическая топология поверхности такая же, как у металлических кристаллов, тем не менее, их активность существенно ниже, чем у металлических катализаторов. Дело в том, что электрический рельеф поверхности ионных кристаллов определяется катионами Me^+ и анионами Hal^- . Радиус анионов галогенов Hal^- намного больше радиуса катионов Me^+ и он, по сути, ограничивает возможность сближения молекул реагента с зарядами поверхности. Именно данное обстоятельство позволяет объяснить малость энергии взаимодействия по (4.78), которая не обеспечивает условий для диссоциации и расщепления молекул реагента на ионных поверхностях.

Поверхности других классов веществ (молекулярных, ковалентных, протонных) также обладают определенной активностью, о чем свидетельствуют их свойства адгезии, адсорбции и абсорбции. Природа активности поверхности веществ, у которых электрические заряды в явном виде отсутствуют, связана с явлением поляризации атомов или молекул на границе раздела фаз [9]. Суть данного явления заключается в том, что баланс сил, действующих на каждую элементарную частицу в объеме вещества, нарушается на его поверхности. Внешне атомы или молекулы подвергаются одностороннему действию сил внутренних микрочастиц. Эти силы имеют обычную электрическую природу; их интенсивность зависит от характера связи между структурными единицами и их электронного строения. Направлен-

ное действие этих электрических сил приводит к поляризации атомов или молекул и возникновению индуцированных дипольных моментов (рис. 4.15). Наличие дипольных моментов частиц на поверхности делает эту поверхность электрически активной. Если частица реагента над поверхностью имеет заряд и/или дипольный момент, то в результате диполь-дипольных или заряд-дипольных взаимодействий они притягиваются поверхностью и обуславливают тем самым явления адсорбции и абсорбции.

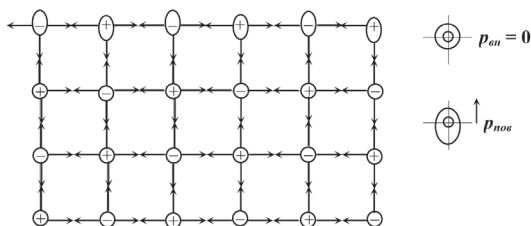


**Рис. 4.15. Схематическое изображение ионной решетки (типа KCl).
На поверхности кристалла возникают дипольные моменты $p_{\text{поверх}}$,
делающие поверхность химически активной**

Понятно, что каталитическая способность «дипольных» поверхностей значительно уступает «зарядовым» («ионным») поверхностям. Этот факт объясняется тем, что заряд имеет максимально возможную напряженность электрического поля и, соответственно, максимальную способность притягивать к себе микрочастицы. Аналогичным образом можно подойти к объяснению каталитической способности активной среды в виде нормированных примесей, растворов и др. Во всех случаях механизм воздействия «третьей» среды на ход реакции един и основан на взаимодействии частиц реагента с частицами вспомогательной среды с последующей генерацией более активных микрочастиц, обеспечивающих ускорение реакционных процессов.

Таким образом, сущность катализа в конечном итоге сводится к фундаментальному явлению электрического взаимодействия между микрочастицами. Роль катализатора заключается в образовании на его поверхности более активных микрочастиц, ускоряющих выход продукта реакции. Число элементарных актов реакции увеличивается, но каждый из элементарных актов реакции является актом взаимодействия зарядов и/или дипольных моментов участвующих в реакции частиц.

Все объекты окружающего нас мира структурированы по типу физической или химической связи. Неорганические вещества структурированы преимущественно по типу связи — металлические, ковалентные и ионные. Органические вещества преимущественно относятся к классу молекулярных структур. Их надатомная и надмолекулярная структура причинно обусловлена электронным строением атомов и молекул (см. разделы 4.1–4.3).

Причинная обусловленность строения вещества электронным строением составляющих его атомов и молекул лежит в основе понимания явления **самоорганизации** вещества [47, 74–77]. Из предшествующего анализа следует, что сущность самоорганизации вещества заключается в присущей атомам и молекулам способности к связыванию. Механизм связывания микрочастиц основан на электрически-поляризационных взаимодействиях между электрическими мультиполями, носителями которых выступают собственно атомы и молекулы. В данном случае мультиполи – это способ представления электронной плотности микрочастиц в виде разложения по пространственным координатам, а именно, по монополям (зарядам), диполям, квадрупольям, октупольям и т.д. Интенсивность взаимодействия (притяжения) между микрочастицами также зависит от расстояния между ними.

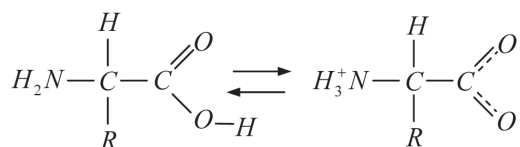
С другой стороны, связывание микрочастиц и формирование конденсированного (плотного) состояния вещества определяется термодинамическими параметрами окружающей среды – температурой, давлением, электрическими и магнитными полями. Рассмотрение межчастичных взаимодействий в их единстве с текущими параметрами окружающей среды позволяет проследить за эволюцией вещества в процессе геологических формообразований на Земле. Основные стадии образования вещества тщательно исследованы в лабораторных условиях. Установлено, что при заданном составе вещества и заданных параметрах состояния структура и свойства вещества могут быть точно воспроизведены. Это служит эмпирическим подтверждением обусловленности строения вещества электронным строением составляющих его микрочастиц.

Идея причинной обусловленности строения вещества электронным строением составляющих его атомов и молекул применима к объяснению последовательного усложнения структуры биологических объектов в процессе их формирования. Выше были отмечены характерные особенности углерода, выделяющие его в ряду других элементов таблицы Менделеева. Ни один из элементов, даже из числа непосредственно примыкающих к углероду в периодической системе, не обладает уникальным сочетанием присущих углероду свойств таких, как способность к образованию длинных, устойчивых, разветвленных и сшитых цепей, двойных связей и циклических соединений. Бор не подходит на роль органогена, поскольку его тригональная конфигурация не обеспечивает благоприятную пространственную симметрию его соединений. Недостатком азота как потенциального органогена является то, что длинные цепи атомов азота неустойчивы. А возможности кремния в этом отношении ограничены относительно невысокой прочностью связи $Si-Si$, а также неспособностью образовывать двойные связи [47, 70].

Именно углерод с его высокосимметричной тетраэдрической структурой стал основой для построения наблюдаемого органического разнообра-

зия, которое, в свою очередь, сформировало ту «элементную базу», обеспечившую самую возможность возникновения органического мира растений и живых организмов. Живые организмы представляют собой в конечном итоге сложное сочетание молекул на углеродной основе, которые обеспечивают условия, необходимые для жизнеобеспечения и жизнедеятельности.

К числу наиболее простых соединений углерода относятся углеводороды. Они состоят из атомов углерода и водорода. При этом все четыре валентных электрона образуют четыре простые связи с другими атомами. Отличительная особенность углеводородов — их низкая реакционная способность, обусловленная свойством «насыщения» связей (оно нашло свое отражение в их названии — парафины (алканы)). Химические свойства парафинов значительно отличаются от свойств силанов SiH_4 и азотоводородов. Простые алканы C_nH_{2n+2} иллюстрируют многообразие соединений, которые может образовывать углерод благодаря своей способности создавать длинные устойчивые цепи. Алкилгалогениды перекидывают мостик от химически инертных алканов к структурному многообразию производных углеродов — спиртам, эфирам, альдегидам, кетонам, аминам, а также аминокислотам, являющимся структурными единицами белков. С точки зрения логики структурообразования представляется важным выделить и подчеркнуть преемственность между метаном CH_4 как простейшим из углеводородов и аминокислотами, которые представляют сочетание карбоновой кислоты и аминной группы в одной молекуле. Они описываются общей формулой [78]



в которой R означает боковую группу, отличающую аминокислоты друг от друга. Атом углерода, от которого ответвляется боковая группа, называется α - углеродом. В растворе аминогруппа NH_2 и карбоксигруппа $COOH$ в составе аминокислоты ионизируются и образуют цвиттер-ион. В процессе построения белков аминокислоты соединяются с помощью так называемой пептидной связи, формируя тем самым первичную, наиболее устойчивую, структуру белка.

В белках живых организмов имеются 20 типов аминокислот. Некоторые из них имеют углеводородный состав. В случае гидрофобных групп молекул белковые цепи в водном растворе складываются таким образом, что они (гидрофобные группы молекул) обращены вовнутрь. Некоторые остатки аминокислот несут на себе эффективные заряды. Другие группы обладают полярностью, что делает их совместимыми с водным окружением. Наибольшая устойчивость белков достигается, когда гидрофобные

группы направлены вовнутрь, а заряженные группы — наружу. Важную роль в белках играют водородные связи; они возникают между кислотным атомом карбонильной группы и атомом водорода аминокислоты, принадлежащей полипептидной цепи. Примером может служить высокая устойчивость белковой цепи, свернутой в правостороннюю α -спираль [79]. Регулярный поворот аминокислот вдоль общей белковой цепи приводит к формированию вторичной структуры белка.

Третичная структура соответствует пространственной структуре белковой макромолекулы, образуемой одной и той же цепью. Формирование третичной структуры связано с взаимодействием отдельных групп белка друг с другом и с окружением. Для третичной структуры характерно обращение гидрофобных радикалов вовнутрь, а гидрофильных — вовне.

Для относительно небольших молекул, когда ее гидрофобные участки плохо изолированы от воды, возникает стремление к объединению молекул в четвертичную структуру. Четвертичная структура формируется преимущественно за счет образования так называемых солевых мостиков между радикалами аминокислот различной полярности, принадлежащим и разным молекулам, называемым субъединицами. Обращает на себя внимание тот факт, что подход к более высокому уровню структурирования белков сопровождается последовательным снижением их устойчивости. Если устойчивость первичной структуры оценивается энергией связи на уровне порядка 10 ккал/моль и более, то для четвертичной структуры эта величина уменьшается до (1–2) ккал/моль. Эта энергия соизмерима с возмущающими воздействиями со стороны окружающей среды. Поэтому для поддержания системы в устойчивом состоянии в целом все живые организмы снабжены подсистемами автоматического регулирования и поддержания параметров системы в заданных пределах.

С другой стороны то, что структура белка хорошо воспроизводится даже при таких малых энергиях связи, может свидетельствовать о высокой пространственной локализации эффективных зарядов и дипольных моментов отдельных атомов и молекул и о их точно определенном взаимном положении. При этом причинная обусловленность конфигурации белка его исходными атомами прослеживается по всей цепи повышения порядка структурирования (от первичной до четвертичной структуры). Со всей очевидностью это означает, что движущим потенциалом самоорганизации белков является электрическая активность атомов, а механизм структурирования на всех уровнях организации заключается во взаимодействии эффективных зарядов и дипольных моментов отдельных атомов, составляющих макромолекулу. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении организации структур нуклеиновых кислот и полисахаридов, которые выступают в качестве строительного материала отдельных органелл и в целом клеток как основы образования организмов.

Пример макромолекул дает наглядное представление о движущих силах самоорганизации. На всех этапах структурирования вещества они остаются по своей природе электрически-поляризационными; по мере повышения уровня структурирования изменяется только их интенсивность.

В целом явление самоорганизации свойственно всем объектам живой и неживой природы. Сущность данного явления заключается в диполь-оболочечном строении атомов, а механизм его реализации — в межчастичных взаимодействиях. Описание самоорганизации сводится к описанию характера взаимодействия между мультипольными моментами (в первую очередь эффективными зарядами и дипольными моментами) атомов и молекул. Связь между микрочастицами осуществляется через посредство создаваемых ими электрических полей. Эта связь имеет информационно-силовой характер; она приводит систему в состояние минимума потенциальной энергии. Всякое возмущение системы вызывает возникновение обратной связи и выработку сигнала управления, действующего в направлении восстановления исходного состояния системы.

Выстраивается эволюционная цепь причинно-обусловленных звеньев: атомы → аминокислоты → биомолекулы → органеллы → организмы → биосфера. В этой цепи атомы выступают не только в качестве строительных элементов, но и в качестве информационного фактора, обеспечивающего эволюционное движение «от простого к сложному». Сегодня можно считать установленным, что «наследственная» информация заложена в диполь-оболочечной структуре атома, а ее передача вдоль цепи осуществляется через посредство электрических «сигналов» (электрических полей). Каждому звену этой цепи свойственна двойственность их проявления. С одной стороны, их структурная устойчивость обеспечивает хранение генетической информации, а с другой, в условиях внешних (природных) воздействий электронная конфигурация микрочастиц сохраняет свою готовность к структурным перестройкам. Представленная выше последовательность в каждом своем звене и в целом отражает дарвиновской триаде: изменчивость — наследственность — отбор.

Такой же механизм самоорганизации имеет место и в неорганической природе в цепи: атомы + молекулы → вещество → объекты окружающей среды → геосфера.

Сегодняшнее понимание электронного строения атомов позволяет понять и объяснить исходные причины эволюции и выявить ее движущие факторы.

Выводы

В основе строения вещества лежат фундаментальные принципы связывания (межмолекулярных и межатомных взаимодействий) микро-

частиц. Все наблюдаемые свойства веществ так или иначе сводятся к электронному строению атомов.

1. Атом как основа построения молекул. Молекулы формируются с помощью универсальной химической (ковалентной) связи. Для образования химической связи необходимо выполнение двух условий: а) наличие у каждого из атомов или радикалов, вступающих в связь, свободных одноэлектронных орбит; тогда их дипольная структура обеспечивает возможность их сближения вплоть до «соприкосновения»; б) наличие достаточно больших эффективных зарядов остовов атомов или радикалов, обеспечивающих устойчивую связь между ними за счет кулоновских и диполь-дипольных сил притяжения между атомами.

2. Атом в составе молекулы как основа образования физической связи, создаваемой в результате межатомных или межмолекулярных взаимодействий. Соответствующая им потенциальная функция молекулярных (ван-дер-ваальсовых) веществ формируется в результате совместного действия разнонаправленных сил: с одной стороны, сил притяжения, создаваемых перекрестными взаимодействиями эффективных зарядов каждый из микрочастиц с их локальными дипольными моментами; с другой стороны, сил взаимного отталкивания, возникающих благодаря перекрестным взаимодействиям локальных дипольных моментов этих микрочастиц. Критерием межмолекулярных взаимодействий может служить неперекрывание электронных оболочек взаимодействующих микрочастиц, соответствующее условию, когда расстояние между микрочастицами превышает сумму их радиусов. Принимаемая модель межмолекулярных взаимодействий основана на законах электростатики и электродинамики и для ее описания не требуется введение в теорию подгоночных параметров.

3. Атомы как основа построения металлических веществ. Дипольное строение атомов и наличие у них повышенной поляризуемости приводят к явлению самоионизации, в результате которой возникает система вложенных друг в друга решеток из электронов и катионов. Кулоновское взаимодействие между ними обеспечивает формирование устойчивой металлической структуры. Баланс сил притяжения и отталкивания достигается в результате электрон - катионных взаимодействий, с одной стороны, и электрон - электронных и межкатионных взаимодействий, — с другой. Относительно высокая подвижность электронов объясняется пространственной симметрией решетки металлов и близкими величинами зарядов электронов и катионов. Устойчивость системы определяется электростатическими взаимодействиями между составляющими ее зарядами. У металлов также возможен ковалентный механизм связывания атомов.

4. Атом как основа построения ионных веществ. Ионные системы возникают в результате явления самоионизации, которое заключается в том, что под действием кулоновских сил электроны атомов металлов ионизируются в полях атомов галогенов (или халькогенов). В результате возникают две вложенные друг в друга подрешетки из катионов (Me^+) и анионов Hal^- .

Благодаря различным эффективным зарядам катионов и анионов энергия притяжения между катионом и анионом преобладает над энергией отталкивания между одноименными зарядами решетки. Этим объясняется тот факт, что у большинства ионных систем подвижность зарядов весьма низкая. Устойчивость системы достигается благодаря электростатическим взаимодействиям зарядов катионов и анионов данной системы.

5. Атом как основа построения ковалентных веществ. Ковалентные системы (типа углерода и германия) образуют по аналогии с ковалентными связями молекулы в результате обобществления электронов на одной из эллиптических орбит. Отличие ковалентных веществ заключается в том, что тетраэдрическая симметрия атомов IV группы таблицы Менделеева предопределяет соответствующую пространственную симметрию ковалентных кристаллов. Устойчивость ковалентных веществ достигается в результате баланса сил кулоновского притяжения между эффективными зарядами остовов атомов с обобществленными электронами, с одной стороны, и сил кулоновского отталкивания одноименных зарядов на каждой из связей — с другой.

6. Диполь-оболочечное строение атомов как основа понимания реакционной способности веществ. Согласно диполь-оболочечной модели атомы имеют эффективные заряды и локальные дипольные моменты, которые обуславливают механизм взаимного притяжения между микрочастицами. Сущность реакций присоединения фактически сводится к образованию химической связи между реагентами после предваряющей стадии преодоления энергетического барьера, создаваемого энергией межчастичного отталкивания (отталкивательной составляющей энергии потенциальной функции межчастичных взаимодействий). Сущность реакций расщепления (отсоединения) также включает стадию преодоления потенциального барьера, создаваемого энергией взаимного отталкивания между реагентами. На следующей стадии реакции происходит диссоциация реагента на составляющие радикалы или ионы с последующей заключительной стадией образования продукта по механизму реакции присоединения.

7. Атом как движущий фактор самоорганизации веществ. Дипольное строение атомов и наличие у них эффективного заряда предопределяют взаимное притяжение микрочастиц на всех уровнях организации вещества, обеспечивая тем самым непрерывный поиск более оптимальных структур. Восходящая линия становления вещества: атом — паттерн организации (первичная информация об организации вещества) — вещество.

8. Атом как основа построения искусственных веществ и материалов. Понимание природы и механизмов строения вещества открывает путь к технологии поатомной сборки конструкций, изделий и продуктов в цепи: естественное вещество — паттерн организации (информация об устройстве и организации вещества) — знания структурной организации вещества — технологии типа атомно-молекулярной сборки — практика (экономика).

Литература

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1987. — 312 с.
2. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / под ред. Б. Пюльмана. — М.: Мир, 1981. — 592 с.
3. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-ваальса. — М.: Физматлит, 1988. — 344 с.
4. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: роль ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. — М.: Мир, 1989. — 376 с.
5. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. — М.: Metallurgia, 1990. — 360 с.
6. Лорентц Х.А. Теория электронов и ее применение к явлениям света и теплового излучения. — М.: Гостехиздат, 1956. — 472 с.
7. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. — М.: Наука, 1981. — 678 с.
8. Губкин А.Н. Физика диэлектриков. — М.: Высш. шк., 1971. — 272 с.
9. Потапов А.А. Деформационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2004. — 511 с.
10. Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т. 1. — М.: Мир, 1982. — 408 с.
11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. — 792 с.
12. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. — М.: Наука, 1970. — 856 с.
13. Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия / отв. ред. М.Е. Жаботинский. — М.: Сов. энциклопедия, 1969. — 432 с.
14. Потапов А.А. Электронное строение атомов. — Москва; Ижевск: изд-во «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. — 304 с.
15. Оура К., Лифшиц В.Г. Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. — М.: Наука, 2006. — 490 с.
16. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль Д.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. — Новосибирск: Наука, 1997. — 232 с.
17. Химическая энциклопедия. Т. 5. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — С. 783.
18. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. — М.: Высш. школа, 1997. — 280 с.
19. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, 2001. — 519 с.
20. Бейдер Р. Атомы в молекулах. — М.: Мир, 2001. — 532 с.
21. Корольков Д.В. Теоретическая химия. Т. 1. — М.: Академия, 2007. — 463 с.
22. Долгушин М.Д. Эвристические методы квантовой химии. — М.: Эдиториал УРСС, 2001. — 208 с.
23. Голубев А.Н. Динамика химической связи. — Кирово-Чепецк.: изд-во ОАО Кировочепецкий химический комбинат, 2004. — 202 с.
24. Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. — М.: изд-во «Граница», 2007. — 320 с.
25. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. — М.: БИНОМ, 2010. — 496 с.

26. Минкин В.Н., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. — М.: Высш. школа, 1979. — 407 с.
27. Флайгер У. Строение и динамика молекул. — М.: Мир, 1982. — Т. 2. — 872 с.
28. Эткинс П. Кванты. — М.: Мир, 1977. — 496 с.
29. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Т. 1. — М.: Мир, 1982. — 652 с.
30. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. — М.: Мир, 1992. — 296 с.
31. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. — М.: Мир, 1966. — 364 с.
32. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. — М.: СОЛОН-Пресс, 2005. — 536 с.
33. Гиршфельдер Э.К., Кертисс Ч., Берд З. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: изд-во «ИЛ», 1961. — 930 с.
34. Марч Н., Кон В., Вашишта П. и др. Теория неоднородного электронного газа. — М.: Мир, 1987. — 400 с.
35. Локализация и делокализация в квантовой химии / под ред. О.Шальве, Р. Доделя, С. Дине, Ж.-П. Мальрьё. — М.: Мир, 1978. — 412 с.
36. Бор Н. Избранные научные труды. — М.: Наука, 1970. — Т. 1.
37. Свойства неорганических соединений: Справочник. — М.: Химия, 1983. — 392 с.
38. Работнов Ю.И. Механика деформируемого твердого тела. — М.: Наука, 1979. — 744 с.
39. Новиков И.И., Ермишкин В.А. Физическая механика реальных материалов. — М.: Наука, 2004. — 328 с.
40. Потапов А.А. Ориентационная поляризация. — Новосибирск: Наука, 2000. — 336 с.
41. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. — М.: Мир, 1969. — 647 с.
42. Физическая энциклопедия. — М.: Сов. энциклопедия, 1990. — 703 с.
43. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. — М.: Мир, 1983. — Т. 2. — 332 с.
44. Химическая энциклопедия. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — Т. 3. — 639 с.
45. Физико-технологические основы методов обработки / под ред. А.П. Бабичева. — Ростов н/Д.: Феникс, 2006. — 409 с.
46. Химическая энциклопедия Т. 5. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — 783 с.
47. Кузнецов В.И. Общая химия: Тенденция развития. — М.: Высш. шк., 1989. — 288 с.
48. Балабанов В.И. Нанотехнологии: Наука будущего. — М.: ЭКСМО, 2009. — 256 с.
49. Потапов А.А. Атом: ключ к созданию основ нанотехнологии // Нано и микросистемная техника. — 2009. — № 1. — С. 5–12.

50. Потапов А.А. Молекулярная диэлькометрия. — Новосибирск: Наука, 1994. — 285 с.
51. Физическая энциклопедия — М.: Большая Российская энциклопедия. — 1998. — 760 с.
52. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса. — М.: Мир, 2002. — 292 с.
53. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности. — М.: Техносфера, 2008. — 352 с.
54. Смит В., Бочков А. Кейпл Р. Органический синтез. — М.: Мир, 2001. — 573 с.
55. Хоффман Р. Такой одинаковый и разный мир. — М.: Мир, 2001. — 294 с.
56. Ласло П. Логика органического синтеза. — М.: Мир, 1998. — Т. 1. — 229 с.; Т. 2. — 200 с.
57. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
58. Мансури Г.А. Принципы нанотехнологии. — М.: Научный мир, 2008. — 268 с.
59. Сид Дж., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. В 2-х томах. — М.: ИКЦ; Академкнига, 2007. — 480 с.
60. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. — СПб.: изд-во С.-Петербург. ун-та, 1996. — 256 с.
61. Потапов А.А. Принципы проектирования наносистем // Нано- и микросистемная техника. — 2008. — № 3. — С. 5–12.
62. Потапов А.А. Концептуальные основы проектирования наносистем // Нано- и микросистемная техника. — 2008. — № 7. — С. 2–7.
63. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. — М.: Мир, 1980. — 584 с.
64. Эмануэль И.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высш. школа, 1974. — 400 с.
65. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1974. — 592 с.
66. Воронин А.И., Ощеров В.И. Динамика молекулярных реакций. — М.: Наука, 1990. — 421 с.
67. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. — М.: Химия, 1973. — 416 с.
68. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. — М.: Высш. школа. — 1978. — 367 с.
69. Хоффман Р.В. Механизмы химических реакций. — М.: Химия, 1979. — 304 с.
70. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. — М.: Мир, 1982. — Т. 2. — 620 с.
71. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов. Т. 1. — М.: изд-во МГУ; ИКЦ Академкнига, 2007. — 537 с.
72. Нонхибел В., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. — М.: Мир, 1977. — 608 с.

-
73. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. — М.: Мир, 2002. — 461 с.
74. Шмидт Ф.К. Методы синергетики и каталитической химии. — Иркутск: Иркутский ун-т, 2001. — 174 с.
75. Шмидт Ф.К. Фракталы в физической химии гетерогенных систем и процессов. — Иркутск: Иркутский ун-т, 2002. — 180 с.
76. Щербаков А.С. Самоорганизация материи в неживой природе. — М.: изд-во Московского ун-та, 1990. — 111 с.
77. Полак Л.С. Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. — М.: Наука, 1983. — 236 с.
78. Волькенштейн М.В. Биофизика. — М.: Наука, 1981. — 576 с.
79. Рис Э., Стернберг М. Введение в молекулярную биологию: от клеток к атомам. — М.: Мир, 2002. — 142 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии дано последовательное изложение основ атомной физики, опирающееся на разрабатываемую автором диполь-оболочечную модель атома. В настоящей работе она нашла дальнейшее усовершенствование и доведена до количественных расчетов ее основных параметров. Расшифровано внутреннее строение атома.

Выполненный анализ показывает, что классическое описание атома на основе законов механики и электростатики дает исчерпывающее объяснение всем наблюдаемым атомным явлениям и эффектам. Понимание электронного строения атомов позволяет естественным образом объяснить природу и механизм формирования физической и химической связи между атомами, объяснить реакционную способность атомов и радикалов, а также понять явления структурообразования и самоорганизации вещества. Стало очевидным, что именно атом — понимание его сущности — является тем недостающим звеном, которое необходимо для построения прогностической теории вещества.

В своих основаниях предлагаемая неоклассическая теория атома предельно проста и доступна для обсуждения как на теоретическом, так и на инженерно-прикладном уровнях.

По завершении работы над монографией пришла уверенность и убежденность в правильности принятого автором подхода. Сформировалась парадигма новой атомной физики, согласно которой атом представляется классическим объектом в виде совокупности вложенных квазисфер-оболочек, образуемых круговыми и эллиптическими орбитами точечных электронов. К описанию движения электронов применим аппарат классической механики, созданный в рамках решения кеплеровой задачи.

На последующем этапе теоретических исследований потребуются детальная и систематическая проработка математического описания свойств и структуры атомов в периодах и группах таблицы Д.И. Менделеева с целью доведения теории атома до уровня ее практического применения. Сегодня такая прогностическая теория востребована практикой в лице новых прогрессивных технологий, в том числе нанотехнологий.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П 2.1

Данные поляризуемостей атомов

Поряд- ковый номер	Элемент	α , Å ³	Поряд- ковый номер	Элемент	α , Å ³	Поряд- ковый номер	Элемент	α , Å ³
1	<i>H</i>	0,667	31	<i>Ga</i>	8,12	61	<i>Pm</i> *	30
2	<i>He</i>	0,205	32	<i>Ge</i>	0,07	62	<i>Sm</i> *	29
3	<i>Li</i>	24,3	33	<i>As</i>	4,31	63	<i>Eu</i> *	27
4	<i>Be</i> *	5,60	34	<i>Se</i>	3,77	64	<i>Gd</i> ^d	26
5	<i>B</i>	3,03	35	<i>Br</i>	3,05	65	<i>Tb</i> *	25
6	<i>C</i>	1,76	36	<i>Kr</i>	2,48	66	<i>Dy</i> *	25
7	<i>N</i>	1,10	37	<i>Rb</i>	47,3	67	<i>Ho</i> *	23
8	<i>O</i>	0,802	38	<i>Sr</i>	27,6	68	<i>Er</i> *	23
9	<i>F</i>	0,557	39	<i>Y</i> *	22	69	<i>Tm</i> *	22
10	<i>Ne</i>	0,395	40	<i>Zr</i> *	18	70	<i>Yb</i> *	22
11	<i>Na</i>	23,6	41	<i>Nb</i> *	14	71	<i>Lu</i> *	20
12	<i>Mg</i>	10,6	42	<i>Mo</i>	13	72	<i>Hf</i> *	15
13	<i>Al</i>	8,34	43	<i>Te</i> *	10	73	<i>Ta</i> *	13
14	<i>Si</i>	8,38	44	<i>Ru</i> *	8,6	74	<i>W</i> *	10
15	<i>P</i>	3,63	45	<i>Rh</i>	7,6	75	<i>Re</i> *	9
16	<i>S</i>	2,90	46	<i>Pd</i>	6,9	76	<i>Os</i> *	8
17	<i>Cl</i>	2,18	47	<i>Ag</i>	6,3	77	<i>Ir</i> *	7
18	<i>Ar</i>	1,64	48	<i>Cd</i>	6,0	78	<i>Pt</i> *	6,3
19	<i>K</i>	43,4	49	<i>In</i> *	4,5	79	<i>Au</i> *	5,7
20	<i>Ca</i>	25,0	50	<i>Sn</i> *	4,4	80	<i>Hg</i> *	5,1
21	<i>Sc</i> *	16,9	51	<i>Sb</i> *	4,0	81	<i>Tl</i> *	3,5
22	<i>Ti</i> *	13,6	52	<i>Te</i> *	3,9	82	<i>Pb</i> *	3,7
23	<i>V</i> *	11,4	53	<i>I</i> *	3,9	83	<i>Bi</i> *	4,0
24	<i>Cr</i> *	6,8	54	<i>Xe</i>	4,04	84	<i>Po</i> *	4,6
25	<i>Mn</i> *	8,6	55	<i>Cs</i>	59,6	85	<i>At</i> *	5,1
26	<i>Fe</i> *	7,5	56	<i>Ba</i>	39,7	86	<i>Rn</i> *	6,3
27	<i>Co</i> *	6,8	57	<i>La</i> *	37	87	<i>Fr</i> *	67
28	<i>Ni</i> *	6,5	58	<i>Ce</i> *	36	88	<i>Ra</i> *	46
29	<i>Ca</i> *	6,1	59	<i>Pr</i> *	34	89	<i>Ac</i> *	53
30	<i>Zn</i>	7,08	60	<i>Nd</i> ^d	32	90	<i>Th</i> *	50

* – звездочками помечены поляризуемости, полученные расчетным путем

Таблица II 2.2

Данные по орбитальным a_0 , ван-дер-ваальсовым a_B и ковалентным a_k радиусам

Элементы	a_0	a_B	a_k	Элементы	a_0	a_B	a_k	Элементы	a_0	a_B	a_k
<i>Li</i>	1.586	2.46	1.34	<i>K</i>	2.16	3.07	2.0	<i>Rb</i>	2.29	3.23	2.12
<i>Be</i>	1.040	2.14	0.98	<i>Ca</i>	1.69	2.79	1.73	<i>Sr</i>	1.84	2.98	1.89
<i>B</i>	0.776	2.06	0.85	<i>Sc</i>	1.57	2.59	1.44	<i>Y</i>	1.69	2.69	1.62
<i>C</i>	0.620	1.97	0.77	<i>Ti</i>	1.48	2.37	1.35	<i>Zr</i>	1.59	2.52	1.53
<i>N</i>	0.521	1.88	0.73	<i>V</i>	1.40	2.27	1.31	<i>Nb</i>	1.59	2.41	1.36
<i>O</i>	0.450	1.78	0.73	<i>Cr</i>	0.145	2.23	1.32	<i>Mo</i>	1.52	2.37	1.33
<i>F</i>	0.396	1.68	0.71	<i>Mn</i>	1.28	2.22	1.28	<i>Tc</i>	1.39	2.34	1.34
<i>Ne</i>	0.354	1.544	—	<i>Fe</i>	1.23	2.21	1.31	<i>Ru</i>	1.41	2.32	1.31
<i>Na</i>	1.713	2.68	1.65	<i>Co</i>	1.18	2.21	1.24	<i>Rh</i>	1.36	2.32	1.27
<i>Mg</i>	1.28	2.41	1.42	<i>Ni</i>	1.14	2.20	1.20	<i>Pd</i>	—	2.35	1.30
<i>Al</i>	1.31	2.34	1.29	<i>Cu</i>	1.19	2.24	1.12	<i>Ag</i>	1.29	2.41	1.27
<i>Si</i>	1.07	2.27	1.18	<i>Zn</i>	1.065	2.27	1.23	<i>Cd</i>	1.84	2.48	1.36
<i>P</i>	0.92	2.20	1.11	<i>Ga</i>	1.25	2.44	1.25	<i>In</i>	1.33	2.62	1.45
<i>S</i>	0.81	2.13	1.03	<i>Ge</i>	1.09	2.42	1.22	<i>Sn</i>	1.24	2.57	1.40
<i>Cl</i>	0.725	2.05	0.99	<i>As</i>	1.00	2.34	1.23	<i>Sb</i>	1.19	2.50	1.43
<i>Ar</i>	0.66	1.88	—	<i>Se</i>	0.92	2.27	1.19	<i>Te</i>	1.11	2.42	1.40
Примечание: величины a_0 , a_B , a_k — в ед. Å				<i>Br</i>	0.85	2.20	1.14	<i>I</i>	1.04	2.34	1.33
				<i>Kr</i>	0.795	2.01	—	<i>Xe</i>	0.99	2.18	—

Таблица П 2.3

Первые потенциалы ионизации элементов таблицы Менделеева

Z п.п.	элемент	I , эВ	Z п.п.	элемент	I , эВ	Z п.п.	элемент	I , эВ
1	<i>H</i>	13.60	35	<i>Br</i>	11.84	69	<i>Tm</i>	6.18
2	<i>He</i>	24.59	36	<i>Kr</i>	13.99	70	<i>Yb</i>	6.25
3	<i>Li</i>	5.39	37	<i>Rb</i>	4.18	71	<i>Lu</i>	5.43
4	<i>Be</i>	9.32	38	<i>Sr</i>	5.69	72	<i>Hf</i>	7.5
5	<i>B</i>	8.30	39	<i>Y</i>	6.22	73	<i>Ta</i>	7.89
6	<i>C</i>	11.26	40	<i>Zr</i>	6.84	74	<i>W</i>	7.96
7	<i>N</i>	14.53	41	<i>Nb</i>	6.88	75	<i>Re</i>	7.87
8	<i>P</i>	13.62	42	<i>Mo</i>	7.10	76	<i>Os</i>	8.5
9	<i>F</i>	17.42	43	<i>Te</i>	7.28	77	<i>Ir</i>	9.1
10	<i>Ne</i>	21.56	44	<i>Ru</i>	7.37	78	<i>Pt</i>	9.0
11	<i>Na</i>	5.14	45	<i>Rh</i>	7.46	79	<i>Au</i>	9.23
12	<i>Mg</i>	7.64	46	<i>Pd</i>	8.34	80	<i>Hg</i>	10.44
13	<i>Al</i>	5.99	47	<i>Ag</i>	7.58	81	<i>Tl</i>	6.11
14	<i>Si</i>	8.15	48	<i>Cd</i>	8.99	82	<i>Pb</i>	7.42
15	<i>P</i>	10.49	49	<i>In</i>	5.79	83	<i>Bi</i>	7.23
16	<i>S</i>	10.36	50	<i>Sn</i>	7.34	84	<i>Po</i>	8.43
17	<i>Cl</i>	13.0	51	<i>Sb</i>	8.64	85	<i>At</i>	9.2
18	<i>Ar</i>	15.76	52	<i>Te</i>	9.01	86	<i>Rn</i>	10.45
19	<i>K</i>	4.34	53	<i>I</i>	10.45	87	<i>Fr</i>	3.98
20	<i>Ca</i>	6.13	54	<i>Xe</i>	12.13	88	<i>Ra</i>	5.28
21	<i>Sc</i>	6.56	55	<i>Cs</i>	3.89	89	<i>Ac</i>	6.9
22	<i>Ti</i>	6.82	56	<i>Ba</i>	5.21	90	<i>Th</i>	7.5
23	<i>V</i>	6.74	57	<i>La</i>	5.58	91	<i>Pa</i>	5.9
24	<i>Cr</i>	6.77	58	<i>Cl</i>	5.47	92	<i>U</i>	6.2
25	<i>Mn</i>	7.43	59	<i>Pr</i>	5.42	93	<i>Np</i>	6.16
26	<i>Fe</i>	7.89	60	<i>Nd</i>	5.49	94	<i>Pu</i>	5.71
27	<i>Co</i>	7.86	61	<i>Pm</i>	5.55	95	<i>Am</i>	5.99
28	<i>Ni</i>	7.67	62	<i>Sm</i>	5.63	96	<i>Cm</i>	6.09
29	<i>Cu</i>	7.73	63	<i>Eu</i>	5.66	97	<i>Ba</i>	6.30
30	<i>Zn</i>	9.39	64	<i>Gd</i>	6.14	98	<i>Cf</i>	6.41
31	<i>Ga</i>	6.00	65	<i>Tb</i>	5.85	99	<i>Es</i>	6.52
32	<i>Ge</i>	7.90	66	<i>Dy</i>	5.93	100	<i>Fm</i>	6.63
33	<i>As</i>	9.82	67	<i>Ho</i>	6.02	101	<i>Md</i>	6.74
34	<i>Se</i>	9.75	68	<i>Er</i>	6.10	102	<i>No</i>	6.84

Таблица П 2.4

Эмпирические потенциалы ионизации многозарядных катионов I^{Z+}
и величины $\sqrt{I^{Z+}}$, а также рассчитываемые величины $\sqrt{\mathcal{E}^{Z+}}$

Z	катион	I^{N+} , эВ	$\sqrt{I^{N+}}$	$\sqrt{\mathcal{E}^{N+}}$
1	H^+	13,6	3,68	3,68
5	B^{4+}	340	18,4	18,4
10	Ne^{10+}	1362	36,8	36,8
15	P^{15+}	3070	55,4	55,4
20	Ca^{20+}	5470	74,0	74,0
25	Mn^{25+}	8572	92,6	92,6
30	Zn^{30+}	12389	111	110,6
35	Br^{35+}	16937	130	129,1
40	Zr^{40+}	22236	149	147,5
45	Rh^{45+}	28310	168	166
50	Sn^{50+}	35190	187,6	184,4
55	Ce^{55+}	42910	207	203
60	Nd^{60+}	51510	227	221
65	Tb^{65+}	60750	246,5	240
70	Yb^{70+}	71600	268	258
75	Re^{75+}	83174	288,5	276,5
80	Hg^{80+}	95900	310	295
85	At^{85+}	113100	336	313,5
90	Th^{90+}	125200	353,8	332
94	Pu^{94+}	138870	372,6	346,6

Примечание: Здесь порядок ионизации Z^+ соответствует порядковому номеру элемента Z .

Таблица П 2.5

Потенциалы ионизации одноэлектронных катионов и величины $\sqrt{I^{N+}} / N^2$ и I^{N+} / N^2

№, <i>n</i>	Катион	I^{N+} , эВ	$\sqrt{I^{N+}}$	$\frac{I^{N+}}{N^2}$	Катион	I^{N+} , эВ	$\sqrt{I^{N+}}$	$\frac{I^{N+}}{N^2}$	Катион	I^{N+} , эВ	$\sqrt{I^{N+}}$	$\frac{I^{N+}}{N^2}$	Катион	I^{N+} , эВ	$\sqrt{I^{N+}}$	$\frac{I^{N+}}{N^2}$	Катион	I^{N+} , эВ	$\sqrt{I^{N+}}$	$\frac{I^{N+}}{N^2}$
1	<i>Li</i>	5,39	2,32	5,39	<i>Na</i>	5,14	2,26	5,14	<i>K</i>	4,34	2,08	4,34	<i>Rb</i>	4,18	2,21	4,18	<i>Cs</i>	3,89	1,97	3,89
2	<i>Be⁺</i>	18,2	4,27	4,55	<i>Mg⁺</i>	15,0	3,87	3,75	<i>Ca⁺</i>	11,9	3,41	2,97	<i>Sr⁺</i>	11,0	3,31	2,75	<i>Ba⁺</i>	10,0	3,16	2,5
3	<i>B²⁺</i>	37,9	6,16	4,21	<i>Al²⁺</i>	28,4	5,31	3,15	<i>Cr²⁺</i>	30,7	5,54	3,41	<i>In²⁺</i>	28,0	5,28	3,1	<i>Tl²⁺</i>	29,8	5,45	3,3
4	<i>C³⁺</i>	64,5	8,08	4,03	<i>Si³⁺</i>	45,1	6,7	2,82	<i>Ge³⁺</i>	45,7	6,35	2,86	<i>Sn³⁺</i>	45,4	6,8	2,9	<i>Pb³⁺</i>	39	6,24	2,4
5	<i>N⁴⁺</i>	97,9	9,9	3,92	<i>P⁴⁺</i>	66,0	8,05	2,6	<i>As⁴⁺</i>	62,9	7,9	2,52	<i>Sb⁴⁺</i>	63,8	7,95	2,55	<i>Bi⁴⁺</i>	56	7,47	2,2
6	<i>O⁵⁺</i>	138	11,7	3,83	<i>S⁵⁺</i>	88,0	9,4	2,44	<i>Se⁵⁺</i>	82,1	9,05	2,28	<i>Te⁵⁺</i>	83	9,1	2,3	<i>Po⁵⁺</i>	73	8,54	2,0
7	<i>F⁶⁺</i>	185	13,6	3,77	<i>Cl⁶⁺</i>	114	10,7	2,37	<i>Br⁶⁺</i>	103	10,1	2,1	<i>I⁶⁺</i>	104	10,3	2,12	<i>At⁶⁺</i>	91	9,5	1,85
8	<i>Ne⁷⁺</i>	239	15,5	3,73	<i>Ar⁷⁺</i>	143	11,9	2,23	<i>Kr⁷⁺</i>	126	11,2	1,97	<i>Xe⁷⁺</i>	126	11,2	1,97	<i>Rn⁷⁺</i>	111	10,5	1,73

Примечание: N – порядковый номер элемента в соответствующем периоде n .

Таблица П 2.6

Потенциалы ионизации $I^{(z-1)+}$, энергии связи $\mathcal{E}^{(z-1)+}$, разности между ними $\Delta I^{(z-1)+}$ двухэлектронных катионов

Z	Катион	$I^{(z-1)+}$, эВ	$\mathcal{E}^{(z-1)+}$, эВ	$\Delta I^{(z-1)+}$, эВ	Z	Катион	$I^{(z-1)+}$, эВ	$\mathcal{E}^{(z-1)+}$, эВ	$\Delta I^{(z-1)+}$, эВ	Z	Катион	$I^{(z-1)+}$, эВ	$\mathcal{E}^{(z-1)+}$, эВ	$\Delta I^{(z-1)+}$, эВ
2	He^+	24,6	27,2	-2,6	19	K^{18+}	4611	4651	-40	37	Rb^{36+}	18300	18115	185
3	Li^{2+}	75,6	81,6	-6	20	Ca^{19+}	5121	5168	-47	38	Sr^{37+}	19340	19122	220
4	Be^{3+}	154	163	-9	21	Se^{20+}	5700	5712	-12	39	Y^{38+}	20420	20155	205
5	B^{4+}	259	272	-13	22	Tl^{21+}	6250	6283	-23	40	Zr^{39+}	21510	21216	294
6	C^{5+}	392	408	-16	23	V^{22+}	6852	6882	-30	41	Nb^{40+}	22640	22304	336
7	N^{6+}	552	571	-19	24	Cr^{23+}	7483	7505	-22	42	Mo^{41+}	23810	23419	390
8	O^{7+}	739	762	-23	25	Mn^{24+}	8265	8160	+105		...			
9	F^{8+}	954	979	-25	26	Fe^{25+}	8830	8840	-10	50	Sn^{49+}	34300	33320	1000
10	Ne^{9+}	1196	1224	-28	27	Co^{26+}	9544	9547	-3		...			
11	Na^{10+}	1465	1496	-31	28	Ni^{27+}	10290	10282	+8	60	Nd^{59+}	50480	48144	2336
12	Mg^{11+}	1761	1795	-34	29	Cu^{28+}	11063	11043	40		...			
13	Al^{12+}	2086	2122	-36	30	Zn^{29+}	11990	11832	198	70	Yb^{69+}	70366	65688	4678
14	Si^{13+}	2438	2475	-37	31	Ga^{30+}	12700	12648	52		...			
15	P^{14+}	2817	2856	-37	32	Ge^{31+}	13550	13491	59	80	Hg^{79+}	94480	85952	8528
16	S^{15+}	3224	3264	-40	33	As^{32+}	14445	14362	83		...			
17	Cl^{16+}	3659	3699	-40	34	Se^{33+}	15360	15259	101	90	Tb^{89+}	123750	108940	14810
18	Ar^{17+}	4121	4162	-40	35	Sr^{34+}	16320	16184	136		...			
					36	Kr^{35+}	17300	17136	164	100	Fm^{99+}	159300	134640	24660

Таблица П 2.7

Рассчитываемые энергии $\mathcal{E}^{(z-1)+}$ и экспериментальные $I^{(z-1)+}$ потенциалы многозарядных катионов

№, n	катион	$I^{(N-1)+}$, эВ	$\mathcal{E}^{(N-1)+}$, эВ	катион	$I^{(N-1)+}$, эВ	$\mathcal{E}^{(N-1)+}$, эВ	катион	$I^{(N-1)+}$, эВ	$\mathcal{E}^{(N-1)+}$, эВ
2	Be^+	9,3	7,5	Mg	7,64	4,5	Ca	6,11	3,95
3	B^{2+}	25,1	23,4	Al^+	18,8	13,4	Ba^+	20,5	11,8
4	C^{3+}	47,9	45	Si^{2+}	33,5	27	Ge^{2+}	34,2	23,8
5	N^{4+}	77,5	75	P^{3+}	51,3	44,5	As^{3+}	50,1	39,4
6	O^{5+}	114	111	S^{4+}	72,5	67	Se^{4+}	68,3	59
7	F^{6+}	158	157	Cl^{5+}	97	94	Br^{5+}	88,6	83
8	Ne^{7+}	208	210	Ar^{6+}	124	125	Kr^{6+}	110	111

Примечание: нумерация порядка ионизации $(N-1)$ соответствует порядковому номеру элемента N в каждом из периодов n

Таблица П 2.8

Потенциалы ионизации I^{N+} атомов благородных газов

Атом	I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}
Ne	21,56	41,1	63,5	97,16	126,4	157,9	207,2	239,1
Ar	15,75	27,6	40,9	59,8	75,0	91,3	123,9	143,4
Kr	14,0	24,6	36,9	52,5	64,7	78,5	110	126
Xe	12,1	21,2	32,1	45	54	68	92	105

Примечание: Порядок ионизации $N+$ соответствует порядковому номеру элемента в каждом из периодов.

Таблица П 2.9

Потенциалы ионизации атомов и ионов * от I^+ до I^{10+} и далее
(показатель степени у величины I означает степень ионизации **)

Период	Z	Химический элемент	I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}	I^{9+}	I^{10+}
1	1	H	13,595									
	2	He	24,6	54,4								
2	3	Li	5,39	75,6	122,4							
	4	Be	9,32	18,2	153,85	217,66						
	5	B	8,296	25,15	37,92	259,3	340,13					
	6	C	11,26	24,38	47,88	64,48	392,0	489,8				
	7	N	14,54	29,6	47,43	77,45	97,86	551,9	666,8			
	8	O	13,61	35,12	54,93	77,39	113,9	138,1	739,1	871,4		
	9	F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,2	157,1	185,1	953,8	1103,1	
	10	Ne	2,16	41,0	63,5	97,2	126,4	157,9	207,2	239,1	1195,4	1362,2
	11	Na	5,14	47,3	71,8	98,88	138,6	172,4	208,4	264,2	299,7	1464,7
	12	Mg	7,64	15,03	78,2	109,3	141,2	186,8	225,3	265,8	328,0	367,2
3	13	Al	5,98	18,8	28,4	120,0	153,8	190,4	241,8	285,1	330,1	398,6
	14	Si	8,15	16,34	33,46	45,13	166,7	205,1	246,4	304,0	351,8	401,3
	15	P	10,55	19,65	30,16	51,35	65,01	220,4	263,3	309,3	372,8	425,4
	16	S	10,36	23,4	34,8	47,3	72,5	88,0	281,0	328,4	278,9	448,5
	17	Cl	13,01	23,3	39,6	53,3	67,8	96,6	114,2	348,5	400,3	455,3
	18	Ar	15,75	27,6	40,9	59,8	75,0	91,3	123,9	143,4	422,6	479,0
				I^{11+}	I^{12+}	I^{13+}	I^{14+}	I^{15+}	I^{16+}	I^{17+}	I^{18+}	
	11	Na	1649									
	12	Mg	1762	1963								
	13	Al	442	2036	2304							
	14	Si	476	523	2438	2673						
	15	P	479,5	561	612	2813	3070					
	16	S	505	565	652	707	3224	3494				
	17	Cl	529	592	657	750	809	3658	3946			
	18	Ar	579	618	686	756	755	918	4121	4426		

Примечание: данные потенциалов приведены в эВ.

* надстрочный индекс у потенциала ионизации означает энергию отрыва от нейтрального атома I^+ , однозарядного катиона I^{2+} , двухзарядного катиона I^{3+} и т.д.;

** недостаточно надежные данные заключены в скобках.

Продолжение табл. П 2.9

Период	Z	Химический элемент	I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}	I^{9+}	I^{10+}	I^{11+}	I^{12+}
4	19	K	4,34	31,81	45,9	61,1	82,6	99,4	117,9	154,3	176,0	503,8	565	629
	20	Ca	6,11	11,87	51,2	67,3	84,0	109	127,9	143,3	187,9	211,3	592	657
	31	Ga	6,0	20,5	30,7	64,2	90	(118)	(149)	180	214	248	284	321
	32	Ge	7,99	15,9	34,2	45,7	93,4	(123)	(155)	183	217	255	291	330
	33	As	9,8	18,7	28,3	50,1	62,9	127,5	(160)	187	219	259	300	338
	34	Se	9,75	21,5	32	42,9	68,3	82,1	155	191	227	264	304	347
	35	Br	11,8	21,6	35,9	47,8	59,7	88,6	103	193	232	270	310	352
	36	Kr	14,0	24,56	36,9	52,5	64,7	78,5	110	136	231	275	316	358
			I^{13+}	I^{14+}	I^{15+}	I^{16+}	I^{17+}	I^{18+}	I^{19+}	I^{20+}	I^{21+}	I^{22+}	I^{23+}	I^{24+}
	19	K	715	787	861	968	1033	4611	4934					
	20	Ca	727	818	894,5	974	1087	1157	5189	5470				
5	31	Ga	358	475	510	546	596	637	677	765	807	2010	2120	2242
	32	Gl	369	409	533	568	607	658	701	744	836	880	2180	2294
	33	As	379	421	462	594	630	670	794	759	813	910	957	2357
	34	Se	388	431	475	519	657	695	736	793	839	836	987	1036
	35	Br	398	441	486	533	579	724	762	806	874	913	961	1068
	36	Kr	403	451	497	545	593	642	794	833	879	939	989	1039
			I^{25+}	I^{26+}	I^{27+}	I^{28+}	I^{29+}	I^{30+}	I^{31+}	I^{32+}	I^{33+}	I^{34+}	I^{35+}	I^{36+}
	31	Ga	2393	2533	2668	2840	2982	12696	13239					
	32	Ge	3421	2577	2773	2863	3041	13192	13550	14119				
	33	As	2474	2606	2768	2920	3065	3248	3409	14440	15029			
	34	Se	2542	2661	2798	2965	3123	3274	3463	3633	15370	15968		
	35	Br	1119	2733	2855	2997	3170	3334	3490	3694	3865	16315	16937	
	36	Kr	1151	1205	2931	3056	3203	3381	3551	3712	3912	4105	17290	17936
6			I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}	I^{9+}	I^{10+}		
	37	Rb	4,18	27,2	40	52,6	71	84,4	99,2	136	150	277		
	38	Sr	5,69	11,03	43,0	56,3	71,6	90,8	106	122,3	162	177		
	49	In	5,79	18,9	28,0	57,0	76,8	97,0	118	138	176	192		
	50	Sn	7,34	14,6	30,6	40,7	81,3	101	123	145	166	207		
	51	Sb	8,64	16,5	25,3	44,2	56	107	128	151	173	196		
	52	Te	9,01	18,6	28,0	37,4	60,6	70,7	134	156	180	205		
	53	I	10,45	19,1	33,0	41,5	51,7	76,0	89	164	187	212		
	54	Xe	12,13	21,0	31,0	45,0	54,3	67,8	92	105	195	219		
	55	Cs	3,89	23,1	34,0	45,6	57,7	69,8	84,2	111	125	228		
	56	Ba	5,21	10,0	36,0	47,0	59,5	75,0	86,6	102	131	146		
7	81	Tl	6,11	20,4	29,8	50	68,8	81	98	117	145	166		
	82	Pb	7,42	15,0	31,9	42,3	69,7	84	103	112	142	173		
	83	Bi	7,29	16,7	25,6	45,3	56,0	88,3	107	127	148	169		
	84	Po	8,42	17,9	27,5	36,5	51,1	79	112	132	154	176		
	85	At	9,51	20,1	29,3	40,3	54,6	78	91	138	160	183		
	86	Rn	10,7	20,0	29,4	41,4	55	67	97	111	166	190		
7	87	Fr	3,98	21,9	32,0	43	59	71	84	117	133	197		
	88	Ra	5,28	10,1	34,0	45,3	54	76	89	103	140	156		

Окончание табл. П 2.9

Период	Z	Химический элемент	I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}	I^{9+}	I^{10+}	I^{11+}	I^{12+}
3d	21	Sc	6,56	12,80	24,75	73,5	91,8	111,0	138	158,2	158,3	224,8	250	687
	22	Ti	6,83	13,57	27,5	43,3	99,8	119	141	170	170	216,0	265	291,5
	23	V	6,74	14,7	29,3	48,0	65,3	128,9	151	174	174	230,5	256	308
	24	Cr	6,76	16,5	31,0	49,2	69,5	90,6	160,2	185	185	245	271	298
	25	Mn	7,43	15,64	33,7	51,2	72,4	95	119,3	195,4	195,4	249	286	314
	26	Fe	7,90	16,18	30,6	54,8	75	99	125	151	151	262	290	331
	27	Co	7,86	17,08	33,5	51,3	78,5	102	129	163	163	275	305	336
	28	Ni	7,63	18,15	35,3	54,9	76	108	133	168	168	225	321	352
	29	Cu	7,72	20,3	36,8	57,4	80	103	138	(182)	(182)	232	266	369
	30	Zn	9,39	17,96	39,7	59,6	83	103	134	(174)	(174)	238	274	311
			I^{13+}	I^{14+}	I^{15+}	I^{16+}	I^{17+}	I^{18+}	I^{19+}	I^{20+}	I^{21+}	I^{22+}	I^{23+}	
	21	Sc	757	831	927	1009	1094	1213	1288	5675	6038			
	22	Ti	788	863	942	1044	1131	1221	1346	1426	6249	6626		
	23	V	336	836	976	1060	1168	1260	1355	1486	1571	6851	7246	
	24	Cr	355	384	1011	1097	1185	1299	1396	1496	1634	1721	7482	
	25	Mn	344	403	436	1133	1244	1317	1437	1539	1644	1788	1880	
	26	Fe	361	392	457	489	1262	1360	1470	1582	1690	1800	1960	
	27	Co	379	411	444	512	547	1397	1486	1603	1735	1846	1962	
	28	Ni	384	430	464	499	571	607	1541	1648	1756	1884	2011	
	29	Cu	401	435	484	520	557	633	671	1690	1793	1905	2045	
	30	Zn	420	454	490	542	579	619	698	737	1846	1953	2070	
			I^{24+}	I^{25+}	I^{26+}	I^{27+}	I^{28+}	I^{29+}	I^{30+}					
	24	Cr	7845											
	25	Mn	8141	8572										
	26	Fe	2046	8828	9278									
	27	Co	2119	2219	9544	10012								
	28	Ni	2131	2295	2399	10290	10775							
	29	Cu	2173	2298	2460	2585	11062	11568						
	30	Zn	2216	2350	2479	2647	2380	11865	12359					
4d			I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}	I^{9+}	I^{10}		
	39	Y	6,22	12,23	12,23	20,5	61,8	77,0	93,0	116	129	191		
	40	Zr	6,63	12,9	12,9	24,8	34,0	82,3	99,4	116	139	173		
	41	Nb	6,76	13,9	13,9	28,1	38,3	50,0	110,4	124	141	186		
	42	Mo	7,10	15,7	15,7	29,6	46,4	61,2	67	131	153	194		
	43	Te	7,28	14,9	14,9	31,9	(43)	(59)	(76)	(94)	161	195		
	44	Ru	7,36	16,6	16,6	30,3	(47)	(63)	(81)	(100)	(119)	216		
	45	Rb	7,46	15,9	15,9	32,8	(46)	(67)	(85)	(105)	(126)	225		
	46	Pd	8,34	19,4	19,4	32,4	49,8	65,5	94,2	109	129	155		
	47	Ag	7,56	21,5	21,5	34,8	51,9	69,9	87,5	119	135	176		
5d	48	Cd	8,99	16,9	16,9	37,5	54,6	73,4	92,8	111	147	185		
			I^+	I^{2+}	I^{3+}	I^{4+}	I^{5+}	I^{6+}	I^{7+}	I^{8+}	I^{9+}	I^{10}		
	57	La	5,58	11,1	19,2	51,5	64	77	100	115	150	160		
	72	Hf	7,0	14,9	23,3	23,3	—	—	—	—	—	—		
	73	Ta	7,89	16,2	(22)	(33)	(45)	—	—	—	—	—		
	74	W	7,98	17,7	(24)	(35)	(48)	(61)	—	—	—	—		
	75	Re	7,88	16,6	(26)	(38)	(51)	(65)	(79)	—	—	—		
	76	Os	8,7	17	(25)	(40)	(54)	(68)	(89)	(99)	—	—		
	77	Ir	9,1	17,0	(27)	(39)	(57)	(72)	(88)	(104)	(121)	—		
	78	Pt	9,0	18,6	(29)	(41)	(55)	(75)	(92)	(104)	(127)	(146)		
	79	Au	9,33	20,5	(30)	(44)	(58)	(73)	(96)	(114)	(133)	(153)		
	80	Hg	10,4	18,8	34,3	(46)	(61)	(77)	(94)	(120)	(139)	(159)		

Таблица П 2.10

Сродство атомов к электрону

Порядковый номер, Z	Элемент	Сродство к электрону	
		эВ	кДж/моль
1	<i>H</i>	0,7542	72,769
2	<i>He</i>	(-0,22)	(-21,2)
3	<i>Li</i>	0,6180	59,628
4	<i>Be</i>	(-0,19)	(-18,3)
5	<i>B</i>	0,2797	26,987
6	<i>C</i>	1,2621	121,774
7	<i>N</i>	(-0,21)	(-20,3)
8	<i>O</i>	1,4611	140,976
9	<i>F</i>	3,4012	328,166
10	<i>Ne</i>	(-0,22)	(-21,2)
11	<i>Na</i>	0,5479	52,864
12	<i>Mg</i>	(-0,22)	(-21,2)
13	<i>Al</i>	0,4328	41,759
14	<i>Si</i>	1,3895	134,068
15	<i>P</i>	0,7465	72,026
16	<i>S</i>	2,0771	200,410
17	<i>Cl</i>	3,6127	348,575
18	<i>Ar</i>	(-0,37)	(-35,7)
19	<i>K</i>	0,5015	48,387
20	<i>Ca</i>	0,0246	2,374
21	<i>Sc</i>	0,188	18,14
22	<i>Ti</i>	0,079	7,621
23	<i>V</i>	0,525	50,66
24	<i>Cr</i>	0,666	64,26
25	<i>Mn</i>	(-0,97)	(-93,6)
26	<i>Fe</i>	0,151	45,57
27	<i>Co</i>	0,662	63,87
28	<i>Ni</i>	1,156	111,54
29	<i>Cu</i>	1,235	119,16
30	<i>Zn</i>	(-0,09)	(-8,68)
31	<i>Ga</i>	0,43	41,5
32	<i>Ge</i>	1,2327	113,937
33	<i>As</i>	0,814	78,54
34	<i>Se</i>	2,0207	194,968
35	<i>Br</i>	3,3636	324,538
36	<i>Kr</i>	(-0,42)	(-40,5)
37	<i>Rb</i>	0,4859	46,882
38	<i>Sr</i>	0,048	4,63

Порядковый номер, Z	Элемент	Сродство к электрону	
		эВ	кДж/моль
39	<i>Y</i>	0,307	29,62
40	<i>Zr</i>	0,426	41,10
41	<i>Nb</i>	0,893	86,16
42	<i>Mo</i>	0,748	72,17
43	<i>Te</i>	0,55	53,1
44	<i>Ru</i>	1,05	101,3
45	<i>Rh</i>	1,137	109,70
46	<i>Pd</i>	0,562	54,22
47	<i>Ag</i>	1,362	125,62
48	<i>Cd</i>	(-0,27)	(-26,1)
49	<i>In</i>	0,3	29
50	<i>Sn</i>	1,1121	107,301
51	<i>Sb</i>	1,046	100,92
52	<i>Te</i>	1,9708	190,153
53	<i>I</i>	3,0590	295,149
54	<i>Xe</i>	(-0,45)	(-43,4)
55	<i>Cs</i>	0,4716	45,502
56	<i>Ba</i>	0,1446	13,952
57	<i>La</i>	0,47	45,3
70	<i>Yb</i>	-0,020	-1,93
72	<i>Hf</i>	≈ 0	≈ 0
73	<i>Ta</i>	0,322	31,07
74	<i>W</i>	0,815	78,64
75	<i>Re</i>	0,15	14,5
76	<i>Os</i>	1,1	106,1
77	<i>Ir</i>	1,5638	150,884
78	<i>Pt</i>	2,128	205,32
79	<i>Au</i>	2,3086	222,75
80	<i>Hg</i>	(-0,19)	(-18,3)
81	<i>Tl</i>	0,2	19,3
82	<i>Pb</i>	0,364	35,12
83	<i>Bi</i>	0,946	91,28
84	<i>Po</i>	1,9	183,3
85	<i>At</i>	2,8	270,2
86	<i>Rn</i>	(-0,42)	(-40,5)
87	<i>Fr</i>	0,46	44,4
89	<i>Ac</i>	0,35	33,8
118	<i>Uso</i>	0,056	5,40

Таблица П 2.11

Электроотрицательность элементов

Порядковый номер	Элемент	χ	Порядковый номер	Элемент	χ
1	<i>H</i>	2,20	49	<i>In</i>	1,78
2	<i>He</i>	-	50	<i>Sn</i>	1,96
3	<i>Li</i>	0,98	51	<i>Sb</i>	2,05
4	<i>Be</i>	1,57	52	<i>Te</i>	2,1
5	<i>B</i>	2,04	53	<i>I</i>	2,66
6	<i>C</i>	2,55	54	<i>Xe</i>	2,60
7	<i>N</i>	3,04	55	<i>Cs</i>	0,79
8	<i>O</i>	3,44	56	<i>Ba</i>	0,89
9	<i>F</i>	3,98	57	<i>La</i>	1,10
10	<i>Ne</i>	-	58	<i>Ce</i>	1,12
11	<i>Na</i>	0,93	59	<i>Pr</i>	1,13
12	<i>Mg</i>	1,31	60	<i>Nd</i>	1,14
13	<i>Al</i>	1,61	61	<i>Pm</i>	-
14	<i>Si</i>	1,90	62	<i>Sm</i>	1,17
15	<i>P</i>	2,19	63	<i>Eu</i>	-
16	<i>S</i>	2,58	64	<i>Gd</i>	1,20
17	<i>Cl</i>	3,16	65	<i>Tb</i>	-
18	<i>Ar</i>	-	66	<i>Dy</i>	1,22
19	<i>K</i>	0,82	67	<i>Ho</i>	1,23
20	<i>Ca</i>	1,00	68	<i>Er</i>	1,24
21	<i>Sc</i>	1,36	69	<i>Tm</i>	1,25
22	<i>Ti</i>	1,54	70	<i>Yb</i>	-
23	<i>V</i>	1,63	71	<i>Lu</i>	1,01
24	<i>Cr</i>	1,66	72	<i>Hf</i>	1,3
25	<i>Mn</i>	1,55	73	<i>Ta</i>	1,5
26	<i>Fe</i>	1,83	74	<i>W</i>	1,7
27	<i>Co</i>	1,88	75	<i>Re</i>	1,9
28	<i>Ni</i>	1,91	76	<i>Os</i>	2,2
29	<i>Cr</i>	1,90	77	<i>Ir</i>	2,2
30	<i>Zn</i>	1,65	78	<i>Pt</i>	2,2
31	<i>Ga</i>	1,81	79	<i>Au</i>	2,4
32	<i>Ge</i>	2,01	80	<i>Hg</i>	1,9
33	<i>As</i>	2,18	81	<i>Tl</i>	1,8
34	<i>Se</i>	2,55	82	<i>Pb</i>	1,8
35	<i>Br</i>	2,96	83	<i>Bi</i>	1,9
36	<i>Kr</i>	-	84	<i>Po</i>	2,0
37	<i>Rb</i>	0,82	85	<i>At</i>	2,2
38	<i>Sr</i>	0,95	86	<i>Rn</i>	-
39	<i>Y</i>	1,22	87	<i>Er</i>	0,7
40	<i>Zr</i>	1,33	88	<i>Ra</i>	0,9
41	<i>Nb</i>	1,6	89	<i>Ac</i>	1,1
42	<i>Mo</i>	2,16	90	<i>Th</i>	1,3
43	<i>Tc</i>	2,10	91	<i>Pa</i>	1,5
44	<i>Ra</i>	2,2	92	<i>U</i>	1,4
45	<i>Rh</i>	2,28	93	<i>Np</i>	1,3
46	<i>Pd</i>	2,20	94	<i>Pu</i>	1,3
47	<i>Ag</i>	1,93	95	<i>Am</i>	1,3
48	<i>Cd</i>	1,69	96	<i>Cm</i>	1,3

Таблица П 2.12

Параметры тонкой структуры атомов I группы таблицы Менделеева

Атом	Z	I_1^{2+} , эВ	σ	$\sqrt{\sigma}$	a_1^{2+} , Å	$\Delta\mathcal{E}_1^{2+}$, см ⁻¹	ΔI_1^{2+} , см ⁻¹
Li	3	3,54	1,04	1,02	2,08	0,25	0,34
Na	11	3,04	0,89	0,94	2,23	23,5	17,2
K	19	2,73	0,80	0,9	2,36	64	57,7
Rb	37	2,62	0,77	0,88	2,40	234	238
Cs	55	2,51	0,74	0,86	2,45	495	554

Таблица П 3.1

Экспериментальные и рассчитанные параметры атомов I группы таблицы Менделеева

Номер периода (обложка)	Атом	I_1 , эВ	σ	$\Delta\mathcal{E}_{p-e}$, эВ	Δa_1 , Å	a_1 , Å	ϵ	ν , Å	α_1^3 , Å ³	a_1 , по данным α	I_1^{2+} , эВ	α_1^+ , по данным α	α_{op} , Å	α_g , Å	a_{∞} , Å
2	Li	5,39	1,58	0,04	<0,01	1,34	0,46	1,19	24,3	1,68	75,6	0,19	10,1	14,2	0,07
3	Na	5,14	1,51	0,1	0,01	1,40	0,50	1,21	24,1	1,68	47,3	0,42	10,2	13,9	0,6
4	K	4,34	1,28	0,15	0,05	1,66	0,60	1,32	43,4	2,12	31,8	0,64	13,8	29,5	1,0
5	Rb	4,18	1,23	0,2	0,05	1,73	0,63	1,35	47,3	2,18	27,3	0,73	15,3	32	1,2
6	Cs	3,89	1,14	0,3	0,05	1,85	0,66	1,40	59,6	2,4	25,1	0,8	18,6	41	1,3
7	Fr	3,9	1,05	—	—	1,85	0,66	1,40	67	≈ 3	31,9	0,9	—	—	1,0

Таблица П 3.2

Экспериментальные и рассчитанные параметры атомов II группы таблицы Менделеева

Номер периода (оболочки)	Атом	$I_{II},$ эВ	$I_{II}^{2+},$ эВ	$I_{II}^{3+},$ эВ	σ	$\mathcal{E}_{II},$ эВ	ε	$a_{II},$ Å	$b_{II},$ Å	$c_{II},$ Å	$a_{oc},$ (a_{II}^{2+}), Å	$\alpha,$ Å ³	$a_{II},$ Å по α
2	Be	9,32	18,2	154	1,37	9,45	0,56	1,16	0,95	0,65	0,07	5,6	1,2
3	Mg	7,65	15,0	78,2	1,15	7,72	0,66	1,37	1,03	0,9	0,4	10,6	1,25
4	Ca	6,11	11,9	51,2	0,9	6,11	0,74	1,76	1,18	1,3	0,5	25*	1,8
5	Cr	5,69	11,0	43,6	0,84	5,69	0,76	1,89	1,23	1,4	0,7	27,6*	1,85
6	Ba	5,21	10,0	36,8	0,76	5,21	0,79	2,07	1,27	1,6	0,9	39,7*	2,05
7	Ra	5,2	10	34,0	—	5,20	—	—	—	—	—	—	2,1

Таблица П 3.3

Экспериментальные данные и рассчитанные параметры III группы таблицы Менделеева

Номер периода (оболочки)	Атом	I_{III}^{+} , эВ	I_{III}^{2+} , эВ	I_{III}^{3+} , эВ	σ	$\mathcal{E}_{\text{sp}} =$ (20,6эВ)	$\mathcal{E}_{\text{III}}$, эВ	a_{III} , Å	b_{III} , Å	c_{III} , Å	α , Å	a_{III} , Å по α	a_{III}^{2+} , Å	a_{III}^{3+} , Å	a_{oc} (a_{III}^{4+}), Å
2	B	8,30	25,15	37,9	1,24	0,74	9,3	1,55	1,0	1,1	3,03	1,25	0,18	0,12	0,08
3	Al	5,98	18,8	28,45	0,93	0,81	6,9	2,2	1,2	1,7	6,8*	1,60	0,21	0,25	0,18
4	Ga	6,00	20,5	30,7	1,01	0,81	6,9	2,1	1,2	1,7	8,1	1,68	0,17	0,23	0,1
5	In	5,79	18,9	28,0	0,91	0,82	6,6	2,2	1,25	1,8	10,2*	1,85	0,20	0,25	0,2
6	Tl	6,11	20,4	29,8	0,97	0,80	7,0	2,1	1,3	1,7	7,6*	1,85	0,18	0,25	0,2

* экспериментальные данные [18]

Таблица П 3.4

**Экспериментальные и рассчитанные параметры
атомов IV группы таблицы Менделеева**

Номер периода (оболочки)	Атом	I_{IV}^+ , эВ	I_{IV}^{3+} , эВ	I_{IV}^{4+} , эВ	I_{IV}^{5+} , эВ	σ_{IV}	$\mathcal{E}_{IV}$, Å	a_{IV} , Å	b_{IV} , Å	c_{IV} , Å	э	a_{ocIV} (a^{5+}), Å
2	C	11,26	47,9	64,5	392	1,18	13,1	1,38	0,95	0,98	0,72	0,1
3	Si	8,15	33,5	45,1	157	0,82	9,45	1,92	1,1	1,55	0,81	0,2
4	Ge	7,88	34,2	45,7	93,4	0,84	9,2	1,96	1,15	1,6	0,81	0,35
5	Sn	7,34	30,6	40,7	81,3	0,75	8,6	2,1	1,2	1,7	0,82	0,4
6	Pb	7,42	31,9	42,3	69,7	0,78	8,7	2,05	1,15	1,7	0,82	0,45

Таблица П 3.5

**Экспериментальные и рассчитанные параметры
атомов V группы таблицы Менделеева**

Номер периода (оболочки)	Атом	I_V^+ , эВ	I_V^{4+} , эВ	I_V^{5+} , эВ	I_V^{6+} , эВ	σ_V	$\mathcal{E}_V$, Å	a_V , Å	b_V , Å	c_V , Å	э	a_{ocV} (a^{6+}), Å
2	N	14,54	77,5	97,9	552	1,15	17,2	1,15	0,82	0,81	0,7	0,06
3	P	10,5	51,4	65,0	220	0,76	12,3	1,62	0,87	1,7	0,8	0,15
4	As	9,79	50,1	62,6	128	0,74	11,5	1,75	1,0	1,4	0,81	0,25
5	Sb	8,60	44,3	56	107	0,66	10,1	1,95	1,1	1,55	0,84	0,30
6	Bi	7,29	45,3	56	88,3	0,66	10,1	1,95	1,1	1,85	0,84	0,30

Таблица П 3.6

**Экспериментальные и рассчитанные параметры
атомов VI группы таблицы Менделеева**

Номер периода (оболочки)	Атом	I_{VI}^+ , эВ	I_{VI}^{5+} , эВ	I_{VI}^{6+} , эВ	I_{VI}^{7+} , эВ	σ_{VI}	$\mathcal{E}_{VI}$, Å	a_{VI} , Å	b_{VI} , Å	c_{VI} , Å	э	a_{ocVI} Å
2	O	13,62	113,9	138,1	739	1,13	17,6	1,37	0,9	1,05	0,75	0,05
3	S	10,36	72,7	88,0	281	0,72	12,9	1,67	1,05	1,55	0,82	0,14
4	Se	9,45	68	81,7	155,3	0,67	12,0	2,01	1,15	1,2	0,84	0,25
5	Te	9,01	60,6	70,7	134	0,58	10,9	2,2	1,15	1,85	0,95	0,3
6	Po	8,42	51,1	73	112	0,6	8,5	2,5	1,2	2,2	0,88	0,35

Таблица П 3.7

Экспериментальные и рассчитанные параметры атомов VII группы таблицы Менделеева

Номер периода (оболочки)	Атом	I_{VII}^+ , эВ	I_{VII}^{6+} , эВ	I_{VII}^{7+} , эВ	I_{VII}^{8+} , эВ	σ_{VII} , А	$\mathcal{E}_{\text{VII}}$, А	a_{VII} , А	b_{VII} , А	c_{VII} , А	$a_{\text{сVII}}$, А	ε_{VII}
2	F	17,4	157	185	954	1,11	23,0	1,13	0,78	0,81	0,79	0,05
3	Cl	13,0	97	114	349	0,68	17,0	1,53	0,91	1,22	0,84	0,15
4	Br	11,8	88,6	103	193	0,62	14,4	1,81	1,0	1,5	0,83	0,25
5	I	10,4	76	89	164	0,53	12,0	2,17	1,1	1,85	0,86	0,3
6	At	9,0	78	91	138	0,55	10,5	2,5	1,2	2,2	0,88	0,35

Таблица П 3.8

Экспериментальные данные и рассчитанные параметры VIII группы таблицы Менделеева

Номер периода (оболочки)	Атом	I_{VIII}^+ , эВ	I_{VIII}^{7+} , эВ	I_{VIII}^{8+} , эВ	I_{VIII}^{9+} , эВ	σ_{VIII}	$\mathcal{E}_{\text{VIII}}$, эВ	α_{VIII} , А	$\varepsilon_{\text{VIII}}$	b_{VIII} , А	c_{VIII} , А	$a_{\text{сVIII}}$, А	α_{VIII} , А	a_{VIII} , А, по α	$\mathcal{E}_{\text{VIII}}$, эВ, по α
1	He	24,6	—	—	—	—	—	0,44	0,74	0,38	0,325	—	0,205	0,59	27,2
2	Ne	21,6	207	239	1196	1,1	27,6	1,04	0,70	0,74	0,73	0,03	0,395	0,78	22,1
3	Ar	15,8	123	143	479	0,66	17,6	1,64	0,85	0,86	1,4	0,07	1,64	1,57	12,2
4	Kr	14,0	111	126	231	0,58	15,5	1,86	0,87	0,91	1,6	0,14	2,48	1,80	10,5
5	Xe	12,1	92	105	195	0,48	13,0	2,21	0,89	1,01	1,55	0,17	4,04	2,16	9,0
6	Rn	10,7	97	111	166	0,50	11,4	2,5	0,89	1,15	2,23	0,12	—	—	—

Таблица П 3.9

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии $\mathcal{E}_n^N$

Период. оболочка	Поряд- ковый номер, Z	Название атома	Оболочка $n =$		K 1	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7
			Символ	Символ							
1	1	Водород	<i>H</i>		1						
	2	Гелий	<i>He</i>		2						
	3	Литий	<i>Li</i>		2	1					
2	4	Бериллий	<i>Be</i>		2	2					
	5	Бор	<i>B</i>		2	3					
	6	Углерод	<i>C</i>		2	4					
	7	Азот	<i>N</i>		2	5					
	8	Кислород	<i>O</i>		2	6					
	9	Фтор	<i>F</i>		2	7					
	10	Неон	<i>Ne</i>		2	8					
3	11	Натрий	<i>Na</i>		2	8	1				
	12	Магний	<i>Mg</i>		2	8	2				
	13	Алюминий	<i>Al</i>		2	8	3				
	14	Кремний	<i>Si</i>		2	8	4				
	15	Фосфор	<i>P</i>		2	8	5				
	16	Сера	<i>S</i>		2	8	6				
	17	Хлор	<i>Cl</i>		2	8	7				
	18	Аргон	<i>Ar</i>		2	8	8				
	19	Калий	<i>K</i>		2	8	8	1			
	20	Кальций	<i>Ca</i>		2	8	8	2			
4	21	Скандий	<i>Sc</i>		2	8	8	3			
	22	Титан	<i>Ti</i>		2	8	9	3			
	23	Ванадий	<i>V</i>		2	8	10	3			
	24	Хром	<i>Cr</i>		2	8	11	3			
	25	Марганец	<i>Mn</i>		2	8	12	3			
	26	Железо	<i>Fe</i>		2	8	13	3			
	27	Кобальт	<i>Co</i>		2	8	14	3			

Продолжение таблицы П 3.9

Период, оболочка	Поряд- ковый номер, Z	Название атома	Оболочка n =		K 1	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7
			Символ								
4	28	Никель	Ni		2	8	15	3			
	29	Медь	Cu		2	8	16	3			
	30	Цинк	Zn		2	8	18	2			
	31	Галлий	Ga		2	8	18	3			
	32	Германий	Ge		2	8	18	4			
	33	Мышьяк	As		2	8	18	5			
	34	Селен	Se		2	8	18	6			
	35	Бром	Br		2	8	18	7			
	36	Криптон	Kr		2	8	18	8			
	37	Рубидий	Rb		2	8	18	8	1		
	38	Стронций	Sr		2	8	18	8	2		
	39	Иттрий	Y		2	8	18	8	3		
	40	Цирконий	Zr		2	8	18	9	3		
	41	Ниобий	Nb		2	8	18	10	3		
	42	Молибден	Mo		2	8	18	11	3		
	43	Технеций	Tc		2	8	18	12	3		
5	44	Рутений	Ru		2	8	18	13	3		
	45	Родий	Rh		2	8	18	14	3		
	46	Палладий	Pd		2	8	18	15	3		
	47	Серебро	Ag		2	8	18	16	3		
	48	Кадмий	Cd		2	8	18	18	2		
	49	Индий	In		2	8	18	18	3		
	50	Олово	Sn		2	8	18	18	4		
	51	Сурьма	Sb		2	8	18	18	5		
	52	Теллур	Te		2	8	18	18	6		
	53	Йод	I		2	8	18	18	7		
	54	Ксенон	Xe		2	8	18	18	8		
6	55	Цезий	Cs		2	8	18	18	8	1	
	56	Барий	Ba		2	8	18	18	8	2	

Продолжение таблицы П 3.9

Период, оболочка	Поряд- ковый номер, Z	Название атома	Оболочка n =		К 1	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7
			Символ								
6	57	Лантан	La		2	8	18	8	8	3	
	58	Церий	Ce		2	8	18	19	8	3	
	59	Прозеодим	Pr		2	8	18	20	8	3	
	60	Неодим	Nd		2	8	18	21	8	3	
	61	Прометий	Pm		2	8	18	22	8	3	
	62	Самарий	Sm		2	8	18	23	8	3	
	63	Европий	Eu		2	8	18	24	8	3	
	64	Гадолиний	Gd		2	8	18	25	8	3	
	65	Тербий	Td		2	8	18	26	8	3	
	66	Диспрозий	Dy		2	8	18	27	8	3	
	67	Гольмий	Ho		2	8	18	28	8	3	
	68	Эрбий	Er		2	8	18	29	8	3	
	69	Тулий	Tm		2	8	18	30	8	3	
	70	Иттербий	Yb		2	8	18	31	8	3	
	71	Лютеций	Lu		2	8	18	32	8	3	
	72	Гафний	Hf		2	8	18	32	9	3	
	73	Тантал	Ta		2	8	18	32	10	3	
	74	Вольфрам	W		2	8	18	32	11	3	
	75	Рений	Re		2	8	18	32	12	3	
	76	Осмий	Os		2	8	18	32	13	3	
	77	Иридий	Ir		2	8	18	32	14	3	
	78	Платина	Pt		2	8	18	32	15	3	
	79	Золото	Au		2	8	18	32	16	3	
	80	Ртуть	Hg		2	8	18	32	18	2	
	81	Таллий	Tl		2	8	18	32	18	3	
	82	Свинец	Pb		2	8	18	32	18	4	
	83	Висмут	Bi		2	8	18	32	18	5	
	84	Полоний	Po		2	8	18	32	18	6	
	85	Астат	At		2	8	18	32	18	7	

Окончание таблицы П 3.9

Период, Оболочка	Поряд- ковый номер, Z	Название атома	Оболочка <i>n</i> =		К 1	L 2	M 3	N 4	O 5	P 6	Q 7
			Символ								
7	86	Радон	<i>Rn</i>		2	8	18	32	18	8	
	87	Франций	<i>Fr</i>		2	8	18	32	18	8	1
	88	Радий	<i>Ra</i>		2	8	18	32	18	8	2
	89	Актиний	<i>Ac</i>		2	8	18	32	18	8	3
	90	Торий	<i>Th</i>		2	8	18	32	19	8	3
	91	Протактиний	<i>Pa</i>		2	8	18	32	20	8	3
	92	Уран	<i>U</i>		2	8	18	32	21	8	3
	93	Нептуний	<i>Np</i>		2	8	18	32	22	8	3
	94	Плутоний	<i>Pu</i>		2	8	18	32	23	8	3
	95	Америций	<i>Am</i>		2	8	18	32	24	8	3
	96	Кюрий	<i>Cm</i>		2	8	18	32	25	8	3
	97	Берклий	<i>Bk</i>		2	8	18	32	26	8	3
	98	Калифорний	<i>Cf</i>		2	8	18	32	27	8	3
	99	Энштейний	<i>Es</i>		2	8	18	32	28	8	3
	100	Фермий	<i>Fm</i>		2	8	18	32	29	8	3
	101	Менделевий	<i>Md</i>		2	8	18	32	30	8	3
	102	Нобелий	<i>No</i>		2	8	18	32	31	8	3
	103	Лоуренсий	<i>Lr</i>		2	8	18	32	32	8	3
	104	Резерфордий	<i>Rf</i>		2	8	18	32	32	9	3
	105	Дубний	<i>Db</i>		2	8	18	32	32	10	3
	106	Сиборгий	<i>Sg</i>		2	8	18	32	32	11	3
	107	Борий	<i>Bh</i>		2	8	18	32	32	12	3
	108	Хассий	<i>Hs</i>		2	8	18	32	32	13	3
	109	Мейтнерий	<i>Mt</i>		2	8	18	32	32	14	3
	110	Дармштадтий	<i>Ds</i>		2	8	18	32	32	15	3
	111	Рентгений	<i>Rg</i>		2	8	18	32	32	16	3

Таблица П 3.10

Приведенные потенциалы $I^{N+}/I_{I,N+}$ атомов переходных металлов 4-го периода

N_4^+	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1,01	1,0	1,1	1,2	1,05	1,02	1,09	1,2	1,3	0,96
3	1,25	1,34	1,45	1,53	1,51	1,3	1,42	1,54	1,59	1,4
4	2,80	1,6	1,78	1,82	1,72	1,73	1,63	1,8	1,86	1,58
5	2,80	2,0	1,94	2,05	1,94	1,85	2,02	2,0	2,07	1,76
6	2,82	2,9	3,2	2,23	2,1	2,1	2,16	2,36	2,2	1,9
7	3,0	2,95	3,2	3,4	2,3	2,26	2,35	2,5	2,6	2,0
8	3,0	3,1	3,2	3,4	3,3	2,39	2,54	2,75	2,9	2,3
9	3,05	3,1	3,35	3,44	3,3	3,3	2,62	2,9	2,96	2,4
10		3,16	3,4	3,62	3,35	3,3	3,5	2,95	3,0	2,5
11			3,45	3,64	3,5	3,34	3,53	3,8	3,1	2,65
12				3,67	3,5	3,5	3,56	3,85	4,0	2,76
13					3,56	3,52	3,7	3,87	4,0	3,44
14						3,54	3,74	4,0	4,02	3,45
15							3,76	4,05	4,2	3,47
16									4,25	3,6
17									4,5	3,62
18										3,68

N_4^+	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Te</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	0,96	0,94	1,01	1,10	1,03	1,13	1,06	1,16
3	1,07	1,21	1,36	1,38	1,47	1,37	1,46	1,29
4	2,42	1,24	1,39	1,63	1,49	1,60	1,54	1,49
5	2,41	2,41	1,45	1,72	1,63	1,71	1,80	1,57
6	2,43	2,43	2,67	1,57	1,75	1,83	1,90	1,88
7	2,43	2,43	2,57	2,62	1,86	1,94	2,01	1,87
8	2,60	2,54	2,56	2,68	2,78	2,02	2,11	1,93
9	2,54	2,51	2,66	2,6	2,81	2,90	2,19	1,97
10	2,99	2,53	2,70	2,72	2,70	2,93	3,02	1,85

Таблица П 3.11

**Экспериментальные и рассчитанные параметры
атомов переходных металлов**

№ периода, оболоч- ки	Порядковый номер элемента Z	Атом	$I^+,$ эВ	$I^{2+},$ эВ	$I^{3+},$ эВ	$I^{4+},$ эВ	$\mathcal{E}_{\text{нер}},$ эВ	$a^+,$ Å	$a^{2+},$ Å	$a^{3+},$ Å	$a^{4+},$ Å
4d	21	<i>Sc</i>	6,56	12,9	24,7	73,9	7,5	1,92	1,11	0,58	0,15
	22	<i>Ti</i>	6,83	13,6	28,1	43,2	7,85	1,83	1,06	0,51	0,25
	23	<i>V</i>	6,74	14,2	24,7	48,0	7,75	1,86	1,01	0,58	0,23
	24	<i>Cr</i>	6,76	16,5	31,0	49,2	7,77	1,85	0,87	0,46	0,22
	25	<i>Mn</i>	7,43	15,6	33,7	51,2	8,54	1,69	0,92	0,43	0,21
	26	<i>Fe</i>	7,90	16,2	30,6	54,8	9,08	1,59	0,89	0,47	0,20
	27	<i>Co</i>	7,86	17,1	33,5	51,3	9,04	1,59	0,84	0,43	0,21
	28	<i>Ni</i>	7,63	18,2	35,3	54,9	8,77	1,64	0,79	0,41	0,20
	29	<i>Cu</i>	7,72	20,3	36,8	58,4	8,88	1,62	0,71	0,39	0,18
	30	<i>Zn</i>	9,39	18,0	39,7	59,4	9,53	1,51	0,80	0,36	0,18
5d	39	<i>Y</i>	6,22	12,2	20,5	60,6	7,15	2,01	1,18	0,70	0,18
	40	<i>Zr</i>	6,63	13,1	23,1	31,4	7,62	1,89	1,10	0,62	0,34
	41	<i>Nb</i>	6,76	14,3	25,0	37,7	7,77	1,85	1,01	0,58	0,29
	42	<i>Mo</i>	7,09	16,2	27,2	46,4	8,15	1,77	0,89	0,53	0,23
	43	<i>Te</i>	7,28	15,3	29,5	43	8,37	1,72	0,94	0,49	0,25
	44	<i>Ru</i>	7,37	16,8	28,5	47	8,47	1,70	0,86	0,50	0,23
	45	<i>Rh</i>	7,46	18,1	31,1	46	8,58	1,68	0,79	0,46	0,24
	46	<i>Pd</i>	8,34	19,4	32,9	50	9,59	1,50	0,74	0,44	0,22
	47	<i>Ag</i>	7,58	21,5	34,8	52	8,71	1,65	0,67	0,41	0,21
	48	<i>Cd</i>	8,99	16,9	37,5	55	10,3	1,40	0,85	0,38	0,20

Таблица П 3.12

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

	A	I	B	A	II	B	A	III	B	A	IV	B	A	V	B	A	VI	B	A	VII	B	A	VIII	B
1	1	H	ВОДОРОД																	(H)	2	He	ГЕЛИЙ	
2	3	Li	ЛИТИЙ	4	Be	БЕРИЛЛИЙ	5	B	БОР	6	C	УГЛЕРОД	7	N	АЗОТ	8	O	КИСЛОРОД	9	F	ФТОР	10	Ne	НЕОН
3	11	Na	НАТРИЙ	12	Mg	МАГНИЙ	13	Al	АЛЮМИНИЙ	14	Si	КРЕМНИЙ	15	P	ФОСФОР	16	S	СЕРА	17	Cl	ХЛОР	18	Ar	АРГОН
4	19	K	КАЛИЙ	20	Ca	КАЛЬЦИЙ	21	Sc	СКАНДИЙ	22	Ti	ТИТАН	23	V	ВАНАДИЙ	24	Cr	ХРОМ	25	Mn	МАРГАНЕЦ	26	Fe	ЖЕЛЕЗО
	29	Cu	МЕДЬ	30	Zn	ЦИНК	31	Ga	ГАЛЛИЙ	32	Ge	ГЕРМАНИЙ	33	As	АРИСТОВ	34	Se	СЕЛЕН	35	Br	БРОМ	36	Kr	КРИПТОН
5	37	Rb	РУБИДИЙ	38	Sr	СТРОНЦИЙ	39	Y	ИТРИЙ	40	Zr	ЦИРКОНИЙ	41	Nb	НИОБИЙ	42	Mo	МОЛИБДЕН	43	Tc	ТЕХНЕЦИЙ	44	Ru	РУДИЙ
	47	Ag	СЕРЕБРО	48	Cd	КАДМИЙ	49	In	ИНДИЙ	50	Sn	ОЛОВО	51	Sb	АНТИМОНИЙ	52	Te	ТЕЛЛУР	53	I	ЙОД	54	Xe	КСЕНОН
6	55	Cs	ЦЕЗИЙ	56	Ba	БАРИЙ	57	La	ЛАНТАН	58	Ce	ЦЕРИЙ	59	Pr	ПРОМЕТИЙ	60	Nd	НЕОДИМ	61	Pm	ПРОМЕТИЙ	62	Sm	САМАРИЙ
	79	Au	ЗОЛОТО	80	Hg	РУТУТЬ	81	Tl	ТАЛЛИЙ	82	Pb	СВИНЕЦ	83	Bi	ВИСМУТ	84	Po	ПОЛОНИЙ	85	At	АСТАТ	86	Rn	РАДОН
7	87	Fr	ФРАНЦИЙ	88	Ra	РАДИЙ	89	Ac	АКТИНИЙ	90	Th	ТОРИЙ	91	Pa	ПРОТАКТИЙ	92	U	УРАН	93	Np	НЕПТУНИЙ	94	Pu	ПУТОНИЙ
	111	Rg	РЕНТГЕНИЙ	112	Uub	УБЕРЛИЙ	113	Uut	УТЕНИЙ	114	Uuq	УКВИНИЙ	115	Uup	УПЕНИЙ	116	Uuh	УХНИЙ	117	Uus	УСНИЙ	118	Uuo	УОНИЙ
8	59	Pr	ПРОМЕТИЙ	60	Nd	НЕОДИМ	61	Pm	ПРОМЕТИЙ	62	Sm	САМАРИЙ	63	Eu	ЕВРОПИЙ	64	Gd	ГАДОЛИНИЙ	65	Tb	ТЕРБИЙ	66	Dy	ДИСПРОЗИЙ
	71	Lu	ЛУЦИЙ	72	Hf	ГАФНИЙ	73	Ta	ТАНТАЛ	74	W	ВОЛЬФРАМ	75	Re	РЕНИЙ	76	Os	ОСМИЙ	77	Ir	ИРИДИЙ	78	Pt	ПЛАТИНА
9	89	La	ЛАНТАН	90	Ce	ЦЕРИЙ	91	Pr	ПРОМЕТИЙ	92	Nd	НЕОДИМ	93	Pm	ПРОМЕТИЙ	94	Sm	САМАРИЙ	95	Eu	ЕВРОПИЙ	96	Gd	ГАДОЛИНИЙ
	101	La	ЛАНТАН	102	Ce	ЦЕРИЙ	103	Pr	ПРОМЕТИЙ	104	Nd	НЕОДИМ	105	Pm	ПРОМЕТИЙ	106	Sm	САМАРИЙ	107	Eu	ЕВРОПИЙ	108	Gd	ГАДОЛИНИЙ
10	97	Yb	ИТТЕРБИЙ	98	Lu	ЛУЦИЙ	99	Hf	ГАФНИЙ	100	Ta	ТАНТАЛ	101	W	ВОЛЬФРАМ	102	Re	РЕНИЙ	103	Os	ОСМИЙ	104	Pt	ПЛАТИНА
	109	Mt	МЕЙТЕНЕРИЙ	110	Ds	ДАРСИДНИЙ	111	Rg	РЕНТГЕНИЙ	112	Uub	УБЕРЛИЙ	113	Uut	УТЕНИЙ	114	Uuq	УКВИНИЙ	115	Uup	УПЕНИЙ	116	Uuh	УХНИЙ
11	101	La	ЛАНТАН	102	Ce	ЦЕРИЙ	103	Pr	ПРОМЕТИЙ	104	Nd	НЕОДИМ	105	Pm	ПРОМЕТИЙ	106	Sm	САМАРИЙ	107	Eu	ЕВРОПИЙ	108	Gd	ГАДОЛИНИЙ
	109	Mt	МЕЙТЕНЕРИЙ	110	Ds	ДАРСИДНИЙ	111	Rg	РЕНТГЕНИЙ	112	Uub	УБЕРЛИЙ	113	Uut	УТЕНИЙ	114	Uuq	УКВИНИЙ	115	Uup	УПЕНИЙ	116	Uuh	УХНИЙ
12	101	La	ЛАНТАН	102	Ce	ЦЕРИЙ	103	Pr	ПРОМЕТИЙ	104	Nd	НЕОДИМ	105	Pm	ПРОМЕТИЙ	106	Sm	САМАРИЙ	107	Eu	ЕВРОПИЙ	108	Gd	ГАДОЛИНИЙ
	109	Mt	МЕЙТЕНЕРИЙ	110	Ds	ДАРСИДНИЙ	111	Rg	РЕНТГЕНИЙ	112	Uub	УБЕРЛИЙ	113	Uut	УТЕНИЙ	114	Uuq	УКВИНИЙ	115	Uup	УПЕНИЙ	116	Uuh	УХНИЙ

Таблица П 3.13

Потенциалы ионизации I_2 и энергии связи $\mathcal{E}_2$ атомов

N	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$n = 2$	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
I_2	9,32	8,3	11,3	14,5	13,61	17,4	21,6
ΔI_2	0,13	1,0	1,8	2,7	3,95	5,6	6,0
$\mathcal{E}_2$	9,45	9,3	13,1	17,2	17,6	23	27,6
$n = 3$	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>
I_2	7,64	5,98	8,15	10,55	10,36	13,0	15,75
ΔI_2	0,08	0,9	1,3	1,8	2,5	4,0	1,9
$\mathcal{E}_2$	7,72	6,88	3,45	12,35	12,9	17,0	17,6
$n = 4$	<i>Ca</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>
I_2	6,11	6,0	7,88	9,8	9,75	11,8	14,0
ΔI_2	0	0,9	1,34	1,7	2,24	2,6	1,5
$\mathcal{E}_2$	6,11	6,9	9,2	11,5	13,0	14,4	15,5
$n = 5$	<i>Sr</i>	<i>Jn</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>
I_2	5,69	5,79	7,34	8,64	9,01	10,45	13,1
ΔI_2	0	0,81	1,25	1,47	1,89	1,56	0,9
$\mathcal{E}_2$	5,69	6,60	8,6	10,1	10,9	12,0	13,0

Входящие в таблицу величины ΔI_n рассчитываются по формуле $\Delta I_N = \xi I_N$, где параметры приведены в нижележащей подтаблице

N	VIII	VII	VI	V	IV	III	II
$n, \mathcal{E}_n^g$ $N+, \%$	8	7	6	5	4	3	2
$n = 2, \mathcal{E}_2^g = 29,9 \text{ эВ}$	28	32	29	19	16	12	1,4
$n = 3, \mathcal{E}_3^g = 17,9 \text{ эВ}$	12	31	24	17	16	15	1,1
$n = 4, \mathcal{E}_4^g = 15,7 \text{ эВ}$	11	22	23	17	17	15	0
$n = 5, \mathcal{E}_5^g = 13,1 \text{ эВ}$	7,6	15	21	17	17	14	0

Таблица П 4.1

Данные для расчета энергии химической связи между атомами
в составе молекул и энергии диссоциации

Молекула	l , Å [29]	I_m , эВ	a , Å	σ	a_m , Å по (4.52)	u , эВ по (4.60)	u , эВ по (4.48)	D , эВ [37]
H ₂	0,74	15,4	—	1	4,3	—	4,7	4,74
Li ₂	2,67	5,1	1,68	1,26	1,78	0,9	0,6	1,1
Na ₂	3,08	4,9	1,72	1,23	1,82	0,8	1,0	0,7
K ₂	3,9	4,1	1,87	1,13	1,98	0,5	0,8	0,5
Rb ₂	4,1	3,45	1,90	1,11	2,32	0,6	0,8	0,45
Cs ₂	4,3	3,2	1,98	1,07	2,41	0,5	0,6	0,4

Научное издание

Алексей Алексеевич Потапов

**РЕНЕССАНС
КЛАССИЧЕСКОГО АТОМА**

Монография

Подписано в печать 08.11.2011 г.

Формат бумаги 60х90 1/16. Гарнитура «Ньютон7С, TextBookC»

Объем 25,0 усл. печ. л. Тираж 100 экз.

Издательский дом «Наука»

Адрес: 111673, Москва, ул. Новокосинская, д. 19, пом. 3

Тел.: 8 (903)522-92-70

E-mail: info@idnayka.ru

Отпечатано в ГУП МО «Коломенская типография».

140400 Московская обл., г. Коломна, ул. III Интернационала, д. 2а