

УДК 539.19+539.2

Теория обобщенных зарядов для описания межатомных взаимодействий

А.М. Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Поступила в редакцию 01.06.2000

На базе квазиклассических представлений о структуре электронного газа в фазовом пространстве, о коррелированности спинов и взаимном обмене состояний электронов, с применением метода самосогласованного поля в работе [1] были выведены выражения, описывающие внутриатомное поле. Следствием модели электронного газа нейтрального атома для дальнейшей асимптотики явилась теория поля обобщенных зарядов, описывающая ковалентную связь и ван-дер-ваальсовские взаимодействия для сложных многоэлектронных систем. Для описания межатомных полей используется эффективная величина — обобщенный заряд, для которой выведен закон сложения. Найдены новые закономерности, связывающие длину и энергию межатомных связей с природой атомов. На примерах расчетов демонстрируется простота и удовлетворительная точность подхода.

Ранее была предложена модель многокомпонентного электронного газа [1,2], которая использует положения квазиклассического приближения квантовой механики и метод самосогласованного поля Томаса-Ферми [3,4] для построения математического аппарата, позволяющего произвести расчет *ab initio* важнейших характеристик атомов и ионов. Ниже на базе указанной модели выводятся уравнения теории поля обобщенных зарядов — эффективных характеристик взаимодействия атомов и молекул. С помощью теории поля обобщенных зарядов осуществлен вывод удобных выражений для расчета энергий ковалентных связей и ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Развиваемый подход не противоречит теореме Теллера о невозможности объяснения устойчивых связей с позиций теории Томаса-Ферми, поскольку в отличие от последней использует понятие многокомпонентного электронного газа, где наряду со связывающими компонентами («желе») присутствуют антисвязывающие компоненты («частицы»). Исходные положения нашей теории совпадают с положениями квазиклассического и статистического подходов квантовой механики, используются уравнения электростатики, результаты вычислений

согласуются со следствиями теории Томаса-Ферми – т.е. принцип соответствия соблюден. Новизна развиваемого подхода заключается в том, что рассматриваются необычные электронные ансамбли (включающие понятие корреляции электронов), переходы между их состояниями (обмен), из описания которых следуют выражения для плотности каждой компоненты; подстановка плотности в уравнение Пуассона и дальнейшая суперпозиция решений приводят к выражению для потенциала поля неоднородного электронного газа. Приложения этой теории к описанию атома демонстрируют ее большие возможности, в том числе, и в описании новых закономерностей (например, в [2] дан вывод выражений для атомных радиусов элементов таблицы Менделеева). Большая перспектива открывается также перед приложениями теории к описанию межатомных полей, чему и посвящена настоящая работа. Формальное согласие с видом межатомных потенциалов, полученным с помощью традиционных подходов [5] (например, дисперсионной теории Лондона), достигнуто. Более важным мы считаем вывод выражений и законов сложения для зарядов полей, что позволит исключить эмпирику при описании сложных многоэлектронных систем (без которой, к сожалению, не обходятся современные методы). При оценке результатов здесь наиболее эффективным является сравнение с существующими экспериментальными данными и правилами.

Модель многокомпонентного электронного газа

Согласно [1,2] электронный газ состоит из четырех компонент, находящихся в динамическом равновесии. Компоненты различаются по степени заселенности ячеек фазового пространства (конденсат — двухэлектронная заселенность, флюид — одноэлектронная заселенность) и по степени коррелированности спинов (желе — коррелированное состояние, свободные частицы — некоррелированное состояние). Таким образом, компонентами газа являются: конденсат-желе, флюид-желе, свободный конденсат и свободный флюид. Возможны следующие преобразования состояний электронов:

$$r_C^+ \Leftrightarrow r_C^- \quad (a)$$

$$e_F \Leftrightarrow r_F - \varepsilon_1 \quad (b)$$

$$e_F + r_F \Leftrightarrow r_C^+ + r_C^- \quad (c)$$

$$r_C^+ + r_C^- \Leftrightarrow 2e_C + \varepsilon_2 \quad (d)$$

где r — свободные (некоррелированные) электроны, e — электроны желе, ε — энергия (фотоны); нижние индексы обозначают флюид (F) и конденсат (C), верхние индексы обозначают знак спина. Для перехода в некоррелированное состояние r_F , электрон флюида-желе e_F затрачивает энергию ε_1 . Аналогичная ситуация характерна для электронов конденсата, что дважды использовано в преобразовании (d). Переход (c) указывает на безразличие системы к обмену пары электронов флюида с противоположными спинами на имеющую ту же природу пару свободных электронов конденсата с противоположными спинами, что в сочетании с (a) служит основанием для равенства $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$.

Из характера электронных переходов между компонентами газа следует, что для каждой компоненты связь плотности n_i с потенциалом φ и химическим потенциалом $\mu = \text{const}$ имеет вид:

$$n_i = a_i \left(\varphi + \frac{\mu}{e} \right)^{b_i}, \quad a_i, b_i = \text{const}, \quad (1)$$

где введены индексы компонент: $i = 0, 1, 2, 3$ — соответственно для конденсата-желе, флюида-желе, свободного конденсата и свободного флюида. Величина a_i связана с долями компонент β_i следующим образом:

$$a_i = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \cdot \frac{R_B^{b_i-3}}{e^{b_i}} \cdot \beta_i; \quad (2)$$

где R_B — боровский радиус; b_i определяется соотношением:

$$b_i = \frac{9-i}{6} \quad (3)$$

а значения β_i —

$$\beta_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \cdot 2^{\frac{5-i}{2}} \quad (4)$$

Сумма долей компонент равна

$$\sum_{i=0}^3 \beta_i = 2; \quad (5)$$

ее избыток компенсируется путем включения в газ дырок с долей 1.

Значения b_i и β_i приведены в таблице.

Подстановка зависимости (1) плотности электронов n от величины потенциала φ в уравнение Пуассона дает уравнение для самосогласованного поля:

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e n_i^0 = 4\pi e a_i^0 \left(\varphi + \frac{\mu}{e} \right)^{b_i} \quad (6)$$

где верхний индекс "0" соответствует $\beta_i \equiv 1$, так как самосогласованное поле имеет смысл лишь в случае однокомпонентного газа (в случае "чистого" состояния).

Внутриатомное поле

В работах [1,2] найдено приближенное центрально-симметричное решение уравнения (6) для чистого состояния газа электронов. Для новых переменных, введенных согласно [3,4]:

$$\varphi(r) + \frac{\mu}{e} = \frac{A}{r} \cdot \kappa(Br) = \frac{AB}{x} \cdot \kappa(x), \quad x = Br \quad (7)$$

получим уравнение

$$x^{b-1} \cdot \frac{d^2 \kappa}{dx^2} = [\kappa(x)]^b \quad (8)$$

которое рассмотрим с граничными условиями

$$\kappa(0) = 1, \kappa(x_0) = 0 \quad (9)$$

где r - расстояние от центра; x_0 — точка, в которой плотность газа становится равной нулю (граница иона); для нейтрального атома $x_0 = \infty$, $\mu = 0$; A , B - положительные постоянные:

$$A = eZ \quad (10)$$

— ввиду кулоновской асимптотики при $x \rightarrow 0$ (Ze – заряд ядра),

$$B_i = R_B^{-1} \left(\frac{2^{7/2}}{3\pi} \right)^{\frac{1}{3-b_i}} Z^{\frac{b_i-1}{3-b_i}} \quad (11)$$

Хорошей аппроксимацией решения уравнения (8) с граничными условиями (9) для нейтрального атома служит функция:

$$\kappa(x) = \exp \left[-\frac{2}{b(3-b)} \cdot x^{\frac{3-b}{2}} \right] \quad (12)$$

которая при $b=1$ является точным решением. Нижняя граница для области применимости выражения (12) определяется как $x \gg D(b) = \left(\frac{b-1}{2} \right)^{\frac{2}{3-b}}$

Потенциал чистого состояния электронного газа в нейтральном атоме равен:

$$\varphi_i^0(r) = \frac{eZ}{r} \exp \left[-\frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{b_i g_i \sqrt{3\pi}} \cdot \left(\frac{r}{R_B} \right)^{g_i} \right] \quad (13)$$

где $g_i = (3-b_i)/2$.

Поле электронного газа является линейной комбинацией самосогласованных полей чистых состояний, где коэффициентами служат найденные выше доли компонент:

$$\Psi = \sum_i \beta_i \psi_i - \Psi', \quad (14)$$

где ψ , ψ_i — характеристики газа и компонент, соответственно; Ψ' — характеристика дырок. Распределение дырок с точностью до постоянного множителя совпадает с распределением свободных электронов конденсата [1,2]. Доля всех дырок равна единице, и поэтому весовой множитель общего члена для свободного конденсата и дырок равен $\beta_2 - 1$. Обозначим:

$$\gamma_i = \beta_i - \delta_{i2}, \quad (15)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, равный 1 при $i = j$ и 0 при $i \neq j$. Перепишем соотношение (14) с учетом (15):

$$\Psi = \sum_i \gamma_i \psi_i \quad (16)$$

Выразим с помощью (16) и (13) потенциал φ электронного газа внутри нейтрального атома:

$$\varphi(r) = \frac{eZ}{r} \sum_{i=0}^3 \gamma_i \exp \left[- \frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{b_i g_i \sqrt{3\pi}} \cdot \left(\frac{r}{R_B} \right)^{g_i} \right] \quad (17)$$

Теория поля обобщенных зарядов

Принципы. Описанное выше внутриатомное (ВА) поле в начале координат имеет кулоновскую асимптотику. Из экспоненциального вида полученной для ВА поля аппроксимации (12) можно сделать вывод, что вдали от ядра это граничное условие не чувствуется. В отсутствие граничного условия в начале координат точное решение уравнения (8) для нейтрального атома для $b > 1$ имеет вид:

$$\kappa(x) \xrightarrow{x \gg 1} [2c(2c-1)]^c x^{1-2c} \equiv \zeta(x) \quad (18)$$

где $c_{(i)} = \frac{1}{b-1} = \frac{6}{3-i}$. Для свободного флюида ($b = 1$) точным решением уравнения (8) является экспонента (12):

$$\kappa_3(x) = \exp(-x) \quad (18')$$

Функция (18) определяет потенциал удаленной от ядра области поля с точностью до кулоновского множителя (аналогично выражениям (7) и (10)):

$$u(r) = \frac{q \cdot \zeta(B_q r)}{r} = \frac{A_q q}{r^{2c}}, \quad B_q = \text{const} \quad (19)$$

где $A_q = B_q^{1-2c} [2c(2c-1)]^c$, q — обобщенный заряд — заряд межатомного (МА) поля; $B_q = x/r$ — постоянная, обратная масштабу длины. Отдельно выпишем потенциал МА поля, создаваемого свободным флюидом:

$$u_3(r) = \frac{q \cdot \exp(-B_{q3} \cdot r)}{r}, \quad B_{q3} = \text{const} \quad (19')$$

Подчеркнем, что единственным существенным отличием описания МА поля от ВА поля является отсутствие граничного условия в начале координат (в связи с чем заряд ядра в теории поля обобщенных зарядов в явном виде не учитывается); вместо него следует применить условие равенства

потенциалов МА поля и поля электронного газа на больших расстояниях от ядра. С другой стороны, источником поля как внутри атома, так и вне атома, служит электронная плотность, поэтому локальные соотношения для ВА и МА полей должны иметь одинаковую форму.

Уравнения поля. Аналогично (1) получим (для нейтральных объектов: $\mu=0$):

$$n_q = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 R_B^{3-b}} \left(\frac{u}{q}\right)^b = A_1 r^{-2bc}, \quad (20)$$

где $A_1 = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 R_B^{3-b}} \cdot A_q^b$, n_q — плотность обобщенных зарядов, нормированная

на единицу. При подстановке выражений (19) и (20) в уравнение Пуассона для МА поля:

$$\nabla^2 u = 4\pi\alpha_0 q n_q, \quad \alpha_0 = const, \quad (21)$$

найдем B_q :

$$B_q R_B = \left(\frac{8\alpha_0\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{3-b}{1+b}\right)^{\frac{1}{3-b}} \quad (22)$$

(что, как нетрудно проверить, верно и для $b=1$) и константу A_q :

$$A_q = R_B^{2c-1} \left[\frac{3\pi}{4\alpha_0\sqrt{2}} \cdot c(2c+1) \right]^c, \quad c = \frac{1}{b-1} \quad (23)$$

Теперь рассмотрим *граничное условие*, уравнивающее воздействие атомных электронов и МА поля на отдаленный объект: поле ϕ электронного газа с плотностью n_e совпадает вдали от ядра атома с полем u обобщенных зарядов, концентрация которых n_q . Это условие в сочетании с (1) и (20) приводит к связи между зарядами:

$$q = e \left(\frac{n_e}{n_q}\right)^{\frac{1}{b}} \quad (24)$$

Рассмотренное граничное условие применим к интегралу уравнения (21) по пространству:

$$4\pi\alpha_0 \sum q = \int \nabla^2 u d\Omega = \oint (\nabla u \cdot \mathbf{n}) dS \xrightarrow{x \gg 1} \oint (\nabla \phi \cdot \mathbf{n}) dS \rightarrow 0 \quad (25)$$

(последний переход обусловлен электронейтральностью системы), то есть *сумма* (алгебраическая) *обобщенных зарядов нейтральной системы равна нулю*. Для удобства, символы зарядов будем использовать для обозначения их абсолютных величин: $q \equiv |q|$, а явным образом знак проявится в выражениях для энергии.

Свойства обобщенных зарядов. В общем случае, в объеме одного атома (или другого объекта МА поля) j -го типа, равном n_q^{-1} , имеется V_j электронов, достигающих некоторой области МА поля (очевидно, это число зависит от удаленности атомов от рассматриваемой области). Из аддитивности электронной плотности и из выражения (24) следует **закон сложения обобщенных зарядов**:

$$n_e = n_q \sum_j V_j = e^{-b} n_q \sum_j q_j^b = e^{-b} n_q q^b ,$$

$$q \equiv e \left(\sum_{j=1}^N V_j \right)^{\frac{1}{b}} = \left(\sum_{j=1}^N q_j^b \right)^{\frac{1}{b}} \quad (26)$$

где q — обобщенный заряд группы из N объектов МА поля с зарядами q_j .

Вывод закона (26) осуществлен при условии, что рассматриваемая область МА поля доступна каждому из $\sum_{j=1}^N V_j$ электронов. Назовем структуру, объединяющую объекты МА поля по принципу обобществления электронов, *жесткой*. К таким структурам, очевидно, относятся изолированные атомы; к ним также относятся молекулярные образования, которые будем называть жесткими молекулами или, в общем случае, *жесткими фрагментами* молекул. Жесткие фрагменты, таким образом, являются общим типом объектов МА поля, а формула (26) выражает обобщенный заряд жесткого фрагмента через обобщенные заряды жестких фрагментов, его составляющих (например, атомов). Рассмотрим причины, по которым электрон не попадает в область взаимодействия двух фрагментов. Во-первых, на пути электрона к этой области может быть расположен экран — потенциальный барьер, вероятность прохождения через который низка.

Причиной такого барьера может служить отсутствие достаточно сильной ковалентной связи между источником данного электрона и одним из взаимодействующих фрагментов. В этом случае атом – источник электрона – не включается в состав указанного жесткого фрагмента. Во-вторых, участие во взаимодействии фрагментов части электронов может быть запрещено по соображениям симметрии. Так, в случае сферически-симметричных фрагментов на каждый связывающий электрон приходится симметричный ему удаленный от области взаимодействия электрон, т.е. *в связях сферически-симметричных фрагментов, участвует не более половины от полного числа электронов каждого из них.*

Взаимодействие жестких фрагментов. Подставим выражение (26) в (19):

$$u_i^0(r) = A_q \left(\sum_j q_j^b \right)^{\frac{1}{b}} r^{-\frac{2}{b-1}}; \quad i \neq 3, \quad (27)$$

$$u_3^0(r) = \sum_j (q_j/r_j) \exp(-B_{q_3} \cdot r_j) \quad (27')$$

(нижние и верхние индексы у потенциала соответствуют введенным в (1) и (6)), где j — индекс атома, r — расстояние от центра зарядов жесткого фрагмента, которое в силу суперпозиции потенциалов задается формулой:

$$r = \left[\frac{(\sum_j q_j^b)^{1/b}}{\sum_j q_j r_j^{-2/(b-1)}} \right]^{\frac{b-1}{2}} \quad (28)$$

Этот важный вывод позволяет рассматривать произвольный жесткий фрагмент как **единый объект МА поля с двумя характеристиками: положением «центра заряда» и величиной обобщенного заряда.** По-прежнему локальным остается лишь быстро затухающее поле свободного флюида. Функция (28) интересна тем, что результирующее расстояние r от некоторой точки до фрагмента практически не отличается от расстояния до ближайшего атома наибольшей валентности, ядро которого и представляет собой центр заряда всего фрагмента. К примеру, центрами обобщенного

заряда таких жестких фрагментов, как метил, гидроксил, амин практически всегда являются ядра углерода, кислорода, азота соответственно.

Взаимодействие жестких фрагментов j и j' осуществляется с энергией:

$$U(r_{jj'}) = -A_q \left(\sum_{k' \in j'} q_{k'}^b \cdot \sum_{k \in j} q_k^b \right)^{\frac{1}{b}} r_{jj'}^{-\frac{2}{b-1}} \quad (29)$$

$$U_3(r_{jj'}) = - \sum_{\substack{k \in j \\ k' \in j'}} q_k q_{k'} r_{kk'}^{-1} \exp(-B_{q3} \cdot r_{kk'}) \approx -q_m q_{m'} r_{mm'}^{-1} \exp(-B_{q3} \cdot r_{mm'}) \quad (29')$$

где $r_{jj'}$ — расстояние между центрами зарядов жестких фрагментов, индексы m и m' соответствуют ближайшим атомам разных фрагментов. Применив связь (26) обобщенных зарядов с числами обобществленных электронов V_j и $V_{j'}$, получим:

$$U(r_{jj'}) = -A_q e^2 \left(\sum_{k' \in j'} V_{k'} \cdot \sum_{k \in j} V_k \right)^{\frac{1}{b}} r_{jj'}^{-\frac{2}{b-1}} = -A_q e^2 (V_j V_{j'})^{\frac{1}{b}} r_{jj'}^{-\frac{2}{b-1}} \quad (30)$$

а также выражение (29'), в котором q заменены на V .

Расслоение межатомного поля. Как следует из работ [1,2], конденсат-желе и флюид-желе участвуют в полной энергии атома с отрицательным знаком, а свободный конденсат и свободный флюид — с положительным знаком (т.е. являются разрыхляющими компонентами). Ввиду крайне низкой плотности межатомного электронного газа, маловероятно сосуществование сразу всех его компонент. Рассмотрим разновидности двухкомпонентного равновесного МА поля — поля, образованного одной связывающей и одной разрыхляющей компонентой. Из вида электронных переходов (a)-(d), приведенных в начале работы, следует единственный вариант попарного равновесия компонент:



С учетом долей компонент (см. (4)) константа равновесия в уравнении (31), согласно (20), (23) и (27'), равна:

$$\begin{aligned}
K(r) &= \left(\frac{\beta_0 \beta_3}{\beta_1} \frac{n_{q0} n_{q3}}{n_{q1} n_{q2}} \right)^2 \frac{1}{\beta_{2+} \beta_{2-}} = 8 \left[\frac{2^{14} 10^3 \alpha_0^8 (r/R_B)^{15} \exp(-B_{q3} r)}{3^{19} 7^4 13^7 \pi^8} \right]^2 = \\
&= 7.779 \cdot 10^{-34} \alpha_0^{16} (r/R_B)^{30} \exp(-2.1912 \sqrt{\alpha_0} r/R_B) = \\
&= 2.742 \cdot 10^{-14} (r/R_B)^{30} \exp(-8.9439 r/R_B)
\end{aligned} \tag{32}$$

где $\beta_{2+} \beta_{2-} = \frac{1}{3} (\beta_2 - \frac{1}{3})$ (см. табл.1).

Значение K для ВА поля составляет 8. Для МА поля эта величина гораздо меньше; на расстояниях порядка $10R_B/\sqrt{\alpha_0}$ функция $K(r)$ проходит через максимум ($K_{\max}/\alpha_0 = 0.902 \cdot 10^{-12}$ (1.5E-11) для $r = 13.691R_B/\sqrt{\alpha_0}$ (3.35)), а затем убывает до нуля. В точке максимума минимальной плотностью обладает свободный флюид; учет этой величины приводит к выводу о доминирующем присутствии конденсата-желе (плотность которого многократно превышает плотности флюида-желе и свободного конденсата). По мере удаления от центра и уменьшения величины $K(r)$ равновесие (31) смещается влево. Таким образом, вне атома электронный газ *расплаивается* на пары компонент: ближе к атому доминирует пара «конденсат-желе и свободный флюид», дальше — «флюид-желе и свободный конденсат».

Ковалентная связь относится к случаю смещения вправо равновесия (31): процесс спаривания валентных электронов при образовании ковалентной связи означает превращение одноэлектронных ячеек флюида-желе и свободного конденсата в двухэлектронные ячейки конденсата-желе и в пустые ячейки свободного флюида. При увеличении расстояния r между атомами равновесие (31) смещается влево. Этому случаю соответствует *ван-дер-ваальсовское* поле, которое, следовательно, создают компоненты флюида-желе и свободного конденсата.

Константу МА поля α_0 найдем из условия стыковки ВА и МА полей для атома водорода, ВА поле которого вплоть до орбиты электрона имеет кулоновский потенциал e/r . С другой стороны, атом водорода является жестким фрагментом с единичным обобщенным зарядом, создающим МА поле (27) вне сферы указанной орбиты. Равенство ВА и МА полей на орбите

электрона, записанное в естественных для этого случая атомных единицах, имеет вид: $A_q(i=0)=1$, откуда найдем:

$$\alpha_0^2/2 = \frac{900\pi^2}{64} = 138.79 \quad (33)$$

Итак, с учетом (33) и долей компонент выражение (30) может быть уточнено:

$$U_i(r_{jj'}) = -\gamma_i e^2 R_B^{2c_i-1} \left[\frac{c_i(2c_i+1)}{10r_{jj'}^2} \right]^{c_i} (V_j V_{j'})^{\frac{1}{b_i}}, \quad (34)$$

где $i = 0, 1, 2$; γ_i определяется из (15); для $i = 3$, согласно (29'), имеем:

$$U_3(r_{jj'}) = (1 - \beta_3) e^2 \cdot \frac{V_j V_{j'}}{r_{jj'}} \exp\left(-\frac{2\sqrt{5} r_{jj'}}{R_B}\right) \quad (34')$$

Ковалентная связь. Для энергии ковалентной связи фрагментов j и j' , то есть для МА поля, создаваемого конденсатом-желе и свободным флюидом, получим выражение:

$$\begin{aligned} E_{cov} &= U_0(r_{jj'}) + U_3(r_{mm'}) = \\ &= 0.7239 (V_m V_{m'}) \frac{e^2}{r_{mm'}} \exp\left(-\frac{2\sqrt{5} r_{mm'}}{R_B}\right) - 0.7810 (V_j V_{j'})^{\frac{2}{3}} \frac{e^2 R_B^3}{r_{jj'}^4} \end{aligned} \quad (35)$$

(В рассмотренных ниже случаях отличие индексов m от j несущественно.)

Рассмотрим, какие соотношения между числом валентных электронов и длиной связи характерны для системы двух атомов с минимальной энергией. Минимум энергии связи — функции (35) — найдем при условии постоянства полного числа электронов, участвующих во взаимодействии. Это условие приводит к промежуточной задаче определения максимума произведения $V_j \cdot V_{j'}$ при постоянной сумме $V_j + V_{j'}$, решением которой является равенство:

$$V_j = V_{j'} \equiv V \quad (36)$$

Приравняв производную выражения (35) к нулю, с учетом (36) получим:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y/x - ax^2(y^3 + x) \cdot \exp(-x)}{1 - 6ax^3 y^2 \exp(-x)}, \quad (37)$$

где использованы обозначения: $y = V^{1/3}$; $x = B_{q3} r_{jj'}$; $a = 2.5822 \cdot 10^{-3}$.

Заметим, что ввиду малости членов с экспонентой, решение уравнения (37) можно аппроксимировать функцией $y = kx$, $k = const$, приводящей после подстановок к выражению:

$$V = 40\sqrt{5}k^3 (r_{jj'} / R_B)^3 \quad (37')$$

Используем определение ковалентного радиуса r_j из связи гомоядерного соединения (когда $V_{j'} = V_j = V$, $r_{j'} = r_j = r_{jj'}/2$):

$$V_j = 320\sqrt{5}k^3 (r_j / R_B)^3; \quad k = const \quad (38)$$

Константу k найдем из квазиклассического выражения для числа ячеек фазового пространства, доступных для атомных электронов [4, с.210]:

$$N_{cel} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int (-U)^{3/2} d\Omega, \quad (39)$$

где интегрирование производится по области геометрического пространства, в которой потенциальная энергия электрона ($U = -eu = -e \sum \gamma_i u_i^0$) отрицательна. Подставим в эту формулу выражение (27) для u_i^0 и проинтегрируем по радиусу от r_j до ∞ , т.е. определим число ячеек вне ковалентной границы атома:

$$N_{cel} = \frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \left[\sum_{i=0}^2 \gamma_i V^{3/(2b_i)} \int_{r_{cov}}^{\infty} r^{2-3c_i} dr + \gamma_3 V^{3/2} \int_{r_{cov}}^{\infty} e^{-3\sqrt{5}r} \sqrt{r} dr \right] \quad (40)$$

где $r_{cov} = r_j / R_B$. Последний член (d_3) выражения в скобках быстро убывает с ростом r_j , то есть справедлива оценка: $d_3 \ll 0.081 V^{3/2}$ (правая часть этого неравенства соответствует d_3 при $r_{cov} = 0$), которая позволяет пренебрегать этим членом в числе ячеек (~ 1) для фрагментов с $V \sim 5 \div 10$. Найдем число ячеек вне фрагмента j по сумме вкладов первых трех компонент электронного газа:

$$N_{cel,j} = 0.1563 R_B^3 \cdot \frac{V_j}{r_j^3} + 0.05525 R_B^6 \cdot \frac{V_j^{9/8}}{r_j^6} - 0.02439 R_B^{15} \cdot \frac{V_j^{9/7}}{r_j^{15}}$$

Подставим сюда (38):

$$N_{cel,j} = 111.84k^3 + 28288 \cdot k^6 V_j^{-7/8} - 4.5750 \cdot 10^{12} k^{15} V_j^{-26/7}$$

Минимальное число ячеек, приходящихся на ковалентную связь, равно 1; суммируя числа ячеек у двух фрагментов, получим уравнение для их связи:

$$\begin{aligned} 223.68k^3 + 28288 \cdot k^6 (V_j^{-7/8} + V_{j'}^{-7/8}) - 4.5750 \cdot 10^{12} k^{15} (V_j^{-26/7} + V_{j'}^{-26/7}) &= 1; \\ 223.68k^3 + 56576 \cdot k^6 V^{-7/8} - 9.15 \cdot 10^{12} k^{15} V^{-26/7} &= 1 \end{aligned} \quad (41)$$

Нижнее уравнение следует из верхнего при равенстве $V_{j'}=V_j=V$, а при $V_{j'} \gg V_j$ приводит к ощутимой ошибке (в 2-3%); тем не менее, здесь применим нижнее уравнение ввиду его большей наглядности. Для характеристики системы в основном состоянии берем минимальный положительный корень (k). Согласно (41) эта величина хоть и слабо, но все же зависит от V (от 0.154 для $V=3$ до 0.164 для $V=100$) и, чтобы исключить противоречие с (38), зафиксируем ее значение при $V=10$ (чему способствует и учет отброшенного в (40) члена; здесь погрешность $\sim 1\%$):

$$k = 0.158$$

Подстановка этого значения в (38) дает

$$V_j = 2.83 \cdot \left(\frac{r_j}{R_B} \right)^3 \quad (42)$$

Вернемся к соотношению (37') для ковалентной связи, подставив значение k :

$$V_j + V_{j'} \equiv 2V = 0.707 \cdot \left(\frac{r_{jj'}}{R_B} \right)^3 \quad (43)$$

Так как учетверенная сумма объемов двух тел, не сильно различных по размерам, приблизительно равна объему тела суммарных размеров (точнее, имеет место неравенство: $(x+y)^3 \leq 4x^3 + 4y^3$, $x, y > 0$), то следствием формул (42), (43) при постоянстве величин V_j в разных соединениях является известное эмпирическое правило аддитивности ковалентных радиусов.

Если в правую часть уравнения (41) вместо 1 подставить 2, то получим условие для связи, образованной двумя ячейками ($k=0.194$):

$$V_j + V_{j'} = 1.307 \cdot \left(\frac{r_{jj'}}{R_B} \right)^3 \quad (43')$$

Зависимость (43) позволяет найти равновесное межатомное расстояние по числу электронов, участвующих в связи. Например, для молекулы водорода $V_j + V_{j'} = 2$, что соответствует длине связи $r_{jj'} = 1.414R_B = 0.748 \text{ \AA}$, мало отличающейся от экспериментальной величины (0.7416 \AA). По формуле (43') найдем длину связи, образованной двумя ячейками, в молекуле азота. Имея в виду, что каждый атом азота участвует в образовании связи пятью электронами, найдем $r_{jj'} = 1.97R_B = 1.042 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение 1.097 \AA). Зная длину связи и числа V_j и $V_{j'}$ взаимодействующих фрагментов, можно по формуле (35) определить энергию связи. Для связи в молекуле водорода в качестве жестких фрагментов естественно выбрать атомы водорода в такой конфигурации, когда один электрон находится между ядрами, а другой вблизи одного из ядер. В таком случае фрагменты характеризуются эффективными числами электронов: $V_j = 1/2$, $V_{j'} = 3/2$. Подставив эти значения и найденную выше длину связи в (35), найдем значение энергии связи ($E_{cov} = -422.2 \text{ кДж/моль}$), хорошо соответствующее экспериментальному (-432 кДж/моль). Такие же расчеты для молекулы азота дают ($V_j = V_{j'} = 5$): $E_{cov} = -1163 \text{ кДж/моль}$ вместо -941.3 кДж/моль (результаты расчетов в обоих случаях получаются гораздо точнее при подстановке экспериментальной длины связи, см. таблицу 2).

По известным значениям длин связей и по числам электронов, характеризующим атомы как жесткие фрагменты, для ряда примеров по формуле (35) рассчитаны энергии ковалентных связей, приведенные в таблице 2 в сравнении с экспериментальными значениями [6]. Из таблицы видно, что в ряде случаев $V=Z$. В общем случае выбор параметров V_j и $V_{j'}$ подчиняется следующим правилам:

1. их сумма – *целое* число, которое не превышает суммы соответствующих атомных номеров (это условие вытекает из определения величин V_j)

$$V_j + V_{j'} \leq Z_j + Z_{j'}.$$

Для неионных соединений требуется ограничение и для каждого атома:

$$\frac{2V - 1}{Z} \leq 2;$$

2. хотя бы для одного из фрагментов, участвующих в связи: $\frac{2V - 1}{Z} \geq 1$.

Действие правил наглядно продемонстрировано на рис.1, где в координатах

$x_1(x_2)$; $x = \frac{2V - 1}{2Z}$; $x_1 \leq x_2$ построены точки согласно таблице 2. Все точки

расположены внутри треугольника: $x_1 = 1 - x_2$; $x_1 = x_2$; $x_2 = 1$. Положение

большинства точек отражает тот факт, что максимальное значение

отношений $\frac{2V_j - 1}{2Z_j}$ стремится к 1.

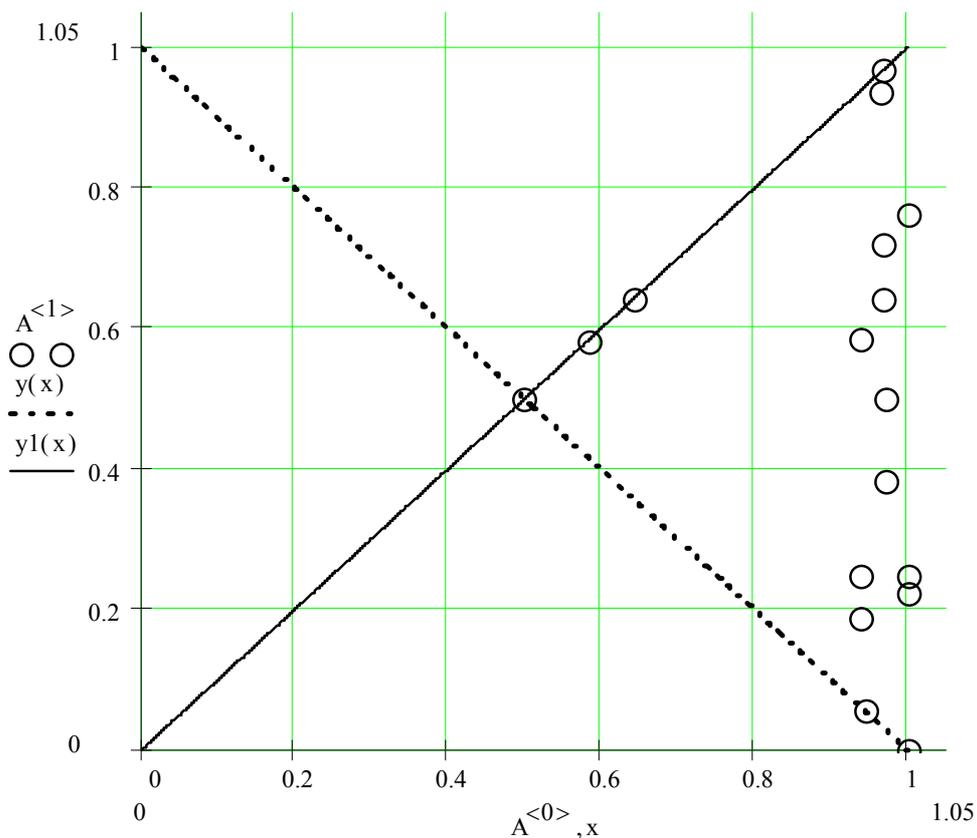


Рис. 1. Область изменения параметров V_j . На диаграмме с осями $x_1 = \frac{2V_1 - 1}{2Z_1}$ и $x_2 = \frac{2V_2 - 1}{2Z_2}$ проведены прямые $x_1 = 1 - x_2$; $x_1 = x_2$ и построены точки, соответствующие таблице 2, так, чтобы $x_2 \geq x_1$.

Правило 2 довольно сильное. Так, оно запрещает ковалентную связь между сферически-симметричными фрагментами, к которым, как известно, относятся атомы благородных газов. Действительно, выше было показано, что число связывающих электронов в таких фрагментах не больше половины полного числа электронов; это условие в сочетании с правилом 2 для ковалентной связи между сферически-симметричными атомами дает систему

$$\begin{cases} 2V \leq Z \\ 2V \geq Z + 1 \end{cases}, \text{ не имеющую решения.}$$

Оба правила сильно сужают число вариантов выбора пар дискретных параметров V_j для расчета длин (рис.2) и энергий ковалентных связей по формулам (43) и (35), соответственно. На рис.2 построены теоретические зависимости, соответствующие формулам (43) и (43'), и нанесены точки по данным табл.2. Большинство точек группируется вокруг линии одноячеечной связи; точка молекулы N_2 лежит вблизи пунктирной линии для двухъячеечной связи, точки некоторых молекул (CO , SiO , PN) занимают промежуточное положение; а выпадают из общей логики описания F_2 , Cl_2 и HCl , вероятно, вследствие существенной диспропорции электронов между фрагментами, нарушающей условия вывода уравнения (37).

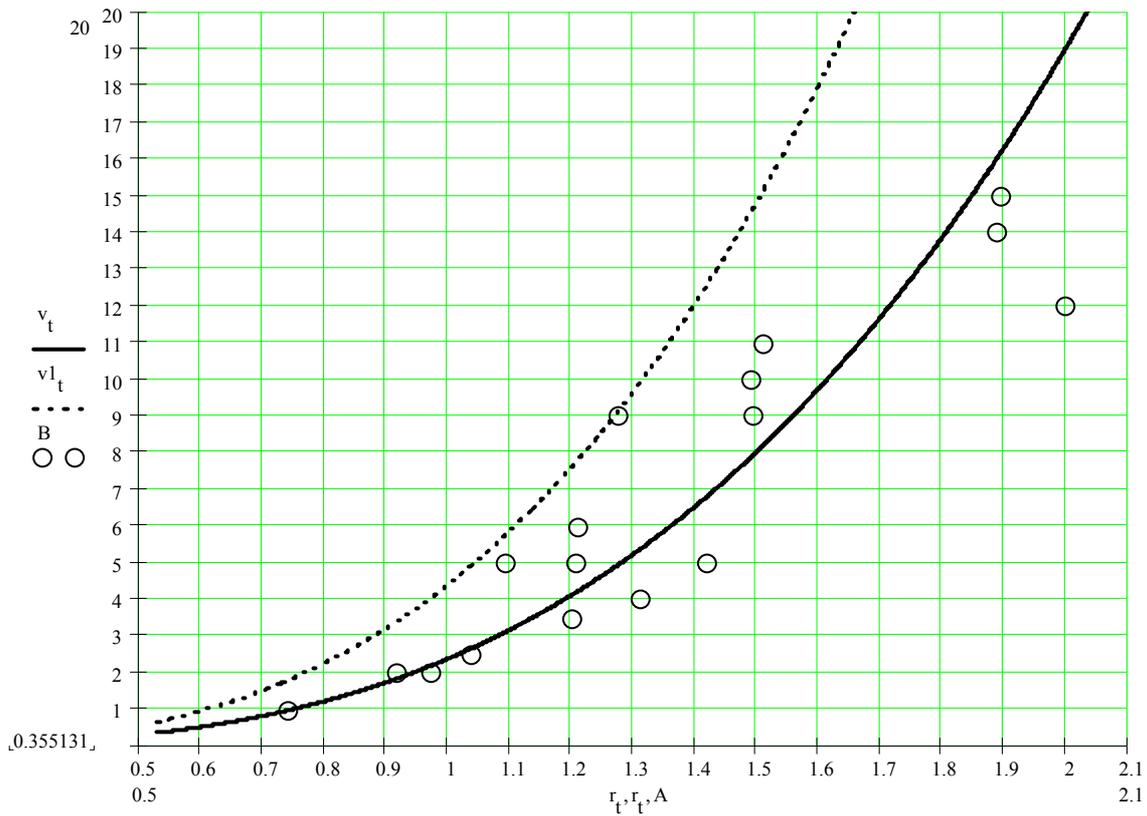


Рис.2. Зависимость параметра V от длины ковалентной связи. Сплошная линия — расчет по формуле (43), пунктирная — по формуле (43'), точки соответствуют данным таблицы 2: $V=(V_j+V_{j'})/2$, $r = r_{jj'}$.

Ван-дер-ваальсовская связь. Согласно (34) для энергии поля, создаваемого флюидом-желе и свободным конденсатом, имеем:

$$E_{VDW} = U_1 + U_2 = -5.115 (V_j V_{j'})^{\frac{3}{4}} \frac{e^2 R_B^5}{r_{jj'}^6} + 1.373 \cdot 10^5 (V_j V_{j'})^{\frac{6}{7}} \frac{e^2 R_B^{11}}{r_{jj'}^{12}} \quad (44)$$

Полученное выражение является потенциалом типа Леннард-Джонса (6, 12).

Приравняв нулю производную энергии по длине связи, найдем зависимости для координаты и энергии потенциальной ямы:

$$r_{\min} = R_S (V_j V_{j'})^{1/56}; \quad R_S = 6.142 R_B$$

$$E_{\min} = -4.765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{R_B} \left(\frac{r_{\min}}{R_S} \right)^{36} = -4.765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{R_B} (V_j V_{j'})^{9/14} \quad (45)$$

Так, для молекул водорода, подставив $V_j = V_{j'} = 2$, найдем -0.305 кДж/моль (совпадает с экспериментальным значением [7]). Атом гелия – пример сферически-симметричного фрагмента с двумя электронами. Связь двух

таких атомов, как указывалось выше, осуществляют не более половины всех электронов — не более двух, т.е. 1 или 2. Для первого варианта: $V_j = V_{j'} = 1/2$; а для второго: $V_j = V_{j'} = 1$. Возьмем среднее от значений, полученных по (45):

$$E(He_2) = -\frac{0.0513 + 0.1251}{2} = -0.0882 \text{ (кДж/моль)},$$

что соответствует экспериментальному значению. Ту же процедуру применим для атомов неона: максимальное число электронов, участвующих в связи — 8 (внутренние оболочки не возбуждены), фрагменты — одинаковые, т.е. $V_j = V_{j'} = 1/2, 1, \dots, 4$. Взяв среднее от результатов расчета по (45), получим:

$$E(Ne_2) = -0.373 \text{ кДж/моль, что близко к эксперименту (0.35 кДж/моль).}$$

Большое число примеров применения потенциала Леннард-Джонса (6,12) и закона сложения обобщенных зарядов (26) с показателем 4/3, по сути подтверждающих формулу (44) при описании адсорбции сложных молекул, можно найти в работах [8-10].

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта: 99-03-32771).

Список литературы

1. Долгоносов А.М. // Журн.неорг.химии.- 2000.-Т.45, №6.-С. 994.
2. Dolgonosov A.M. // Zh.Phys.Chem.-Supplement.-2000, No.2.
3. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. С. Лундквиста, Н.Марча.- М., Мир, 1987.- 400 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика. - М., Наука, 1974.- 752 с.
5. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. - М., Наука, 1982.-312с.
6. Справочник химика. Т.1. /Под ред. Б.П.Никольского.-М., Химия, 1966.- 1014с.
7. Бацанов С.С. // Журн.физ.химии.-1998.-Т.72, №6.-С.1008.
8. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem.- 1998.-V.102B, No.24.-P.4715.
9. Долгоносов А.М. // ДАН.- 1998.- Т.358, №3.- С.355.
10. Долгоносов А.М. //Журн.физ.химии.-2001.-Т.75, №3.-С.

Таблица 1. Характеристики компонент электронного газа

<i>Название компоненты</i>	<i>Индекс i</i>	<i>Доля $\beta_i = \frac{2(\sqrt{2}-1)}{3} \cdot 2^{\frac{3-i}{2}}$</i>	<i>Показатель $b_i = \frac{3}{2} - \frac{i}{6}$</i>
конденсат - желе	0	0.78105	3/2
флюид - желе	1	0.55228	4/3
свободный конденсат	2	0.39052=1/3+0.05719	7/6
свободный флюид	3	0.27614	1

Таблица 2. Расчет энергий ковалентных связей по формуле (35)

№ п.п.	Соедине- ние	Длина связи, нм	V для 1-го фрагмента	V для 2-го фрагмента	Энергия свя- зи (расчет), кДж/моль	Энергия свя- зи (экспер.), кДж/моль	Откло- нение, %
1	H-H	0.0742	0.5	1.5	436.0	432.1	0.9
2	C-C	0.1312	4	4	344.4	347.4	0.9
3	N-N	0.1097	5	5	947.2	941.3	0.6
4	O-O	0.1207	2	8	480.6	490.2	2.0
5	F-F	0.1418	1	9	172.0	~157.3	~9
6	P-P	0.1894	15	15	462.3	485.4	4.8
7	S-S	0.1889	12	16	420.3	~424.6	~1
8	Cl-Cl	0.1998	7	17	244.1	238.3	2.4
9	H-C	0.120	1.5	5.5	316.3	334.8	5.5
10	H-N	0.1038	1	4	348.4	366.7	5
11	H-O	0.0971	1.5	2.5	435.6	419.7	3.8
12	H-F	0.0917	1.5	2.5	547.1	559.6	2.2
13	H-Cl	0.1275	1	17	402.0	427.4	5.9
14	P-N	0.1491	15	5	578.5	607.9	4.8
15	S-O	0.1493	15.5	2.5	370.5	386.0	4.0
16	C-O	0.121	4	8	755.1	741	1.9
17	Si-O	0.151	14	8	718.5	694.7	3.4