

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

А. М. Долгоносов

**МОДЕЛЬ
ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА
И ТЕОРИЯ
ОБОБЩЕННЫХ ЗАРЯДОВ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ
МЕЖАТОМНЫХ СИЛ
И АДСОРБЦИИ**



URSS

МОСКВА



*Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 08–03–07021)*

Долгоносов Анатолий Михайлович

Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. — 176 с.

В предлагаемой книге рассмотрены четыре ключевые темы атомной и молекулярной физики, квантовой и физической химии: описание атомного электронного газа и следующий из этого вывод основных свойств химических элементов; развитие теории межатомных взаимодействий для описания ковалентной связи и вандерваальсовских сил; неэмпирическое описание адсорбции сложных молекул на однородных поверхностях. В результате теоретического анализа экспериментальных данных обнаружены и описаны новые эффекты адсорбции, связанные с нарушением жесткости адсорбированной молекулы или с ограничением свободы движения кольцевых молекул выступами шероховатых адсорбентов. Точность априорных расчетов обеспечивает возможность демонстрации различий в адсорбции изотопозамещенных молекул.

Несмотря на лаконичный стиль изложения материала, его объема достаточно для вывода всех представленных соотношений и закономерностей из исходных положений. При решении математических задач рассматривались только те приближения, которые приводили к аналитическому виду выражений.

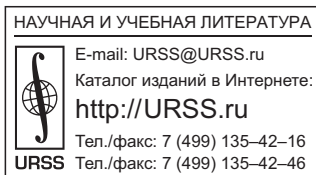
Для специалистов в области атомной и молекулярной физики, квантовой химии, физической химии, адсорбции и хроматографии, а также для специализирующихся в указанных областях аспирантов и студентов старших курсов университетов.

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»».
117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 9.
Формат 60×90/16. Печ. л. 11. Зак. №

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».
117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978–5–397–00414–5

© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008



5935 ID 88889
ЛИБРОКОМ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Введение	9
1.1. Недостатки существующей теории адсорбции	9
1.2. Критика современных теорий межмолекулярных взаимодействий	15
1.3. Метод Томаса—Ферми	17
1.4. Задачи и структура книги	20
Глава 2. Теория многокомпонентного электронного газа для основного состояния атома	22
2.1. Структура неоднородного электронного газа	23
2.1.1. Парные корреляции в вырожденном электронном газе и этапы их описания	23
2.1.2. Компоненты электронного газа (этап 1)	24
2.1.3. Симметрия макросостояния плотного газа электронов	28
2.2. Включение электростатики (этап 2)	29
2.2.1. Свойства плотности многокомпонентного газа	29
2.2.2. Связь плотности электронного газа и электрического потенциала	30
2.2.3. Метод самосогласованного поля	31
2.3. Основное состояние нейтрального атома	32
2.3.1. Асимптотическое решение уравнения (2.24) для внутриатомной области	32
2.3.2. Свойства атомного электронного газа	35
2.3.3. Энергия атома	37
2.4. Применение теории для описания атома	40
2.4.1. Число состояний атомных электронов	40
2.4.2. Главное квантовое число — функция атомного номера	40
2.4.3. Орбитальное квантовое число — функция атомного номера	43
2.4.4. Релятивистские поправки при расчете квантовых чисел	44
2.4.5. Размер атома и потенциал ионизации	46
2.5. Заключение к главе 2	55
Глава 3. Теория обобщенных зарядов для межатомных взаимодействий	56
3.1. Теория поля обобщенных зарядов	57
3.1.1. Исходные положения	57

3.1.2. Самосогласованное поле обобщенных зарядов для компоненты электронного газа.....	58
3.1.3. Расслоение межатомного поля.....	60
3.2. Свойства обобщенных зарядов.....	62
3.2.1. Обобщенные заряды компонент электронного газа.....	62
3.2.2. Закон сложения обобщенных зарядов.....	64
3.2.3. Элементарный электронный объем.....	66
3.3. Свойства жестких фрагментов.....	67
3.3.1. Радиальное экранирование электронов.....	68
3.3.2. Зеркальная граница фрагмента.....	70
3.3.3. Группа делокализованных π -электронов.....	71
3.3.4. Взаимодействие жестких фрагментов.....	73
3.4. Природа электронного объема.....	75
3.4.1. Энергия ковалентной связи и электронный объем.....	75
3.4.2. Электронный объем как вероятность.....	76
3.5. Новые закономерности для ковалентной связи, следующие из теории обобщенных зарядов.....	80
3.5.1. Универсальное соотношение для ковалентной связи.....	80
3.5.2. Энергия диссоциации ковалентного соединения.....	83
3.5.3. Соотношение для радиуса экранирования.....	86
3.5.4. Определение электронного объема по длине связи.....	87
3.6. Заключение к главе 3.....	89
Глава 4. Описание вандерваальсовой связи.....	90
4.1. Взаимодействие между малыми молекулами.....	91
4.1.1. Энергия вандерваальсовой связи.....	91
4.1.2. Примеры расчета вандерваальсовых взаимодействий.....	92
4.1.3. Связь поляризуемости с обобщенным зарядом.....	95
4.1.4. Метод расчета обобщенных зарядов молекул.....	98
4.2. Особенности описания взаимодействия больших молекул и макромолекул.....	100
4.2.1. Взаимодействие больших молекул.....	100
4.2.2. Вандерваальсов потенциал макромолекулы или макроскопического тела.....	102
4.3. Заключение к главе 4.....	104
Глава 5. Нелинейная теория мономолекулярной физической адсорбции.....	105
5.1. Энергетические характеристики адсорбции.....	106
5.1.1. Взаимодействие жесткого фрагмента и плоскости.....	106
5.1.2. Взаимодействие жесткого фрагмента с квазиоднородной плоской поверхностью макроскопического тела.....	107

5.1.3. Сорбционный потенциал макромолекулы углеводорода.....	109
5.1.4. Энергия адсорбции	111
5.2. Поведение молекулы вблизи поверхности адсорбента	114
5.2.1. Константа Генри — статистический интеграл адсорбции	114
5.2.2. Понятие обобщенного заряда в адсорбции.....	115
5.2.3. Нарушение жесткости адсорбата	117
5.2.4. Константа Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы.....	119
5.3. Геометрические характеристики адсорбции	122
5.3.1. Площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте	122
5.3.2. Принцип формы.....	124
5.3.3. Вывод выражения для стерического фактора жесткой неполярной молекулы	126
5.3.4. Стерический фактор нежесткой молекулы	127
5.3.5. Модель короткой молекулы.....	127
5.3.6. Модель жесткой ломаной	129
5.4. Метод расчета стерического фактора жесткой молекулы с применением топологического молекулярного дескриптора — вектора маршрутов	131
5.4.1. Вектор маршрутов	131
5.4.2. Связь вектора маршрутов однородной молекулы с ее адсорбцией	134
5.4.3. Добавочный вектор для описания неоднородных молекул	137
5.5. Особенности адсорбции на шероховатых поверхностях	142
5.5.1. Характеристика шероховатости поверхности с помощью вектора маршрутов	142
5.5.2. Эффект тонкой шероховатости: наведение циклической молекулы на выступ поверхности адсорбента.....	143
5.6. Прямая задача моделирования адсорбции.....	147
5.6.1. Техника расчета	148
5.6.2. Примеры, иллюстрации и сопоставление расчетов с экспериментальными данными	150
5.7. Пример обратной задачи моделирования — хроматоскопии	156
5.7.1. Проблема хроматоскопии.....	156
5.7.2. Определение барьеров внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы	157
5.8. Заключение к главе 5.....	163
Литература	165
Основные обозначения, используемые в книге	168

ПРЕДИСЛОВИЕ

Принцип атом-атомных потенциалов постулирует аддитивность вкладов атомов в энергию молекулы. Это простое правило позволяет оценивать энергию межмолекулярного взаимодействия путем определения энергии независимых пар атомов взаимодействующих молекул и сложения получающихся величин с учетом расстояний, диктуемых взаимным расположением молекул.

Однако такое приближение нельзя считать удовлетворительным при описании распределения молекул по состояниям (например, в адсорбции), зависящего от энергии экспоненциально и чувствительного в этой связи к малейшим неточностям в ее величине. Для повышения точности подходов, основанных на принципе атом-атомных потенциалов, в описание физической адсорбции вводятся различные эмпирические поправочные параметры, в результате чего снижается предсказательная сила теории, загромождаются расчеты, затрудняется обнаружение и применение достаточно тонких эффектов взаимодействия молекул и поверхности твердого тела.

В отличие от традиционной молекулярно-статистической теории, страдающей всеми перечисленными недостатками, основная идея подхода, развиваемого в данной книге, заключается в понятии обобщенного заряда молекулярного фрагмента, не подчиняющегося правилу аддитивности. Однако вывод новых правил учета атомных вкладов возможен только из рассмотрения фундаментальных свойств электронного газа. По этой причине название книги содержит термины «электронный газ» и «обобщенные заряды».

Еще 80 лет назад Томас и Ферми показали, что состояние электронного газа с минимальной энергией (т. е. основное состояние) может быть представлено набором ячеек фазового пространства, содержащих по два электрона с противоположными спинами. В модели Томаса—Ферми электроны в разных ячейках ведут себя независимо. На самом деле это не так: из различных вариантов взаимного расположения четырех электронов двух соседних ячеек в пространстве какие-то в большей, а какие-то в меньшей мере характерны для основного состояния электронного газа. Эти соображения легли в основу нашей модели многокомпонентного электронного газа, позволившей развить и уточнить метод Томаса—Ферми для описания внутриаомного поля.

При рассмотрении дальней асимптотики из новой теории неоднородного электронного газа следует теория поля обобщенных зарядов, в которой, в частности, выводится нелинейное правило сумм для учета вклада атомов в энергию молекулы. Для приложения теории обобщенных зарядов характерна область действия межатомных (в том числе межмолекулярных) сил.

Применение теории обобщенных зарядов для описания межмолекулярного взаимодействия позволяет сильно сократить число параметров, которые для широкого класса молекул могут быть рассчитаны из первых принципов.

Описание межатомных полей с помощью теории обобщенных зарядов имеет ряд достоинств по сравнению с существующими методами: во-первых, осуществляется вывод новых важных закономерностей, во-вторых, вывод практически важных выражений осуществляется в аналитическом виде, в-третьих, простота и прозрачность исходных положений дает возможность их корректировать, добиваясь большей точности описания.

Выведенные выражения для межатомных взаимодействий не требуют эмпирических параметров, что позволяет количественно описать сложные физико-химические явления, вычислить важнейшие характеристики ковалентных и вандерваальсовых сил, в том числе константы для описания адсорбции.

Сочетание теории обобщенных зарядов и молекулярной статистики с учетом некоторых новых наблюдений о поведении адсорбированных молекул привело к появлению неэмпирического метода расчета термодинамических характеристик адсорбции, эффективность которого проиллюстрирована рядом примеров априорного расчета довольно сложных систем и обнаружением достаточно тонких эффектов топологического и конформационного характера.

Стиль изложения теоретического материала достаточно прост, что делает его доступным широкому читателю. В книге прослеживается весь путь выводимых соотношений, начиная с известных представлений квантовой механики. По мере принятия модельных упрощений или асимптотических приближений и при полном отрицании явного эмпиризма, вырабатывалась структура математического аппарата, наполняющего теорию количественными соотношениями, имеющими аналитический вид.

Развитый подход имеет большие возможности, продемонстрированные при выводе закономерностей для элементов Периодической системы Д. И. Менделеева, для ковалентных и вандерваальсовых связей, для характеристик поляризуемости и адсорбции молекул. Возможности подхода существенно возрастут при отказе от упрощений, введенных здесь с целью наглядной и лаконичной демонстрации его достоинств.

Основная часть представленного материала была получена в результате исследований, неоднократно поддержанных грантами РФФИ (номера проектов: 96–03–33338, 99–03–32771, 02–03–33093, 05–03–32476).

Автор глубоко признателен Л. А. Грибову за поддержку работы, ценные советы и замечания, коллегам и соавторам ряда публикаций А. Г. Прудковскому, Б. А. Руденко и В. В. Ягову за плодотворное обсуждение результатов и личный вклад в работу.

А. М. Долгоносков



ВВЕДЕНИЕ

1.1. Недостатки существующей теории адсорбции

Проблема адекватного моделирования адсорбции и базирующегося на ней хроматографического метода разделения веществ не теряет своей актуальности уже более полувека. Решение этой проблемы требуется, во-первых, для хроматографической идентификации веществ, во-вторых, для решения обратной задачи, названной А. В. Киселевым — автором классических работ [1] в области моделирования адсорбции — хроматоскопией (определение характеристик молекул по температурной зависимости константы Генри); в третьих, для прогноза адсорбционного поведения молекул по их структуре и, в четвертых, для оптимизации хроматографического разделения.

Идентификация органических соединений в их сложных смесях является одной из наиболее сложных задач физической органической химии. В настоящее время наиболее информативным и надежным методом анализа смесей органических соединений является хромато-масс-спектрометрия [2]. Масс-спектрометрия высокого разрешения позволяет узнать брутто-формулу молекулы и даже получить информацию о некоторых ее структурных особенностях. Однако даже такой мощный метод не позволяет проводить надежную идентификацию изомеров в их сложных смесях, так как масса молекулярных ионов изомеров, естественно, одинакова, а различия во фрагментации нельзя однозначно связать со структурой конкретного изомера. В этой связи огромное значение для расшифровки хроматографических данных приобретает использование теоретических знаний о поведении изомеров.

Существуют три уровня теоретического описания хроматографических процессов [3]: нулевой уровень, посвященный изучению геометрии хроматографической кривой, где инструментальную систему достаточно представить «черным ящиком»; первый уровень, базирующийся на полу-

эмпирических подходах, частично проясняющих некоторые детали хроматографических процессов; и второй уровень, представляющий собой подробное, адекватное описание всех существенных для рассматриваемого вида хроматографии процессов. Очень часто теоретические исследования ограничиваются первыми двумя уровнями, применение которых обязательно должно сопровождаться созданием информационно-поисковых систем с большой базой данных и с функциями распознавания образов [4, 5]. Недостатки таких решений очевидны: во-первых, проводимые интерполяции и экстраполяции данных теоретически необоснованны и приводят к более или менее значимым ошибкам; во-вторых, результаты расчетов полностью зависят от качества и количества экспериментальных данных, заложенных в базу данных.

К нулевому уровню относится идентификация веществ с помощью индексов удерживания [5], в частности наиболее простого из них — индекса Ковача.

Индекс хроматографического удерживания, предложенный Ковачем [6], широко используется в практике газовой хроматографии в качестве критерия идентификации разделяемых компонентов. Индекс Ковача определяется по формуле:

$$I_i = 100 \cdot \left(m + \frac{\ln \frac{K_i}{K_m}}{\ln \frac{K_{m+1}}{K_m}} \right), \quad (1.1)$$

где $K \equiv K[T(t)]$ — константа Генри, косвенно зависящая от времени t через температуру T ; m — индекс n -алкана, содержащего m атомов углерода, I_i — индекс Ковача рассматриваемой молекулы (с индексом i), для которой выполняется неравенство $K_m \leq K_i \leq K_{m+1}$. При изотермическом режиме константа Генри пропорциональна исправленному времени удерживания $(t_i - t_0)$, где t_i — время удерживания (т. е. координата максимума пика на хроматограмме), а t_0 — «мертвое» время хроматографической системы, — что и используется при определении индекса удерживания из хроматограммы.

Полезной особенностью индекса Ковача является то, что он слабо зависит от параметров режима, в частности от температуры. Это свойство позволяет оценивать порядок хроматографического удерживания разных веществ, что играет ключевую роль в их идентификации. Примеры статистически обработанных газохроматографических индексов удерживания можно найти, например, в [5]. Однако в случае неизотермического режима индекс Ковача невозможно определить непосредственно из хроматограммы (например, подставляя в (1.1) исправленные времена удерживания

вместо констант Генри). Проведение же специальных экспериментов в изотермических условиях трудоемко и не всегда возможно.

К первому уровню описания адсорбции относятся корреляционные (эмпирические) уравнения, связывающие либо константу Генри, либо второй вириальный коэффициент, либо теплоту адсорбции с характеристиками молекулы. В этом качестве используют критическую температуру и давление либо их комбинацию, молярную рефракцию, дипольные моменты и температуры кипения. Такой подход лежит в русле популярного современного направления, обозначаемого аббревиатурой QSAR (Quantitative Structure Activity Relationships: количественная взаимосвязь между структурой и активностью) [7, 8]. Преимуществом таких расчетов является возможность легко варьировать сорбент, уточнять степень его неоднородности, определяя тем самым пригодность для анализа конкретной группы веществ. В рядах родственных молекул обычно получаются хорошие коэффициенты корреляции, однако связь между структурой молекулы и физико-химическими характеристиками адсорбции остается неясной. Индекс удерживания, функция константы Генри или какого-либо другого параметра хроматографического удерживания — качественная характеристика молекулы, широко используемая в корреляционных связях. К настоящему времени создано множество уравнений и зависимостей, связывающих величины удерживания, пересчитанные в индексы с различными физико-химическими характеристиками молекул, в том числе и изомерных. Обычно в таких уравнениях используются так называемые инкременты, получаемые разбиением молекулы на отдельные фрагменты, из которых можно построить новую молекулу. Их определение производится экспериментально на основе большого набора реперных молекул. Одним из недостатков такого подхода является то, что из инкрементов складывают не реальную геометрическую структуру, а приближенную графическую формулу. В этом случае учет тонких внутримолекулярных влияний, особенно характерных для изомеров, невозможен без специальных поправок на эффекты разного рода. К настоящему времени накоплены большие базы данных по экспериментальным индексам удерживания, которые используются при идентификации отдельных классов органических молекул.

Таким образом, методы расчета индексов удерживания по корреляционным связям для идентификации сложных смесей органических соединений не имеют достаточного теоретического обоснования, хотя и наиболее мобильны в плане применения к различным системам. Поэтому некритичный подход к таким расчетам может приводить к серьезным ошибкам при идентификации.

Полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции [1, 9] — теория второго уровня моделирования, позволяет рассчитывать термодинамические характеристики адсорбции, в том числе и величины удерживания органических молекул разных классов. Теория основывается

на использовании атом-атомных потенциалов (ААП) для взаимодействия атомов сорбента с атомами сорбата. Важным преимуществом этой теории является то, что при расчетах величин удерживания используется реальная геометрическая структура молекулы, определенная из электронографических данных или построенная на основании закономерностей в изменениях валентных углов и длин связей. В случае изомеров расчеты термодинамических характеристик адсорбции на основе реальных данных о геометрической структуре молекул являются единственным надежным критерием их идентификации.

Как указывают авторы [10], молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции проведены для адсорбентов разного типа и широкого круга адсорбатов. Известны расчеты термодинамических характеристик адсорбции инертных газов, простейших полярных молекул и углеводородов на пористом кристаллическом кремнеземе — силикалите и на цеолитах разного типа. Наибольшее развитие молекулярно-статистические расчеты получили для системы «графитированная термическая сажа (ГТС) — углеводороды и их производные». Интерес к этому адсорбенту объясняется тем, что ГТС имеет однородную, плоскую поверхность, геометрия и химия которой изучены достаточно подробно. На ГТС, хорошем модельном сорбенте, накоплен обширный экспериментальный материал по адсорбции органических соединений разных классов. Главной причиной развития и совершенствования молекулярно-статистических расчетов на ГТС является то, что адсорбция на ее поверхности чрезвычайно чувствительна к структуре молекул и позволяет разделять геометрические изомеры. Сочетание молекулярно-статистических расчетов и данных хромато-масс-спектрометрических исследований в большинстве случаев позволяет однозначно идентифицировать отдельные изомеры в их сложных смесях.

В работах А. В. Киселева и сотрудников разработан полуэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик физической адсорбции газов на ГТС при предельно низких заполнениях поверхности. Он базируется на молекулярно-статистической теории, согласно которой константа Генри определяется в виде интеграла функции распределения адсорбированных молекул по положению и углам вращения:

$$K = \frac{1}{8\pi^2 S} \int \left[\exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) - 1 \right] \sin \theta d\theta d\varphi d\psi dx dy dz, \quad (1.2)$$

где S — площадь поверхности адсорбента, k_B — константа Больцмана, T — температура; Φ — потенциальная энергия молекулы адсорбата, x, y, z — координаты центра масс молекулы, θ, φ, ψ — эйлеровы углы, задающие расположение осей молекулы относительно системы координат. Для ад-

сорбентов с математически однородной поверхностью потенциальное поле не зависит от координат x и y , описывающих поверхность адсорбента, т. е. зависит только от координаты z — расстояния от поверхности. Подынтегральное выражение в случае изотропной поверхности адсорбента, очевидно, не зависит и от φ — угла поворота молекулы относительно оси z .

Положение равновесия квазижесткой молекулы определяется как точка z_0 вблизи поверхности адсорбента, где сила, действующая на молекулу, равна нулю (потенциальная энергия имеет минимум). Если амплитуда колебаний молекулы возле точки равновесия мала, то справедливо гармоническое приближение для зависимости $\Phi(z)$:

$$\Phi(z) = \Phi_0 + \frac{1}{2} \Phi_0'' (z - z_0)^2, \quad (1.3)$$

где индексом «0» отмечены равновесные характеристики, Φ_0'' — вторая производная Φ по z в точке z_0 (положительная величина). Интегрируя по z и пренебрегая единицей, что допустимо, поскольку полная энергия адсорбированной молекулы отрицательна, получим:

$$K = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi k_B T}{\Phi_0''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{k_B T}\right) \sin\theta d\theta d\psi. \quad (1.4)$$

Значения Φ_0'' , Φ_0 и z_0 зависят от углов Эйлера θ и ψ , определяющих ориентацию молекулы относительно поверхности адсорбента. Потенциальная функция Φ представляется в виде суммы ААП межмолекулярного взаимодействия каждого атома (а) молекулы с каждым атомом углерода (с) ГТС.

$$\Phi = \sum_a \sum_{c(\text{ГТС})} \varphi_{a...c}(\text{ГТС}). \quad (1.5)$$

Возможности обсуждаемого подхода очень ограничены. Особенно это проявляется при идентификации изомеров в их смесях: иногда расчет предсказывает порядок выхода изомеров из колонны с ГТС, не совпадающий с экспериментально наблюдаемым. Причиной этого является различие параметров ААП для атомов, входящих в исследуемую молекулу, и параметров, найденных с помощью опорных молекул. Непостоянство параметров ААП объясняется изменением ближайшего окружения атома или его валентного состояния, что проявляется в изменении его поляризуемости.

Принцип ААП в форме (1.5) подразумевает пренебрежение величиной энергии, обеспечивающей жесткость связи между атомами молекулы: ведь энергия системы равна сумме энергий частиц только для независимых (не взаимодействующих) частиц. Отбрасываемые энергии межатомных корреляций имеют тот же порядок, что и определяемые в результате расчета

энергии адсорбции, поэтому расчет, основанный на предположении об аддитивности ААП при описании физической адсорбции, приводит к существенной ошибке. Многочисленные параметры, закладываемые в расчеты традиционной полуэмпирической молекулярно-статистической теории, имеют характер подгоночных коэффициентов, не имеющих строгого физического смысла. По этой причине такие методы не позволяют проводить априорные расчеты, основанные только на данных о свойствах молекул, полученных независимыми методами.

Итак, корень проблемы заключается в том, что

энергия взаимодействия молекулярных фрагментов не равна сумме энергий соответствующих взаимодействий для составляющих эти фрагменты атомов.

Для ясности в этом вопросе представим себе, что у одного из взаимодействующих молекулярных фрагментов (Σ) удален один атом, энергия взаимодействия которого с другим фрагментом (Σ') составляла $E_{1(\Sigma),\Sigma'}$.

Каково изменение энергии связи фрагментов в результате такой операции:

$$\Delta E = E_{\Sigma,\Sigma'} - E_{\Sigma-1,\Sigma'}$$

Если бы все атомы первого фрагмента были взаимно изолированными, в связи с чем находились бы на оптимальных расстояниях от атомов второго фрагмента, то вклад каждого из них в $E_{\Sigma,\Sigma'}$ был бы максимален по величине, а сама энергия взаимодействия фрагментов была бы суммой энергий взаимодействия атомов со вторым фрагментом. Но атомы фрагмента не изолированы друг от друга. Жесткость молекулы мешает им занять оптимальные положения, поэтому вклад каждого атома в сумму в среднем становится меньше, причем чем больше число атомов во фрагменте, тем меньше парциальная энергия атомов:

$$\left| \overline{E_{1(\Sigma),\Sigma'}} \right| < \left| \overline{E_{1(\Sigma-1),\Sigma'}} \right| < \dots < \left| \overline{E_{1(1),\Sigma'}} \right|$$

(обозначение $\left| \overline{E_{1(\Sigma),\Sigma'}} \right|$ расшифровывается как абсолютная величина среднего значения энергии взаимодействия 1 атома из фрагмента Σ , содержащего Σ атомов, с фрагментом Σ'). Таким образом, ответом на поставленный вопрос является неравенство:

$$|\Delta E| = \Sigma \cdot \left| \overline{E_{1(\Sigma),\Sigma'}} \right| - (\Sigma - 1) \cdot \left| \overline{E_{1(\Sigma-1),\Sigma'}} \right| < \left| \overline{E_{1(\Sigma),\Sigma'}} \right|.$$

Полученное отношение аналогично неравенству треугольника. Можно ли сторону треугольника представить линейной комбинацией двух других сторон? Ответ на этот вопрос дал еще Пифагор. Точно так же энергию

молекулы нельзя представить линейной комбинацией энергий составляющих ее атомов. Как будет показано ниже, связь этих величин выражается (подобно теореме Пифагора) в форме степенного закона сложения обобщенных зарядов с показателем b из модели многокомпонентного электронного газа, описанной в главе 2.

Ввиду большой потребности, существующей в хроматографии и в химии в целом, в применении теоретических знаний по адсорбции для исследования и идентификации сложных или похожих друг на друга веществ, на первый план выходят более строгие подходы, позволяющие проводить расчеты вандерваальсовых характеристик *ab initio*. Однако существующие неэмпирические квантово-механические теории либо не описывают реальных непреодолимо сложных для них систем, либо используют допущения (приближения), дающие сильную погрешность при расчете межмолекулярных взаимодействий [11, 12].

Итак, современные методы моделирования адсорбции и основанной на ней хроматографии представляют собой либо более или менее обоснованные приемы интерполяции экспериментальных данных, либо довольно грубые теоретические приближения, не способные к предсказанию адсорбционного поведения молекул.

1.2. Критика современных теорий межмолекулярных взаимодействий

Традиционно межмолекулярные силы рассматриваются как силы электромагнитной природы. Любопытную и принципиально верную мысль высказал еще в конце XIX в. П. Н. Лебедев, который писал о взаимодействии молекул путем «взаимного лучиспускания». Эта мысль впервые получила правильное количественное наполнение в 1930 г. в работах Ф. Лондона, посвященных дисперсионным силам. Согласно Лондону, доминирующий вклад в вандерваальсово взаимодействие атомов, находящихся в основном состоянии, можно получить во втором порядке квантово-механической теории возмущений в применении к оператору диполь-дипольного взаимодействия [13]. Энергия взаимодействия оказывается отрицательной (что соответствует притягивающему полю) и обратно пропорциональной межатомному расстоянию в 6-й степени. К сожалению, коэффициент у этого члена в выражении для энергии зависит от характеристик атомов (поляризуемость, энергия возбуждения и т. п.), которые сложным образом связаны с базовыми свойствами атомов и молекул (такими как электронная конфигурация, массы, заряды ядер), что сильно усложняет прямой расчет взаимодействия. С другой стороны, поле межмолекулярного взаимодействия воздействует на атомы через электроны, т. е. влияет на распределение электронной плотности, поэтому кроме подходов, основанных

на электромагнитной картине вандерваальсова взаимодействия, возможны и существуют подходы, использующие электростатическую природу взаимодействующих объектов.

Распространенное у физиков представление о межатомных (т. е. о химических) взаимодействиях как об электростатических взаимодействиях точечных ядер между собой и с распределенным различным образом электронным облаком [14] верно, но неплодотворно. Точность теоретического описания формы и концентрации облака недостаточна для расчета химических взаимодействий. Существует три типа методов расчета межатомных взаимодействий, изначально не использующих эмпирические данные:

- методы описания внутриатомного поля, экстраполированные на межмолекулярные взаимодействия путем применения принципа атом-атомных потенциалов или аналогичного ему принципа линейной комбинации атомных орбиталей (МО-ЛКАО) [11–14];
- методы *ab initio*, в которых решается уравнение Шрёдингера для максимально точного гамильтониана; эти методы, не используя упрощающие принципы, в состоянии рассматривать только крайне простые — двух-, трех-частичные системы [11–14];
- принципиально близкие к последним методы самосогласованного поля для больших систем частиц (в частности, методы Томаса—Ферми [15, 16], Хартри—Фока [11, 12], функционала плотности [16]), точность которых, однако, страдает от избыточного усреднения фонового поля в рамках одноэлектронного приближения.

Указанными методами можно почти всегда с хорошей точностью считать значения валентных углов и длин ковалентных связей, однако расчет энергии связи редко удовлетворителен и требует внесения уточняющих эмпирических поправок [17]. В еще большей мере недостатки указанных методов расчета проявляются при описании межмолекулярных взаимодействий. Их принципиальные недостатки связаны с разномасштабностью описываемых явлений: те принципы и методы, которые достаточно точны для сильных полей, могут оказаться слишком грубыми для слабых.

Ни один современный подход квантовой химии, способный привести к количественному результату без привлечения эмпирических данных, не включает в гамильтониан или в формулировку задачи члены уровня вандерваальсовой энергии.

Приближение самосогласованного поля Хартри—Фока исключает из рассмотрения корреляционный член, намного превышающий искомую величину, а приближения теории функционала плотности недостаточно точно описывают обменные взаимодействия; эта ошибка также перекрывает масштаб межмолекулярных сил. Некоторые модельные гамильтонианы, исследованные в рамках квантовой механики (например, модель Изинга, рассматривающая спиновые корреляции), дают очень приближительную

картину крайне ограниченной ценности. Если брать интерполяционные полуэмпирические подходы, наиболее развитыми из которых являются те, которые применяют метод МО-ЛКАО, то точность расчетов будет в прямой зависимости от размера эмпирической базы. Однако и здесь при описании вандерваальсовых взаимодействий характерной является экстраполяция в область малых энергий, поэтому хорошей точности добиться нельзя. Итак, современные методы моделирования межмолекулярных взаимодействий и, в частности, адсорбции представляют собой либо более или менее обоснованные приемы интерполяции экспериментальных данных, либо довольно грубые приближения, не способные к предсказанию адсорбционного поведения молекул.

С целью введения читателя в курс одного из самых простых методов описания атомного электронного газа ниже приводится краткое описание метода Томаса—Ферми.

1.3. Метод Томаса—Ферми

Приближенный метод расчета многочастичных квантовых систем высокой плотности — метод Томаса—Ферми — был разработан Л. Томасом в 1927 г. и независимо от него Э. Ферми в 1928 г. для многоэлектронных атомов в основном состоянии. В теории Томаса—Ферми распределение частиц в многочастичной системе характеризуется не волновой функцией, а зависящей от координат концентрацией частиц. В основе этого метода лежит тот факт, что в атомах с большим атомным номером электроны обладают достаточно большими главными квантовыми числами. В этих условиях применимо квазиклассическое приближение, т. е. к состояниям отдельных электронов в атоме применимо понятие о «клетках (или ячейках) в фазовом пространстве».

Объем фазового пространства, соответствующий электронам с импульсом $p \leq p_F$, находящимся в элементе $d\Omega$ физического пространства, равен $\frac{4\pi}{3} p_F^3 d\Omega$. Объем фазового пространства, приходящийся на одну ячейку, равен $h^3 \equiv (2\pi)^3 \hbar^3$, где h — постоянная Планка. Согласно принципу Паули, к каждой ячейке может относиться не более двух электронов (различающихся спинами), поэтому число электронов в указанном объеме фазового пространства не превышает величины

$$\frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} d\Omega.$$

При сокращении объема получим величину предельной электронной плотности n (как концентрации частиц):

$$n = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (1.6)$$

Ферми-импульс p_F определяется из выражения для полной энергии электрона при условии ее равенства максимально возможной величине μ :

$$\frac{p^2}{2m} - e\varphi(\mathbf{r}) \leq \frac{p_F^2}{2m} - e\varphi(\mathbf{r}) = \mu, \quad (1.7)$$

где m — масса электрона, $-e$ — его заряд, \mathbf{r} — обозначает координаты точки, $\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал. По определению, значения импульса, превышающие импульс Ферми, приводят к отрыву электрона от атома. Величина химического потенциала μ не зависит от координат (в противном случае области пространства с меньшими значениями μ служили бы нарушающим статичность системы каналом для удаления электронов с избыточной энергией) и принимает максимально возможное значение. Комбинируя (1.6) и (1.7), получим связь электронной плотности и электростатического потенциала:

$$n = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \left(\frac{me}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{\mu}{e} + \varphi(\mathbf{r}) \right)^{3/2}. \quad (1.8)$$

Равенство нулю плотности электронного газа соответствует его границе, которая, следовательно, определяется уравнением:

$$\varphi(\mathbf{r}) \geq \varphi(\mathbf{r}_0) = -\frac{\mu}{e}. \quad (1.9)$$

Так как вне центрально-симметричного распределения зарядов с равным нулю полным зарядом поле отсутствует, то для нейтрального атома следует положить $\mu = 0$, причем координата границы $r_0 = \infty$.

Для иона с зарядом ze получим (система единиц СГСЭ)

$$\mu = -\frac{ze^2}{r_0}, \quad r_0 < \infty. \quad (1.10)$$

Подставив (1.8) в электростатическое уравнение Пуассона:

$$\Delta\varphi = 4\pi en, \quad (1.11)$$

(где $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа), получим основное уравнение Томаса—Ферми:

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}em^{3/2}}{3\pi\hbar^3} [\mu + e\varphi(\mathbf{r})]^{3/2}. \quad (1.12)$$

Это уравнение описывает самосогласованное поле нейтральной или положительно заряженной системы, содержащей электронный газ, дважды вырожденный по каждому состоянию. Оно упрощается для случая одиночного атома или иона, характеризующегося центральной симметрией:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = \frac{8\sqrt{2}em^{3/2}}{3\pi\hbar^3} [\mu + e\varphi(r)]^{3/2}, \quad (1.13)$$

где r — радиальная координата.

Граничные условия для этого случая определяются из кулоновского характера поля вблизи ядра

$$\varphi(r)_{r \rightarrow 0} \rightarrow \frac{eZ}{r} \quad (1.14)$$

(где Z — атомный номер) и условия (1.9) на границе.

При переходе к безразмерным переменным

$$\chi = \frac{r(e\varphi + \mu)}{Ze^2}, \quad x = \left(\frac{128Z}{9\pi^2}\right)^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2} r \quad (1.15)$$

получается уравнение (безразмерное уравнение Томаса—Ферми)

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (1.16)$$

с граничными условиями

$$\chi \rightarrow 1 \text{ при } x \rightarrow 0, \quad \chi \rightarrow 0 \text{ при } x \rightarrow x_0. \quad (1.17)$$

Задача (1.16)–(1.17) не имеет точного аналитического решения, однако хорошо известны ее численные решения для разных случаев (см., например, табл. 2.2). Кроме нейтрального атома, имеют место еще два важных варианта задачи: для положительных ионов и для «сжатого» атома.

Условия применимости квазиклассического приближения, лежащего в основе модели Томаса—Ферми, нарушаются вдали от ядра ($r \gg a_0$, где $a_0 \equiv \hbar^2/me^2$ — радиус Бора) и на малых расстояниях от него ($r \ll a_0/Z$). У тяжелых атомов в области использования модели находится большая часть электронов. Модель не передает всех деталей распределения электронной плотности внутри атома, но позволяет достаточно точно установить общий характер этого распределения.

Итак, метод Томаса—Ферми является методом самосогласованного поля, рассматривающим электрон в суммарном (среднем) поле атомного

ядра (или нескольких ядер) и всех остальных электронов. Электронная плотность, с одной стороны, связана с полем уравнением Пуассона, а с другой — рассматривается как плотность вырожденного ферми-газа, находящегося в этом среднем поле, и связана с ним через ферми-энергию.

В дальнейшем теория Томаса—Ферми была усовершенствована путем учета обменных, корреляционных и релятивистских эффектов, поправок на градиент плотности, конечную температуру [16]. На основе этой теории удалось полуколичественно объяснить порядок заполнения электронных оболочек в атомах [15], получить аппроксимацию зависимости полной энергии ионизации атома от атомного номера [18].

Теория Томаса—Ферми как статистическая квазиклассическая теория в первую очередь предназначена для описания многоэлектронных атомов тяжелых химических элементов, что особенно ценно при практическом отсутствии конкурирующих подходов в этой области. С известными ограничениями и поправками эта теория применима также к атомному ядру, внутризвездной материи, экранированию зарядов в металлах, полупроводниках и т. д.

На идеи метода Томаса—Ферми с использованием в уравнении Шрёдингера эффективного потенциала, включающего в себя, кроме электростатического, обменно-корреляционный член, зависящий от плотности, и при замыкании системы уравнений относительно электронной плотности активно развивается теория функционала плотности. В ряде случаев выводы этой теории оказываются более обоснованными и более точными, нежели выводы метода самосогласованного поля Хартри—Фока и связанных с ним приближений.

1.4. Задачи и структура книги

От новых квантово-статистических подходов требуется, прежде всего, повышение точности описания атомных свойств по сравнению с теорией Томаса—Ферми. В рамках подхода, развитого в главе 2, удастся с хорошей точностью установить важнейшие свойства нейтральных атомов, такие как главное квантовое число и максимальное реализующееся в основном состоянии орбитальное квантовое число. Там же выводятся соотношения для расчета атомных радиусов и энергий ионизации — величин, в сильной степени влияющих на химические свойства атомов. Дополнительным достоинством нового подхода является аналитичность получаемых выражений.

Из выведенных в главе 2 соотношений модели многокомпонентного электронного газа следует теория обобщенных зарядов для граничных условий, характерных для удаленных от ядер областей пространства. Этой абстрактной теории, описывающей поле жестких фрагментов — надатомных объектов, к которым относятся и сами атомы, — посвящена глава 3.

Особенно важны следствия развиваемого подхода для области вандерваальсовых взаимодействий: теория не просто приводит к форме леннард-джонсовского потенциала, но и позволяет найти его коэффициенты без использования эмпирических данных. В главе 4 на базе теории обобщенных зарядов развит подход к описанию межмолекулярных взаимодействий. На простых примерах продемонстрирована удовлетворительная точность расчета энергии взаимодействия молекул. Межмолекулярными силами обусловлены такие явления, как адсорбция, фазовые переходы, молекулярная рефракция и т. п. Описание этих явлений с помощью развиваемого подхода удобно при рассмотрении не только простых, но и сложных веществ.

Приложением развиваемого подхода к физико-химическим и химико-аналитическим задачам является новая нелинейная теория адсорбции, которой посвящена глава 5. В частности, процесс адсорбции используется в чрезвычайно важной области аналитической химии, хроматографии, для разделения очень близких по свойствам веществ. На простых примерах продемонстрирована точность и эффективность развитой в книге теории адсорбции в области Генри (характерной для газовой хроматографии); обнаружены и объяснены некоторые тонкие эффекты адсорбции.

ТЕОРИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА

Предлагаемый ниже подход к описанию атомных электронов и атома в целом является развитием идеи Томаса и Ферми о том, что плотность и потенциал электронного газа имеют двоякую связь: с одной стороны, распределение Ферми—Дирака, при нулевой температуре принимающее дискретный вид, связывает плотность (массы) с кинетической энергией электрона, а так как движение электрона финитно, то в конечном счете — с потенциалом поля; с другой стороны, уравнение электростатики (уравнение Пуассона) связывает плотность заряда с электрическим потенциалом. В результате получается замкнутая система уравнений для самосогласованного поля газа электронов.

Недостаток метода Томаса—Ферми, как и других методов самосогласованного поля, — в необходимости одноэлектронного приближения, заключающегося в пренебрежении действием пробного электрона на поле, т. е. эффектами электронной корреляции. Для учета корреляции предлагаются приемы и приближения, которые носят несколько искусственный характер, и связаны с ограничением вида функции электронной плотности.

Между тем возможен подход, напрямую учитывающий корреляции электронов в плотном электронном газе. Для этого определяются типы возможных парных отношений электронов и в рамках каждого типа, который можно оформить в виде компоненты газа, рассматриваются свойства плотности и, в целом, самосогласованное поле компоненты в одноэлектронном приближении. Результатом служит суперпозиция полученных решений для компонент, взятых с характерными для них весами.

Таким образом, формально развитие метода Томаса—Ферми заключается в рассмотрении многокомпонентной структуры электронного газа и обобщении уравнений поля на все компоненты. Первые шаги в этом направлении были сделаны в наших работах [19, 20]. Ниже предложена более развитая версия модели многокомпонентного электронного газа атома, находящегося в основном состоянии.

2.1. Структура неоднородного электронного газа

2.1.1. Парные корреляции в вырожденном электронном газе и этапы их описания

Развиваемый подход описывает электростатические свойства нерелятивистского стационарного электронного газа при нулевой температуре в основном состоянии, характеризующемся минимальной энергией.

В вырожденном электронном газе (газе Томаса—Ферми) имеет место предельное заполнение электронами ячеек фазового пространства. Этот случай описывается функцией распределения Ферми—Дирака в пределе нулевой температуры и при энергиях электронов ниже энергии Ферми. Однако в этом достаточно плотном газе нельзя пренебрегать и взаимоотношениями между электронами разных ячеек. В теории Томаса—Ферми этот аспект отсутствует.

Учтем следующие четыре обстоятельства:

1. Энергии электронов, относящихся к одной ячейке фазового пространства, равны (по определению).
2. Взаимное расположение электронов в соседних ячейках должно соответствовать минимально возможной энергии для всего газа (условие для основного состояния электронного газа).
3. Различие в значениях энергии для двух электронов с антипараллельными спинами меньше, чем для так же расположенных электронов с параллельными спинами (подробнее — см. следующий раздел).
4. Межэлектронные силы убывают с расстоянием.

Следовательно, расположение электронов двух соседних ячеек таково, что расстояние между электронами с антипараллельными спинами меньше, чем между электронами с параллельными спинами.

Условимся обозначать электроны вершинами, а корреляции между ними ребрами графа. В соответствии со сделанным выше выводом получим, что четыре электрона двух соседних ячеек образуют выпуклый четырехугольник с диагоналями с чередованием по периметру знаков проекции спина (рис. 2.1). Назовем кратко такую конформацию «правильной». Ниже

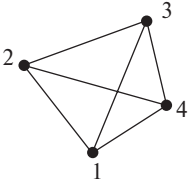


Рис. 2.1. Четыре частицы 1, 2, 3, 4, образующие выпуклый четырехугольник с диагоналями. «Правильной» конформации соответствует знакопеременное чередование спинов, например $1^+, 2^-, 3^+, 4^-$

исследуется ее форма и распространенность в плотном газе в модельных условиях, когда электростатические взаимодействия отсутствуют.

Выбор модельной ситуации базируется на известных свойствах нерелятивистского гамильтониана электронного газа [15]. Электростатическое взаимодействие электронов с внешним полем и с другими электронами того же газа в нерелятивистском приближении не зависит от спинов. Волновая функция системы равна, вследствие этого, произведению спиновой функции на координатную: $\chi_{jm} \cdot \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (\mathbf{r} — пространственные координаты электронов), причем часть координатной функции, отвечающая за электростатику, не зависит от сочетания спинов. Отсюда следует, что рассмотрение электронного газа можно разбить на два этапа — с «выключенным» электрическим полем (этап 1) и после его «включения» (этап 2).

2.1.2. Компоненты электронного газа (этап 1)

Разложение спиновой функции χ_{jm} системы двух частиц по функциям частиц, характеризующихся спиновыми числами $j_1 = j_2 = 1/2$ (по правилу сложения моментов для системы получим $j \equiv j_1 + j_2 = 0, 1$) и проекциями спинов (в а. е.): $m_1 = \pm 1/2, m_2 = \pm 1/2$ ($m \equiv m_1 + m_2 = -1, 0, 1$), хорошо известно и описывает 4 состояния. Эти состояния соответствуют двум пространственным распределениям ψ_j : синглетному — для частиц с антипараллельными спинами ($j = 0; m = 0$) и триплетному — для частиц с параллельными спинами ($j = 1; m = -1, 0, 1$). Ввиду антисимметричности волновой функции фермионной системы относительно перестановки пары частиц функция синглетного распределения симметрична: $\psi_0(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) = \psi_0(\mathbf{r}^{(2)}, \mathbf{r}^{(1)})$, а функция триплетного распределения антисимметрична: $\psi_1(\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(2)}) = -\psi_1(\mathbf{r}^{(2)}, \mathbf{r}^{(1)})$. Из последнего свойства следует, что триплетное состояние препятствует сближению частиц: $\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$. В рамках первого порядка теории возмущений синглетное состояние обеспечивает сближение частиц в той же мере, в какой триплетное состояние препятствует этому [15]. Этот вывод является обоснованием положения № 3 в предыдущем разделе.

Обозначим вероятности синглетного и триплетного состояния, соответственно, как $w_0 = |\psi_0|^2$, $w_1 = |\psi_1|^2$ и оценим их отношение для правильной конформации. Запишем через парные вероятности условие эквивалентности для вероятности образования правильной конформации (см. рис. 2.1; цифры нумеруют электроны по периметру, значки «+» и «-» указывают на направление проекции спина):

$$\begin{aligned} w(1^+3^+) \cap w(2^-4^-) \cup w(1^-3^-) \cap w(2^+4^+) &= \\ = w(1^+2^-) \cap w(3^+4^-) \cup w(1^-2^+) \cap w(3^-4^+) &= \\ = w(1^+2^-) \cap w(3^+4^-), \end{aligned} \quad (2.1)$$

где последнее равенство — следствие симметрии синглетной функции. Отсюда, ввиду отсутствия пересечения объединяемых в левой части членов, следует алгебраическое равенство:

$$2w_1^2 = w_0^2, \text{ или } w_0/w_1 = \sqrt{2}. \quad (2.2)$$

Таким образом, в рамках правильной конформации, объединяющей электроны соседних ячеек основного состояния электронного газа, парная вероятность для синглетного состояния в $\sqrt{2}$ раз выше, чем для триплетного состояния.

Иллюстрацией полученного отношения служат два прямоугольных параллелепипеда (рис. 2.2) с одинаковыми основаниями в виде квадрата со стороной, равной расстоянию между электронами в синглетной паре, и разными высотами, равными стороне (для синглетного состояния) и диагонали квадрата (для триплетного состояния). Назовем грани первой фигуры (куба) *синглетными квадратами*, а боковые грани второй — *триплетными прямоугольниками*. Отношение объемов указанных параллелепипедов, заключающих в себе пары электронов, обратно отношению вероятностей для рассматриваемых парных состояний.

Заполним все пространство такими фигурами, не нарушая (2.2), т. е. в равной пропорции. Тогда вероятности попадания на произвольную плоскость грани в виде синглетного квадрата или триплетного прямоугольника относятся как 2 : 1. Состояние плотного газа допускает наложение этих граней. Однако максимально плотное наложение, когда оба квадрата помещаются в прямоугольник, требует выполнения очень жесткого условия

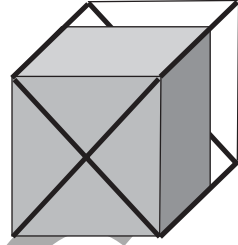


Рис. 2.2. Две пространственные фигуры, содержащие одинаковое число электронов в разных состояниях: внешний прямоугольный параллелепипед — для триплетного, а вложенный в него куб — для синглетного состояния. Величина, обратная отношению их объемов, подчиняется соотношению (2.2)

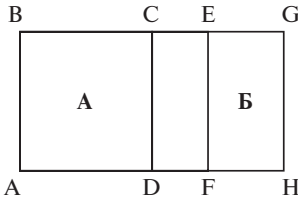


Рис. 2.3. Два квадрата, составляющие период плотной электронной упаковки в плоском сечении. На один триплетный прямоугольник ABEF приходится два синглетных квадрата ABCD (A) и DCGH (B)

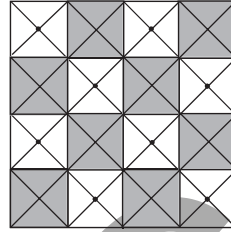


Рис. 2.4. Квадратная решетка с диагоналями. Клетки: синглетная (квадрат) и триплетная (ромб). Закрашенные клетки соответствуют правильной конформациям. Точки в центре незакрашенных клеток обозначают частицы неправильных конформаций

при плотном заполнении плоскости — анизотропии, поэтому этот вариант следует отклонить как недостижимый. Выберем вариант, показанный на рис. 2.3, позволяющий замостить произвольную плоскость в пространстве равным числом квадратов двух типов: A и B. В квадрате типа A электроны, участвующие в синглетных парах, одновременно участвуют и в триплетных состояниях; в квадрате типа B электроны синглета расположены в вершинах, а электроны триплета — на сторонах. Возвращаясь к введенной выше терминологии, заметим, что квадраты типа A — это правильные конформации. Назовем квадраты типа B «неправильными» конформациями.

Составим из указанных конформаций плоскую решетку, в каждом узле которой расположен электрон. Например, конформации могут располагаться в шахматном порядке (рис. 2.4). В этом случае все узловые электроны можно «приписать» к правильным конформациям (по 2 на каждую клетку), а реберные — к неправильным конформациям (по 1 на клетку).

Рассматриваемая решетка состоит из двух квадратных подрешеток, наложенных одна на другую: синглетной решетки, построенной на ее сторонах, и триплетной решетки, построенной на ее диагоналях. В зависимости от расположения одной клетке синглетной решетки соответствует 1 или 2 частицы, а клетке триплетной решетки — 0 или 1 частица. Правильной конформации по площади соответствуют одна клетка синглетной решетки и две клетки триплетной решетки, что справедливо и для неправильной конформации.

Уточним, что в отсутствие трехчастичных корреляций (наша модель не учитывает такие маловероятные корреляции) частицы, участвующие одновременно в двух правильных конформациях, не могут быть однозначно поляризованы. Вероятность иметь определенную проекцию спина для

Типы конформаций в решетках	Синглетная решетка		Триплетная решетка	
«Правильная»	0. Синглет	↑ ↓	1. Триплет	↑ ↑
«Неправильная»	2. Неполный синглет	↓ ↑ ⋮	3. Неполный триплет	↓ ↓ ⋮

Рис. 2.5. Компоненты плотной структуры газа электронов. Стрелками обозначены спины частиц, заселяющих клетки синглетной и триплетной решеток. Пунктирными стрелками обозначены вакансии

такой частицы различна в разных квадратах. Можно говорить об определенной поляризации частиц только внутри периода решетки.

Период синглетной подрешетки состоит из двух клеток: одна содержит две частицы (закрашена на рис. 2.4), а другая — одну частицу (не закрашена). Период триплетной подрешетки состоит из восьми полуклеток с тремя частицами, из которых можно составить 3 клетки, содержащие по 1 частице, и 1 пустую клетку. Полученные типы двухчастичных состояний в плотном газе электронов (компоненты) условно изображены на рис. 2.5. Здесь же вводится нумерация компонент, сохраняющая уже имеющиеся индексы для двух первых.

Итак, клетки синглетной подрешетки и пары клеток триплетной подрешетки можно расположить в шахматном порядке. Такая картина удобна при подсчете частиц: при равной представительности в решетке заселенность правильных конформаций вдвое выше заселенности неправильных конформаций, т. е. доля синглета, выражаемая отношением числа частиц синглета к их полному числу в газе, вдвое выше доли неполного синглета, доля триплета вдвое выше доли неполного триплета. Кроме того, из-за деления решетки на синглетную и триплетную части каждая частица участвует в подсчете полного числа частиц дважды, поэтому при сложении долей всех компонент получим 2.

Для весов компонент в объединенном распределении (β_i) получим:

$$\beta_0/\beta_1 = \sqrt{2}; \quad \beta_\lambda = 2\beta_{\lambda+2}, \quad \lambda = 0, 1, \quad (2.3)$$

$$\sum \beta_i = 2; \quad \beta_i \geq 0; \quad i = 0 \dots 3. \quad (2.4)$$

Из (2.3) и (2.4) следует простая формула

$$\beta_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \cdot 2^{(5-i)/2}. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) дает среднее число частиц, представляющих i -е парное состояние в среднестатистической паре ближайших частиц.

2.1.3. Симметрия макросостояния плотного газа электронов

Распределение электронных конформаций в решетке, данное на рис. 2.4, характеризует *макросостояние* газа. Возможны два симметричных макросостояния, получающиеся друг из друга путем полного взаимного обмена правильных и неправильных конформаций. Процедура обмена внутри периода решетки сводится к перемещению одной частицы в неправильную клетку, после чего правильные и неправильные клетки меняются ролями (назовем такое изменение инверсией решетки). Это рассуждение справедливо для синглетной подрешетки и несправедливо в общем случае для клеток триплетной подрешетки: например, перестановка клеток неполного триплета не приведет к инверсии.

Пусть среднестатистический электрон характеризуется вектором γ_i , показывающим, сколько каждой компоненты электронного газа содержится в его плотности. Очевидно:

$$\sum_{i=0}^3 \gamma_i = 1. \quad (2.6)$$

Частица, соответствующая неправильной клетке, относится к компоненте неполного синглета, и ее вектор равен $\gamma'_i = \delta_{2i}$, где δ_{2i} — символ Кронекера, $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j, \\ 0, & i \neq j. \end{cases}$

Из сказанного выше следует, что $\gamma_i + \gamma'_i = \beta_i$, или

$$\gamma_i = \beta_i - \delta_{2i}. \quad (2.7)$$

Согласно (2.5) и (2.7), получим

$$\gamma_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \cdot 2^{(5-i)/2} - \delta_{2i}. \quad (2.8)$$

Присутствие в векторе плотности γ_i отрицательного члена (с индексом 2) отнюдь не приводит к необходимости реального введения отрицательной массы. Плотность электронного газа имеет только две независимые компоненты, откуда следует, что 4-компонентное представление электронного газа имеет избыточный характер и поэтому плотности четырех компонент должны быть связаны двумя соотношениями (помимо нормировки). В отсутствие поля отношения парциальных плотностей к полной плотности совпадают с весами компонент, для которых имеют место соотношения (2.3). Из них, в частности, следуют тождества:

$$\beta_2^2 / \beta_1 \beta_3 = 1 \text{ и } \beta_0 \beta_3 / \beta_1 \beta_2 = 1. \quad (2.9)$$

Энергия газа является взвешенной суммой энергий компонент газа:

$$E = \sum v_i E_i, \quad (2.10)$$

где v_i — постоянные коэффициенты. Как уже говорилось выше, заполнение вакансий триплетной подрешетки не обязательно приводит к инверсии решетки, т. е. к новому состоянию по плотности, однако приводит к другому состоянию газа по энергии. Условие преобразования энергетических состояний основывается на совпадении синглетной и триплетной вакансий. Инверсия энергетического состояния происходит при таком переносе частицы внутри периода решетки, при котором заполняется не только вакансия неполного синглета с энергией $\sum \delta_{2i} E_i$, но одновременно и вакансия неполного триплета с энергией $\sum \delta_{3i} E_i$. Эквивалентность исходного и полученного состояний отражают равенства:

$$\sum_{i=0}^3 v_i = 0 \quad \text{и} \quad v_i = \beta_i - \delta_{2i} - \delta_{3i}. \quad (2.11)$$

2.2. Включение электростатики (этап 2)

2.2.1. Свойства плотности многокомпонентного газа

При включении поля в описание газа вектор плотности, записанный как набор парциальных плотностей компонент газа, становится явной функцией координат, его компоненты представляют собой произведение констант (2.8) на координатные функции $n_i(\mathbf{r})$, нормированные на число частиц в газе N :

$$\int n_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.12)$$

Тогда плотность газа будет найдена как сумма:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^3 \gamma_i n_i(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Согласно теореме Хохенберга—Кона [21] плотность и потенциал основного состояния связаны однозначно. Из характера потенциала поля атома следует, что функции $n_i(\mathbf{r})$ не имеют разрывов и поэтому могут служить масштабным фактором в гомеоморфном преобразовании решетки, показанной на рис. 2.4. Гомеоморфизм преобразования заключается в такой деформации сетки, при которой ее линии не испытывают разрывов. Малый участок решетки при этом преобразовании остается практически

однородным, и для него должны выполняться соотношения (2.9) (соотношение (2.2), верное для долей компонент, не имеет места для плотностей в связи с их нормировкой (2.12)), которые переходят в уравнения для масштабных факторов:

$$n_2^2/n_1n_3 = 1, \quad (2.14)$$

$$n_0n_3/n_1n_2 = 1. \quad (2.15)$$

2.2.2. Связь плотности электронного газа и электрического потенциала

Определим плотности компонент газа, используя известные выражения Томаса—Ферми (вывод см. гл. 1) и Мотта [22].

Связь плотности синглета n_0 с электростатическим потенциалом φ выводится в квазиклассическом приближении для частиц, совершающих финитное движение в дискретном фазовом пространстве с объемом ячеек $(2\pi\hbar)^3$, в каждой из которых находится по 2 электрона (см. (1.8)):

$$n_0(\mathbf{r}) = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} (a_0e)^{-3/2} (\varphi(\mathbf{r}) - \varphi_a)^{3/2}, \quad (2.16)$$

где $a_0 = \hbar^2/me^2$ — радиус Бора, m — масса электрона, $-e$ — его заряд, $\varphi_a = -\mu/e$ — потенциал на границе атома (см. (1.9)).

При описании поля неполного триплета ввиду его разреженности можно применить соотношение Мотта для первого порядка теории возмущений:

$$n_3 \propto \varphi - \varphi_a \quad (2.17)$$

(коэффициент пропорциональности пока опускаем). Из соотношений (2.14)–(2.17) следует общая формула для связи плотности компоненты с потенциалом:

$$n_i(\mathbf{r}) = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{a_0^{b_i-3}}{e^{b_i}} (\varphi(\mathbf{r}) - \varphi_a)^{b_i}, \quad b_i = \text{const}, \quad (2.18)$$

где $b_0 = \frac{3}{2}$, $b_3 = 1$, $2b_2 = b_1 + b_3$, $b_1 + b_2 = b_0 + b_3$, откуда $b_1 = \frac{4}{3}$; $b_2 = \frac{7}{6}$.

В общем виде получим формулу:

$$b_i = \frac{9-i}{6}, \quad i = 0...3. \quad (2.19)$$

Таблица 2.1

Характеристики компонент электронного газа

Название компоненты	Индекс i	Вес в парном распределении β_i	Доля в плотности γ_i	Доля в энергии ν_i	Показатель b_i
Синглет	0	0,7810	0,7810	0,7810	3/2
Триплет	1	0,5523	0,5523	0,5523	4/3
Неполный синглет	2	0,3905	-0,6095	-0,6095	7/6
Неполный триплет	3	0,2761	0,2761	-0,7239	1

Полученные выражения легко обобщаются на газ тождественных частиц со спином $\frac{1}{2}\hbar$ — с точностью до коэффициента в (2.18). Для стыковки с теорией Мотта для импульса Ферми неполного триплета в нейтральном атоме следует положить $p_F = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\hbar}{a_0}$, что лежит в пределах погрешности этой теории.

В табл. 2.1 приведены характеристики компонент основного состояния электронного газа.

2.2.3. Метод самосогласованного поля

Применив принцип суперпозиции, выразим потенциал газа через потенциалы полей компонент:

$$\varphi = \sum \gamma_i \varphi_i . \quad (2.20)$$

Плотность электронного газа (2.13) связана с электрическим потенциалом (2.20) уравнением Пуассона:

$$\Delta \varphi = 4\pi e n , \quad (2.21)$$

где Δ — оператор Лапласа. Уравнение Пуассона, ввиду различия значений b_i , распадается на частные уравнения:

$$\Delta \varphi_i = 4\pi e n_i . \quad (2.22)$$

Уравнения (2.22) не являются независимыми из-за связи плотности компоненты с потенциалом всего газа, поэтому получаем замкнутую систему четырех уравнений вида:

$$\Delta\varphi_i = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{a_0^{b_i-3}}{e^{b_i-1}} \left(\sum_{j=0}^3 \gamma_j \varphi_j - \varphi_a \right)^{b_i}; \quad i = 0, \dots, 3. \quad (2.23)$$

Рассмотрим метод решения системы (2.23), основанный на решеточном представлении электронного газа. Каждая небольшая область пространства содержит клетки разных компонент газа в соответствии с (2.14) и (2.15). Сгруппируем клетки (используя симметрию пространства) так, чтобы создались однородные по состоянию зоны: зона синглета, зона триплета и т. д. Для каждой зоны может быть записано независимое уравнение:

$$\Delta\varphi_i = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{a_0^{b_i-3}}{e^{b_i-1}} (\varphi_i - \varphi_a)^{b_i}. \quad (2.24)$$

Однако в таком случае дополнительным условием должно быть равенство потенциалов $\varphi_i = \varphi_j$ на границах зон. В одномерной задаче определения радиальных функций для сферически-симметричного поля достаточно рассмотреть две общие для всех слоев границы (внутреннюю и внешнюю), на которых выполняется условие равенства потенциалов. Например, при описании поля нейтрального атома — это приядерная область ($r \rightarrow 0$) и удаленная область ($r \rightarrow \infty$). Вблизи ядра потенциалы компонент стремятся к единому для всех кулоновскому потенциалу, eZ/r (eZ — заряд ядра), а вдали от нейтрального атома все потенциалы стремятся к нулю, т. е. граничное условие для уравнения (2.24) выполняется.

2.3. Основное состояние нейтрального атома

2.3.1. Асимптотическое решение уравнения (2.24) для внутриатомной области

Рассмотрим центрально-симметричное решение уравнения (2.24) для компоненты в случае нейтрального атома с атомным номером Z .

Для новых переменных, определенных как (индекс компоненты опущен)

$$\varphi(r) - \varphi_a = \frac{A}{r} \kappa(Br) = \frac{AB}{x} \kappa(x), \quad (2.25)$$

где r — расстояние от центра, $x = Br$; A, B — положительные постоянные, связанные соотношением

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{a_0^{b-3}}{e^{b-1}} A^{b-1} B^{b-3} = 1, \quad (2.26)$$

из уравнения (2.24) получим уравнение

$$x^{b-1} \kappa''(x) = [\kappa(x)]^b \quad (2.27)$$

с граничными условиями

$$\kappa(0) = 1, \quad \kappa'(x_0) = 0, \quad (2.28)$$

где штрих обозначает производную по аргументу, указанному в скобках; x_0 — точка, в которой плотность газа обращается в нуль (граница положительного иона), для нейтрального атома $x_0 = \infty$. Если потенциал на бесконечности принять равным нулю, то из (2.25) и (2.28) следует, что для нейтрального атома

$$\varphi_a = 0. \quad (2.29)$$

Из-за того что на взаимодействие электрона с ядром влияние остальных электронов вблизи ядра ослабевает, выражение (2.25) асимптотически стремится к кулоновскому потенциалу при $x \rightarrow 0$, поэтому

$$A = eZ. \quad (2.30)$$

Нетрудно проверить, что учет (2.26)–(2.30) при интегрировании (2.18) по пространству приводит к правильному результату $N = Z$:

$$n_{(i)} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \frac{a_0^{b-3}}{e^b} (AB\kappa/x)^b;$$

$$N = 4\pi B^{-3} \int_0^\infty n x^2 dx = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{a_0^{b-3}}{e^{b-1}} A^b B^{b-3} \int_0^\infty \kappa''(x) x dx = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{a_0^{b-3}}{e^{b-1}} A^b B^{b-3} = A/e = Z.$$

(При взятии интеграла по частям использовали пределы: $x\kappa'(x)|_0^\infty = 0$,

$$\kappa(x)|_0^\infty = -1.)$$

Подстановка (2.30) в (2.26) дает:

$$B = a_0^{-1} \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \right)^{\frac{1}{3-b}} \frac{b-1}{Z^{3-b}}. \quad (2.31)$$

После сделанных предварительных замечаний перейдем к решению уравнения (2.27). Предположим, что функция $\kappa(x)$ в некотором интервале изменения x имеет следующее свойство:

$$\kappa(ax) = [\kappa(x)]^b, \quad a, b = \text{const}. \quad (2.32)$$

Функция, удовлетворяющая (2.32), имеет вид:

$$\kappa(x) = \exp(-kx^g), \quad k = -\ln \kappa(1), \quad g = \frac{\ln b}{\ln a}. \quad (2.33)$$

Сделаем замену $z = ax$, получим $\kappa''(x) = a^2 \kappa''(z)$, а вместо (2.27) — уравнение

$$z^{b-1} \kappa''(z) = a^{b-3} \kappa(z).$$

Пусть для некоторой переменной y существует функция $\xi(y) = \kappa(z)$. Выразим вторую производную:

$$\kappa''(z) = y''(z) \xi'(y) + \xi''(y) [y'(z)]^2. \quad (2.34)$$

Рассмотрим случай, когда второе слагаемое в (2.34) гораздо больше первого (например, если функция $y(z)$ близка к линейной):

$$|y''(z) \xi'(y)| \ll |\xi''(y)| [y'(z)]^2. \quad (2.35)$$

Подставив $\kappa''(z) = \xi''(y) [y'(z)]^2$, получим:

$$z^{b-1} \xi''(y) [y'(z)]^2 = a^{b-3} \xi(y)$$

и разделим переменные:

$$\frac{\xi''(y)}{\xi(y)} = \frac{a^{b-3}}{z^{b-1} [y'(z)]^2} = L^2 = \text{const}. \quad (2.36)$$

Решение уравнений (2.36) имеет вид:

$$\xi(y) = A_1 \exp(Ly) + A_2 \exp(-Ly), \quad A_1, A_2 = \text{const}, \quad (2.37)$$

$$y(z) = \frac{2L^{-1}}{3-b} \left(\frac{z}{a} \right)^{(3-b)/2}. \quad (2.38)$$

Согласно (2.38) $y(0) = 0$, поэтому из (2.37) следует $A_1 + A_2 = \xi(0) = \kappa(0) = 1$. С учетом этого, а также для выполнения условия (2.33), в выражении (2.37) необходимо положить $A_1 = 0$; $A_2 = 1$.

Сделаем необходимые подстановки, найдем:

$$\kappa(x) = \exp \left[-\frac{2}{b(3-b)} x^{\frac{3-b}{2}} \right]. \quad (2.39)$$

Выражение (2.39) в точности удовлетворяет уравнению (2.27) при $b = 1$.

Выбор условия (2.35) становится понятным, если сравнить результат (2.39) с исходным предположением (2.33): согласование этих выражений

Таблица 2.2

Сравнение результатов расчета по формуле (2.39) для $b = 3/2$ с численным решением уравнения Томаса—Ферми для нейтрального атома

Значения функций	Значения переменной x								
	0	0,02	0,04	0,08	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0
$\kappa(x)$, (2.39)	1	0,954	0,924	0,875	0,766	0,639	0,546	0,411	0,224
$\chi(x)$, [15]	1	0,972	0,947	0,902	0,793	0,660	0,561	0,424	0,243
Отклонение %	0	-1,85	-2,43	-2,99	-3,40	-3,18	-2,67	-3,07	-7,82

возможно только в области, определяемой неравенством (2.35). Отсюда найдем нижнюю границу для области применимости выражения (2.39):

$$x \gg D(b) = \left(\frac{b-1}{2} \right)^{\frac{2}{3-b}}. \quad (2.40)$$

Расчет по формуле (2.39) для самого грубого случая по ограничению (2.40) ($D(3/2) = 0,157$) в интервале $x \in (0,1)$ отклоняется примерно на 3 % от точной функции $\chi(x)$, полученной путем численного интегрирования уравнения (2.27) с граничными условиями (2.28) [15] (табл. 2.2; то, что значения функций удовлетворительно сходятся при $x < 0,157$, создает в нарушение условия (2.40) обманчивое впечатление о хорошей аппроксимации, однако это не так: неравенство (2.40) указывает на область действительно имеющей место сильной погрешности в определении *производных* потенциала).

Определив в качестве верхнего предела границу атома $x_{\Gamma} \sim 1$, получим интервал: $D(b) < x < x_{\Gamma}$, соответствующий всей практически важной области внутри атома.

Подстановка (2.29)–(2.31) и (2.39) в (2.25) дает выражение для потенциала поля компоненты электронного газа в нейтральном атоме:

$$\varphi_i(r) = \frac{eZ}{r} \exp \left[- \frac{2^{11/4} Z^{(b_i-1)/2}}{(3\pi)^{1/2} b_i (3-b_i)} \left(\frac{r}{a_0} \right)^{(3-b_i)/2} \right]. \quad (2.41)$$

2.3.2. Свойства атомного электронного газа

Проинтегрируем выражение (2.18) по объему атома, ограниченному сферой радиуса $r_x = \frac{x}{B}$ (с подстановкой φ_i из (2.41) вместо φ):

$$N_i(x) = 4\pi \int_0^{r_x} n_i(r) r^2 dr = g_i Z \left[1 - \frac{1+x^{g_i}}{g_i} \exp\left(-\frac{x^{g_i}}{g_i}\right) \right], \quad (2.42)$$

где

$$g_i = \frac{3-b_i}{2} = \frac{9+i}{12}, \quad (2.43)$$

$N_i(x)$ — число электронов внутри сферы в соответствии с приближенным решением (2.39). Устремив границу интегрирования к бесконечности, получим, что отношение $N_i(\infty)/Z$ равно g_i , а не 1, как должно быть согласно нормировке. Поэтому плотность компоненты газа приближенно получим из величины, определенной по формулам (2.18), (2.41), поделив ее на g_i .

Найдем согласно (2.13) плотность многокомпонентного электронного газа в нейтральном атоме:

$$n(r) = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \sum_{i=0}^3 \frac{\gamma_i}{g_i} \left(\frac{Z}{r}\right)^{b_i} a_0^{b_i-3} \exp\left[-\frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{(3\pi)^{1/2} g_i} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{g_i}\right]. \quad (2.44)$$

Потенциал поля нейтрального атома выразим из (2.20) и (2.41):

$$\varphi(r) \equiv \varphi(r, Z) = \frac{eZ}{r} \sum_i \gamma_i \exp\left[-\frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{(3\pi)^{1/2} b_i g_i} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{g_i}\right] \quad (2.45)$$

(обозначение потенциала в виде функции от одной или двух переменных будет зависеть от необходимости в конкретной задаче рассматривать атомные номера).

Однородные функции по импульсу или по координате, представляющие части полной энергии ограниченной в пространстве системы, подчиняются теореме вириала. В частности, теорема определяет отношение для средних по времени значений кинетической (T) и потенциальной (U) энергии:

$$T/U = k/2,$$

где k — степень потенциальной функции по координате. В случае электростатического взаимодействия $k = -1$. Поэтому:

$$U = -2T, E \equiv T + U = -T = U/2, \quad (2.46)$$

где E — полная энергия. Потенциальная энергия содержит члены электрон-ядерного U_{en} и электрон-электронного U_{ee} взаимодействий:

$$U = U_{en} + U_{ee} = e^2 \left[-Z \int \frac{n}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{nn'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right], \quad (2.47)$$

где $r = |\mathbf{r}|$, \mathbf{r} — радиус-вектор электрона при условии, что в начале координат находится ядро; $d\mathbf{r}$ — элемент объема.

Используя свойство стационарности (минимума) функционала для энергии основного состояния системы по отношению к числу электронов каждой компоненты, найдем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{n}_i} = \mu = \text{const} = \sum \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tilde{n}_i} \frac{d\tilde{n}_i}{dn} = \frac{d\varepsilon}{dn}; \quad \left(\sum \frac{d\tilde{n}_i}{dn} = 1 \right), \quad (2.48)$$

где $\mu \equiv -e\varphi_a$ — химический потенциал, одинаковый для всех компонент системы (в общем случае не обязательно нейтральной), находящихся в равновесии; $\tilde{n}_i = \gamma_i n_i$ — плотность компоненты в газе с учетом ее доли; $\varepsilon \equiv \partial E / \partial \mathbf{r}$ — удельная энергия системы, равная

$$\varepsilon = \mu n = t + u = en(\varphi - \varphi_a) - e^2 Zn/r + e^2 \int d\mathbf{r}' nn' / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|, \quad (2.49)$$

$$u = \partial U / \partial \mathbf{r} = -e^2 Zn/r + e^2 \int d\mathbf{r}' nn' / |\mathbf{r}' - \mathbf{r}| = -en\varphi. \quad (2.50)$$

Подставим (2.49) и связь (2.18) в уравнение (2.48), которое затем умножим на n_i и проинтегрируем по объему. В результате получим уравнение Эйлера для компоненты:

$$(1 + 1/b_i) T_i + U_{eni} + 2U_{eei} = N\mu. \quad (2.51)$$

Для нейтрального атома $\mu = 0$. Подстановка этого значения и (2.46) в (2.51) даст:

$$U_{eni} = E_i(3 - 1/b_i); \quad U_{eei} = -E_i(1 - 1/b_i), \quad \frac{U_{eei}}{U_{eni}} = -\frac{1 - 1/b_i}{3 - 1/b_i} = -\frac{3 - i}{3(7 - i)}. \quad (2.52)$$

Для $i = 0$ из (2.52) следуют известные соотношения теории Томаса—Ферми [15, 16], в частности, энергия межэлектронного взаимодействия для синглета составляет 1/7 от абсолютной величины энергии электрон-ядерного взаимодействия. Соответствующие значения для триплета — 1/9, для неполного синглета — 1/15, для неполного триплета — 0.

2.3.3. Энергия атома

Энергия газа E определяется через энергии компонент согласно (2.10), (2.11):

$$E = \sum (\beta_i - \delta_{2i} - \delta_{3i}) E_i. \quad (2.53)$$

Энергия компоненты E_i согласно (2.46) и (2.50) равна интегралу по пространству: $E_i = U_i/2 = -(e/2) \int n_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, который вычисляется для

сферически-симметричного поля атома и при подстановке приближенного решения (2.39):

$$E_i = -2\pi e \int_0^\infty n_i(r) \varphi_i(r) r^2 dr = -\frac{4\sqrt{2}Z^{1+b_i} e^2}{3\pi g_i a_0^{2g_i}} \int_0^\infty r^{1-b_i} dr \exp\left[\frac{(1+b_i)(B_i r)^{g_i}}{b_i g_i}\right].$$

Интегрирование приводит к формуле:

$$E_i = -\frac{\Gamma\left(\frac{7-3b_i}{3-b_i}\right)}{(2-b_i)(3-b_i)} \cdot \left(\frac{2^{7/2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{3-b_i}} \left[\frac{b_i(3-b_i)}{2(1+b_i)}\right]^{\frac{4-2b_i}{3-b_i}} \frac{5-b_i}{Z^{3-b_i}} \frac{e^2}{a_0}, \quad (2.54)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера.

Подставив (2.19) в (2.54), а полученные значения — в (2.53), найдем полную энергию атомных электронов:

$$E(Z) \Big/ \frac{e^2}{a_0} = -Z^2 (0,6236Z^{1/3} + 0,2854Z^{1/5} - 0,2238Z^{1/11} - 0,1983). \quad (2.55)$$

Результаты расчета по формуле (2.55) сопоставлены с экспериментальными данными по энергии полной ионизации атомов [23] в табл. 2.3. В литературе для аппроксимации зависимости $E(Z)$ предложена полуэмпирическая формула Скотта [16,18], дающая примерно такую же ошибку.

Релятивистские эффекты заметно сказываются на величине полной энергии при больших атомных номерах. Для электронов атома эффективный релятивистский фактор определяется из равенств

$$\bar{\beta}_{\max} = \sqrt{1 - \frac{p_{\max}^2}{m^2 c^2}}; \quad p_{\max}^2 \approx 2m \cdot 2 \frac{|E(Z)|}{Z},$$

где отношение $E(Z)/Z$ — среднее значение полной энергии одного электрона. Подставив (2.55), найдем

$$\bar{\beta}_{\max} = \sqrt{1 - \frac{4|E(Z)|}{Zmc^2}} \approx 1 - 2\alpha^2 Z (0,6236Z^{1/3} + \dots) \approx 1 - 1,3 \alpha^2 Z^{4/3}, \quad (2.56)$$

где c — скорость света, $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ — постоянная тонкой структуры; выражение в скобке идентично скобке в (2.55).

Релятивистское преобразование $E = \beta^{-1} E_{(0)}$, примененное для полной энергии атома, с учетом сделанной оценки имеет вид:

$$E(Z) \approx -\frac{e^2 Z^2 (0,6236Z^{1/3} + 0,2854Z^{1/5} - 0,2238Z^{1/11} - 0,1983)}{a_0 (1 - 1,3 \alpha^2 Z^{4/3})}. \quad (2.57)$$

В табл. 2.3 курсивом приведены значения, рассчитанные с учетом релятивистских поправок.

Таблица 2.3

Сравнение полной энергии атомов (а. е.: 1 а. е. = 27,2 эВ), рассчитанной по формулам (2.55), (2.57), с экспериментальными значениями [23]

Номер элемента	Справочные данные	Расчет по (2.55)	Относительная ошибка, %
1	0,50	0,487	-2,6
2	2,905	2,707	-6,8
3	7,48	7,283	-2,7
4	14,66	14,628	-0,2
5	24,67	25,066	1,6
6	37,87	38,871	2,6
7	54,64	56,280	3,0
8	75,15	77,504	3,1
9	99,7	102,74	3,0
10	129,1	132,15	2,4, 2,5
11	162,50	165,915	2,1
12	200,40	204,177	1,9
13	243,14	247,08	1,6
14	290,02	294,76	1,6
15	342,10	347,35	1,6, 1,8
16	399,20	404,97	1,4
17	461,60	467,74	1,3
18	529,30	535,75	1,2
19	602,20	609,15	1,2
20	680,44	688,01	1,1, 1,5
21	764,20	772,45	1,1
22	853,73	862,54	1,0
23	949,29	958,38	0,96
24	1049,1	1060	1,0
25	1159,5	1168	0,73, 1,3
26	1274	1281	0,55
27	1393	1401	0,57
28	1521	1527	0,39
29	1652	1659	0,42
30	1793	1798	0,28, 0,9
31	1942	1943	0,00
32	2096	2095	0,00
33	2257	2253	-0,18
34	2425	2417	-0,33
35	2601	2589	-0,46, 0,3
36	2783	2767	-0,57
70	-	13551	-
79	-	18081	-

Примечание. Курсивом даны значения, рассчитанные по формуле (2.57).

2.4. Применение теории для описания атома

Ниже приведены примеры применения теории многокомпонентного электронного газа для описания таких важнейших характеристик атома, как главное и орбитальное квантовые числа, радиус атома и потенциал ионизации атома.

2.4.1. Число состояний атомных электронов

Выражение для плотности числа ячеек фазового пространства через импульс Ферми:

$$n_c = \frac{p_F^3}{6\pi^2\hbar^3} \quad (2.58)$$

Число ячеек, доступных для атомных электронов, равно интегралу от этой величины по пространству:

$$N_c = \frac{\sqrt{2}}{3\pi^2 a_0^{3/2}} \int \varphi^{3/2} d\mathbf{r} \quad (2.59)$$

(использовано определение импульса Ферми: $p_F^2 = 2me\varphi$). Подставив в эту формулу выражение (2.45) и интегрируя по радиусу атома от 0 до ∞ , найдем отношение чисел ячеек и электронов:

$$\frac{N_c}{Z} = \frac{4\sqrt{2Z}}{3\pi g} \int_0^\infty \left[\sum_i \gamma_i \exp\left(-\frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{\sqrt{3\pi b_i g_i}} x^{g_i}\right) \right]^{3/2} \sqrt{x} dx, \quad (2.60)$$

где $g = \sum_i \gamma_i g_i = 0,7635$ — нормировочный множитель при интегрировании плотности.

На рис. 2.6 представлен график зависимости полученной величины от атомного номера. Сравнив с точной величиной, равной 1/2, можно оценить погрешность результата.

2.4.2. Главное квантовое число — функция атомного номера

В квазиклассическом приближении можно определить аналог полного числа уровней энергии частицы в центрально-симметричном поле нейтрального атома — с помощью понятия ячеек фазового пространства, точнее, их проекций на фазовую плоскость, образованную радиусом и радиальной компонентой импульса. Найдем число уровней энергии для атомов, во внешних оболочках которых представлены электроны со всевозмож-

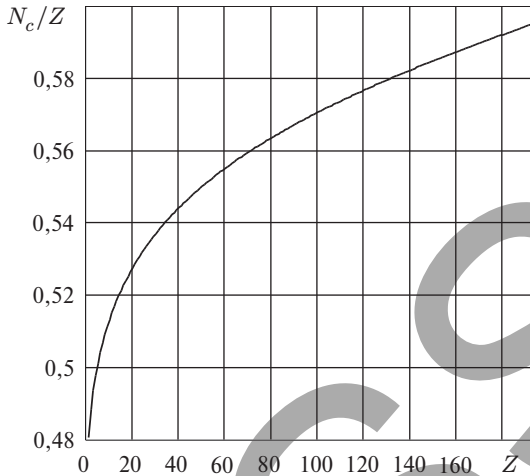


Рис. 2.6. Зависимость отношения числа электронных ячеек к числу электронов в фазовом пространстве атома от атомного номера

ными орбитальными моментами. Очевидно, что это атомы химических элементов, замыкающих периоды системы Д. И. Менделеева.

Подставим в выражение для числа «радиальных» клеток фазового пространства предел для радиальной компоненты импульса финитного движения и проинтегрируем по значениям момента [15] (в силу сферической симметрии интегрирование по углам не требуется):

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint p_{\max}(r, M) dr dM = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_0^{\infty} dr \int_0^{M_{\max}} \sqrt{2me\varphi(r) - \frac{\hbar^2}{r^2} M^2} dM = \\
 &= \frac{1}{4ea_0} \int_0^{\infty} \varphi(r) r dr,
 \end{aligned}$$

где M — абсолютная величина классического орбитального момента в единицах \hbar , связанная с орбитальным числом (l) асимптотически: $M = 0$ при $l = 0$ и $M \rightarrow l + 1/2$ при $l \gg 1$, т. е. в квазиклассическом случае [15]. Отметим, что условие

$$p = p_{\max} \equiv \sqrt{2me\varphi(r) - \hbar^2 M^2 r^{-2}} \quad (2.61)$$

характеризует движение внешних электронов, энергия которых, оставаясь отрицательной, близка к нулю ($-E = |E| \ll e\varphi$).

Интегрируя в другом порядке, найдем:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \iint p_{\max}(r, M) dr dM = \int_0^{M_{\max}} dM \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \iint_{\substack{M=\text{const} \\ p=p_{\max}}} dp dr \right) = M_{\max} \equiv l_{\max} + \frac{1}{2} = n - \frac{1}{2},$$

где выражение в скобках соответствует числу ячеек для внешнего электрона при фиксированном моменте (условие предполагает фиксацию не только орбитального, но и магнитного квантового числа). Иными словами, выражение в скобках — это число ячеек с заданными квантовыми числами (главное квантовое число n является номером внешней оболочки атома), а оно равно 1. Последнее равенство — хорошо известная связь между квантовыми числами: $l_{\max} = n - 1$.

Объединим результаты вычислений:

$$n = Q + \frac{1}{2} = \frac{1}{4ea_0} \int_0^{\infty} \varphi(r, Z_n) r dr + \frac{1}{2}, \quad (2.62)$$

где Z_n — атомный номер инертного газа n -го периода.

Формула (2.62) для зависимости номера замыкающего период элемента от номера самого периода имеет общий характер, однако в литературе не встречается. Она может служить своего рода условием нормировки атомного потенциала:

$$\int_0^{\infty} \varphi(r, Z_n) r dr = 4ea_0 \left(n - \frac{1}{2} \right).$$

Подставим сюда потенциал (2.45) и после интегрирования найдем:

$$n = \frac{Z_n^2}{4} \sum_i \frac{\gamma_i}{g_i} \Gamma\left(\frac{1}{g_i}\right) \cdot \left(\frac{\sqrt{3\pi} b_i g_i}{2^{7/4} Z_n}\right)^{1/g_i} + \frac{1}{2}. \quad (2.63)$$

Отклонение оценки по (2.63) от реальной величины n для первых 5 периодов с учетом релятивистской поправки (см. ниже, п. 2.4.4) невелико (табл. 2.4). Существенное отклонение расчетной величины для последних периодов связано с влиянием релятивистских факторов, не учтенных в расчете.

Вычисления по формуле (2.63) с релятивистской поправкой по выведенной ниже формуле (2.68) (см. п. 2.4.4) характеризуются удовлетворительной точностью и позволяют оценить длину периодов в периодической системе химических элементов, минуя традиционное полумпирическое объяснение, опирающееся на правила заполнения атомных оболочек. Такие параллельные пути определения физических величин представляют ценность для углубления знаний о соответствующих явлениях.

Таблица 2.4

Теоретическая оценка главного квантового числа и номеров элементов, замыкающих периоды системы химических элементов Д. И. Менделеева

Номер периода	1	2	3	4	5	6
n (2.63)	0,99	1,97	2,71	4,09	5,29	7,2
Z_n , табл.	2	10	18	36	54	86
Z_n (2.63)	2	10	21	35	49	65
Z_n^* (2.68)	2	10	21	36	54	82

* Расчетные значения с учетом релятивистских эффектов (см. ниже, п. 2.4.4).

2.4.3. Орбитальное квантовое число — функция атомного номера

Испытаем формулу (2.45) на примере, достаточно чувствительном к точности описания поля атомных электронов: найдем, с какого атомного номера (Z_x) начинают заполняться оболочки с более высокими орбитальными моментами. Вывод, данный в [15, с. 321–323] на основании точных вычислений по теории Томаса—Ферми, приводит к несовпадению с опытом порядка 10 %.

Для вывода соответствующей зависимости необходимо найти точку касания оси абсцисс графиком эффективного потенциала (рис. 2.7):

$$U_l(r) = -e\varphi(r, Z) + \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2mr^2} \quad (2.64)$$

(приведена асимптотическая формула для квазиклассического случая, когда орбитальное квантовое число $l \gg 1$), т. е. рассмотреть условия для одновременного равенства нулю самой функции (2.64) и ее первой производной.

Рассмотрев уравнение $d(r^2 U_l)/dr = 0$

и подставив выражение для потенциала (2.45), получим

$$\sum_i \gamma_i (1 - g_i C_i r^{g_i}) \exp(-C_i r^{g_i}) = 0, \quad (2.65)$$

где $C_i = \frac{2^{7/4} Z^{1-g_i}}{(3\pi)^{1/2} b_i g_i a_0^{g_i}}$. Решая уравнение

$U_l(r) = 0$ с подстановкой найденного из (2.65) корня $r = R(Z)$,

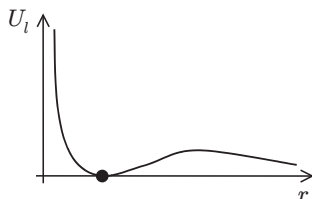


Рис. 2.7. Вид эффективной потенциальной функции для электрона с орбитальным числом l атома с номером $Z_x(l)$

$$2ZR \sum_i \gamma_i \exp(-C_i R^{g_i}) - a_0 (l+1/2)^2 = 0, \quad (2.66)$$

получим функцию $Z_x(l)$.

Для $l = 1, 2, 3$ найдем соответственно: $\{Z_x\} + 1 = 5, 21, 55$ (запись $\{Z_x\} + 1$ обозначает, что полученные по уравнению (2.66) значения округлялись до ближайшего большего целого), что совпадает с истинными значениями, за исключением последнего числа (должно быть 58). Последнее отклонение устраняется при учете релятивистских эффектов.

2.4.4. Релятивистские поправки при расчете квантовых чисел

Пренебрежение релятивистскими эффектами заметно сказывается на точности описания свойств тяжелых элементов. Вычисляя полную энергию атома, мы видели, что реальная кинетическая энергия электронов атома выше ее классического значения. При неизменной потенциальной энергии рост кинетической энергии в конечном счете ведет к ионизации атома. Следовательно, применение релятивистской механики должно приводить к понижению потенциальной энергии, необходимой для обеспечения устойчивости атомов. Однако, согласно (2.55), потенциальная энергия нейтрального атома — функция только заряда ядра, причем ее абсолютная величина монотонно растет с ростом атомного номера.

Таким образом, *учет релятивистских эффектов приводит к росту атомных номеров, соответствующих точкам скачкообразного перехода от одного значения квантового числа к другому.*

При рассмотрении в п. 2.3.3 поправок к полной энергии атома была использована величина максимальной кинетической энергии среднестатистического электрона атома. Однако для вычисления номера атома, с которого начинается заполнение новой электронной оболочки, условием должно быть финитное движение наиболее быстрого электрона:

$$U_{\min} + T_{\max} = 0.$$

Самая низкая потенциальная энергия соответствует ближайшим к ядру двум электронам К-оболочки, кулоновскому взаимодействию которых другие электроны не мешают (ниже используем а. е.):

$$U = -\frac{Z}{r_{\min}} + \frac{1}{2r_{\min}} + \delta = -\frac{2Z-1}{2r_{\min}} + \delta,$$

где первый член описывает электрон-ядерное взаимодействие, второй — классическое электрон-электронное взаимодействие, а малый параметр δ ,

которым пренебрежем, отражает неточность задания межэлектронного расстояния ($2r_{\min}$).

Связывают импульс и радиальную координату s -электрона условие изотропности трехмерного пространства

$$\overline{p^2} = \overline{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} = 3 \overline{p_x^2} \Big|_{x=r} = 3 \overline{p_r^2}$$

и соотношение неопределенностей $p_r r_{\min} \geq 1/2$.

Применение теоремы вириала: $\overline{U} = -2\overline{T}$ — приводит к следующему результату:

$$\overline{U} = -\overline{p^2} \approx -\frac{3}{4r_{\min}^2}; \quad r_{\min} \approx \frac{3}{2(2Z-1)}; \quad \overline{U} \approx -\frac{1}{3}(2Z-1)^2; \quad \overline{p^2} \approx \frac{1}{3}(2Z-1)^2$$

Подставив $Z = 2$, для полной энергии гелия (равной сумме кинетических энергий двух электронов со знаком минус) получим: -3 а. е. — против эмпирического значения $-2,9$ а. е., что убеждает в допустимости пренебрежения параметром δ .

Выразим максимальную кинетическую энергию электрона $T_{\max} \equiv \equiv p_{\max}^2/2 = -U$ и соответствующий релятивистский фактор:

$$\beta_{\max} = \sqrt{1 - \frac{p_{\max}^2}{m^2 c^2}} = \sqrt{1 - \frac{2}{3} \alpha^2 (2Z-1)^2}. \quad (2.67)$$

Исправим потенциальную энергию электрона К-оболочки атома, подставив такое новое значение заряда ядра, чтобы покрыть релятивистский прирост его кинетической энергии. Отсюда следует условие для точки появления нового уровня в атоме (для точки $Z = Z_n + 1/2$, лежащей между двумя соседними периодами):

$$(Z'_n)^2 = (Z_n)^2 / \beta_{\max}.$$

Разрешим это выражение относительно Z'_n :

$$Z'_n = \frac{Z_n}{\sqrt{\beta_{\max}}} = Z_n \left(1 - \frac{8}{3} \alpha^2 Z_n^2 \right)^{-1/4}. \quad (2.68)$$

Подставив в эту простую формулу значения Z_n — корни уравнения (2.63) при заданном главном квантовом числе, получим с удовлетворительной точностью атомные номера инертных газов (см. выше, табл. 2.4, выделено курсивом).

Такая же точность характеризует и определение атомного номера, с которого начинается заполнение новой оболочки (см. п. 2.4.3). Разность $Z'_n - Z_n$ для $n=5$, равная 5,55, приблизительно соответствует релятивистскому сдвигу величины $Z_x(3)$ — ввиду близости значений Z_n и $Z_x(3)$. Если к корню уравнения (2.66) для $l=3$, $Z=54,2$ добавить указанную величину, то получим $\{Z_x(3)+1\}=60$, что на 2 превышает реальную величину.

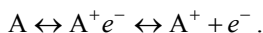
Величины, о которых пойдет речь ниже, определяются поведением внешних, низкоэнергетических электронов, поэтому релятивистские эффекты для них несущественны.

2.4.5. Размер атома и потенциал ионизации

К числу нерешенных в атомной физике задач относится задача описания зависимости от атомного номера важнейших химически значимых свойств атома, таких как атомный радиус или потенциал ионизации.

Под атомным радиусом часто понимают эмпирические величины разной природы: ковалентные, кристаллографические, вандерваальсовы радиусы и др. Из теоретических соображений *атомный радиус* r_a удобно определить как *максимальный радиус стационарной орбиты для электрона изолированного атома*.

По определению, энергия первичной ионизации E_I равна минимальной работе по удалению электрона из изолированного атома на бесконечность. Прохождение разных участков пространства сопровождается действием на него различных сил. Так, изначально электрон помещен в описанное выше внутриаомное поле, $\varphi(r, Z)$, а вдали от границы атома остается только кулоновское взаимодействие между удаляемым электроном и остающимся ионом, $-e^2/r$. Следовательно, ионизацию атома А можно представить двумя последовательными квазикимическими реакциями:



В левом процессе работа производится против внутриаомных сил, а в правом — против кулоновских.

Используя теорему вириала для указанных сил электростатической природы и принимая во внимание их раздельное действие, выразим энергию первичной ионизации:

$$E_I = [\varphi(r_a, Z) + e/r_{ae}] e/2 , \quad (2.69)$$

где r_a — атомный радиус, r_{ae} — граница иона. Последняя величина не зависит от того, какой электрон был удален при получении иона. За мини-

мальность работы по ионизации отвечает первый член: выбирая электрон с максимально удаленной стационарной орбитой, мы максимально снижаем абсолютную величину его потенциальной энергии.

Из теоремы Гаусса следует, что электронная плотность атомного остатка в точках $r \geq r_{ae}$, где справедлив закон Кулона, обращается в ноль. Иначе говоря, начиная с границы иона, электронная плотность атома пространственно разделяется на две части: плотность удаляемого электрона и плотность атомного остатка. С другой стороны, на расстоянии от ядра, соответствующем атомному радиусу, электронная плотность благодаря обменным эффектам превышает плотность, обусловленную внешним электроном. Отсюда следует, во-первых, неравенство $r_{ae} > r_a$, а во-вторых, соизмеримость величин $r_{ae} - r_a$ и масштаба затухания атомного поля на границе атома:

$$B(r_{ae} - r_a) \approx 1.$$

Выражение для плотности атомного электронного газа (2.44) характеризуется разным масштабом затухания для разных компонент. Наиболее протяженной компонентой является неполный триплет (компонента с индексом 3). Ее фактор затухания является константой, не зависящей от атомного номера (2.31):

$$B_3 = a_0^{-1} \sqrt{\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}}.$$

Объединяя сделанные оценки, получим

$$r_{ae} = r_a + \eta a_0, \quad (2.70)$$

где $\eta \approx 0,91$. Численный коэффициент в (2.70) можно уточнить с помощью характеристик атома водорода. В удобных для этого случая атомных единицах (а. е.: $\hbar = e = m = 1$) известно, что $E_I = 1/2$, $r_a = 1$, а согласно (2.45) найдем: $\varphi(1,1) = 0,3745$; применяя (2.69) и (2.70), получим

$$\eta = 0,60.$$

Этого значения мы и будем придерживаться в дальнейшем.

Таким образом, ионный радиус, определяемый как минимальное расстояние между электроном и атомным остатком, на котором они пространственно разделены, больше атомного радиуса на величину порядка радиуса Бора.

Расчет атомного радиуса. Рассмотрим вывод выражения для атомного радиуса. Импульс p_{\min} атомного электрона, достигающего границы атома, минимален в том смысле, что кинетическая энергия электрона не должна превышать абсолютной величины его потенциальной энергии,

минимальной на границе атома, $T \leq e\varphi(r_a)$. Радиальная компонента импульса p_r связана с радиусом атома соотношением неопределенностей в форме Вейля для среднеквадратичных флуктуаций: $\delta p_r \delta x \geq \hbar/2$, которое, ввиду минимальности величины импульса, запишем в предельном виде (можно показать, что декартов характер координат здесь не обязателен):

$$p_{r,0} r_a = \hbar/2.$$

На одну из трех равноправных степеней свободы электрона приходится треть кинетической энергии, поэтому в отсутствие выделенных движений получим (далее используем *атомные единицы*):

$$T_{\min,0} = \frac{3p_{r,0}^2}{2} = \frac{3}{8r_a^2} \leq \varphi(r_a).$$

В общем случае, если движение пограничного электрона характеризуется орбитальным моментом и колебаниями (смысл которых будет рассмотрен ниже) с квантовыми числами соответственно l и ν (целыми, неотрицательными), для его неэлектростатической энергии запишем:

$$T_{\min}(l, \nu) = \frac{C}{2r_a^2} + \frac{l(l+1)}{2r_a^2} + \omega_0(\nu + 1/2) = \frac{1}{2r_a^2} [3/4 + 2\nu + l(l+1)], \quad (2.71)$$

где C — константа, ω_0 — угловая частота колебаний. Значение $C = 1/2$ (а вместе с ним и последнее равенство) получено при условии $T_{\min}(0, 0) = T_{\min,0}$, и в согласии с выражением для энергии нулевых колебаний: $\omega_0/2 = p_{r,0}^2/2$.

Условие близости к нулю полной энергии электрона внешней оболочки в предельном случае пограничного электрона переходит в условие *равенства* нулю полной энергии $\lim_{r \rightarrow r_a} [T_{\min}(l, \nu) - \varphi(r)] = 0$, откуда

$$r_a^2 \varphi(r_a) = \frac{3}{8} + \nu + \frac{1}{2} l(l+1). \quad (2.72)$$

Уравнение (2.72) записано для одного пограничного электрона в заданном поле. Для получения максимального значения r_a должно быть $\nu = 0$, $l = 0$. Однако в многоэлектронной системе следует учитывать взаимозависимость движения (корреляцию) электронов, что приводит к определенному усреднению квантовых чисел между ними. Величины для пограничных электронов включают, главным образом, вклады электронов внешней оболочки, слабо взаимодействующих с электронами внутренних оболочек.

В одноэлектронном приближении теории атома электроны с одинаковыми параметрами характеризуются одинаковой энергией. Однако на малых расстояниях два таких электрона испытывают сильное взаимное отталкивание, характерное для триплетного состояния. С другой стороны, на них действует концентрирующее поле ядра, что из-за сферичности системы может быть интерпретировано как сила притяжения между рассматриваемыми двумя электронами на больших расстояниях. Указанные два фактора определяют характер относительного движения атомных электронов в триплетном состоянии — взаимное колебание. В основном состоянии электронного газа различие в энергии электронов минимально, так что для данной пары электронов возьмем минимальное значение: $\nu = 1$.

Рассмотрим изменение средней величины $\nu = \bar{\nu}$ (черточку, обозначающую среднее, далее опустим) с ростом атомного номера в интервале $Z_{n-1} < Z \leq Z_n$ (n — главное квантовое число, Z_n — атомный номер соответствующего инертного газа). Статистический характер и ограничение верхнего значения величины ν позволяет интерпретировать ее как вероятность.

Определим вероятность ν осуществления триплетного состояния для пары, содержащей пограничный электрон (с проекцией спина, обозначенной индексом «1»), в группе из N электронов. Эта задача аналогична задаче нахождения доли N -значных записанных в двоичной системе чисел, содержащих хотя бы одну пару соседних единиц; например, при $N = 5$ числа 10000 или 10010 не дают вклада в величину ν , а число 01111 при подсчете положительных вариантов учитывается однократно. Разумеется, такая аналогия предполагает цепочечную, т. е. одномерную, конфигурацию электронов внешней оболочки, например, построенную по схеме, принятой в атомной физике. Возможность цепочечной схемы связана со свойством сферической симметрии атомной электронной системы и правилами, устанавливающими последовательность заполнения уровней, отличающихся радиальной координатой.

Величина ν зависит от числа рассматриваемых электронов; очевидно, что $\nu(1) = 0$. В общем случае имеем

$$\nu(N) = 1 - 2^{-N} F_{N+2}, \quad (2.73)$$

где $F_n = \frac{1}{2^n \sqrt{5}} \left[(1 + \sqrt{5})^n - (1 - \sqrt{5})^n \right]$ — числа Фибоначчи (хорошо известна последовательность этих чисел: 1, 1, 2, 3, 5, 8, ..., — получающаяся по правилу: каждый член ряда, начиная с 3-го, равен сумме двух предыдущих).

Доказательство формулы (2.73). Найдем число x_N вариантов, не дающих вклада в искомую вероятность. Рассматривая такие варианты, заметим, что те последовательности нулей и единиц, которые имеют на кон-

цах хотя бы один нуль, сводятся к вариантам для более коротких цепочек, полученных при удалении с концов нулей. Для того чтобы получить полный набор вариантов для цепочек длиной N , у которых нет ни одной пары соседних единиц, к концам таких цепочек длиной $N-1$ требуется добавить 0 или 1 — единицу лишь с той стороны, где был 0. Таким образом, надо рассмотреть два случая:

- добавляется 0, число таких вариантов равно x_{N-1} ;
- добавляется 1, число таких вариантов равно x_{N-2} .

Отсюда следует, что $x_N = x_{N-1} + x_{N-2}$, а это — правило построения чисел Фибоначчи (F_n). Ввиду условия $v(1) = 0$ найдем: $x_N = F_{N+2}$. Полное число вариантов с расстановкой нулей и единиц общим числом N равно 2^N , поэтому искомая вероятность определяется выражением (2.73), что и требовалось доказать.

При интерпретации N как *числа электронов на внешней оболочке* следует учесть то обстоятельство, что последние 3 из 6 p -электронов внешней оболочки не дают вклада в величину v , так как они (согласно правилам Хунда и Паули) должны строго соответствовать нулям в двоичной схеме, с помощью которой получено выражение (2.73).

Таким образом, аргумент выражения (2.73) имеет вид кусочно-линейной функции атомного номера (рис. 2.8):

$$N = \begin{cases} Z - Z_{n-1}, & Z_{n-1} < Z \leq Z_{n-1} + 2, \\ 2, & Z_{n-1} + 2 < Z \leq Z_n - 6, \\ Z - Z_n + 8, & Z_n - 6 < Z \leq Z_n - 3, \\ 5, & Z_n - 3 < Z \leq Z_n. \end{cases} \quad (2.74)$$

В частности, для практически важных случаев согласно (2.73) найдем $v(1) = 0$; $v(2) = 1/4$; $v(3) = 3/8$; $v(4) = 1/2$; $v(5) = 19/32$.

Рассмотрим изменение средней величины $l = \bar{l}$ с ростом атомного номера в интервале $Z_{n-1} < Z \leq Z_n$. Вклад s -электронов в эту величину нулевой, а p -электронов — единичный. Пренебрегая вкладами электронов внутренних оболочек, запишем:

$$l = \begin{cases} 0, & Z_{n-1} < Z \leq Z_n - 6, \\ \frac{Z - Z_n + 6}{Z - Z_n + 8}, & Z_n - 6 < Z \leq Z_n. \end{cases} \quad (2.75)$$

Однако если существует d -электронная вакансия на незаполненном уровне $(n-1)$ -й оболочки, то для нового электрона (относящегося к внешней оболочке) существует вероятность занять вакансию наравне с шестью

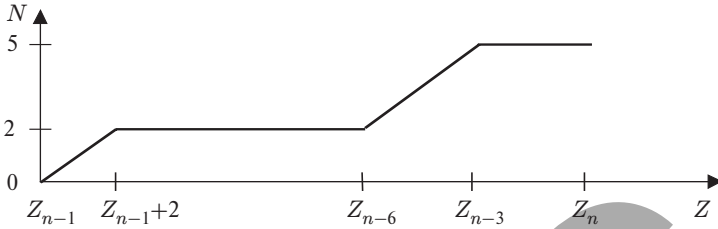


Рис. 2.8. Зависимость аргумента выражения (2.73) от атомного номера на протяжении одного периода системы химических элементов Менделеева

p -электронами $(n - 1)$ -й оболочки (s -электроны не могут приобрести сразу две единицы орбитального момента, поэтому они не заполняют вакансии d -уровня); вероятность перехода p -электрона с внешней оболочки на вакансию d -уровня соседней оболочки пропорциональна числу вакансий (включая заполняемую в рассматриваемом атоме) и обратно пропорциональна числу «претендентов» (т. е. 7):

$$w(Z, n) = \begin{cases} 1, & Z_{n-1} + 2 < Z \leq Z_n - 12, \\ \frac{Z_n - 5 - Z}{7}, & Z_n - 12 < Z \leq Z_n - 6. \end{cases} \quad (2.76)$$

В том случае, когда в нижнем выражении (2.76) числитель больше знаменателя, функция $w(Z, n)$ (являющаяся вероятностью) равна 1, что отражает верхнее выражение.

Вклад d -электронов в орбитальное число, усредненное по электронам своей оболочки (число которых на 8 больше числа d -электронов), равен

$$l_d = \frac{2(Z - Z_n + 16)}{Z - Z_n + 24}. \quad (2.77)$$

Орбитальное число пограничного электрона найдем, умножив полученную величину (2.77) на вероятность $w(Z, n)$ (2.76). Этот результат объединим с (2.75):

$$l = \begin{cases} 0, & Z_{n-1} < Z \leq Z_{n-1} + 2, \\ \frac{2(Z - Z_n + 16)}{Z - Z_n + 24}, & Z_{n-1} + 2 < Z \leq Z_n - 12, \\ \frac{2(Z - Z_n + 16)(Z_n - Z - 5)}{7(Z - Z_n + 24)}, & Z_n - 12 < Z \leq Z_n - 6, \\ \frac{Z - Z_n + 6}{Z - Z_n + 8}, & Z_n - 6 < Z \leq Z_n. \end{cases} \quad (2.78)$$

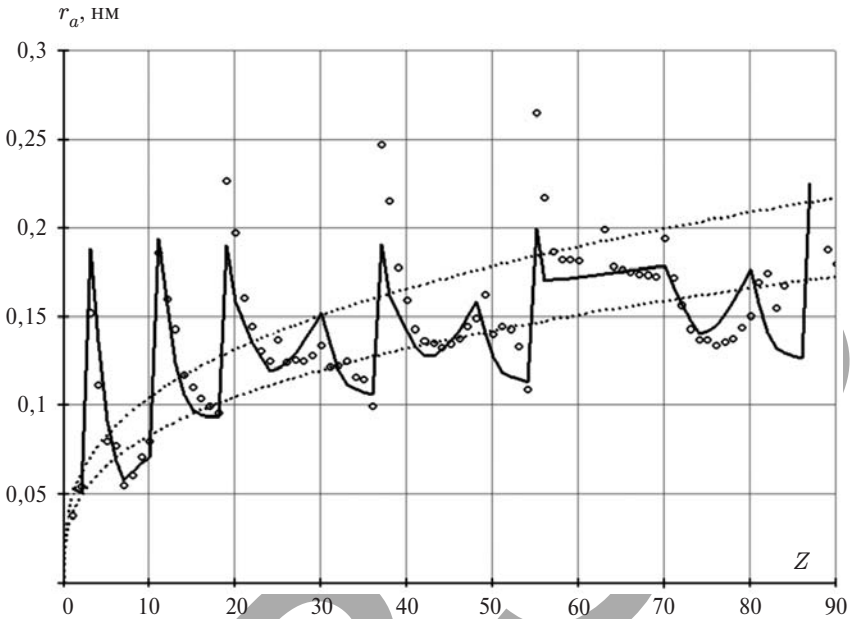


Рис. 2.9. Теоретическая зависимость атомного радиуса от атомного номера (сплошные линии). Кружками обозначены экспериментальные данные [24]. Для сравнения пунктирными линиями даны графики $r_{c,\max} = c_k a_0 Z^{1/3}$ для $c_k = 0,729, 0,916$ (см. п. 3.4.1), ограничивающие сверху ковалентные радиусы разного типа

Для f -электронов подобный вклад в орбитальный момент пограничного электрона невозможен, так как при заполнении вакансий орбитальное число расположенных на внешней оболочке s - и p -электронов должно измениться скачком более чем на 1, что лишено смысла.

Решение уравнения (2.72) с подстановкой потенциала (2.45) и средних значений из (2.73) и (2.78) представлено в виде кривых зависимости $r_a(Z)$ на рис. 2.9. На поле рисунка нанесены также экспериментальные значения атомных радиусов [24].

Для всех элементов получаем по два решения, которые представляют собой нижнюю и верхнюю границы электронного облака. Нас интересует решение, соответствующее верхней границе электронного облака. Исключением являются атомы первого периода (с малым числом электронов), для которых будем рассматривать меньший корень как малую полуось «эллиптической орбиты», т. е. как искомый размер.

Для атома **водорода** получим с хорошей точностью $r_a = a_0$ (справочная величина, нанесенная на график рис. 2.9, очевидно, относится к кова-

Таблица 2.5

Радиусы и потенциалы ионизации водорода и инертных газов, рассчитанные по (2.45), (2.69) и (2.72)–(2.80), в сравнении с данными [25–27]

Элемент	r_a , нм		E_I , эВ	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Водород	0,0532	0,037	13,5	13,6
Гелий	0,0506	0,054	22,4	24,6
Неон	0,0705	0,080	23,0	21,6
Аргон	0,0928	0,096	15,8	15,8
Криптон	0,1062	0,099	13,3	14,0
Ксенон	0,1133	0,109	12,2	12,1
Радон	0,1264	–	10,7	10,7

лентному радиусу), больший корень равен 0,11 нм (этот размер определяет вандерваальсову границу). Для атома **гелия** получим меньший корень 0,051 нм, что близко к одной из противоречивых справочных величин (0,054 нм [24]), и больший корень 0,076 нм (0,09 нм [25]).

Расчет энергии ионизации. Энергию первичной ионизации атомов (потенциал ионизации) можно оценить по формулам (2.69) и (2.70)

$$E_I = \frac{e}{2} \left[\varphi(r_a, Z) + \frac{e}{r_a + \eta a_0} \right] \quad (2.79)$$

при подстановке корня уравнения (2.72) и $\eta = 0,60$.

Заметим, что в случае элемента, замыкающего внешнюю оболочку (т. е. инертного газа), кулоновский член следует брать в 1,5 раза больше. Дело в том, что парный удаляемому электрон преимущественно находится в диаметрально противоположном положении и экранирует ядро вдвое слабее, чем среднестатистический электрон:

$$E_{I,n} = \frac{e}{2} \left[\varphi(r_a, Z_n) + \frac{2e}{r_{ae}} - \frac{e}{2r_{ae}} \right]. \quad (2.80)$$

Отклонение от усредненного экранирования зарядов, подобное (2.80), имеет место и в локальных максимумах энергии ионизации для элементов, замыкающих не только p -оболочки, но и s - и d -оболочки (т. е. для элементов с атомным номером $Z_n + 2, n \geq 1, Z_n - 6, n > 3$).

Результаты расчетов радиусов и энергии первичной ионизации для элементов таблицы Менделеева продемонстрированы на рис. 2.9, 2.10 и в табл. 2.5 на примере водорода и инертных газов.

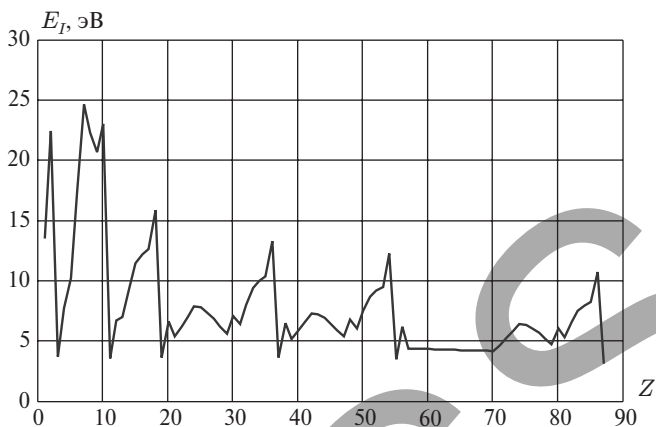


Рис. 2.10. Теоретическая зависимость энергии первичной ионизации от атомного номера

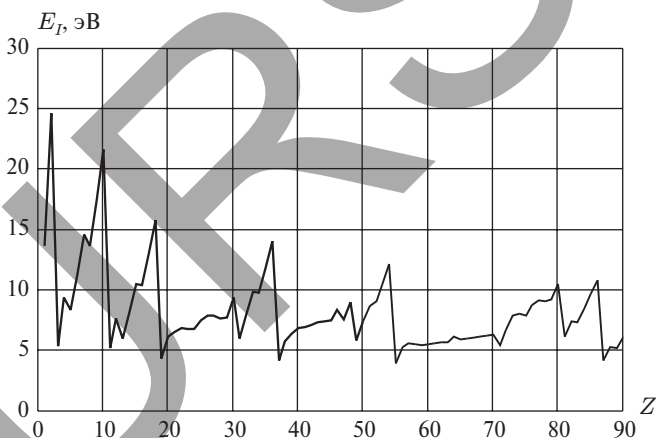


Рис. 2.11. Экспериментальная зависимость энергии первичной ионизации от атомного номера

Для других химических элементов расчет потенциала ионизации менее точен, однако на качественном уровне характер зависимости на рис. 2.10 передан правильно. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рис. 2.11.

Сравнение теоретических и эмпирических величин позволяет сделать следующие **выводы**:

- потенциал (2.45) недостаточно точен для больших расстояний от ядра (при описании элементов первых групп); этот недостаток в определенной мере может быть устранен путем численного решения уравнения поля (2.24);
- в целом результаты расчета размеров атомов удовлетворительно согласуются с экспериментом (если учесть, что существует серьезная путаница в интерпретации опытных данных в виде ковалентных, ван-дерваальсовых, кристаллографических или атомных радиусов);
- возможно предсказание значений атомных радиусов для некоторых малоизученных элементов: например, для ^{86}Rn теория предсказывает $r_a = 0,126$ нм;
- теоретическое описание зависимости энергии ионизации от атомного номера отражает ее основные черты; расчет инертных газов показывает хорошую точность.

2.5. Заключение к главе 2

В зависимости от ориентации спинов электронов в смежных элементарных ячейках фазового пространства получены 4 вида парных состояний, названных компонентами электронного газа. Из модели, описывающей электронный газ в основном состоянии, найдены характеристики компонент и взаимосвязь материальной электронной плотности и электростатического потенциала в рамках компоненты. Учитывая, что уравнение Пуассона связывает плотность электростатического заряда и потенциала, а материальная и электростатическая плотности электронного газа в атомных единицах тождественны, приходим к замкнутой системе уравнений. При определенных условиях полученная система сводится к уравнению самосогласованного поля для компоненты электронного газа. Частным случаем этого уравнения для одной из компонент (для компоненты синглета) является уравнение Томаса—Ферми.

С помощью простых средств продемонстрированы возможности модели многокомпонентного электронного газа при описании поведения атомных электронов в основном состоянии атома. Новый подход позволил существенно скорректировать метод Томаса—Ферми. Выведенные выражения для плотности, потенциала и энергии электронного газа достаточно точно описывают известные сведения об атомах.

Наглядным результатом представленной здесь очень фрагментарно новой теории атома является получение зависимостей для важнейших характеристик химических элементов от атомного номера. Опираясь на них, можно не только объяснять опытные наблюдения, но и делать прогнозы свойств малоисследованных веществ.

ТЕОРИЯ ОБОБЩЕННЫХ ЗАРЯДОВ ДЛЯ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В главе 2 описана модель многокомпонентного электронного газа, которая в сочетании с методом самосогласованного поля явилась базой для неэмпирического расчета важнейших характеристик атомов. Большая перспектива открывается перед приложениями теории к описанию удаленных от ядер межатомных полей, чему и посвящена настоящая глава, в которой выводятся уравнения теории поля обобщенных зарядов — эффективных характеристик взаимодействия атомов и молекул.

Ключевой величиной при описании поля является заряд. Приведем его общепринятое определение [28]: заряд — это физическая величина, являющаяся источником поля, посредством которого частица участвует во взаимодействии с другими частицами, обладающими этим же свойством. Добавим очевидное уточнение: заряд придает частице свойство изменять энергию *пропорционально* изменению потенциала поля, в которое помещена частица. Ниже для описания межатомных полей вводится «обобщенный заряд», природа которого сложна, но главным его свойством является пропорциональность энергии межатомного (или межмолекулярного) взаимодействия. Эпитет «обобщенный» проистекает из двух обстоятельств: во-первых, заряд вводится формально — как величина, пропорциональная энергии межатомного взаимодействия, т. е. как обобщенная характеристика, являющаяся функцией более фундаментальных свойств молекулы или ее части; во-вторых, являясь по своей природе производным электростатических сил, обобщенный заряд объединяет участие в межатомном поле одновременно нескольких электронов, обобщенных в этом смысле в рамках молекулы или молекулярного фрагмента.

3.1. Теория поля обобщенных зарядов

Впервые термин поле обобщенных зарядов в приложении к межатомным полям появился в нашей работе [29]. Ниже излагается более полная теория, в которой раскрывается многозначный смысл понятия «обобщенный заряд» и рассматриваются ограничения на носители обобщенных зарядов — жесткие фрагменты.

3.1.1. Исходные положения

Рассматриваемые здесь атомы и молекулы нейтральные, поэтому химические потенциалы их электронных систем полагаются равными нулю (см. п. 1.3, комментарии к (1.7) и (1.9)).

Описанное в главе 2 поле компонент электронного газа в начале координат асимптотически приближается к кулоновскому (см. (2.41) при $r \rightarrow 0$). Из экспоненциального вида полученной для внутриатомного поля аппроксимации (2.45) можно сделать вывод, что вдали от ядра это граничное условие несущественно. Введем поле $u(r)$, действующее вдали от ядра, — поле обобщенных зарядов (ПОЗ). Единственным принципиальным отличием ПОЗ от внутриатомного поля является отсутствие граничного условия в начале координат. Вместо него применим условие, согласующееся со вторым граничным условием для атомного электронного газа и постулирующее асимптотическое подобие полей обобщенных зарядов и электронного газа в виде:

$$\varphi(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \cdot u(Cr), \quad (3.1)$$

где $A, C = \text{const}$ — величины, связанные с выбором единицы заряда ПОЗ, $\varphi(r)$, $u(r)$ — потенциалы для полей электронного газа и обобщенных зарядов, соответственно.

В отсутствие граничного условия в начале координат точное решение уравнения для безразмерного потенциала (2.32) в случае $b > 1$ имеет вид:

$$\kappa(x) \xrightarrow{x \gg 1} \zeta(x) = [2c(2c-1)]^c x^{1-2c}, \quad (3.2)$$

где $c = \frac{1}{b-1} = \frac{6}{3-i}$ ($i \neq 3$ — номер компоненты). Асимптотическая связь, обозначенная в уравнении (3.2), отмечалась, в частности, для $b = 3/2$ [15, 16].

В точном решении уравнения (2.32) для компоненты неполного триплета ($b = 1$) отсутствует гиперболическая составляющая:

$$\zeta_3(x) = \kappa_3(x) = \exp(-x). \quad (3.3)$$

Безразмерная функция $\kappa(x)$ была определена как отношение потенциала поля электронного газа к кулоновскому потенциалу. Для обратной процедуры функции (3.2) и (3.3) следует умножить на кулоновский потенциал, определяемый зарядом нового поля. Таким образом, потенциалы электронных компонент для удаленной от ядра области поля атома имеют вид:

$$u_i(r) = \frac{B_q q \zeta(x)}{x} = \frac{A_q q}{r^{2c}}; \quad i = 0, 1, 2, \quad (3.4)$$

где $B_q = x/r = \text{const}$, $A_q = B_q^{1-2c} [2c(2c-1)]^c$, q — обобщенный заряд (ОЗ).

Отдельно выпишем потенциал поля, создаваемого четвертой компонентой — неполным триплетом:

$$u_3(r) = \frac{q \exp(-B_{q3} r)}{r}. \quad (3.5)$$

Приравняв ОЗ электрона к его электрическому заряду, придем с учетом условия (3.1) к асимптотическому подобию указанных полей. Отметим, что, так как в качестве единичного ОЗ выбран отрицательный заряд электрона, величина произвольного образованного электронами ОЗ полагается отрицательной. В этом случае подобие полей означает также и то, что потенциал ПОЗ компоненты электронного газа — величина положительная, а взаимодействие между обобщенными зарядами имеет характер притяжения (в рамках поля одной компоненты). Выбор знака и величины единицы заряда не принципиален, поэтому для удобства записи мы опустим знаки зарядов, однако учтем их в произведениях, например, в выражениях для энергии.

Из условия (3.1) получим очевидное следствие: *локальные соотношения для поля электронного газа и ПОЗ должны иметь одинаковую форму.*

3.1.2. Самосогласованное поле обобщенных зарядов для компоненты электронного газа

Сделав замены в (2.18): $e \rightarrow q$, $\varphi \rightarrow u$, для отдельной компоненты электронного газа (индекс i опущен) получим:

$$n_q = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2 a_0^{3-b}} \left(\frac{u}{q}\right)^b, \quad (3.6)$$

где n_q — плотность ОЗ, нормированная на некоторую константу, a_q^{-1} (см. ниже, (3.23)). Для случая центрально-симметричного поля из (3.4) и (3.5) следует:

$$(u/q)^b = \begin{cases} A_q^b r^{-2bc}, & i = 0, 1, 2, \\ r^{-1} \exp(-B_{q3}r), & i = 3. \end{cases} \quad (3.7)$$

При подстановке выражений (3.4)–(3.6) в уравнение Пуассона для ПОЗ

$$\Delta u = 4\pi \mathbf{a}_q q n_q, \quad \mathbf{a}_q = \text{const} \quad (3.8)$$

найдем последовательно константы B_q и A_q :

$$B_q = a_0^{-1} \left(\frac{8\mathbf{a}_q \sqrt{2}}{3\pi} \cdot \frac{3-b}{1+b} \right)^{\frac{1}{3-b}}, \quad (3.9)$$

$$A_q = a_0^{2c-1} \left[\frac{3\pi}{4\mathbf{a}_q \sqrt{2}} \cdot c(2c+1) \right]^c. \quad (3.10)$$

Константу \mathbf{a}_q получим из условия «водородной нормировки» — стыковки электростатического поля и ПОЗ для атома водорода, внутриатомное поле которого вплоть до «орбиты» электрона $r = a_0$ имеет потенциал близкий к кулоновскому e/r . С другой стороны, атом водорода характеризуется единичным ОЗ, создающим поле вне указанной сферы. Равенство полей на орбите электрона, записанное в естественных для этого случая атомных единицах, имеет вид: $A_{q(i=0)} = 1$. Подставив это условие в (3.10), получим:

$$\mathbf{a}_q = 15\sqrt{2}\pi/4. \quad (3.11)$$

Здесь для удобства первого приближения мы воспользовались моделью Томаса—Ферми (напомним, что электронный газ в этой модели представлен одной компонентой — синглетом, $i = 0$).

Определим необходимые в дальнейшем константы с учетом (3.11):

$$A_q = a_0^{2c-1} [0,1c(2c+1)]^c, \quad B_{q3} = 2\sqrt{5}a_0^{-1}. \quad (3.12)$$

Запишем с их помощью потенциал поля одного ОЗ и энергию взаимодействия двух ОЗ в рамках самосогласованного поля одной компоненты:

$$u = \begin{cases} qr^{-2c} a_0^{2c-1} [0,1c(2c+1)]^c, & i = 0, 1, 2, \\ qr^{-1} \exp(-2\sqrt{5}a_0^{-1}r), & i = 3, \end{cases} \quad (3.13)$$

$$U_{jj'} = \begin{cases} -q_j q_{j'} r_{jj'}^{-2c} a_0^{2c-1} [0,1c(2c+1)]^c, & i = 0, 1, 2, \\ -q_j q_{j'} r_{jj'}^{-1} \exp(-2\sqrt{5}a_0^{-1}r_{jj'}), & i = 3. \end{cases} \quad (3.14)$$

Подведем итог раздела, важного для дальнейшего вывода. Здесь введено новое не электростатическое поле, подчиняющееся, так же как и электростатическое поле электронного газа, мультипликативному соотношению для плотности компонент, отражающему их взаимное равновесие, и закону Пуассона для статического потенциального поля. Различие полей заключается в отсутствии граничного условия в начале координат для нового поля, из-за чего возникает различие и в определении зарядов. Оба поля имеют один источник — электронный газ. Это обстоятельство, а также быстрое (экспоненциальное) снижение влияния на вид поля условия на ядре обуславливает их подобие на большом расстоянии от ядра.

3.1.3. Расслоение межатомного поля

В главе 2 детально рассматривалось распределение компонент электронного газа. В частности, было показано, что отношения плотностей для «правильных» и соответствующих им по синглетной или триплетной решетке «неправильных» компонент равны между собой (см. (2.15)), что можно интерпретировать как равновесие между парами «синглет e_0 и неполный триплет e_3 » — «триплет e_1 и неполный синглет e_2 ». Равновесие имеет вид квазихимической реакции:



с константой

$$K_e = \frac{n_0 n_3}{n_1 n_2} = 1.$$

Подставим в эту формулу выражения (3.6), (3.7) и (3.12), тогда для константы равновесия реакции (3.15) в межатомном пространстве получим:

$$K_q(r) \equiv \frac{n_{q0} n_{q3}}{n_{q1} n_{q2}} = 2.927 \cdot 10^{-8} a_0^{-15} r^{15} \exp(-4,472 a_0^{-1} r). \quad (3.16)$$

Функция $K_q(r)$ проходит через максимум $K_{q\max} = 6,852 \cdot 10^{-7}$ при значении аргумента

$$r_m = 13,691 a_0 / \sqrt{a_q} = 3,354 a_0 = 0,1774 \text{ нм}, \quad (3.17)$$

а затем убывает до нуля (рис. 3.1).

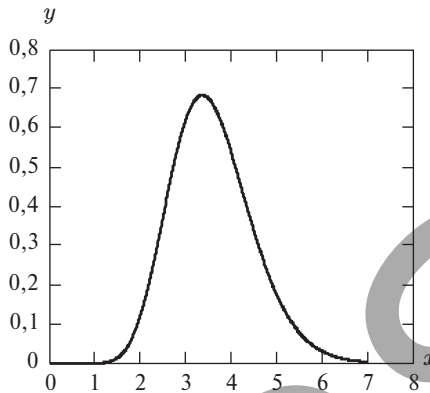


Рис. 3.1. Зависимость константы равновесия реакции (3.15) от расстояния от ядра. По осям отложены: $x = r/a_0$; $y = K_q \cdot 10^6$

Таким образом, вне атома электронный газ *раслаивается* на пары компонент: ближе к атому, в области максимума пика, доминирует пара «синглет и неполный триплет», дальше — пара «триплет и неполный синглет».

Ковалентная связь относится к случаю смещения вправо равновесия (3.15): процесс спаривания (по терминологии теории химической связи) валентных электронов при образовании ковалентной связи означает превращение взятых по одному электронов триплета и неполного синглета (с вакансией) в двухэлектронную ячейку синглета и вакансию неполного триплета.

В главе 2 были получены коэффициенты $v_i = \beta_i - \delta_{2i} - \delta_{3i}$ (см. (2.10), (2.11)) для выражения энергии многокомпонентного электронного газа в основном состоянии через энергии компонент. Учитывая компонентный состав расслоенного газа, для энергии ковалентного взаимодействия в соответствии с (3.14) получим

$$\begin{aligned}
 U_c(r_{jj'}) &= v_0 U_0(r_{jj'}) + v_3 U_3(r_{jj'}) = \\
 &= -0,7810 \left(q_{0j} q_{0j'} \right) \frac{e^2 a_0^3}{r_{jj'}^4} + 0,7239 \left(q_{3j} q_{3j'} \right) \frac{e^2}{r_{jj'}} \exp \left(-2\sqrt{5} \frac{r_{jj'}}{a_0} \right). \quad (3.18)
 \end{aligned}$$

При увеличении расстояния r между атомами равновесие (3.15) смещается влево. Этому случаю соответствует *вандерваальсово поле*, которое создают компоненты триплета и неполного синглета. В этом случае для энергии поля обобщенных зарядов согласно (3.14) получим формулу:

$$\begin{aligned}
 U_W(r_{jj'}) &= v_1 U_1(r_{jj'}) + v_2 U_2(r_{jj'}) = \\
 &= -5,115 \left(q_{1j} q_{1j'} \right) \frac{e^2 a_0^5}{r_{jj'}^6} + 1,373 \cdot 10^5 \left(q_{2j} q_{2j'} \right) \frac{e^2 a_0^{11}}{r_{jj'}^{12}}.
 \end{aligned} \quad (3.19)$$

То, что полученные выражения (3.18) и (3.19) действительно описывают ковалентные и вандерваальсовы взаимодействия, соответственно, подтверждается в настоящей книге путем сопоставления с экспериментом закономерностей и эффектов, предсказанных теорией.

Пока нераскрытыми параметрами — ни по смыслу, ни по величине — остаются обобщенные заряды компонент электронного газа.

3.2. Свойства обобщенных зарядов

3.2.1. Обобщенные заряды компонент электронного газа

Рассмотрим граничное условие (3.1): вдали от ядра атома поле φ электронного газа, имеющего распределение n_e , с точностью до постоянного коэффициента совпадает с полем u обобщенных зарядов с плотностью n_q . Это условие в сочетании с (2.18) и (3.6) приводит к связи между зарядами:

$$q \propto e \left(\frac{n_e}{n_q} \right)^{1/b}. \quad (3.20)$$

Соотношение (3.20) — локальное, и поэтому может быть применено к каждой компоненте электронного газа. Однако для того, чтобы применить условие асимптотической эквивалентности полей к интегралу уравнения (3.8) по пространству,

$$\int \Delta u \, d\Omega = \oint (\nabla u \cdot dS) \xrightarrow{x \gg 1} \oint (\nabla \varphi \cdot dS),$$

необходимо сложить поля компонент со своими весами:

$$\oint (\nabla \varphi \cdot dS) = \sum \gamma_i \int \Delta \varphi_i \, d\Omega = 4\pi e \left(\sum \gamma_i \int n_{ei} \, d\Omega - Z \right) = 0,$$

где ∇ — оператор градиента, $d\Omega$ — элемент объема, dS — элемент поверхности, ограничивающей область интегрирования (в преобразованиях использована теорема Гаусса—Остроградского). Выражение в скобке перепишем компактно, имея в виду нормировку электронной плотности компоненты (интеграл по пространству равен Z):

$$\sum \gamma_i \int n_{ei} \, d\Omega - Z = \sum (\gamma_i - \delta_{3i}) \int n_{ei} \, d\Omega = \sum \int v_i n_{ei} \, d\Omega. \quad (3.21)$$

Один из индексов у символа Кронекера выбран «3» для согласования с коэффициентами v_i при полной энергии атома (см. (2.10)).

Для обобщенных зарядов получим аналогичное соотношение:

$$\int \Delta u d\Omega = 4\pi a_q \sum \int v_i q_i n_{q_i} d\Omega = 0. \quad (3.22)$$

Таким образом, сумма усредненных по пространству обобщенных зарядов компонент электронного газа, взятых с соответственными весами, равна нулю. Из уравнения (3.22) следует, что средние значения ОЗ компонент линейно взаимозависимы (предельный случай линейной зависимости — тождество зарядов, имеет место для внутриатомного поля).

Оценим обобщенные заряды компонент, имея в виду, что их плотности — быстро убывающие функции расстояния от ядра, т. е. основной вклад в интеграл (3.22) дают начальные значения ОЗ. Исходим из нормировочного уравнения для плотности ОЗ:

$$4\pi \int_{R_i}^{\infty} n_{q_i}(r) r^2 dr = 1/a_q = 0,06, \quad (3.23)$$

из которого найдем значения R_i/a_0 , равные 1,882, 2,389, 3,902 и 0 соответственно для $i = 0, 1, 2, 3$. Обратим внимание на то, что зоны наиболее эффективного участия в ПОЗ компонент расположены в порядке, обусловленном расслоением электронного газа.

Равенство $R_3 = 0$ означает, что поле неполного триплета распространяется на все пространство, поэтому в ОЗ этой компоненты участвуют все электроны атома: $\bar{q}_3 \propto Z$, а с учетом выбранной единицы $q_3 = eZ$.

Ввиду убывания электронной плотности с ростом радиальной переменной, значения ОЗ других компонент должны быть меньше, причем разность $\bar{q}_3 - \bar{q}_0$, соответствующая отрезку 1,882, согласно (3.22) примерно на треть меньше разности $\bar{q}_1 - \bar{q}_2$, получающейся на меньшем отрезке $3,902 - 2,389 = 1,511$. Если нанести точки с координатами (R_i, \bar{q}_i) на поле графика $r - q$, то вид аппроксимирующей зависимости будет соответствовать выпуклой монотонно убывающей функции (рис. 3.2). График зависимости величины ОЗ атома от радиальной координаты начинается с максимальных значений вблизи ковалентной границы атома и достигает нулевого значения в области, характерной для вандерваальсовых взаимодействий.

Назовем внешнюю границу области распределения обобщенного заряда горизонтом ОЗ. Ограничивает участие электронов в ПОЗ эффект экранирования, который будет рассмотрен ниже. Мы покажем, что радиус

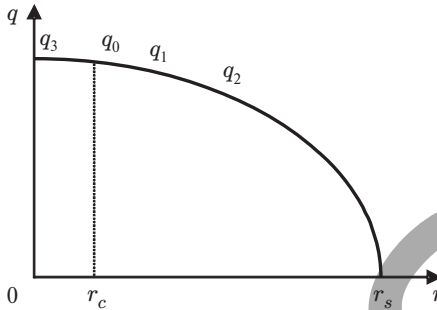


Рис. 3.2. Зависимость ОЗ атома от расстояния от ядра. Обозначены: r_c — ковалентный радиус, r_s — радиус экранирования электронов атома, участвующих в ПОЗ

экранирования электронов ковалентной связи обычно в несколько раз превышает ее длину, так что справедливо соотношение: $r_c \ll r_s$.

Очевидно, размер системы нескольких атомов, связанных *единым* межатомным полем, лежит между $\max(r_c)$ и $\min(r_s)$. Участок пространства будем считать малым, если его диаметр L удовлетворяет условию: $L/2 \ll \min(r_s)$. В малом объеме величины ОЗ атомов, как это следует из графика на рис. 3.2, приблизительно постоянны.

3.2.2. Закон сложения обобщенных зарядов

Плотность обобщенного заряда атома или центрально-симметричной системы, согласно (3.7), не зависит от величины ОЗ, что приближенно верно и для малых систем с другой геометрией. Таким образом, для нескольких атомов или молекул с обобщенными зарядами q_j , занимающих вместе достаточно малый объем, плотность ОЗ каждого из них одинакова и равна плотности ОЗ системы:

$$n_q = n_{qj} . \quad (3.24)$$

Электронные плотности, создаваемые рассматриваемыми объектами, складываются, т. е. соответствующие электроны обобщены в объеме системы:

$$n_e = \sum_j n_{ej} . \quad (3.25)$$

Поделив (3.25) на (3.24) и применив (3.20), выведем *закон сложения обобщенных зарядов*:

$$q^b = \sum_j q_j^b, \quad (3.26)$$

где q — ОЗ группы объектов с зарядами q_j .

Запишем соотношение (3.26) в виде:

$$q = eV^{1/b}, \quad (3.27)$$

где

$$V = n_e/n_q = \sum_j n_{ej}/n_{qj} = \sum_j V_j. \quad (3.28)$$

Из определения величины V (3.28) следует, что она линейно зависит от числа электронов, создающих ПОЗ в рассматриваемом объеме системы. Как будет показано ниже, на величину коэффициентов в такой линейной связи влияет степень вырожденности состояний электронов: вырожденные электроны дают больший вклад в величину V , по сравнению с невырожденными. По абсолютной величине коэффициенты связаны с выбором единицы ОЗ. Следуя «водородной нормировке», найдем, что весовой фактор для невырожденных электронов: $v=1$ (если $q=e$, то, согласно (3.27), $V=1$). Весовой фактор электрона v удобно назвать *элементарным электронным объемом* — не только потому, что это аддитивная характеристика системы электронов:

$$V = \sum_d N_d v_d \quad (3.29)$$

(тип вырождения обозначен индексом d , число соответствующих электронов N_d), но и по той причине, что величина V для атома пропорциональна кубу размера электронного облака — ковалентного радиуса (см. ниже, п. 3.4.1).

Итак, определим V как *электронный объем* объекта ПОЗ, за единицу которого принят элементарный электронный объем невырожденного электрона. В большинстве случаев, когда межатомное поле создается только невырожденными электронами, величина V совпадает с *числом обобщенных электронов*, которое складывается из чисел V_j электронов, поставляемых объектами, участвующими в рассматриваемом поле. По определению число электронов, направляемых атомами для участия в ПОЗ, не может превышать их полного числа, т. е. суммы атомных номеров:

$$\sum V_j \leq \sum Z_j. \quad (3.30)$$

Учитывая, что связь не носит ионного характера, для отдельного атома запишем:

$$V_j \leq Z_j. \quad (3.31)$$

3.2.3. Элементарный электронный объем

Выше было показано, что энергия межатомного взаимодействия связана с электронными объемами атомов через симметричную операцию — их произведение (см. (3.14), (3.27)):

$$U_{12} = U(X_{12}, r_{12}); \quad X_{12} = V_1 V_2 = \sum_{j(1)} v_j \sum_{j'(2)} v_{j'}, \quad (3.32)$$

где r_{12} — межъядерное расстояние, v — элементарный электронный объем; $V_{1,2}$ — электронный объем атома; индексы j, j' нумеруют все участвующие в связи электроны; цифра при знаке суммы указывает на то, что суммирование проводится по электронам одного из атомов.

Вместо произведения сумм по обобщенным электронам в качестве $V_1 V_2$ можно рассматривать число реализующихся при связывании атомов различных (парных) электронных состояний. Являясь количественно эквивалентным первому, новое определение более удобно, так как разбивка множества всех обобщенных электронов на части, относящиеся к разным атомам, во многом субъективна, а подсчет парных состояний объективен и не представляет трудностей. Раскроем суммы в (3.32):

$$\begin{aligned} \sum_{j(1)} v_j \sum_{j'(2)} v_{j'} &= \frac{1}{2} \left(\sum_{jj'} v_j v_{j'} - \sum_{jj'(1)} v_j v_{j'} - \sum_{jj'(2)} v_j v_{j'} \right) = \\ &= \sum_{kl} (v_{kl} - v_{kl(1)} - v_{kl(2)}), \end{aligned} \quad (3.33)$$

где $v_{kl} \equiv 1$ — вес парного состояния. Суммирование производится по всевозможным парным состояниям. Коэффициент $1/2$ появился из-за отсутствия ограничения на последовательность электронных индексов при суммировании.

Состояния электронной пары, участвующей в межатомной связи, организованной вдоль оси, соединяющей ядра атомов, могут различаться только проекциями полного орбитального момента на эту ось. Сами же значения полного орбитального момента не могут служить критерием классификации состояний не центрально-симметричной системы, где момент перестает быть сохраняющейся величиной. Абсолютная величина проекции орбитального момента (в единицах \hbar) принимает значения $0, 1, 2, \dots$, а соответствующие термы обозначаются символами $\sigma, \pi, \delta, \dots$. С учетом знака проекции для σ -терма электронной пары получим 1 состояние, а для термов с ненулевой проекцией момента — по 2 состояния. Применив формулу (3.33) для пар электронов σ -, π -, δ - и т. п. связей, найдем:

$$v_\sigma^2 = 1, \quad v_\pi^2 = v_\delta^2 = \dots = 2 \rightarrow v_\sigma = 1, \quad v_\pi = v_\delta = \dots = \sqrt{2}.$$

Итак, электронный объем газа s -, p -, d -, ...-электронов — это число вида

$$V = a + b\sqrt{2}, \quad (3.34)$$

где $a, b \geq 0$ — целые числа. Сумма $a + b$ равна числу электронов, участвующих в поле обобщенных зарядов. К таким электронам относятся, главным образом, электроны внешней оболочки атома. Учитывая числа π -, δ - и т. п. электронов, проходящихся на тот или иной атом, можно утверждать, что неравенство (3.31) всегда соблюдается.

Отклонение от вида (3.34) реально получаемых характеристик (например, для ковалентных связей, см. ниже, табл. 3.5) возможно по двум причинам: во-первых, развиваемый подход обладает ограниченной точностью, во-вторых, состояния электронов могут быть более сложными, чем в σ -, π -, δ -, ... связях. С другой стороны, построение электронного объема по формуле (3.34) идеально подходит для задания характеристик молекул в вандерваальсовом взаимодействии по их структуре (см. главы 4, 5).

3.3. Свойства жестких фрагментов

Носителями обобщенных зарядов, иначе говоря, объектами поля обобщенных зарядов являются *жесткие фрагменты*. Эпитет «жесткий» относится к структуре, объединяющей объекты по принципу обобществления их электронов. Такими структурами, очевидно, являются атомы; к ним также относятся определенные молекулярные образования, которые будем называть жесткими молекулами или, в общем случае, жесткими фрагментами молекул. Жесткие фрагменты являются общим типом объектов ПОЗ, а формула (3.26) выражает ОЗ жесткого фрагмента через ОЗ составляющих его жестких фрагментов (например, атомов).

Рассмотрим причины, по которым электрон, находящийся в структуре одного из взаимодействующих фрагментов, не попадает в область их взаимодействия и поэтому не учитывается в ОЗ фрагмента. Очевидно, на его пути к этой области должен быть расположен экран. Определим эффект экранирования в межатомном взаимодействии как уменьшение числа участвующих в нем электронов за счет изменения положения атома относительно области взаимодействия. Область взаимодействия между двумя небольшими фрагментами имеет цилиндрическую симметрию, поэтому изменение положения атомов можно представить двумя случаями: изменением осевой или угловой координаты; в последнем случае накладываются ограничения на спиновую симметрию. Соответственно, экранирование может быть радиального и зеркального типа. Поскольку число электронов целое, экранирование является дискретным эффектом.

3.3.1. Радиальное экранирование электронов

Пусть один и тот же электрон участвует в двух связях, отстоящих друг от друга на расстояние r , с энергиями $E_1 > E_2$ (назовем эти связи соответственно «сильной» и «слабой»). Под энергией связи будем подразумевать абсолютную величину ее потенциальной энергии.

Рассмотрим сильную связь. В соответствии с теоремой вириала для электростатического взаимодействия кинетическая энергия электронов, обслуживающих связь, вдвое меньше ее энергии, а так как кроме выбранного электрона в этой связи участвует по меньшей мере еще один электрон, то средняя кинетическая энергия электрона не может превышать четверти энергии связи:

$$\frac{p^2}{2m} \leq \frac{E_1}{4}.$$

Средний импульс электрона равен нулю, а средний квадрат компоненты импульса в направлении \mathbf{r} в три раза меньше квадрата его модуля:

$$p_r^2 = \frac{p^2}{3}.$$

Объединив сказанное, для связи, организованной двумя электронами, запишем:

$$p_r^2 = \frac{p^2}{3} = \frac{mE_1}{6}. \quad (3.35)$$

Принимая во внимание, что средний импульс электрона равен нулю, а p является среднеквадратичным отклонением для этой величины, запишем соотношение неопределенностей

$$p_r \delta r \approx \frac{\hbar}{2}. \quad (3.36)$$

Подставив (3.35) в (3.36), найдем ширину области распространения электрона

$$r_s(E_1) = 2\delta r = \frac{\hbar\sqrt{6}}{\sqrt{mE_1}}. \quad (3.37)$$

Согласно (3.37) имеет место неравенство $r_s(E_1) < r_s(E_2)$. Для координаты электрона должно выполняться условие $r \leq r_s$, поэтому радиус экранирования электрона равен минимальному из возможных

$$r_s = r_s(E_1) = e\sqrt{6a_0/E_1}. \quad (3.38)$$

Эта характеристика является искомым критическим параметром эффекта экранирования. Итак, если электрон участвует в образовании нескольких связей, то область его эффективного влияния ограничивает сфера экранирования наиболее сильной связи.

Наиболее сильная связь представляет собой наиболее глубокую потенциальную яму для электрона. Для участия в менее сильных связях ему необходимо преодолеть потенциальный барьер, превышающий его полную энергию. Как известно, в квантовых явлениях такой (туннельный) процесс возможен. Однако вероятность w проникновения электрона внутрь барьера экспоненциально затухает с толщиной «стены» r . По своему смыслу радиус экранирования является масштабом затухания вероятности, т. е.:

$$w \propto \exp(-r/r_s) = \exp\left(-r\sqrt{mE_1/6\hbar^2}\right). \quad (3.39)$$

Выражения (3.38) и (3.39) не вполне эквивалентны: последнее имеет статистический характер, и поэтому его точность растет при росте числа электронов. Концепция экранирования, отражающая идею дискретности числа электронов, более глубока, чем вероятностный подход, описывающий гладкое изменение средней электронной плотности.

Для того чтобы найти число обобщенных электронов, относящихся к жесткому фрагменту, необходимо каждый электрон изобразить сферой с радиусом, равным радиусу экранирования электрона, и подсчитать число таких сфер, выходящих за поверхность жесткого фрагмента в области рассматриваемого взаимодействия. Условную поверхность, огибающую наиболее заглубленные сферы экранирования, назовем *горизонтом обобщенного заряда* (включающего такие электроны). Таким образом, один и тот же молекулярный фрагмент имеет систему горизонтов ОЗ, ограничивающих различные по электронной структуре жесткие фрагменты, имеющие различные ОЗ.

В табл. 3.1 приведены радиусы экранирования r_s , рассчитанные по формуле (3.38) для простых ковалентных связей по их энергиям диссоциации [25–27]. Не все справочные величины получены прямым методом, часто они представляют собой результат вычислений по данным энтальпии образования молекул. Кроме того, не всегда энергия диссоциации равна потенциальной энергии связи. В зависимости от грубости примененных интерполяций приводимые разными источниками данные могут различаться на 10–30 %, попадая преимущественно внутрь интервала между энергией диссоциации и потенциальной энергией связи. Соответственно, ввиду зависимости (3.38) погрешность в вычислении радиуса экранирования составляет 5–15 %.

В конце данной главы приведен способ уточнения значений радиусов экранирования.

Таблица 3.1

Предельные расстояния для эффекта экранирования электронов, участвующих в ковалентных связях

Связь и соединение	Энергия E , кДж/моль (справочные данные)	Радиус экранирования по (3.38), r_s , нм
C-F: CF ₃ -F CH ₃ -F C ₆ H ₅ -F	540 469 510	0,286 0,307 0,294
C-Cl: CCl ₃ -Cl CH ₃ -Cl C ₆ H ₅ -Cl	307 350 392	0,379 0,355 0,335
O-H: H-OH	499	0,297
C-C: F ₃ C-CF ₃ C ₂ H ₅ -CH ₃ C ₆ H ₅ -CH ₃	402 354 414	0,331 0,353 0,326
C-H: F ₃ C-H H ₅ C ₂ -H H ₅ C ₆ -H C ₆ H ₅ H ₂ C-H	444 410 457 356	0,315 0,328 0,311 0,352
N-H: H ₂ N-H	438	0,317

3.3.2. Зеркальная граница фрагмента

Радиусы экранирования, рассчитанные для электронов ковалентных связей, имеют порядок 0,3 нм и более, т. е. сопоставимы с обычными размерами молекул, и по этой причине эффектов экранирования внутри небольших молекул ожидать не приходится. Тем не менее при нарушении барьеров вращения по определенным связям происходит фрагментация молекулы, т. е. создается ситуация, когда электроны взаимно вращающихся фрагментов молекулы участвуют в связях только своего фрагмента.

Рассмотрим на качественном уровне электронные состояния для связи, по которой происходит внутримолекулярное вращение. В отсутствие такого вращения пространство около связи изотропно, что, очевидно, нарушается при начале вращения. Эта ситуация отражается на электронных состояниях следующим образом: пара электронов, в отсутствие вращения образующая синглет, в области вращения должна иметь состояние с сим-

метричной спиновой функцией, составленной для спинов выбранного знака, зависящего от направления вращения. Итак, для электронов связи получается смешанное состояние, объединяющее синглетную функцию для невращающейся области и триплетную — для вращающейся. Из-за противоположного характера функций их невозможно объединить для одних и тех же электронов. Следовательно, электроны, организующие связь, по которой происходит внутреннее вращение, представляют собой две отдельные группы, разделенные по отношению к границе между взаимно вращающимися частями.

Этот вывод объясняет, почему обобществление электронов с достаточно большим радиусом экранирования происходит, тем не менее, лишь в границах небольших жестких фрагментов, разделенных нежесткими связями, т. е. связями, по которым происходит внутримолекулярное вращение. Образующиеся при внутримолекулярном вращении жесткие фрагменты содержат по половине нежесткой связи, как будто в ее середине перпендикулярно связи расположено двустороннее зеркало, отражающее электроны.

3.3.3. Группа делокализованных π -электронов

Выше рассматривались жесткие молекулярные структуры — фрагменты, ограниченные эффектами экранирования электронов. Эпитет «жесткий», введенный несколько искусственно для групп атомов с обобщенными электронами, приобретает более глубокий смысл при рассмотрении характера движения электронов: обобщенные электроны движутся коррелированно, подчиняясь условию минимальности внутренней энергии фрагмента. Следует подчеркнуть, что жесткость этих структур связана с коррелированным движением не ядер, а электронов. Характерные интервалы времени для установления (или разрушения) корреляции электронов в сотни раз меньше, чем для ядер, поэтому для жестких в смысле электронного порядка фрагментов высокие прочностные свойства атомного агломерата достигаются автоматически.

Определенная таким образом жесткость молекулярного фрагмента допускает существование жесткого фрагмента, не содержащего ядер, т. е. представляющего собой группу делокализованных электронов.

Делокализованное состояние π -электронов проявляется в равноправии молекулярных структур, различающихся только расположением π -связей, т. е. определенной симметрией рассматриваемого фрагмента молекулы, а именно: фрагмент, порождающий делокализованные электроны, имеет ось симметрии C_2 , пересекающую связи или проходящую через атомы молекулы.

Для выработки правил подсчета делокализованных электронов будем исходить из очевидных соображений. Если атом расположен на оси сим-

Таблица 3.2

Вклад разных молекулярных структур в группу ДПЭ с жесткими связями

Вид молекулярной структуры и ось симметрии	Вклад в число электронов группы ДПЭ с жесткими связями	Примечание
	0,5	Фрагмент полиенов с конформацией транс-зигзаг. Ось симметрии проходит через атом
	1	Ось симметрии делит двойную связь
	2	Ось симметрии делит одинарную связь
	3	Симметричное бензольное кольцо

метрии, то для того, чтобы участвовать в преобразовании симметрии, его электронам не требуется переход к другому атому (т. е. делокализация); если возможен переход π -электрона на длину целой связи, то такой связью должна быть π -связь, достижение же электроном середины связи, в которой участвует его атом, возможно всегда.

Определим группу делокализованных π -электронов (ДПЭ) с жесткими связями как удовлетворяющую условию: вероятность взаимного сближения электронов, входящих в эту группу, равна нулю. Следовательно, группа ДПЭ с жесткими связями имеет симметричную спиновую функцию по всем электронам. Любые парные перестановки индексов электронов, входящих в группу с симметричной спиновой функцией, не меняют ее значения, т. е. либо все проекции спинов положительны, либо все они отрицательны. Отсюда следует, что число электронов в группе ДПЭ с жесткими связями ровно вдвое меньше числа всех ДПЭ молекулы (табл. 3.2).

Получаем правило: *число ДПЭ, образующих группу с жесткими связями, равно половине числа π -электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии, проложенный по связям, не равен нулю и содержит не более половины простой связи.*

Это правило следует дополнить еще одним соображением. У полициклических ароматических углеводородов одновременно образуется несколько групп делокализованных электронов — по числу симметричных циклов. Из-за смежности циклов между группами делокализованных элек-

тронов происходит синхронизация волновых свойств, вовлекающая в соответствующие циклам группы все π -электроны.

Движение группы ДПЭ с жесткими связями является достаточно коррелированным, чтобы считать эту группу единым жестким фрагментом. В то же время движение ДПЭ слабо зависит от движения ядер, образующих основной фрагмент, поэтому вклад группы ДПЭ с жесткими связями в энергию, т. е. в обобщенный заряд молекулы q_M , аддитивен:

$$q_M = q_{\text{остов}} + q_{\text{ДПЭ}} = (V_M - V_{\text{ДПЭ}})^{1/b} + V_{\text{ДПЭ}}^{1/b}. \quad (3.40)$$

Итак, пользуясь приведенными выше правилами, можно определить группу делокализованных π -электронов, а по формуле (3.40) рассчитать их вклад в обобщенный заряд симметричных фрагментов с ненасыщенными связями.

Надо иметь в виду, что с точки зрения принципа близкого действия симметрия определяется картиной силовых линий полей, присутствующих в рассматриваемой области пространства. Поэтому рассмотрение свойств симметрии молекулярной структуры является лишь модельным приближением, искажаемым в большей или меньшей степени неоднородностью поля, в которое помещена молекула. Этот аспект следует учитывать при описании межмолекулярных взаимодействий, например, в адсорбции (см. главу 5).

3.3.4. Взаимодействие жестких фрагментов

Объединим (3.26) с выражением для потенциала (3.13):

$$u^i(r) = \begin{cases} a_0^{2c_i-1} [0,1c_i(2c_i+1)]^{c_i} \left(\sum q_j^{b_j}\right)^{1/b_i} r^{-2c_i}, & i = 0, 1, 2, \\ e \sum Z_j r_j^{-1} \exp(-2\sqrt{5}a_0^{-1}r_j), & i = 3, \end{cases} \quad (3.41)$$

куда подставлены $q_{3j} = eZ_j$, так как ПОЗ неполного триплета создается всеми электронами атома (см. выше); r — расстояние от заданной точки до центра электронной плотности жесткого фрагмента.

Центр электронной плотности жесткого фрагмента (или кратко: центр фрагмента) является центром масс всех его электронов. Если \mathbf{r}_n — радиус-вектор электрона, то для радиус-вектора центра фрагмента найдем:

$$\mathbf{r}_f = \frac{\sum \mathbf{r}_n}{\sum Z_j},$$

где индекс n нумерует электроны, а индекс j — ядра. Заметим, что в случае ковалентно связанных атомов центры масс электронов этих атомов

почти совпадают с положением их ядер (центр положительных зарядов обозначим как \mathbf{r}_p)

$$\mathbf{r}_f \approx \mathbf{r}_p = \frac{\sum Z_j \mathbf{r}_j}{\sum Z_j}. \quad (3.42)$$

Формула (3.42) довольно груба для небольших незамкнутых фрагментов. Например, для метила в этане она дает для отклонения точки центра фрагмента от ядра углерода величину $\frac{1}{9}l_{\text{CH}}$ (где $l_{\text{CH}} = 0,110$ нм — длина С–Н связи). Если же учесть локализацию электрона С–С связи в ее середине, то искомая величина отклонения центра метила от ядра углерода уменьшится втрое: $|\mathbf{r}_{\text{Me}} - \mathbf{r}_{\text{C}}| = 0,0037$ нм. Отсюда следует, что межфрагментное расстояние в этане равно $r_{12} = 0,1543 + 2 \cdot 0,0037 = 0,1617$ (нм), что примерно на 5 % превышает длину С–С связи, $l_{\text{CC}} = 0,1543$ нм. Несложной геометрической задачей является и определение расстояния между метиленами ($-\text{CH}_2-$) в углеводороде. Максимальное межфрагментное расстояние достигается в конформации транс-зигзаг: $r_{12} = 0,158$ нм. Для больших фрагментов учет определенной локализации связывающих электронов несуществен, и применение формулы (3.42) допустимо.

Используя понятие центра фрагмента, определим энергию компонент взаимодействия жестких фрагментов «1» и «2», подставив (3.27) в (3.14) (быстро затухающее поле неполного триплета остается локальным по-прежнему):

$$U_i(r_{12}) = -e^2 a_0^{2c_i - 1} [0,1c_i(2c_i + 1)]^{c_i} \left(\sum_{k \in \langle 1 \rangle, k' \in \langle 2 \rangle} V_k V_{k'} \right)^{1/b_i} r_{12}^{-2c_i}, \quad i \neq 3, \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} U_3(r_{12}) &= -e^2 \sum_{k \in \langle 1 \rangle, k' \in \langle 2 \rangle} Z_k Z_{k'} r_{kk'}^{-1} \exp(-2\sqrt{5}a_0^{-1}r_{kk'}) \approx \\ &\approx -e^2 Z_m Z_{m'} r_{mm'}^{-1} \exp(-2\sqrt{5}a_0^{-1}r_{mm'}), \quad r_{mm'} = \min(r_{kk'}), \end{aligned} \quad (3.44)$$

где r_{12} — расстояние между центрами жестких фрагментов, индексы k и k' нумеруют атомы фрагментов «1» и «2», соответственно, индексы m и m' соответствуют ближайшим атомам разных фрагментов.

Итак, произвольный жесткий фрагмент можно рассматривать как *единый объект поля обобщенных зарядов с тремя характеристиками: полным числом электронов $Z_f = \sum Z_j$, величиной электронного объема $V_f = \sum V_j$ и положением центра \mathbf{r}_f .*

Обобщенный заряд выражается через единый для всех компонент электронного газа (нумеруемых индексом i) *электронный объем*: $q_{fi} = (\sum q_j^{b_i})^{1/b_i} = V_f^{1/b_i}$ — величину, ограниченную сверху полным числом электронов (см. (3.30), (3.31)), но пока с недостаточно ясным физическим смыслом.

3.4. Природа электронного объема

3.4.1. Энергия ковалентной связи и электронный объем

Для потенциальной энергии связанных ковалентно фрагментов j и j' из (3.18) получим выражение:

$$U = U_c(r_{jj'}) = 0,7239 \frac{e^2 Z_m Z_{m'}}{r_{mm'}} \exp\left(-2\sqrt{5} \frac{r_{mm'}}{a_0}\right) - 0,7810 (V_j V_{j'})^{2/3} \frac{e^2 a_0^3}{r_{jj'}^4} \quad (3.45)$$

при условии, что

$$r_{jj'} \geq r_{mm'} \geq r_{a,m} + r_{a,m'},$$

где $r_{a,\dots}$ — атомные радиусы. В рассмотренных ниже случаях отличие индексов m ближайших друг к другу атомов разных фрагментов от индексов этих фрагментов j несущественно.

Рассмотрим, какие соотношения между числом обобщенных электронов и длиной связи характерны для системы двух атомов с минимальной энергией. Минимум функции (3.45) — найдем при условии постоянства полного числа электронов, участвующих во взаимодействии. Это условие приводит к промежуточной задаче определения максимума произведения $V_j V_{j'}$ при постоянной сумме $V_j + V_{j'}$, решением которой является равенство:

$$V_j = V_{j'} = \frac{V_j + V_{j'}}{2} \equiv V. \quad (3.46)$$

Если равенство (3.46) невозможно из-за сильного различия в зарядах ядер, то следует искать наибольшее значение произведения $V_j V_{j'}$, которое получим при $V_j \approx Z_j \ll Z_{j'}$.

Приравняв производную выражения (3.45) к нулю, с учетом (3.46) получим:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x} - 0,00259 Z_j Z_{j'} y^{-3} x^2 (1+x) \exp(-x), \quad (3.47)$$

где использованы обозначения:

$$y = V^{1/3}; \quad x = 2\sqrt{5}r_{jj'}/a_0.$$

Заметим, что ввиду малости члена с экспонентой, решение уравнения (3.45) можно аппроксимировать функцией

$$y = Cx, \quad C = \text{const},$$

приводящей после подстановок к выражению:

$$V = 40\sqrt{5}C^3 (r_{jj'}/a_0)^3. \quad (3.48)$$

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

$$V_j = 320\sqrt{5}C^3 (r_{c,j}/a_0)^3. \quad (3.49)$$

Выражение (3.49) поясняет термин *электронный объем атома*: величина V_j пропорциональна кубу ковалентного радиуса атома.

Из (3.49) и (3.31) следует неравенство:

$$r_c \leq c_k a_0 Z^{1/3}$$

(где $c_k = 0,1118/C$), ограничивающее область ковалентных радиусов (см. рис. 2.9, пунктирные линии).

Константа C может быть найдена из соотношения (2.59) для квантованного поля ОЗ, содержащего целое число электронных ячеек, относящихся к межатомным связям и неподеленным парам. Однако этот аспект не существен для дальнейшего материала и поэтому здесь будет опущен.

3.4.2. Электронный объем как вероятность

Энергия ковалентной связи является функционалом избыточной электронной плотности в межядерном пространстве. Избыточная величина получается как разность между реальной электронной плотностью и суммой плотностей в той же точке, взятых для гипотетического случая изолированных атомов. Эта величина пропорциональна произведению полного числа электронов на разность вероятностей для электрона попасть в межатомное пространство для двух случаев: в первом — атомы находятся на расстоянии длины связи, во втором — на бесконечном расстоянии:

$$\bar{\rho}(r_{12}) \propto (Z_1 + Z_2) \left[\int_{(r_{12})} \Psi^* \Psi d\mathbf{r} - \int_{(\infty)} \Psi^* \Psi d\mathbf{r} \right] = (Z_1 + Z_2) \left[\bar{\psi}^*(r_{12}) \bar{\psi}(r_{12}) - \frac{1}{2} \right], \quad (3.50)$$

где Z_1, Z_2 — заряды ядер в единицах элементарного заряда (1, 2 — индексы взаимодействующих атомов); черта над символом обозначает усреднение на масштабе, указанном в скобках. При интегрировании в (3.50) учитывалось как то, что волновая функция зависит от межъядерного расстояния, так и то, что при разведении атомов на бесконечное расстояние избыточная электронная плотность обратится в нуль, а в межъядерном пространстве будет находиться ровно половина всех электронов.

Рассмотрим неравенство:

$$\sqrt{V_1 V_2} \leq \sqrt{Z_1 Z_2} = (Z_1 + Z_2) \left[\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z_1}{Z_1 + Z_2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}} \right)^2 - \frac{1}{2} \right]. \quad (3.51)$$

Представим выражение в круглых скобках как предел, к которому стремится линейная комбинация атомных функций χ_1 и χ_2 . Тогда по аналогии с (3.50) запишем:

$$\sqrt{V_1 V_2} = (Z_1 + Z_2) \left(\chi(r_{12}) \chi^*(r_{12}) - \frac{1}{2} \right), \quad (3.52)$$

где $\chi(r_{12}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{Z_1}}{\sqrt{Z_1 + Z_2}} \chi_1(r_{12}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{Z_2}}{\sqrt{Z_1 + Z_2}} \chi_2(r_{12})$.

Введем относительную величину

$$\alpha = \sqrt{\frac{V_1 V_2}{Z_1 Z_2}}, \quad (3.53)$$

квадрат которой есть *вероятность* того, что пара частиц, взятых отдельно из двух непересекающихся множеств, содержащих Z_1 и Z_2 частиц, окажется среди $V_1 + V_2$ частиц, из которых к первому множеству относятся V_1 частиц, а ко второму — V_2 частиц.

Максимальные по модулю значения функций χ_1 и χ_2 , равные единице, получаются при $\alpha = 1$. В качестве таких функций рассмотрим комплексные числа вида

$$\chi_a = f(\alpha) \exp(i\phi_a); \quad a = 1, 2; \quad f^2(0) = f^2(1) = 1. \quad (3.54)$$

Задавая вид функций, учитывали, что в пределе изолированного атома (т. е. при $\alpha = 0$) компонента неполного триплетта (одна из двух составляющих поля ковалентной связи) является идеальным газом. В этом асимптоти-

ческом случае фаза функции χ_a линейна по радиальной координате ($\phi_a = (\mathbf{k}_a \mathbf{r}_a)$), а модуль функции равен единице.

В результате подстановки получим выражение для симметризованного произведения атомных функций:

$$\frac{1}{2}(\chi_1^* \chi_2 + \chi_1 \chi_2^*) = f^2(\alpha) \cos(\phi_1 - \phi_2) = \alpha. \quad (3.55)$$

Для малых межатомных расстояний, характерных для ковалентной связи, из рис. 3.2 следует, что величина $\alpha \approx 1$, так что $f^2(\alpha) \approx 1$. В этом приближении для ковалентной связи можно записать:

$$\cos(\phi_1 - \phi_2) \approx \alpha. \quad (3.56)$$

В рассматриваемой задаче величина $\chi_a(r_{12})$ — характеристика атома, зависящая от длины связи. В таком случае фаза ϕ_a является функцией скалярного произведения волнового вектора электронов атома (\mathbf{k}_a) и межъядерного вектора. Представим ее в виде разложения:

$$\phi_a = \phi(\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'}) = \sum_n A_n (\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'})^n; \quad a, a' = 1, 2; \quad a' \neq a; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.57)$$

Линейный член должен остаться в асимптотическом случае $r_{12} \rightarrow \infty$ изолированного атома (о чем уже шла речь выше), поэтому константа A_1 в (3.57) не равна нулю. При устремлении межъядерного расстояния к нулю аргумент косинуса не может неограниченно расти, так как, начиная с некоторого значения межъядерного расстояния, число обобщенных электронов (связанное с косинусом выражением (3.56)) не может обратиться в нуль, поэтому отрицательные степени в (3.57) отсутствуют. Свободный член ($n = 0$) и члены с четными степенями в гомоядерной молекуле должны составлять четную по индексам функцию $\eta_{12} = \eta_{21}$.

Искомая функция имеет вид:

$$\phi_a = \eta_{aa'} + \beta_a r_{aa'} + O(r_{aa'}^3),$$

откуда, пренебрегая малыми членами высшего порядка (считая таковыми и отклонения от симметрии гомополярной связи), получим

$$\phi_1 - \phi_2 = \beta r_{12}. \quad (3.58)$$

Коэффициент β найдем из условия неучастия экранированных электронов в образовании связи:

$$\alpha|_{r_{12}=r_s} = 0 \rightarrow \beta = \frac{\pi}{2r_s}. \quad (3.59)$$

Подставим (3.58) и (3.59) в (3.56):

$$\alpha \approx \cos\left(\pi r_{12}/2r_s\right). \quad (3.60)$$

Имея в виду определение α (3.52) и связь электронного объема с ОЗ, для компоненты синглета получим:

$$q_1(r_1)q_2(r_2) \approx e^2 (Z_1 Z_2)^{2/3} \cos^{4/3}\left(\frac{\pi r_{12}}{2r_s}\right). \quad (3.61)$$

Формула (3.61) получена для области ковалентной связи, т. е. для

$$r_{12} \ll r_s. \quad (3.62)$$

Иногда условие (3.62) оказывается слишком сильным. Роль функции $f(\alpha)$ из выражения (3.54), главным образом, состоит в том, чтобы, в соответствии с определением α , соотношение (3.60) всегда имело вид произведения двух членов, относящихся каждый к своему атому. Если в случае ковалентной связи отсутствие такой поправки и допустимо с приемлемой погрешностью, то в случае вандерваальсовой связи условие (3.62) не выполнимо принципиально, и тогда введение в расчет $f(\alpha) < 1$ становится неизбежным.

Запишем выражение (3.61) для одного атома, участвующего в ковалентной связи длиной r_{12} :

$$q(r) \approx eZ^{2/3} \cos^{2/3}\left(\frac{\pi r_{12}}{2r_s}\right). \quad (3.63)$$

Для электронного объема из (3.60) получим

$$V \approx Z \cos\left(\frac{\pi r_{12}}{2r_s}\right), \quad (3.64)$$

или эквивалентное выражение через ковалентный радиус атома

$$\frac{V}{Z} \approx \cos\left(\frac{\pi r_c}{r_s}\right), \quad r_c < r_s/2. \quad (3.65)$$

График функции (3.63) на рис. 3.3 уточняет вид зависимости ОЗ от расстояния от ядра для компоненты синглета (ср. с рис. 3.2).

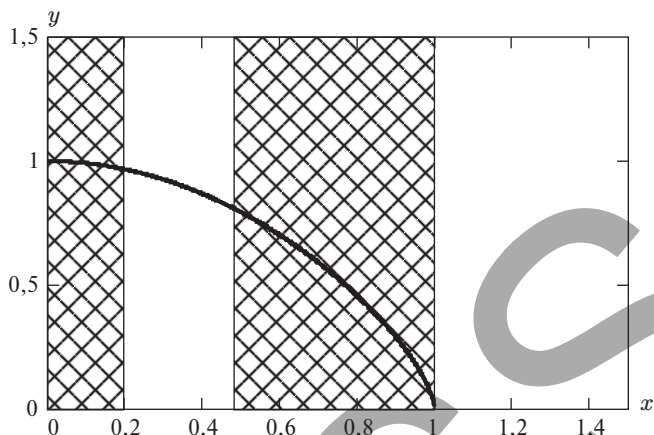


Рис. 3.3. Зависимость ОЗ жесткого фрагмента от длины межфрагментной связи. По осям отложены значения $x = r_{12}/r_s$, $y = (q/e)Z^{-2/3}$. Заштрихованы области, не характерные для поля ОЗ синглета

Несмотря на то что везде в этом разделе речь шла о связи между двумя атомами, несложно перейти и к связи между двумя фрагментами. Необходимо лишь сделать замены:

$$V_a = \sum_a V_j; \quad Z_a = \sum_a Z_j; \quad r_{aa'} = |\mathbf{r}_{fa} - \mathbf{r}_{fa'}|,$$

где $a' \neq a = 1, 2$ — номера фрагментов. Отсюда следует выражение для α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sum_1 V_j \sum_2 V_j}{\sum_1 Z_j \sum_2 Z_j}}. \quad (3.66)$$

3.5. Новые закономерности для ковалентной связи, следующие из теории обобщенных зарядов

3.5.1. Универсальное соотношение для ковалентной связи

Соберем все выражения, полученные нами для энергии и длины ковалентной связи. Уравнение (3.45) является выражением для энергии через длину ковалентной связи и электронные объемы, следующим из теории обобщенных зарядов, примененной к модели многокомпонентного

электронного газа. Выражения (3.53) и (3.60) связывают параметр α с произведением электронных объемов, с одной стороны, и отношением длины ковалентной связи к радиусу экранирования — с другой. Формула (3.38) выражает радиус экранирования через энергию ковалентной связи. Соотношение (3.48), полученное из условий минимума энергии связи и квантования поля, связывает между собой сумму электронных объемов двух фрагментов и равновесное расстояние между ними. Таким образом, 6 искомого величин связывают только 5 уравнений. В качестве замыкающего систему уравнения можно было бы использовать (2.70), однако недостаточная точность получающихся ковалентных радиусов приводит к значительным ошибкам в вычисляемой энергии. Тем не менее четыре первых из пяти перечисленных выше условий позволяют обнаружить любопытную закономерность для ковалентной связи.

Запишем уравнение (3.45), подставив определение параметра α и пренебрегая малым членом с экспонентой:

$$U = -0,7810 e^2 a_0^3 (Z_1 Z_2)^{2/3} \frac{\alpha^{4/3}}{r_{12}^4}. \quad (3.67)$$

Найдем по (3.38) радиус экранирования электронов, участвующих в этой ковалентной связи, т. е. полагая $E_1 = -U$:

$$r_s = 2,772 a_0^{-1} r_{12}^2 (Z_1 Z_2)^{-1/3} \alpha^{-2/3}, \quad 2,772 \approx \sqrt{\frac{6}{0,7810}}. \quad (3.68)$$

Подставим эту величину в выражение (3.60) для α :

$$\alpha = \cos\left(\frac{\pi r_{12}}{2r_s}\right) = \cos\left[0,5667 a_0 r_{12}^{-1} (Z_1 Z_2)^{1/3} \alpha^{2/3}\right], \quad 0,5667 \approx \frac{\pi}{3} \sqrt{1 - \frac{\sqrt{2}}{2}},$$

откуда выразим длину связи:

$$r_{12} = 0,5667 a_0 (Z_1 Z_2)^{1/3} \frac{\alpha^{2/3}}{\arccos \alpha}. \quad (3.69)$$

Подставив (3.69) в (3.67), выразим энергию связи через параметр:

$$U = -7,571 e^2 a_0^{-1} (Z_1 Z_2)^{-2/3} \alpha^{-4/3} \arccos^4 \alpha, \quad 7,571 \approx \frac{216}{\pi^4} (2 + \sqrt{2}). \quad (3.70)$$

Удобно ввести безразмерные переменные (приведенную длину и приведенную энергию связи):

$$x = \frac{r_{12}}{a_0 (Z_1 Z_2)^{1/3}}, \quad (3.71x)$$

$$y = \frac{-Ua_0}{e^2} (Z_1 Z_2)^{2/3}. \quad (3.71y)$$

В новых переменных уравнения (3.69) и (3.70) имеют вид:

$$x = \frac{0,5667 \alpha^{2/3}}{\arccos \alpha}, \quad (3.72x)$$

$$y = \frac{7,571 \arccos^4 \alpha}{\alpha^{4/3}}. \quad (3.72y)$$

Параметрическая зависимость энергии от длины связи, полученная из формул (3.72), выражает *общую закономерность для потенциальной энергии ковалентной связи*.

Отметим ограничение снизу на величину энергии связи: для того чтобы могла образоваться стабильная составная частица, глубина потенциальной ямы должна быть больше кинетической энергии связывающего электрона, минимум которой в силу принципа неопределенности ($\delta p_r \delta r \geq \hbar/2$, где « r » — направление вдоль связи) зависит от размера системы. Учтем равнораспределение энергии по трем степеням свободы: $(\delta p_r \delta r)^2 = p^2 r^2 / 3$. Подставив сюда $p^2 \leq -2mU$ и $a_0 = \hbar^2 / me^2$, получим:

$$-U \geq \frac{3 e^2 a_0}{8 r_1^2}$$

или в безразмерных переменных:

$$y \geq \frac{3}{8x^2}. \quad (3.73)$$

Из равенств (3.72) следует параметрическая зависимость $y(x)$, представленная ниже, на рис. 3.4, сплошной кривой «0». Пунктирная кривая, ограничивающая (снизу) область действия неравенства (3.73), вне которой в принципе невозможно существование связи, организованной электронами, обозначена как « \hbar ».

Из графика следует общий закон для ковалентной связи:

$$\alpha \leq \alpha_A; x \leq x_A, y \geq y_A. \quad (3.74)$$

В неравенствах участвуют параметр и координаты точки A пересечения кривых:

$$\alpha_A = 0,9235; x_A = 1,365; y_A = 0,2018. \quad (3.75)$$

Отметим видимое противоречие, возникающее между постулатом об ОЗ атома водорода, где он полагается равным элементарному электриче-

скому заряду (откуда следует значение электронного объема, равное 1), и неравенством (3.74), ограничивающим величиной 0,9235 средний электронный объем водорода, найденный как среднее геометрическое атомов, связанных в молекулу водорода. Противоречие снимается при проведении последующих итераций нахождения константы поля обобщенных зарядов α_q . В рамках этой работы такое уточнение излишне, поэтому будем по-прежнему для атома водорода принимать $V=1$, пренебрегая различием с реальной величиной не более чем на 7 %.

3.5.2. Энергия диссоциации ковалентного соединения

Обычно эмпирические данные, приводимые в справочниках, характеризуют энергию диссоциации молекул. Под энергией диссоциации двухатомного соединения подразумевается работа по разведению атомов, находящихся в устойчивом состоянии, на бесконечное расстояние. Она отличается от энергии связи (т. е. модуля потенциальной энергии взаимодействия) на орбитальную составляющую кинетической энергии электронов связи. Принимая в качестве радиуса орбиты максимальную величину — радиус экранирования электрона, найдем минимальную величину орбитальной энергии электрона связи: $\hbar^2 l(l+1)/2mr_s^2$, причем орбитальное квантовое число может иметь только два значения: $l=0, 1$, так как ковалентные связи могут организовывать только s - и p -электроны. Поскольку наиболее устойчивое состояние характеризуется минимальной энергией, то выражение для энергии диссоциации двухатомной молекулы следующее:

$$E_D = -U - \frac{\hbar^2}{2mr_s^2} [l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1)]; \quad l_{1,2} = 0, 1. \quad (3.76)$$

При подстановке радиуса экранирования из (2.38) выражение (3.76) упрощается:

$$E_D = -U \left(1 - \frac{1}{12} [l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1)] \right) \equiv -k_D U; \quad l_{1,2} = 0, 1, \quad (3.77)$$

где коэффициент принимает значения $k_D = 1, \frac{5}{6}, \frac{2}{3}$ — в зависимости от типа (s или p) и сочетания электронов связи (соответственно кривые «0», «1», «2» на рис. 3.4).

С другой стороны, радиус орбиты p -электрона, участвующего в ковалентной связи, не может быть меньше длины связи, так как в противном случае он не попадет в потенциальную яму второго атома, т. е. не будет участвовать в связи. В том случае, когда радиус орбиты равен длине связи, возможно предельное состояние, описываемое уравнением:

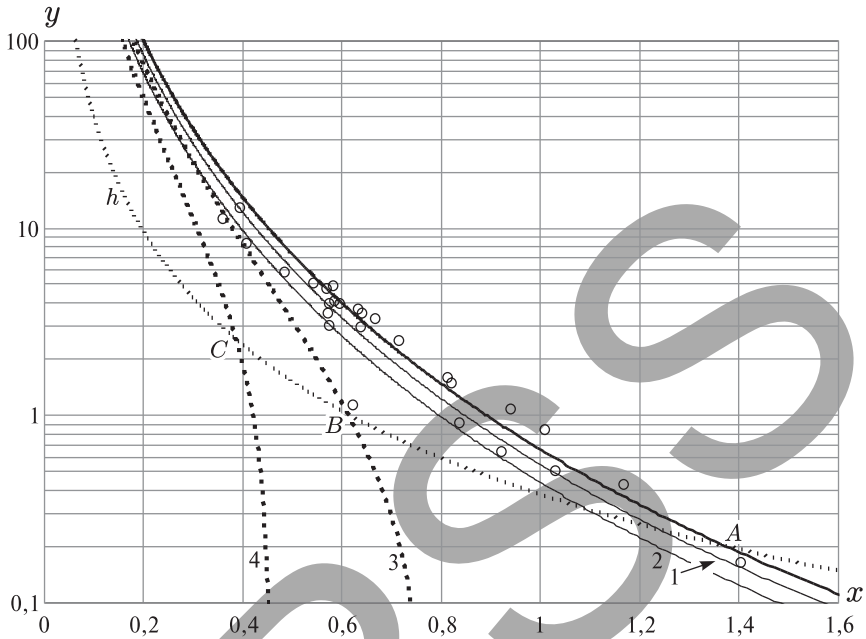


Рис. 3.4. График зависимости энергии диссоциации от длины ковалентной связи в приведенных переменных $y(x)$. Точки построены для данных [25–27] (см. табл. 3.3). Пунктирная линия h — нижняя граница разрешенной области (см. (3.73)). Кривые «0», «1», «2» иллюстрируют расчет по (3.77), а пунктирные кривые «3», «4» построены согласно (3.79)

$$E_{D,\min} = -U - \frac{\hbar^2}{2mr_{12}^2} [l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1)]; \quad l_{1,2} = 0, 1, \quad (3.78)$$

которое в приведенных переменных сводится к ограничению:

$$y \geq \frac{7,571 \arccos^2 \alpha}{\alpha^{4/3}} \left[\arccos^2 \alpha - 0,2056 \sum_{a=1,2} l_a(l_a + 1) \right], \quad 0,2056 \approx \frac{\pi^2}{48}. \quad (3.79)$$

Вычитаемое в скобке в зависимости от сочетания s, p или p, p организующих связь электронов принимает значения 0,4112, 0,8225, соответственно. Условие (3.79) на графике обозначено ограничивающими снизу кривыми «3» и «4».

Точки пересечения кривых, задающихся неравенствами (3.79) и (3.73), являются крайними для приведенной длины связи:

Таблица 3.3

Справочные данные [25–27] по двухатомным молекулам и рассчитанные по (3.71) координаты соответствующих точек на рис. 3.4

Молекула	Атомный номер I атома	Атомный номер II атома	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль	x	y
H ₂	1	1	0,07412	432	1,401	0,165
C ₂	6	6	0,1243	605	0,712	2,513
N ₂	7	7	0,1097	941	0,567	4,801
O ₂	8	8	0,1207	498	0,57	3,036
F ₂	9	9	0,1413	159	0,617	1,134
Cl ₂	17	17	0,1998	238	0,571	3,964
Se ₂	34	34	0,2166	309	0,39	12,97
Br ₂	35	35	0,2284	190	0,404	8,287
I ₂	53	53	0,2667	149	0,357	11,3
CH	6	1	0,112	339	1,165	0,426
NH	7	1	0,1038	367	1,026	0,512
OH	8	1	0,0971	420	0,918	0,64
SH	16	1	0,134	347	1,005	0,839
HF	1	9	0,0917	560	0,833	0,923
HCl	1	17	0,1275	432	0,937	1,088
HBr	1	35	0,1414	366	0,817	1,492
HI	1	53	0,1609	298	0,81	1,602
CN	6	7	0,1172	761	0,637	3,503
CO	6	8	0,121	741	0,629	3,729
NO	7	8	0,1151	632	0,569	3,524
SiO	14	8	0,151	452	0,592	4,001
SO	16	8	0,144	525	0,54	5,08
CF	6	9	0,1267	545	0,634	2,966
CCl	6	17	0,1642	397	0,664	3,302
CBr	6	35	0,1817	365	0,578	4,913
SCl	16	17	0,199	255	0,581	4,078
BrCl	35	17	0,2136	218	0,48	5,875

$$x \leq x_{B,C}.$$

Значения параметра и координат точек B , C пересечения кривых следующие:

$$\alpha_B = 0,7303; \quad x_B = 0,6111; \quad y_B = 1,084,$$

$$\alpha_C = 0,5502; \quad x_C = 0,3850; \quad y_C = 1,870.$$

Точки на рис. 3.4 соответствуют значениям, приведенным в табл. 3.3, полученным из экспериментальных данных [25–27] в соответствии с (3.71). Наблюдаемое согласие теории и эксперимента свидетельствует о том, что зависимость потенциальной энергии от длины связи, полученная из формул (3.72), выражает *общую закономерность для ковалентной связи*.

3.5.3. Соотношение для радиуса экранирования

Вычисление радиуса экранирования по формуле (3.38) может привести к существенной ошибке, если в качестве энергии связи подставляется не всегда равная ей энергия диссоциации. Выведем лишнюю этого недостатка зависимость радиуса экранирования электрона от длины связи, в которой он участвует. Для этого решим уравнение (3.72x)

$$\frac{0,5667 \alpha^{2/3}}{\arccos \alpha} = x,$$

а полученную функцию $\alpha(x)$ подставим в формулу, следующую из (3.60):

$$\frac{x_s}{x} = \frac{\pi}{2 \arccos \alpha(x)}, \quad (3.80)$$

где $x_s = \frac{r_s}{a_0 (Z_1 Z_2)^{1/3}}$.

Вычислив приведенную длину связи по (3.71): $x = r_{12} a_0^{-1} (Z_1 Z_2)^{-1/3}$, по графику на рис. 3.5 можно определить отношение $r_s/r_{12} = x_s/x$ и затем найти r_s .

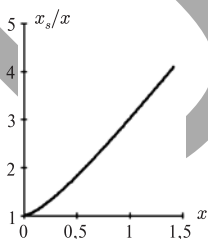


Рис. 3.5. Зависимость отношения радиуса экранирования к длине связи $x_s/x = r_s/r_{12}$ от приведенной длины связи $x = r_{12} a_0^{-1} (Z_1 Z_2)^{-1/3}$

В табл. 3.4 приведены результаты расчета радиуса экранирования для двухатомных молекул. Отметим, что эти величины могут существенно отличаться от данных для связей многоатомных молекул. Например, для радиуса экранирования электронов связи C–C в молекуле этана подставим: $Z_1 = Z_2 = 9$ (для металлических фрагментов) и $r_{12} = 0,1617$ нм (центры фрагментов не совпадают с ядрами углерода, см. п. 3.3.4), получим $r_s = 0,361$ нм. Аналогичный расчет, проведенный для электронов метиленовых фрагментов в углеводородах ($Z_1 = Z_2 = 8$), дает $r_s = 0,375$ нм.

Таблица 3.4

Значения радиуса экранирования для электронов двухатомных молекул

Молекула	Атомный номер I атома	Атомный номер II атома	Длина связи, нм	Радиус экранирования, нм
H ₂	1	1	0,07412	0,3030
C ₂	6	6	0,1243	0,2892
N ₂	7	7	0,1097	0,2179
O ₂	8	8	0,1207	0,2409
F ₂	9	9	0,1413	0,2972
Cl ₂	17	17	0,1998	0,3990
Se ₂	34	34	0,2166	0,3467
Br ₂	35	35	0,2284	0,3719
I ₂	53	53	0,2667	0,4091
CH	6	1	0,1120	0,3883
NH	7	1	0,1038	0,3227
OH	8	1	0,0971	0,2752
SH	16	1	0,1340	0,4093
HF	1	9	0,0917	0,2406
HCl	1	17	0,1275	0,3676
HBr	1	35	0,1414	0,3655
HI	1	53	0,1609	0,4129
CN	6	7	0,1172	0,2518
CO	6	8	0,1210	0,2578
NO	7	8	0,1151	0,2292
SiO	14	8	0,1510	0,3088
SO	16	8	0,1440	0,2775
CF	6	9	0,1267	0,2712
CCl	6	17	0,1642	0,3635
CBr	6	35	0,1817	0,3657
SCl	16	17	0,1990	0,4017
BrCl	35	17	0,2136	0,3831

3.5.4. Определение электронного объема по длине связи

Функция $\alpha(x)$, найденная из уравнения (3.72x), приводит с учетом (3.71x) и (3.53) к зависимости произведения электронных объемов взаимодействующих атомов от длины ковалентной связи. В табл. 3.5 представлены величины $W_{AB} \equiv V_A \cdot V_B$, рассчитанные для двухатомных молекул АВ.

Таблица 3.5

Значения произведений электронных объемов для двухатомных молекул

Молекула	Атомный номер I атома	Атомный номер II атома	Длина связи, нм	Произведение электронных объемов
H ₂	1	1	0,07412	0,8593
C ₂	6	6	0,1243	21,95
N ₂	7	7	0,1097	24,24
O ₂	8	8	0,1207	31,87
F ₂	9	9	0,1413	43,62
Cl ₂	17	17	0,1998	144,2
Se ₂	34	34	0,2166	357,9
Br ₂	35	35	0,2284	398,3
I ₂	53	53	0,2667	757,7
CH	6	1	0,1120	4,850
NH	7	1	0,1038	5,359
OH	8	1	0,0971	5,787
SH	16	1	0,1340	12,13
HF	1	9	0,0917	6,142
HCl	1	17	0,1275	12,44
HBr	1	35	0,1414	23,58
HI	1	53	0,1609	35,50
CN	6	7	0,1172	23,30
CO	6	8	0,1210	26,32
NO	7	8	0,1151	27,80
SiO	14	8	0,1510	57,93
SO	16	8	0,1440	60,15
CF	6	9	0,1267	29,80
CCl	6	17	0,1642	58,71
CBr	6	35	0,1817	106,0
SCl	16	17	0,1990	137,9
BrCl	35	17	0,2136	243,8

После извлечения квадратного корня из значений произведения электронных объемов для гомоядерных молекул получим среднегеометрические индивидуальные характеристики атомов (не находящихся, строго говоря, в универсальных состояниях, из чего следует, что найденные характеристики не являются константами атомов). Значение для атома водорода (0,9270) находится в полном соответствии с ранее указанным ограничением (см. (3.75) и комментарий после формулы). Для ряда соединений, таких как HF, CN, CO, NO, CF, CCl, CBr, — с точностью не хуже 5 % выполняется простое соотношение:

$$W_{XY} = \sqrt{W_{XX}W_{YY}}, \quad (3.81)$$

которое говорит в пользу внутренней согласованности развиваемой теории.

3.6. Заключение к главе 3

Осуществлен вывод законов поля обобщенных зарядов и выражений для характеристик поля, позволяющих полностью исключить эмпирическое описание сложных многоэлектронных систем.

Замечание относительно несправедливости теории Томаса—Ферми вдали от атомного ядра (см., например, [15]) снимается, если применить формализм теории поля обобщенных зарядов и модель многокомпонентного электронного газа. Связанные с электрическими зарядами атомной системы асимптотические соотношения обобщенные заряды подчиняются уравнениям самосогласованного поля. Удовлетворяющие уравнения поля решения устанавливают связи между обобщенными зарядами и определяют вид потенциалов поля. Объектами поля обобщенных зарядов являются жесткие фрагменты: в общем случае — многоатомные образования с обобществленными электронами. Величина обобщенного заряда фрагмента является степенной функцией аддитивной характеристики, названной электронным объемом. Электронный объем пропорционален вероятности электронов участвовать в связях своего фрагмента, что в конечном счете приводит к линейной комбинации чисел обобществленных σ - и π -электронов. Число обобществляемых электронов ограничено (а с ним ограничен и сам жесткий фрагмент) эффектами экранирования и делокализации электронов.

Показано, что отношение произведений плотностей пар компонент электронного газа в области, удаленной от атомных ядер, зависит от радиальной координаты, причем эта зависимость имеет резкий пик, что свидетельствует о пространственном расслоении электронного газа на пары компонент. Таким образом, межатомное поле, или поле обобщенных зарядов, состоит из двух сферических кольцевых областей: ближней, или ковалентной, вмещающей в себя пик константы равновесия компонент, и дальней, или вандерваальсовой, расположенной между пиком и сферой экранирования электронов (являющейся горизонтом обобщенного заряда фрагмента).

Теория обобщенных зарядов позволяет вывести новые общие закономерности для ковалентных связей из первых принципов. В частности, найдены зависимости энергии, радиуса экранирования валентных электронов и электронного объема от длины связи.

Итак, поле обобщенных зарядов является полем межфрагментных сил, качественный характер которого (межатомные или межмолекулярные силы) зависит от расстояния между взаимодействующими фрагментами, а заряды определяются количеством и состоянием обобщенных электронов фрагментов, участвующих во взаимодействии.

ОПИСАНИЕ ВАНДЕРВААЛЬСОВОЙ СВЯЗИ

Модель многокомпонентного электронного газа явилась базой для теории обобщенных зарядов. Аппарат теории обобщенных зарядов разработан для формальных объектов — жестких фрагментов. Удивительный результат, полученный в предыдущей главе, говорящий о расслоении электронного газа вне атома на пары компонент, указывает на существование межатомных взаимодействий двух типов, имеющих разные зоны действия. Внешне непохожие, разные по силе, эти типы взаимодействия между нейтральными объектами, тем не менее, есть проявления единого поля обобщенных зарядов. Поскольку взаимодействия, порождаемые полем обобщенных зарядов, способны осуществлять гомополярные связи, то было бы резонно более сильное взаимодействие отождествить с ковалентной связью, а более слабое — с вандерваальсовой связью. Ковалентная связь гораздо лучше исследована; кроме того, ее теоретическое описание проще ввиду большей определенности ковалентной связи и по химизму, и по пространственным характеристикам. Сообразуясь с этим, ограничимся теми свойствами ковалентной связи, которые были выведены в главе 3, а здесь рассмотрим описание менее исследованной вандерваальсовой связи.

В зависимости от размеров к молекулам в разной степени приложимы эффекты экранирования валентных электронов, поэтому ниже будут рассмотрены особенности вандерваальсова взаимодействия для атомов и малых молекул, для больших молекул, макромолекул и макроскопических тел.

Подчеркнем, что речь пойдет только об обязательном члене межмолекулярных сил — так называемых дисперсионных силах, имеющих квантово-механическую природу и практически не связанных с нарушениями симметричного распределения зарядов в нейтральном атоме или молекуле. Формальное согласие с видом межатомных потенциалов, полученным с по-

мощью традиционных подходов (например, дисперсионной теории Лондона) [12, 13], в развиваемом подходе достигнуто, а различия использованы для вывода новой закономерности для поляризуемости, или константы рефракции молекул.

4.1. Взаимодействие между малыми молекулами

4.1.1. Энергия вандерваальсовой связи

Компоненты триплета и неполного синглета доминируют в поле обобщенных зарядов в области, лежащей за пиком на рис. 3.1 и отвечающей вандерваальсову взаимодействию. Энергия создаваемого ими поля имеет вид (3.19):

$$\begin{aligned} U_W(r_{jj'}) &= v_1 U_1(r_{jj'}) + v_2 U_2(r_{jj'}) = \\ &= -5,115 (q_{1j} q_{1j'}) \frac{e^2 a_0^5}{r_{jj'}^6} + 1,373 \cdot 10^5 (q_{2j} q_{2j'}) \frac{e^2 a_0^{11}}{r_{jj'}^{12}}. \end{aligned}$$

Подставив сюда выражение для обобщенных зарядов (3.27), получим формулу для вандерваальсовой энергии как функции электронных объемов взаимодействующих жестких фрагментов и расстояния между ними:

$$U = U_W(r_{jj'}) = -5,115 (V_j V_{j'})^{3/4} \frac{e^2 a_0^5}{r_{jj'}^6} + 1,373 \cdot 10^5 (V_j V_{j'})^{6/7} \frac{e^2 a_0^{11}}{r_{jj'}^{12}}. \quad (4.1)$$

Из полученного выражения следует значение $C_6 = 5,115$ а. е. в притягивающем члене вида $-C_6/r^6$ для взаимодействия атомов водорода ($V_j = V_{j'} = 1$). Дисперсионная теория Лондона дает несколько большее значение: $C_6 = 6,5$ а. е. [13]. Если учесть близость значений и простоту расчета нашей величины, то придем к выводу, что принятые в теории обобщенных зарядов приближения не очень грубы и вполне оправданны.

Приравняв к нулю производную энергии (4.1) по длине связи, найдем координату и энергию потенциальной ямы:

$$r_m = R_W (V_j V_{j'})^{1/56}, \quad R_W = 6,142 a_0 = 0,325 \text{ нм}, \quad (4.2)$$

$$U_m = -4,765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{r_m}{R_W} \right)^{36} = -4,765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} (V_j V_{j'})^{9/14}. \quad (4.3)$$

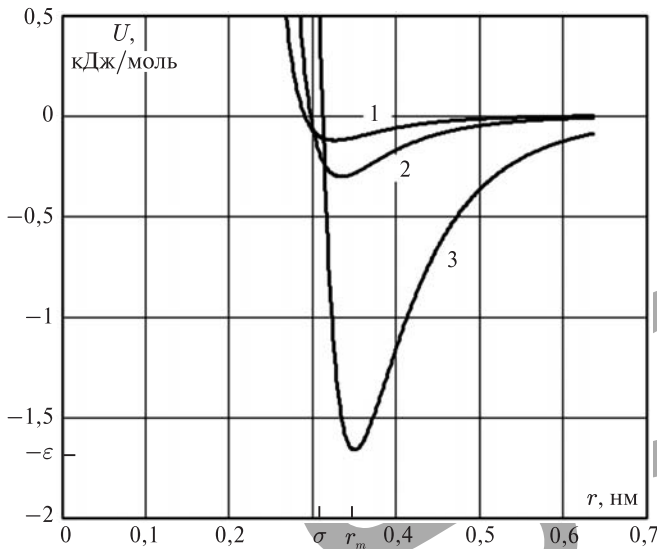


Рис. 4.1. График зависимости энергии вандерваальсова взаимодействия (4.1) от расстояния между малыми (точечными) молекулами: 1 — для атомов водорода, 2 — для молекул водорода, 3 — для молекул метана. Обозначены равновесное расстояние и параметры потенциала Леннарда—Джонса (4.4) для взаимодействия молекул метана

Выражение (4.1) является потенциалом Леннарда—Джонса (рис. 4.1), общий вид которого [30]:

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (4.4)$$

Параметры ε , σ легко выразить через характеристики потенциальной ямы:

$$\varepsilon = -U_m; \quad \sigma = 2^{-1/6} r_m = 5,472 a_0 (V_j V_{j'})^{1/56}. \quad (4.5)$$

В размерных единицах параметр энергии имеет простой вид:

$$\varepsilon = 125 (V_j V_{j'})^{9/14} \text{ Дж/моль}. \quad (4.6)$$

4.1.2. Примеры расчета вандерваальсовых взаимодействий

Для молекул водорода, подставив $V_j = V_{j'} = 2$ в (4.6), найдем $\varepsilon = 0,305$ кДж/моль (совпадает с экспериментальным значением [31, 32]).

В более сложном случае взаимодействия молекул **метана** подставим $V_j = V_{j'} = 8$ и найдем $\varepsilon = 1,813$ кДж/моль. Равновесное расстояние между молекулами по (4.2) $r_m = 6,616a_0 = 0,350$ нм. Учитывая радиус экранирования электронов связи С–Н: 0,388 нм (табл. 3.4), получим, что один из электронов оказывается экранированным. Подстановка в (4.2), (4.6) $V_j = 8$, $V_{j'} = 7$ дает более точные величины: $r_m = 0,349$ нм, $\varepsilon = 1,664$ (экспериментальное значение 1,655 [32]) кДж/моль.

Атом **гелия** — пример симметричного фрагмента с двумя электронами. Связь двух таких атомов осуществляют не более половины всех электронов (другая половина находится в противофазе, т. е. удалена от области взаимодействия) — не более двух, т. е. 1 или 2. Для первого варианта: $V_j = 0; V_{j'} = 1$, число состояний равно 2 (по проекции спина единственного электрона, находящегося между атомами); а для второго варианта: $V_j = V_{j'} = 1$, число состояний равно 4 (синглет и триплет). Среднее значение составит 2/3 от найденного по (4.6) для второго варианта: $\varepsilon(\text{He}_2) = \frac{2}{3} \cdot 0,1251 = 0,0834$ кДж/моль, что находится в хорошем согласии с опытом (0,0882 кДж/моль [31, 32]). Величину равновесного расстояния для второго варианта найдем при подстановке $V_j = V_{j'} = 1$ в (4.2): 0,325 нм. При подстановке в эту формулу $V_j = 0; V_{j'} = 1$ для первого варианта получим 0, что лежит за пределами области определения асимптотической теории обобщенных зарядов, поэтому для оценки этой величины прибегнем к правилу сложения размеров взаимодействующих атомов. Для атома с $V = 1$ возьмем половину величины 0,325 нм, полученной для второго варианта, а для атома с $V = 0$ возьмем атомный радиус, который был найден в конце главы 2: 0,0506 нм. Сложив найденные значения со своими весами, получим 0,288 нм, что примерно на 3 % меньше экспериментально определенной величины (0,298 нм [31]).

Рассчитаем **барьер вращения по связи этана** ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$), полагая, что он обусловлен вандерваальсовыми взаимодействиями атомов водорода, относящихся к разным метилам. Из геометрии молекулы этана (тетраэдрические углы: $\phi = \arccos 1/3$, длины связей: С–С $a = 0,154$ нм, С–Н $b = 0,110$ нм, угол поворота вокруг оси С–С: θ) определим межатомные расстояния как функцию угла отклонения атома от заслоненного положения:

$$r(\theta) = \sqrt{(a + 2b \cos \phi)^2 + [b \sin \phi (1 - \cos \theta)]^2 + [b \sin \phi \sin \theta]^2}. \quad (4.7)$$

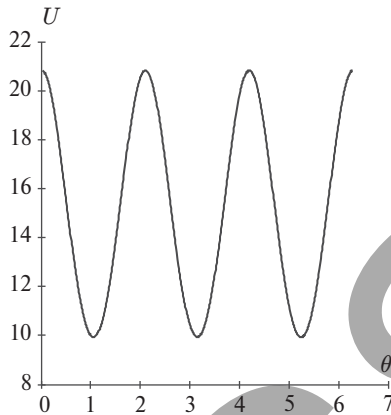


Рис. 4.2. Зависимость суммарной энергии (кДж/моль) попарного взаимодействия атомов водорода разных метилов в этане от угла отклонения метила от заслоненного положения (рад)

По формулам (4.3)–(4.6) при подстановке $V_j = V_j' = 1$ найдем для одной пары атомов: $\varepsilon = 0,125$ кДж/моль, $\sigma = 0,289$ нм. Подставим эти значения в выражение для энергии взаимодействия атомов:

$$u(\theta) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r(\theta)} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r(\theta)} \right)^6 \right]. \quad (4.8)$$

Сложим энергии для всех атомов «чужого» метила, действующих на рассматриваемый атом:

$$U_1(\theta) = u(\theta) + u\left(\theta - \frac{2\pi}{3}\right) + u\left(\theta - \frac{4\pi}{3}\right). \quad (4.9)$$

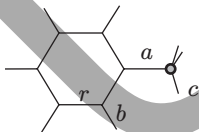


Рис. 4.3. Схема строения молекулы толуола. Показаны бензольное кольцо, атом углерода метила и связи. С–Н связям соответствуют лучевые отрезки. Буквами обозначены длины связей

Для зависимости утроенного значения этой величины от угла вращения получим график, показанный на рис. 4.2.

Полученная расчетным путем величина барьера вращения (10,9 кДж/моль) представляет собой удовлетворительный результат (экспериментальное значение 12,2 кДж/моль [17, 25]).

Молекула **толуола** (C_7H_8) — это метилзамещенный бензол (рис. 4.3). Согласно справочным данным [27] значения длин связей следующие: $a = 0,150$ нм, $b = 0,108$ нм, $c = 0,110$ нм и $r = 0,139$ нм. Расчет,

аналогичный представленному выше, учитывающий только межводородные взаимодействия, дает величину барьера вращения 1,09 кДж/моль. Отметим, что современные полуэмпирические программы системы Chem Windows (MOPAC и др.) дают в десятки раз меньшую величину, а чувствительности экспериментов недостаточно для ее достоверной оценки.

4.1.3. Связь поляризуемости с обобщенным зарядом

Поляризуемость вещества определяется как коэффициент пропорциональности между напряженностью постоянного, или достаточно низкочастотного, электрического поля и наведенным дипольным моментом молекулы. Существующие методы расчета поляризуемости веществ базируются на эмпирических аддитивных схемах, оперирующих с характеристиками молекулярных фрагментов — инкрементами, величина которых определяется экспериментально и зависит от окружения фрагмента [12, 17]. Между тем, как уже отмечалось выше, Лондон показал связь вандерваальсовой энергии с поляризуемостями взаимодействующих молекул [12, 13]. Сравнивая формулу Лондона с выражением (4.1) нашей теории, можно установить теоретическую связь поляризуемости с обобщенным зарядом.

Приближенное выражение для отрицательного члена дисперсионной энергии Лондона

$$U_L = -\frac{3 E_j E_{j'} \alpha_j \alpha_{j'}}{2 E_j + E_{j'}} \frac{1}{r_{jj'}^6} \quad (4.10)$$

(где E_j — энергия возбуждения атома, α_j — его поляризуемость) сравним с соответствующим членом в (4.1) для случая связи одинаковых атомов. Получим

$$E_j \alpha_j^2 = 6,820 e^2 a_0^5 V_j^{3/2}. \quad (4.11)$$

Энергия E_j представляет собой величину порядка энергии первичной ионизации атома: $E_j = K E_{I,j}$, где $K \sim 1$. Найдем этот коэффициент для атома водорода ($V_H = 1$) с теоретически вычисленной поляризуемостью [15] $\alpha_H = (9/2) a_0^3$ и энергией ионизации $E_{I,H} = (1/2) e^2 / a_0$:

$$K = 6,82 e^2 a_0^5 V_j^{3/2} / E_{I,j} \alpha_j^2 = 0,674.$$

Подставим это значение в (4.11):

$$\alpha_j = \frac{9\sqrt{2}}{4} \frac{a_0^{5/2}}{E_{I,j}^{1/2}} (eV_j^{3/4}). \quad (4.12)$$

Формула (4.12) замечательна тем, что позволяет определять поляризуемость различных веществ по обобщенному заряду молекулы (выражение в скобках) и минимальной энергии ионизации ее атомов.

В частности, формула (4.12) удобна для широкого класса органических молекул, содержащих наряду с С какие-либо из атомов H, N, O, F, Cl, Br, среди которых минимальной энергией первичной ионизации обладает атом углерода ($E_{I,C}/E_{I,H} = 0,8285$).

Для поляризуемости органических молекул указанного класса получим

$$\alpha = 4,948(a_0^3/e) q. \quad (4.13)$$

Переведа величины в (4.13) в молярные единицы и рассмотрев ОЗ компоненты триплета для молекулы, состоящей из нескольких жестких фрагментов, найдем молярную рефракцию:

$$R_M = (4\pi N_A/3)\alpha_M = 1,847(q_M/e) = 1,847 \sum_f V_f^{3/4} \text{ (см}^3\text{/моль)}, \quad (4.14)$$

где N_A — число Авогадро; суммирование производится по числу $f = 1, \dots, N_f$ жестких фрагментов молекулы. Имея в виду приближенное равенство

$$V_M^{3/4} = \left(\sum_{f=1}^{N_f} V_f \right)^{3/4} \approx N_f^{-1/4} \sum_{f=1}^{N_f} V_f^{3/4},$$

получим формулу, особенно удобную для макромолекул:

$$R_M \approx 1,847 N_f^{1/4} V_M^{3/4} \text{ см}^3\text{/моль}. \quad (4.15)$$

Число фрагментов зависит от величины барьеров вращения вокруг связей молекулы, от топологии молекулы и длины ее линейных участков. Ясно, что кольцевая молекула является жесткой, т. е. имеет один фрагмент, а число фрагментов у разветвленной молекулы всегда меньше, чем у ее линейного изомера, из-за большей затрудненности внутреннего вращения. Персистентная длина линейной насыщенной углеводородной макромолекулы в обычных условиях соответствует участку, содержащему примерно 5 атомов углерода, поэтому при расчете константы рефракции в качестве числа фрагментов следует подставлять $N_f \approx N_C/5$ (получающееся в общем случае нецелое число относится не к числу фрагментов, а лишь к параметру, в который оно превращается в выражении (4.15)). Для алифатических углеводородов персистентная длина в среднем меньше, а число фрагментов больше, что связано с пониженным барьером вращения вокруг связи с алифатическим радикалом. То же можно заметить для связей

Таблица 4.1

Сравнение рассчитанных по формуле (4.15) констант молекулярной рефракции ($\text{см}^3/\text{моль}$) с экспериментальными значениями

Вещество	Электронный объем	Число фрагментов	Константа рефракции	
			теория	эксперимент
Адамантан, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	56	1	37,8	41,6
3-гидроксипропаналь, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$	28	1	22,5	21,9
Анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	36,46	2	32,6 (30,7)	30,5
Ацетон, CH_3COCH_3	20,82	1	18,0	16,2
Бензол, C_6H_6	32,46	1	25,1 (26,7)	26,1
Бромоформ, CHBr_3	41	1	29,9	29,8
1-хлорбутан, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	32	1	24,8	25,4
<i>n</i> -Гексан, C_6H_{14}	38	1,2	29,6	29,9
<i>n</i> -Декан, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	62	2	48,5	48,4
1,1,2,2 тетрафтор-1,2-дихлорэтан, $\text{CClF}_2\text{—CClF}_2$	26	1	21,3	21,5

Примечание: электронные объемы для атомов следующие: $\text{C}(sp^3) = 4$, $\text{C}(sp^2) = 4,41$, $\text{H} = 1$, $\text{O}(\text{гидроксил}) = 2$, $\text{O}(\text{карбонил}) = 2,41$, $\text{N}(\text{амин}) = 3$, $\text{F} = 1$, $\text{Cl} = 7$, $\text{Br} = 12$; числа в скобках соответствуют более точному расчету ОЗ, приведенному в тексте.

с кислородом в спиртах, эфирах и т. п. Для молекул с делокализованными π -электронами (ароматические и другие симметричные молекулы с сопряженными двойными связями) надо учитывать, что группа ДПЭ представляет собой отдельный жесткий фрагмент (однако, для простоты расчета, иногда этим слабым эффектом можно пренебречь).

Некоторые результаты расчетов по формуле (4.15) сопоставлены в табл. 4.3 со справочными данными по плотности (ρ_M) и показателю преломления (n_R) [33], которые с помощью формулы Лоренца—Лоренца

$$R_{M,\text{exp}} = \frac{M}{\rho_M} \frac{n_R^2 - 1}{n_R^2 + 2} \quad (4.16)$$

(где M — молекулярная масса) были переведены в экспериментальные данные по молекулярной рефракции ($R_{M,\text{exp}}$).

Следует отметить, что формула Лоренца—Лоренца (ее аналог для поляризуемости называется формулой Клаузиуса—Моссотти) выведена при упрощающих предположениях и поэтому не всегда точна при оценке

поляризуемости. В этом аспекте следует рассматривать и точность формулы (4.14).

Числа, подставленные в расчет в качестве электронных объемов элементов, в ряде случаев совпадают с числом валентных электронов — для $C(sp^3)$, H, O(гидроксил), N(амин), F; для атомов, участвующих в двойной связи ($C(sp^2)$, O(карбонил)), учтено, что один из валентных электронов (π -электрон) имеет электронный объем равный $\sqrt{2}$; для атомов Cl, Br электронные объемы равны числам электронов внешних оболочек (включая половину числа электронов заполненной d -оболочки для брома: другая половина находится в противофазе электронам, участвующим в ПОЗ, и поэтому не участвует в создании этого поля).

Барьер вращения аминогруппы у анилина очень низкий [25], поэтому молекула разбивается на два фрагмента, однако их электронные объемы существенно различны, из-за чего возникает неточность в расчете по формуле (4.15). Расчет по (4.14) для анилина дает следующий результат:

$$R_M = 1,847 \sum_k V_k^{3/4} = 1,847 \left[(6 \cdot 4.41 + 5)^{3/4} + (3 + 2)^{3/4} \right] = 30,71 \text{ (см}^3\text{/моль)},$$

что гораздо ближе к экспериментальному значению.

У бензола неточность результата расчета связана с пренебрежением фрагментом группы делокализованных электронов (ДПЭ, см. главу 3). К группе ДПЭ молекулы бензола, представляющей собой в общем случае несколько деформированный правильный шестиугольник (см. табл. 3.3), относится 1 π -электрон. По формуле (4.14) получим:

$$R_M = 1,847 \left[(1 \cdot 3 + 5 \cdot 4.41 + 6)^{3/4} + (1,41)^{3/4} \right] = 26,68 \text{ (см}^3\text{/моль)}.$$

4.1.4. Метод расчета обобщенных зарядов молекул

Связь ОЗ с электронным объемом и природа последнего были рассмотрены в главе 3. В частности, было выяснено, что электронный объем является дискретной характеристикой, отражающей размеры атомов и вероятность электронов участвовать в межатомных связях. Опираясь на эти свойства, здесь мы предлагаем полуэмпирический метод расчета ОЗ молекул, позволяющий обойти трудности неэмпирического расчета, еще недостаточно развитого и поэтому не обладающего требуемой точностью.

В соответствии с описанными в главе 3 эффектами экранирования произвольная молекула может быть представлена набором жестких фрагментов, связанных ковалентными связями, по которым происходит относительное вращение фрагментов. Ясно, что часть жесткого фрагмента — тоже жесткий фрагмент, однако для строгой определенности под **жестким**

фрагментом будем подразумевать *максимально возможный жесткий фрагмент* — фрагмент молекулы, помещающийся в сферу горизонта обобщенного заряда и не содержащий нежестких связей.

Выражение (4.1) для энергии межмолекулярного взаимодействия в члене, обеспечивающем притяжение, содержит обобщенный заряд жесткого фрагмента в виде:

$$q = eV^{3/4}. \quad (4.17)$$

В вандерваальсовых взаимодействиях участвуют наименее связанные в атомах электроны — электроны внешних оболочек, которые участвуют в поле обобщенных зарядов. Такие электроны легко выявить по участию в другом типе ПОЗ — в ковалентном взаимодействии, так что по известной структурной формуле молекулы можно определить число и природу учитываемых в межмолекулярном взаимодействии электронов. В этом легко было убедиться на примерах расчета молекулярной рефракции в предыдущем разделе.

Электронный объем V может быть представлен как сумма элементарных объемов валентных электронов жесткого фрагмента, причем объем σ -электрона равен 1, а π -электрона — $\sqrt{2}$ (см. (3.34)). Каждая ковалентная связь образована двумя электронами. Если все валентные электроны атомов участвуют в связях жесткого фрагмента, то от подсчета атомов и их электронов можно перейти к более удобному подсчету связей:

$$V \approx 2(n_\sigma + n_\pi \sqrt{2}) = 2n_s + 2(1 + \sqrt{2})n_d + 2(1 + 2\sqrt{2})n_t, \quad (4.18)$$

где n_σ , n_π , n_s , n_d , n_t — соответственно числа σ -, π -связей и составленных из них простых, двойных и тройных связей.

Из выражения (4.18) необходимо исключить экранированные связи и группу делокализованных π -электронов, а добавить — неподеленные пары электронов:

$$V = 2(n_s + k_p - n_{ls}) + 2(1 + \sqrt{2})(n_d - n_{ld}) + 2(1 + 2\sqrt{2})(n_t - n_{lt}) - \pi_d \sqrt{2}, \quad (4.19)$$

где k_p — число неподеленных пар электронов, π_d — число электронов данного фрагмента, относящихся к группе ДПЭ, $n_l \dots$ — числа связей, удаленных от области взаимодействия на расстояние, превышающее радиус экранирования.

Нежесткие связи предоставляют жестким фрагментам свободу, необходимую для того, чтобы их взаимодействия с другой молекулой были взаимно независимыми, поэтому потенциальная энергия молекулы равна сумме потенциальных энергий всех ее жестких фрагментов и группы ДПЭ. В соответствии с определением аналогичный вывод следует и для обобщенных зарядов:

$$q/e = \sum_k V_k^{3/4} + (\pi_{dk} \sqrt{2})^{3/4}, \quad (4.20)$$

где k — индекс жесткого фрагмента.

Не всегда все валентные электроны участвуют в связях атома и неподеленных парах электронов. Наиболее характерно это для легко поляризуемых атомов, таких как галогены (исключая фтор): эти атомы проявляют валентность (в смысле координационного числа) 1, однако их поляризуемость, которой пропорционален обобщенный заряд, определяется, как мы видели выше, существенно большим числом электронов. Тем не менее для атомов первых двух периодов периодической системы элементов возможно отождествление обобщенных электронов с электронами связей (и неподеленных пар).

Таким образом, расчет обобщенного заряда молекулы, состоящей из элементов первых двух периодов периодической системы, производится по формулам (4.19) и (4.20) в соответствии с ее химической структурой и фрагментным строением.

4.2. Особенности описания взаимодействия больших молекул и макромолекул

4.2.1. Взаимодействие больших молекул

Обратим внимание на то, что обобщенный заряд компоненты неполного синглета, подставляемый в (4.1), оказывается больше, чем ОЗ триплета, хотя в соответствии с соотношением (3.16) для средних значений должно быть наоборот. Если для малого (точечного) фрагмента пространственным усреднением величин ОЗ можно пренебречь, и нарушение неравенств, выведенных для средних величин, возможно, то для протяженных объектов указанное выше неравенство для ОЗ компонент триплета и неполного синглета должно выполняться. Выход из этого противоречия заключается в том, что поля разных компонент различаются величиной электронного объема, т. е. числом участвующих в них электронов.

У вандерваальсова поля, в котором финитное движение совершает достаточно большой жесткий фрагмент, в существенной степени проявляется асимметрия потенциальной функции относительно собственного минимума: в области отталкивания (интервал $0 < r < \sigma$ на рис. 4.1) оказывается не весь жесткий фрагмент, а лишь небольшая его часть, в то время как область действия сил притяжения распространяется на все внешнее пространство (см. область неположительных энергий на рис. 4.1). Таким образом, число электронов, достигающих области отталкивания, может быть меньше числа электронов, определяющих электронный объем фрагмента.

Степенные функции, связывающие обобщенный заряд различных компонент с электронным объемом, пересекаются в точке, соответствующей некоторой константе. Эту константу назовем *критическим электронным объемом*. Так как электронный объем в соответствии с (3.34) является дискретной величиной, то указанные критические величины также дискретны. Малые фрагменты характеризуются электронным объемом меньше критического.

Обобщенный заряд большой молекулы, находящейся в поле другой молекулы, в значительной степени определяется характеристиками более дальнедействующего поля — поля компоненты триплета. В пределе $V \rightarrow \infty$ обобщенный заряд молекулы будет определяться по формуле для триплета (индекс компоненты «1»), $q = eV^{3/4}$. Поэтому запишем:

$$q_2/q_b \gg 1: \tilde{q}_2 = q_1 = eV^{3/4}, \quad (4.21)$$

где волна над символом ОЗ неполного синглета (индекс компоненты «2») обозначает величину, исправленную для больших молекул. Здесь введена критическая величина ОЗ:

$$q_b = eV_b^{3/4}, \quad (4.22)$$

где V_b — критическая величина электронного объема, которая определяется из уравнения:

$$x^{3/4} = (x-1)^{6/7}. \quad (4.23)$$

Решением уравнения является $x = 5,309$. В принципе, вместо 1 в уравнении (4.23) может быть другое число вида (3.34), отражающее разность чисел электронов, организующих поля обобщенных зарядов компонент триплета и неполного синглета, однако здесь ограничимся наиболее фундаментальным из этих вариантов, реализованным в (4.23). Отметим также, что значение критического электронного объема имеет вид (3.34): $a + b\sqrt{2}$ (a, b — целые неотрицательные числа) — и должно быть ближайшим снизу к корню уравнения (4.23). Таким числом является

$$V_b = 5.$$

Подставив (4.21) в (4.1), представим потенциальную энергию взаимодействия больших молекул « j » и « j' » в виде произведения их ОЗ и стандартной функции:

$$U_{jj'}(r) = e^{-2} q_j q_{j'} u_b(r), \quad (4.24)$$

где $q_{j,j'} = eV_{j,j'}^{3/4}$,

$$\begin{aligned}
 u_b(r) &= e^2 \left(1,373 \cdot 10^5 V_b^{3/4} a_0^{11} r^{-12} - 5,115 a_0^5 r^{-6} \right) = \\
 &= e^2 / a_0 \left(1,938 \cdot 10^5 (r/a_0)^{-12} - 5,115 (r/a_0)^{-6} \right). \quad (4.25)
 \end{aligned}$$

Найдем координаты минимума функции (4.24). Равновесное межмолекулярное расстояние в этом случае зависит только от критического электронного объема

$$r_b = 6,142 a_0 V_b^{1/28} = 6,505 a_0 \quad (4.26)$$

и является константой, а глубина потенциальной ямы зависит только от произведения ОЗ:

$$\begin{aligned}
 U_m &= e^{-2} q_j q_j u_b(r_b) = -4,765 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} V_j^{3/4} V_j^{3/4} V_b^{-3/14} = \\
 &= -3,375 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} V_j^{3/4} V_j^{3/4}, \\
 U_m &= -88,54 V_j^{3/4} V_j^{3/4} \text{ Дж/моль}, \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

где

$$u_b(r_b) \equiv u_{bm} = -3,375 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} = -88,54 \text{ Дж/моль}. \quad (4.28)$$

Обратим внимание на то, что минимум энергии взаимодействия соответствует одному и тому же межмолекулярному расстоянию (0,344 нм), независимо от размеров молекул. Если вспомнить комментарий к уравнению (4.23), то корректнее говорить не о постоянстве, а о квантовании равновесного расстояния и межмолекулярной энергии — т. е. о постоянстве этих величин в некоторых интервалах размеров больших молекул.

Для практических целей удобно использовать разложение функции (4.25) вблизи минимума с точностью до квадратичного члена:

$$u_b(r_b + \lambda a_0) \approx u_{bm} + 2,871 \cdot 10^{-5} \frac{e^2}{a_0} \lambda^2, \quad |\lambda| \ll 1. \quad (4.29)$$

4.2.2. Вандерваальсов потенциал макромолекулы или макроскопического тела

Отличие в способе описания макромолекулы (тела) и определенной выше большой молекулы состоит в том, что для описания макромолекулы достаточно использовать усредненные по пространству интенсивные величины.

Пусть макромолекула имеет среднюю плотность ρ_M . Умножив эту величину на константу (которую можно назвать *удельным электронным объемом*, σ_M), равную отношению электронного объема молекулы к ее массе, найдем среднюю плотность обобщенных электронов:

$$\eta_M = \rho_M \frac{\sum V_j}{\sum m_j} \equiv \rho_M \sigma_M \quad (4.30)$$

(суммирование достаточно провести для одного мономера молекулы). Электроны, участвующие во взаимодействии вблизи некоторой точки поверхности макромолекулы, обобщены в объеме полусферы с центром в указанной точке и с радиусом, равным горизонту ОЗ. Суммарный электронный объем

$$V_M = \frac{2\pi}{3} r_s^3 \eta_M = \frac{2\pi}{3} r_s^3 \sigma_M \rho_M. \quad (4.31)$$

Так как $V_M \gg V_b$, то согласно (4.27), (4.28) найдем потенциал макромолекулы (тела)

$$u_M = -e^{-1} V_M^{3/4} u_{bm} = 0,9176 \cdot 10^{-3} V_M^{3/4} \text{ (В)}. \quad (4.32)$$

Удобно использовать величину стандартной энергии, полученную из потенциала умножением на константу Фарадея:

$$U_{0M} = -88,54 V_M^{3/4} \text{ (Дж/моль)}, \quad (4.33)$$

тогда минимум потенциальной ямы для жесткого фрагмента с электронным объемом $V \gg V_b = 5$ в поле макромолекулы примет простой вид:

$$U_m = V^{3/4} U_{0M}. \quad (4.34)$$

Потенциал макромолекулы по порядку величины составляет 0,01 В (стандартная энергия ~ 1 кДж/моль).

Зависимость от расстояния обычно требуется при малых отклонениях от точки равновесия. Согласно (4.29) для нее найдем:

$$U(r_b + \lambda a_0) \equiv U_\lambda \approx U_m \left(1 - 0,851 \lambda^2 \right), \quad |\lambda| \ll 1. \quad (4.35)$$

Формулы (4.32)–(4.35) выражают вандерваальсов, или сорбционный, потенциал макромолекулы (макроскопического объекта) и потенциальную энергию сорбции жесткого фрагмента на ее поверхности. Жесткий фрагмент не должен быть малым, так как иначе для описания его сорбции следует применять выражение (4.1). Однако из оценки величины V_b следует, что уже для такой небольшой молекулы, как метан, применимо выражение (4.34).

4.3. Заключение к главе 4

Следствием общей теории обобщенных зарядов для удаленной области является описание поля вандерваальсовых сил в виде потенциала Леннарда—Джонса. Подчеркнем, что выражение для потенциала получено из первых принципов без привлечения эмпирических данных.

Выведены удобные закономерности для межмолекулярных взаимодействий и поляризуемости. Разработан метод расчета обобщенного заряда молекулы по ее структуре. Приведены примеры расчета межмолекулярных взаимодействий.

Опираясь на свойства поля обобщенных зарядов в области межмолекулярных взаимодействий, сделан переход от малых (точечных) объектов к большим молекулам и макромолекулам. Найдены критические величины этого перехода.

Развитая здесь теория вандерваальсовых сил обладает удовлетворительной точностью при расчете взаимодействий молекул и тел с заданным химическим строением. На ее основе разработан неэмпирический метод расчета термодинамических характеристик физической адсорбции, описанный в следующей главе.

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Физическая адсорбция является частным случаем вандерваальсовых сил — взаимодействием между молекулой и макроскопическим телом, вблизи его поверхности. Здесь будет рассмотрен важный для приложений частный случай адсорбции — когда поверхность тела пуста, однородна и изотропна.

В связи с тем, что один из взаимодействующих объектов — макроскопическое тело (называемое адсорбентом), вся система «молекула — адсорбент» является макроскопической, поэтому при описании такой системы кроме теории взаимодействия необходимо привлечение физической статистики. Статистический интеграл, рассматривающий всевозможные состояния адсорбированной молекулы при заданной температуре, называется *константой Генри* и представляет главный интерес для теории мономолекулярной адсорбции [34]. Расчет константы Генри базируется на знании полной энергии адсорбированной молекулы, ее геометрии и внутреннего состояния. Последнее определяет блоковую структуру молекулы — представление ее в виде набора жестких фрагментов, соединенных нежесткими связями [35, 36]. Описываемый ниже подход привлекает информацию о стереохимическом строении молекулы и поверхностных слоев адсорбента, требующуюся, прежде всего, для расчета обобщенных зарядов. В силу описанных выше эффектов экранирования электронов обобщенный заряд зависит от выбора варианта механически устойчивого расположения молекулы относительно поверхности, а результирующая константа Генри получается усреднением таких вариантов. Кроме того, сведения топологического характера используются для интегральной характеристики формы молекулы — так называемого стерического фактора. Наконец, при расчете блоковой структуры молекулы необходима характеристика барьеров внутреннего вращения молекулярных фрагментов.

Теория обобщенных зарядов явилась эффективной базой для новой теории адсорбции, построенной без использования принципа ААП, и поэтому называемой здесь нелинейной [37]. Ниже показано, что обобщенные заряды участвуют не только в выражениях для потенциальной энергии адсорбции, но определяют также и дифференциальную теплоемкость адсорбции, и молекулярную площадку.

5.1. Энергетические характеристики адсорбции

5.1.1. Взаимодействие жесткого фрагмента и плоскости

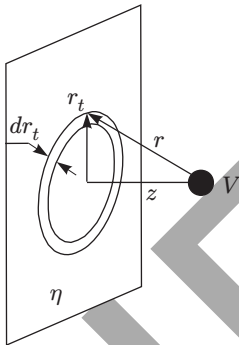


Рис. 5.1. К описанию взаимодействия жесткого фрагмента (с электронным объемом V) и однородной идеально-проводящей плоскости (с плотностью электронного объема η)

Рассмотрим взаимодействие жесткого фрагмента и математической плоскости, наделенной единственным физическим свойством — плотностью электронного объема (η). В отсутствие других физических характеристик (например, потенциала ионизации поверхности) предполагается бесконечный радиус экранирования, характерный для электронов идеального проводника. Назовем для определенности такой объект «электронной плоскостью». Случай небольшого радиуса экранирования электронов поверхности сводится к уже рассмотренному выше взаимодействию больших молекул.

Имеем двумерную центрально-симметричную задачу, описываемую координатой r_t — расстоянием от проекции центра жесткого фрагмента до произвольной точки на плоскости (рис. 5.1). Тонкое кольцо на плоскости имеет обобщенный заряд

$$dq_P = d(\pi r_t^2 \eta)^{1/b} = (\pi \eta z^2)^{1/b} dx^{1/b}, \quad (5.1)$$

где $x = r_t^2 / z^2$, $z = \text{const}$.

Для i -й компоненты энергии взаимодействия с плоскостью фрагмента, электронный объем которого равен V , получим:

$$U_{P_i} = -A_{q_i} q(V) \int_0^{\infty} r^{-2c_i} dq_P(r_t) = -A_{q_i} e^2 (\pi \eta V)^{1/b_i} z^{-2c_i + 2/b_i} \int_0^{\infty} (1+x)^{-c_i} dx^{1/b_i}, \quad (5.2)$$

где $z = \sqrt{r^2 - r_i^2}$ — расстояние от фрагмента до плоскости (не меняется при интегрировании). Полученный интеграл выражается через функции Эйлера:

$$U_{Pi} = -\frac{A_{qi} e^2 \Gamma(1/b_i) \Gamma(c_i/b_i)}{b_i \Gamma(c_i)} (\pi \eta V)^{1/b_i} z^{-2c_i+2/b_i}. \quad (5.3)$$

Сложим выражения (5.3) для энергии компонент триплета и неполного синглета, взятые со своими весами:

$$U_{VP} = v_1 U_{P1} + v_2 U_{P2} = -6,284 (\eta V)^{3/4} \frac{e^2 a_0^5}{z^{9/2}} + 8,626 \cdot 10^4 (\eta V)^{6/7} \frac{e^2 a_0^{11}}{z^{72/7}}. \quad (5.4)$$

Для координаты и энергии потенциальной ямы найдем:

$$\begin{aligned} z_0 &= R_P (\eta V a_0^2)^{1/54}; \quad R_P = 5,987 a_0, \\ U_{\min,P} &= -1,125 \cdot 10^{-3} \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{z_0}{R_P} \right)^{36} = -1,125 \cdot 10^{-3} e^2 a_0^{1/3} (\eta V)^{2/3}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Выражения (5.4) и (5.5) выведены для взаимодействия электронной плоскости и *малого* фрагмента. Для того чтобы распространить результат (5.5) на *большие* молекулы, применим метод предыдущего раздела, опирающийся на понятие критического электронного объема V_b (4.21)–(4.23) и найдем стандартную энергию рассматриваемой плоскости, подставив $V^{2/3} \Rightarrow V_b^{-1/12} V^{3/4}$:

$$U_{\min,P} \Rightarrow -1,125 \cdot 10^{-3} e^2 a_0^{1/3} \eta^{2/3} V_b^{-1/12} V^{3/4} = U_{0P} V^{3/4}, \quad (5.6)$$

где

$$U_{0P} = -0,984 \cdot 10^{-3} e^2 a_0^{1/3} \eta^{2/3} \quad (5.7)$$

и расстояние до энергетического минимума для большой молекулы вблизи электронной плоскости:

$$z_{0P} = R_{Pb} (\eta a_0^2)^{1/54}; \quad R_{Pb} = R_P V_b^{1/54} = 6,168 a_0. \quad (5.8)$$

5.1.2. Взаимодействие жесткого фрагмента с квазиоднородной плоской поверхностью макроскопического тела

Рассмотрим взаимодействие жесткого фрагмента с однородной плоской поверхностью макроскопического тела, атомы которого, связанные между собой жесткими связями, образуют ряд однородных атомных плос-

костей, расположенных параллельно поверхности на расстоянии d друг от друга. Энергия такого взаимодействия представляется бесконечным рядом:

$$U(z) = U_P(z) + U_P(z+d) + U_P(z+2d) + \dots, \quad (5.9)$$

где $U_P(z)$ — энергия вандерваальсова взаимодействия с плоскостью.

Выше было получено выражение для энергии вандерваальсова взаимодействия с *электронной плоскостью* (5.4), которое, будучи подставлено в (5.9), позволит рассчитать взаимодействие молекулы с электропроводящим телом.

Среди проводников в адсорбции широко распространены углеродные адсорбенты. Важный случай углеродного адсорбента — графита, графитированной термической сажи и т. п. — моделируется следующими параметрами: сторона правильного шестиугольника $a = 0,142$ нм, электронный объем, приходящийся на атом углерода, определяется из соотношения $3V_1 = 3 + \sqrt{2}$, расстояние между атомными плоскостями $d = 0,335$ нм. Двумерная плотность электронного объема определится из характеристик шестиугольника:

$$\eta_{\text{gr}} = \frac{6V_1}{6 \cdot (a^2 \sqrt{3}/4)} = 168,5 \text{ нм}^{-2}, \text{ или в виде безразмерной величины: } \eta_{\text{gr}} a_0^2 = 0,472.$$

По формуле (5.7) получим: $U_{0P} = -1,57$ кДж/моль, а найденное по (5.9) значение составит: $U_{0\text{gr}} = -1,7$ кДж/моль. Полученное значение составляет примерно 2/3 от эмпирического (равного $-2,5$ кДж/моль; с учетом принятой здесь нормировки ОЗ это значение в $2\sqrt{2}$ ниже величины, приведенной в [35–37]). Расхождение связано с избыточной гомогенностью, принятой для модели атомной плоскости графита.

Если поверхность адсорбента фрагментарна с достаточно глубокими впадинами, то из-за короткодействующего характера вандерваальсовых сил весь электронный объем практически сосредоточен в поверхностных атомах без участия атомов, находящихся на дне впадин (при расчете по формуле (5.9) вклад последних в энергию поверхности графита составляет менее 9 %).

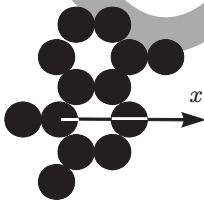


Рис. 5.2. Фрагмент базисной плоскости графита

В таком случае среднюю плотность электронного объема можно заменить плотностью электронного объема атомов поверхности адсорбента $\eta^* \approx \eta/\kappa$, где знаменатель представляет собой долю заполнения атомами поверхности адсорбента. Согласно (5.7) $U_{0P} \propto \eta^{2/3}$, поэтому эффективная величина стандартной энергии

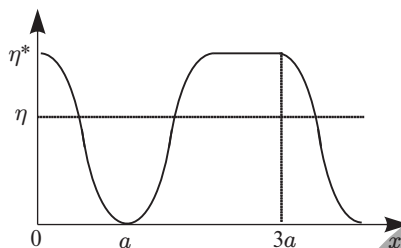


Рис. 5.3. Распределение плотности электронного объема вдоль оси, проведенной на поверхности графита, как показано на рис. 5.2

неоднородного адсорбента (точнее, квазиоднородного адсорбента, так как важна регулярность укладки атомов) возрастет в $\kappa^{-2/3}$ раз в сравнении с однородным адсорбентом, имеющим ту же среднюю плотность электронного объема.

На рис. 5.2 изображен фрагмент базисной плоскости графита, где атомы углерода обозначены черными кружками, диаметр которых равен длине ковалентной связи a . Для показанного гексагонального расположения атомов значение доли поверхности адсорбента, заполненной атомами, равно $\kappa = \pi\sqrt{3}/9 = 0,605$.

Зависимость плотности электронного объема от координаты, взятой по оси x , представлена на рис. 5.3.

Учитывая сказанное выше, найдем, что для одиночных молекул адсорбата диаметром не более $3a \sim 0,45$ нм абсолютная величина стандартной энергии базисной плоскости графита возрастает до 2,4 кДж/моль. Выбранный характерный размер (0,45 нм) имеет порядок радиуса экранирования большинства ковалентных соединений, вследствие чего молекулы, имеющие большие размеры, могут быть эффективно представлены жесткими фрагментами, размеры которых не превышают указанных выше. По этой причине найденная величина стандартной энергии адсорбции ($U_{0gr} = -2,4$ кДж/моль) является универсальной характеристикой базисной плоскости графита для широкого класса молекул адсорбата¹.

5.1.3. Сорбционный потенциал макромолекулы углеводорода

Оценим величину электронного объема макромолекулы V_M через ее среднюю плотность ρ_M . Электронный объем ограничен сферой экрани-

¹ Напомним, что эмпирическая величина составляет $-2,5$ кДж/моль; именно это значение использовалось в расчетах адсорбции на ГТС, приведенных в конце главы.

рования электронов, обобществляемых в жестком фрагменте, с центром в рассматриваемой точке вандерваальсова поля. Для предельного случая центра, лежащего на плоской границе полубесконечного тела (полубесконечное тело — часть бесконечного тела, полученная при его рассеении плоскостью), электронный объем будет ограничен полусферой, что и подставлено в формулу (4.30):

$$V_M = \frac{2\pi r_s^3 V_1 \rho_M}{3m_1},$$

где m_1 , V_1 — масса и электронный объем мономера; r_s — радиус экранирования электронов макромолекулы. Радиус экранирования определяется через энергии ковалентных связей макромолекулы по формуле (3.38):

$$r_s = e\sqrt{6a_0/E_1},$$

где E_1 — энергия ковалентной связи, усредненная по мономеру. Ввиду ненадежности данных по энергии, уточняющая процедура определения радиуса экранирования по длине связи дана в п. 3.5.4.

Подставим параметры углеводородов. Масса и электронный объем мономера ($-\text{CH}_2-$) равны $m_1 = 14/N_A = 2,32 \cdot 10^{-23}$ г и $V_1 = 6$, соответственно. Согласно комментарию под табл. 3.4, средний радиус экранирования электронов связей углеводорода оценим как $r_s \approx 0,37$ нм. Подставив в (4.30) эмпирическое значение плотности макромолекулы углеводорода ($\rho_M \approx 0,92$ г/см³ для полиэтилена), найдем: $V_M \approx 25$. Стандартная адсорбционная энергия макромолекулы углеводорода согласно (4.33) равна

$$\overline{U_{0M}} = -0,0874 V_M^{3/4} \approx -0,98 \text{ кДж/моль.}$$

Ввиду быстрого затухания с расстоянием, потенциал макромолекулы распределен неоднородно: в узловых точках он растет кратно числу пересекающихся нитей, а на ребрах — близок к среднему значению. Число нитей, пересекающихся на поверхности клубка, равно 2 (оно не может быть равным 3, так как в отличие от внутреннего объема на поверхности отсутствует нить в радиальном направлении). Следовательно, среднее отношение потенциала узла на поверхности к потенциалу ребра (а значит и к среднему потенциалу макромолекулы) равно 2. Таким образом, для сорбционных центров, совпадающих с точками самопересечения макромолекулы углеводорода на своей поверхности, найдем:

$$U_{0M} \approx 2\overline{U_{0M}} \approx -2,0 \text{ кДж/моль.} \quad (5.10)$$

Из-за экспоненциальной связи коэффициента распределения с энергией сорбции коэффициент распределения молекул на сорбционных цен-

трах имеет порядок квадрата коэффициента распределения на ребрах макромолекулы. Фактически, это означает, что сорбцией на ребрах можно пренебречь, пока не насыщена емкость сорбционных центров. Под сорбционными центрами следует понимать не только точки касания пар участков макромолекулы, но также (учитывая размеры молекулы сорбата и деформацию макромолекулы под действием силы притяжения к ней) области пространства, где расстояние между скрещивающимися нитями макромолекулы не превышает размеров сорбируемой молекулы.

Полученные оценки сделаны для бесконечной линейной молекулы предельного углеводорода, однако по нашим данным эти цифры хорошо описывают и свойства реальных неподвижных фаз в газовой хроматографии с не очень большими разветвленными молекулами, например, гексаметилтетракозана (тривиальное название — сквалан, $C_{30}H_{62}$). Найденная эмпирически для сквалана стандартная энергия равна $U_{0M} = -2,0$ кДж/моль [38], что совпадает с теоретической оценкой (5.10).

5.1.4. Энергия адсорбции

Энергия адсорбированной молекулы состоит из двух членов: потенциальной энергии вандерваальсова взаимодействия и энергии движения, распределенной по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. В большинстве случаев описания процессов адсорбции важно учитывать не полную энергию молекулы, а лишь ее изменение при изотермическом переходе из свободного в адсорбированное состояние. В этом процессе происходит преобразование поступательных степеней свободы ее атомов, нормальных к поверхности адсорбента, в такое же число колебательных степеней свободы адсорбированной молекулы. Колебательная степень свободы дает вдвое больший вклад в полную энергию частицы, чем любая другая (поступательная или вращательная), так как к одинаковому для всех вкладу в энергию за счет квадратичного по импульсу члена у колебательной степени добавляется член, квадратичный по координате. Согласно закону равнораспределения [30] в классическом пределе каждому квадратичному члену в гамильтониане соответствует вклад в энергию, равный $\frac{1}{2}RT$. Поэтому при изотермическом переходе в адсорбированное состояние энергия молекулы изменяется меньше, чем на величину энергии потенциальной ямы. Разность между изменением полной энергии и энергией потенциальной ямы пропорциональна температуре, а коэффициент пропорциональности — это изменение теплоемкости при постоянном объеме:

$$\Delta E - U_{\min} = \Delta C_V T. \quad (5.11)$$

С другой стороны, для молекулы как частицы величина ΔE равна потенциальной энергии адсорбции. Разложим эту энергию в ряд Тейлора вблизи точки минимума:

$$\Delta E = U[r(T)] = U(r_m) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(r_m)}{\partial r^2} [r(T) - r_m]^2 + O[(r - r_m)^3], \quad (5.12)$$

где зависимость потенциальной энергии от температуры осуществляется через среднее расстояние адсорбированной молекулы от адсорбента r . Пренебрегая членами выше второго порядка по малому параметру $\delta r(T) = r(T) - r_m$, применяя (4.24), получим

$$\Delta E - U_{\min} = \frac{q q_A}{2e^2} [\delta r(T)]^2 \frac{\partial^2 u_b}{\partial r^2}(r_m), \quad (5.13)$$

где q — ОЗ молекулы, q_A — ОЗ адсорбента, u_b — стандартная функция (4.25). Приравняем правые части (5.11) и (5.13) и разделим переменные T и q . Тогда

$$\Delta C_V \propto q \quad (5.14)$$

— изменение теплоемкости молекулы при адсорбции пропорционально ее обобщенному заряду.

Согласно закону равнораспределения изменение теплоемкости пропорционально изменению суммы степеней свободы, в которой все колебательные степени свободы имеют вес 1, а колебательные — вес 2,

$$\sigma = \sigma_{\text{pst}} + \sigma_{\text{rot}} + 2\sigma_{\text{osc}} = 2\Delta C_V / R = c_0 q, \quad (5.15)$$

где $c_0 = \text{const}$, σ_{pst} , σ_{rot} , σ_{osc} — изменение числа поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы молекулы, соответственно.

Для того чтобы определить c_0 , рассмотрим молекулу, состоящую из N одинаковых частей, скрепленных между собой нежесткими связями. Тогда связь характеристик молекулы с характеристиками одной части (обозначенными индексом «1») имеет вид $q = Nq_1$, $\sigma = N\sigma_1$.

Если воспользоваться моделью молекулы в виде бусинок на нити [39], то $\sigma_1 = 1$ (вместо нормального к поверхности адсорбента движения, которое возможно вдали от адсорбента, бусинка молекулы в поле адсорбента совершает нормальное колебание; все остальные степени свободы бусинки одинаковы в свободном и в адсорбированном состояниях). Очевидно, что «бусинками» в молекуле являются атомы, а величина $c_0 q$ является эффективным числом атомов в молекуле. В этой модели $\sigma = N$, а $c_0 = q_1^{-1}$ — обратная величина усредненного по молекуле значения ОЗ атома.

Для жесткого фрагмента аддитивными являются две характеристики: электронный объем и масса. Средневзвешенное значение атомного электронного объема

$$V_1 = \sum m_i V_i / \sum m_i \quad (5.16)$$

связано со средним ОЗ атома формулой

$$q_1 = e V_1^{3/4} = c_0^{-1}.$$

По формуле (5.15) для жесткого фрагмента получим

$$\sigma = \left(\frac{m}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} V^{3/4} = g Q, \quad (5.17)$$

где $m = \sum m_i$, $V = \sum V_i$ — характеристики всего жесткого фрагмента, индекс i нумерует его атомы; введены удобные обозначения:

$$Q = q/e, \quad g = \left(\sum \mu_i V_i \right)^{-3/4}, \quad \mu_i = m_i/m.$$

Как уже отмечалось, величина σ аддитивна для нежестко связанных фрагментов: $\sigma = \sum \sigma_j$, где σ , σ_j — характеристики нежесткой молекулы и ее жестких фрагментов, соответственно.

Для изменения теплоемкости нежесткой молекулы при адсорбции, согласно (5.15) и (5.17), получим:

$$\Delta C_V = \frac{R}{2} \sigma = \frac{R}{2} \sum_j \left(\frac{m_j V_j}{\sum m_i V_i} \right)^{3/4} = \frac{R}{2} \sum g_j Q_j, \quad (5.18)$$

где суммирование по индексу атома i проводится в рамках жесткого фрагмента j .

Итак, согласно (4.34), (5.11) и (5.18), изменение энергии молекулы при изотермическом процессе адсорбции равно

$$\Delta E = \sum_j V_j^{3/4} \left[U_{0,A} + \frac{RT}{2} m_j^{3/4} / \left(\sum_{i \in j} m_i V_i \right)^{3/4} \right] = \sum [Q_j (U_{0,A} + RT g_j / 2)], \quad (5.19)$$

где $U_{0,A}$ — сорбционный потенциал, или стандартная энергия адсорбента.

Обратим внимание на отсутствие в выражении (5.19) явной зависимости от расстояния. Неявно эта зависимость вводится через правило подсчета электронов, участвующих в электронном объеме фрагмента (см. гл. 3, эффекты экранирования электронов).

5.2. Поведение молекулы вблизи поверхности адсорбента

5.2.1. Константа Генри — статистический интеграл адсорбции

Молекулярно-статистическая теория определяет константу Генри в виде интеграла функции распределения адсорбированных молекул по положению и углам вращения (1.2). Для адсорбентов с математически однородной поверхностью потенциальное поле зависит только от координаты z — расстояния от поверхности, и не зависит ни от координат на поверхности адсорбента, ни от угла поворота молекулы относительно оси z .

Положение равновесия молекулы определяется как точка z_0 вблизи поверхности адсорбента, где сила, действующая на молекулу, равна нулю (потенциальная энергия имеет минимум). Если амплитуда колебаний молекулы возле точки равновесия мала, то справедливо гармоническое приближение для зависимости $\Phi(z)$, с учетом которого из (1.2) получим:

$$K = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi RT}{\Phi_0''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{RT}\right) \sin\theta d\theta d\psi, \quad (5.20)$$

где R — газовая постоянная, T — температура; Φ_0 — потенциальная энергия молекулы адсорбата (в молярных единицах) в точке z_0 , Φ_0'' — вторая производная Φ по z в точке z_0 (положительная величина). Подстановка функции $\Phi(z)$ в виде потенциала Леннарда—Джонса (m, n) (ср. с выражением (4.4) при $m = 6, n = 12$):

$$\Phi(z) = A(z/z_0)^{-n} - (A+B)(z/z_0)^{-m}; \quad A, B = \text{const}$$

дает с учетом равенства нулю ее первой производной в точке z_0 (т. е. условия, связывающего константы: $A = Bm/(n-m)$):

$$K = \frac{1}{4\pi} \iint \left| \frac{2\pi RT}{mn\Phi_0} \right|^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{RT}\right) z_0 \sin\theta d\theta d\psi = \rho \left(\frac{2\pi RT}{mnB} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{B}{RT}\right), \quad (5.21)$$

где введены удобные обозначения

$$\rho = (4\pi)^{-1} \iint z_0(\theta, \psi) \sin\theta d\theta d\psi, \quad (5.22)$$

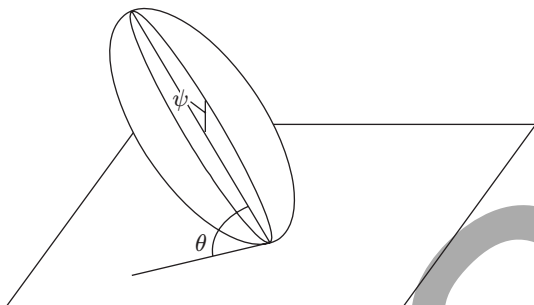


Рис. 5.4. Расположение молекулы (эллипсоид) относительно плоскости адсорбента. Показано главное сечение молекулы — эллипс, построенный на двух наибольших осях эллипсоида. Поворот в его плоскости измеряется углом ψ , а двугранный угол между главным сечением и плоскостью адсорбента — углом θ

$$B \equiv -\Phi_0 = -\Delta E \geq 0, \quad (5.23)$$

величина ΔE определена формулой (5.19).

Выражение (5.21) для константы Генри справедливо только тогда, когда молекула представима единой (жесткой) частицей, форма которой проявляется в следующих равновесных углах (рис. 5.4): θ — угол между главным сечением молекулы и поверхностью адсорбента (главное сечение — это определенное при $T \rightarrow 0$ и проходящее через центр масс молекулы сечение молекулы плоскостью, параллельной плоскости адсорбента), ψ — угол поворота молекулы в главной плоскости.

Анализ выражения (5.22) привел к формуле [40, 41]:

$$\rho = d/2 + \sqrt{w_0}/F, \quad (5.24)$$

где

$$F = P^{-1} \cos \bar{\psi} \quad (5.25)$$

— стерический фактор, характеристика формы молекулы адсорбата; P — характеристика полярности системы — функция угла $\bar{\psi}$, значение которой в случае неполярного адсорбента тождественно равно 1; d — ван-дер-ваальсов диаметр атомов адсорбента; w_0 — площадь, занимаемая молекулой на адсорбенте.

5.2.2. Понятие обобщенного заряда в адсорбции

Особенность развиваемого подхода состоит в отказе от принципа аддитивности атом-атомных потенциалов, о некорректности которого при

описании энергии жестких молекулярных структур хорошо известно (см., например, [34]). Критика принципа ААП дана также в главе 1 настоящей книги. Для более корректного учета вкладов атомов в общую энергетику жестких фрагментов в главе 3 введено понятие обобщенного заряда молекулы — коэффициента пропорциональности в энергии межмолекулярного взаимодействия:

$$U_{12} = q_1 q_2 f(r_{12}),$$

где q — обобщенный заряд частицы, r_{12} — расстояние между частицами.

Обобщенный заряд атома по определению аналогичен (с точностью до функции расстояния) атом-атомному потенциалу взаимодействия данного атома с некоторым эталонным атомом. Принципиальное различие указанных понятий состоит в применяемых для них правилах сумм: обобщенные заряды неаддитивны (см. главу 3).

Выражение для обобщенного заряда через аддитивную характеристику чисел электронов, достигающих рассматриваемой области поля, имеет вид:

$$q = eV^{1/b},$$

где q — обобщенный заряд жесткого фрагмента; V — «электронный объем» жесткого фрагмента, равный сумме «объемов» незранированных локализованных валентных электронов (включая электроны неподеленных пар):

$$V = n_{\sigma} + n_{\pi} \sqrt{2},$$

где n_{σ} , n_{π} — числа соответствующих электронов (более детально этот вопрос рассмотрен в главе 4, см. (4.19), (4.20)). Подсчитать эти числа по структурной формуле молекулы не представляет труда, с одной лишь оговоркой: часть электронов, не способных попасть в область взаимодействия, в учет не принимается. Для определения таких экранированных электронов нужно сравнить расстояние между местом локализации электрона (ковалентная связь или атом) и поверхностью адсорбента с радиусом экранирования, зависящим от глубины потенциальной ямы, удерживающей этот электрон (см. (3.38)). В том случае, когда их разность положительна, электрон экранирован и не участвует в обобщенном заряде своего фрагмента.

Важно различать два типа ковалентных связей: жесткие и нежесткие. Под нежесткой связью подразумевается ковалентная связь с нарушенной конформационной жесткостью, т. е. связь, по которой происходит взаимное вращение фрагментов. Из этого определения следует, что нежесткими не могут быть кратные связи и связи, являющиеся ребрами циклов. Представим молекулу общего вида состоящей из трех частей А, В и С, причем первые две связаны жестко, а В и С — нежестко. Обобщенные заряды указанных частей складываются в обобщенный заряд всей молекулы по следующему закону:

$$q_{AB-C} = (q_A^b + q_B^b)^{1/b} + q_C,$$

где $b = 4/3$ для межмолекулярных сил больших молекул (см. главу 4).

Правило сумм, следующее из теории обобщенных зарядов, как и другие следствия этой теории, явились базой для нового подхода в адсорбции, не требующего эмпирических поправок. Благодаря точности нелинейной теории адсорбции и отсутствию эмпирических параметров были обнаружены некоторые новые эффекты, обсуждаемые ниже, такие как нарушение жесткости адсорбированной молекулы и ограничение свободы движения циклической молекулы вблизи поверхности шероховатого адсорбента.

5.2.3. Нарушение жесткости адсорбата

При росте температуры значение внутренней энергии жесткого фрагмента становится достаточным для того, чтобы началось вращение по какой-либо связи внутри фрагмента. Тогда исходный фрагмент разбивается на два жестких фрагмента, соединенных нежесткой связью. Нарушение жесткости связи происходит, когда соответствующая часть внутренней энергии молекулы превышает барьер вращения по этой связи. Из (5.19) следует, что для одинаковых конформаций, одинаково расположенных относительно адсорбента, энергия адсорбции нежесткой молекулы по абсолютной величине **больше** энергии адсорбции жесткой молекулы. Вследствие экспоненциальной зависимости константы Генри от энергии адсорбции, система «нежесткая молекула — адсорбент» становится доминирующей, что позволяет пренебречь учетом прочих (т. е. жестких) конформаций адсорбированных молекул.

Обусловленная адсорбцией внутренняя энергия первоначально жесткого фрагмента равна $W = T\Delta C_V$. При критической температуре, соответствующей равенству этой энергии барьеру вращения вокруг некоторой связи фрагмента, нарушение жесткости происходит только в том случае, когда эта связь находится в зоне приложения максимальных сил, т. е. в зоне контакта молекулы с адсорбентом.

Итак, рассмотрение случая приложения *всей* обусловленной адсорбцией внутренней энергии жесткого фрагмента именно к той его связи, которая становится нежесткой, соответствует, главным образом, такому взаимному расположению фрагмента и адсорбента, когда рассматриваемая *связь находится в зоне столкновения* молекулы с поверхностью адсорбента, что является следствием скачка энергии адсорбции (и в еще большей степени — скачка константы Генри) при потере жесткости молекулы. Эти соображения являются своеобразным *принципом Дарвина в адсорбции*. Его формулировка может быть следующей: *при возникновении возможности нарушения жесткости адсорбированной молекулы, она реализуется с подавляющей вероятностью*.

При нарушении жесткости связи приходящаяся на нее энергия должна превышать барьер вращения (W_b). В этом случае для всей внутренней энергии фрагмента, обусловленной адсорбцией, имеем неравенство

$$W > W_b. \quad (5.26)$$

Следуя одному из возможных алгоритмов расчета фрагментного («блокового») строения нежесткой молекулы, сначала в рассматриваемой молекуле находят связь с минимальным барьером вращения. Если для заданной температуры неравенство (5.26) выполняется, то молекула предполагается состоящей из двух фрагментов, связанных между собой связью, по которой рассматривали барьер вращения. Рассматривается условие (5.26) в каждом из фрагментов по отдельности. Процесс дробления молекулы на фрагменты повторяют до тех пор, пока неравенство (5.26) не нарушится.

Ниже, для определенности, будет рассматриваться только один акт нарушения жесткости молекулы или фрагмента, т. е. *исходное состояние соответствует жесткой молекуле (фрагменту), а конечное — нежесткой молекуле (фрагменту), содержащей два жестких фрагмента.*

Условие (5.26) служит определением точки T_b нарушения жесткости:

$$T_b = \frac{W_b}{\Delta C_V}. \quad (5.27)$$

Из различия правил сумм для обобщенных зарядов в рамках жесткого фрагмента (3.26) и для связанных нежестко фрагментов (аддитивность) следует, что при нарушении жесткости молекулы ОЗ растет. В этом случае для относительного приращения ОЗ найдем:

$$\frac{\delta q}{q} \equiv \frac{q_1 + q_2 - (q_1^{4/3} + q_2^{4/3})^{3/4}}{(q_1^{4/3} + q_2^{4/3})^{3/4}} = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2} \right)^{3/4} + \left(\frac{V_2}{V_1 + V_2} \right)^{3/4} - 1 > 0. \quad (5.28)$$

Отсюда получим неравенство:

$$\delta q/q \leq 2^{1/4} - 1 = 0,19, \quad (5.29)$$

верхний предел которого относится к случаю разбиения на одинаковые фрагменты.

Скачок обобщенного заряда при нарушении жесткости молекулы в условиях массовости явления может привести к фазовому переходу второго рода на поверхности адсорбента. Однако какие-либо публикации на эту тему автору не известны. По всей вероятности, эффект слабый, и требуется постановка специальных экспериментов для его обнаружения. Ниже будет предложен способ постановки такого эксперимента (см. раздел 5.7).

5.2.4. Константа Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы

Константа Генри является функцией величин, характеризующих две стороны взаимодействия молекулы с адсорбентом: энергетическую и конформационную. В нашем подходе такими величинами являются соответственно обобщенный заряд (q) и стерический фактор (F), что показано в формуле (5.21):

$$K = \frac{\sqrt{2\pi} \cdot \rho(q, F)}{\sqrt{mnX}(q, T)} e^{X(q, T)}, \quad X = -\frac{\Delta E}{RT}.$$

Оба аргумента изменяются при переходе молекулы из жесткого в нежесткое состояние, однако прямо от температуры не зависят.

Если известны значения константы Генри для чистых состояний нежесткой и жесткой молекулы — соответственно K_{rot} , K_{rig} , то реальную константу Генри найдем в результате усреднения:

$$K = K_{\text{rot}}\omega + K_{\text{rig}}(1 - \omega), \quad (5.30)$$

где ω — доля нежестких молекул. В частности, в случае одной молекулы, согласно сформулированному выше «принципу Дарвина в адсорбции»,

$$\omega(T) = \Theta(T - T_b), \quad (5.31)$$

где $\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, \\ 1, & x > 0 \end{cases}$ — функция Хевисайда. Такое микроканоническое

распределение, предполагающее разрывы на зависимости константы Генри от температуры, противоречит опыту, исследующему макроскопические, групповые свойства молекул. Следует отметить, что в области Генри каждая молекула в рассматриваемой группе является изолированной от других молекул. Внутренняя энергия молекулы распределена по многим степеням свободы, вследствие чего свойства отдельных молекул претерпевают скачок с разной вероятностью. Происходит усреднение результирующей величины константы Генри, и поэтому разрывов у функции не наблюдается.

Найти более точный вид распределения помогает рассмотрение следующей задачи.

Требуется найти долю молекул в ансамбле одинаковых жестких молекул, у которых энергия, приходящаяся на одну из внутренних степеней свободы, превышает некоторый заданный уровень.

Рассмотрим конфигурационное пространство s внутренних степеней свободы жесткой молекулы, где энергия для каждой степени свободы от-

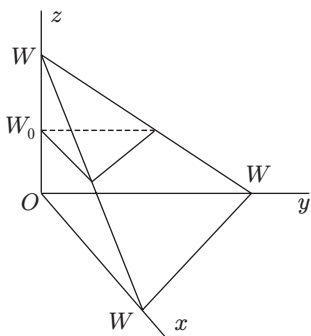


Рис. 5.5. К выводу формулы (5.32). По осям $x, y, z \dots$ конфигурационного пространства s степеней свободы молекулы отложены значения колебательной энергии (W)

кладывается на отдельной оси. Это пространство согласно закону равномерного распределения изотропно: в среднем на каждую степень свободы (в жесткой молекуле нет вращательных свобод) приходится одно и то же количество энергии. На каждой оси отложено значение колебательной энергии всей молекулы. Тогда гиперплоскость, проведенная через указанные точки, будет геометрическим местом точек постоянной энергии, равной колебательной энергии молекулы (W). Доля молекул, у которых преодолен некоторый уровень энергии (W_0) по одной из осей (z), пропорциональна площади участка поверхности постоянной энергии, отсекаемого гиперплоскостью $W_z = W_0$ (рис. 5.5):

$$\omega(W_z \in (W_0, W)) = \theta^{s-1}, \quad (5.32)$$

где $\theta = \frac{W - W_0}{W} = \frac{T - T_0}{T}$; W_z — энергия, приходящаяся на выбранную степень свободы; $s = \text{const}$.

Главным фактором сглаживания скачка константы Генри в точке нарушения жесткости является разное в каждом конкретном случае распределение колебательной энергии на связях молекулы. Выше мы показали, что при температурах, равных или несколько превышающих температуру нарушения жесткости какой-либо связи, взаимное расположение молекулы и адсорбента характеризуется попаданием указанной связи в зону действия максимальных сил, что приводит к концентрации на ней практически всей внутренней энергии молекулы, обусловленной адсорбцией. Жесткая связь имеет степени свободы, относящиеся к трем типам колебаний: валентным, осуществляющимся вдоль связи (им всегда соответствует одна степень свободы), деформационным (изменение валентных углов, образуемых данной связью; от нуля до двух степеней свободы) и конформационным (изменение торсионного угла; одна степень свободы всегда, за исключением случая связи с концевым атомом, не имеющей торсионной жесткости), — так что энергия, приходящаяся на одну жесткую связь, распределяется по $s = 2, 3$ или 4 степеням свободы. Согласно закону равномерного распределения, на каждую из степеней свободы связи приходится равная доля всей энергии. Отсюда следует выражение для энергии или для пропорциональной ей температуры, необходимой для перехода от конформационных колебаний к вращению по связи:

$$W_0 = W_b/s \rightarrow T_0 = T_b/s.$$

Итак, для рассматриваемого случая согласно (5.32) получим

$$\omega(T) = \theta^{s-1} = \left(1 - \frac{T_b}{sT}\right)^{s-1}, \quad s=2, 3, 4, \quad (5.33)$$

где T_b определяется из (5.27). Значение показателя $s-1=1$ соответствует фрагменту, симметричному относительно оси, проходящей по нежесткой связи (примеры: этан, толуол). Значение показателя равное 2 соответствует фрагменту с одной изогнутой проекцией (примеры: бутан: центральная связь; 1,3-бутадиен; стирол; этилбензол: связь с этилом; *n*-пропанол: связь с гидроксилом). Значение показателя 3 соответствует фрагменту общего типа (примеры: гексан: центральная связь; пропициклогексен: связь с циклом; изопропилбензол). По смыслу величина $s-1$ является размерностью пространства, необходимого для осуществления колебательных свобод вращающегося по связи фрагмента (кратко, назовем ее «размерностью» фрагмента). Очевидно, что если размерность соединенных нежесткой связью фрагментов различна, то процесс нарушения жесткости, размерность связи, будет характеризоваться размерностью меньшего фрагмента, а в случае одинаковых или почти одинаковых фрагментов — средним значением. Так, например, размерность связи метанола примерно равна среднему от размерностей гидроксила (= 2) и метила (= 1), что больше размерности связи для ацетальдегида (= 1), так как метил в ацетальдегиде намного легче карбонила с размерностью 2.

Если ввести функцию относительного отклонения константы Генри от значения для жесткой молекулы $y = \frac{K - K_{\text{rig}}}{K_{\text{rig}}}$, $y_0 = \frac{K_{\text{rot}} - K_{\text{rig}}}{K_{\text{rig}}}$, а в качестве независимой переменной взять обратную температуру: $x = 1/T$, $x_0 = 1/T_0$, то согласно (5.30) и (5.33) получим

$$\frac{y}{y_0} = \begin{cases} \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{s-1}, & 0 < x \leq x_0, \\ 0, & x > x_0. \end{cases} \quad (5.34)$$

Таким образом, из закона равнораспределения следует, что переход молекулы из жесткого в нежесткое состояние происходит непрерывно, в интервале $T \geq T_b/s$, с разной интенсивностью в зависимости от числа колебательных степеней свободы s , приходящихся на рассматриваемую связь.

5.3. Геометрические характеристики адсорбции

Для адсорбции важными геометрическими характеристиками являются: форма поверхности адсорбента, стереохимия молекулы адсорбата и укладка молекул на поверхности адсорбента. Последний аспект при описании мономолекулярной адсорбции отсутствует.

5.3.1. Площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте

Отношение обобщенных зарядов молекул и адсорбента обычно подчиняется неравенству $q/q_A \ll 1$. Это же неравенство характерно для отношения энергий взаимодействия двух молекул и адсорбции одной из них.

Докажем теорему: *если можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием по сравнению с адсорбцией, то энергия адсорбированного монослоя не зависит от сорта составляющих его молекул.*

Исходим из условия минимальности энергии системы свободных частиц в поле однородного адсорбента. Выражение для энергии монослоя, составленного из частиц типа «X», занимающих долю поверхности x , и из частиц типа «Y», представляет собой линейную комбинацию энергий гомогенных монослоев (X и Y, соответственно):

$$E = Xx + Y(1 - x).$$

Минимальность энергии означает, что малая вариация соотношения компонентов не приводит к ее изменению, т. е.

$$\delta E = X\delta x - Y\delta x = 0,$$

откуда получаем $X = Y$, что и требовалось доказать.

Потенциал адсорбента, согласно (4.32) равный

$$u_A = 0,9176 \cdot 10^{-3} V_A^{3/4} \text{ (В)},$$

не зависит от свойств адсорбата. Следовательно, энергия адсорбции группы взаимно изолированных молекул пропорциональна с коэффициентом u_A сумме их обобщенных зарядов:

$$X = u_A q_X N_X, Y = u_A q_Y N_Y,$$

где N_X, N_Y — числа молекул в соответствующих гомогенных монослоях, а так как $X = Y$, то

$$q_X N_X = q_Y N_Y.$$

С другой стороны,

$$w_X N_X = w_Y N_Y = S,$$

Таблица 5.1

Величины молекулярных площадок (10^{-2} нм²), рассчитанные по (5.37)

Адсорбат	Электронный объем $V \equiv (q/e)^{4/3}$	Расчет: $1,1w_0$	Эксперимент
Метан	8	14,6	16,4
Этан	14	22,1	22,7
Этилен	14,83	23,1	22,6
<i>n</i> -Бутан	26	35,2	40
<i>n</i> -Гексан	38	46,9	51
Бензол	35,19	44,2	40
Пропанол	22	30,7	29
Бутанол	28	37,3	38
Диоксид углерода	9,66	16,8	17,1

Примечание. Электронные объемы рассчитывали по методу, описанному в п. 4.1.4. Только для бензола проводился пересчет электронного объема из обобщенного заряда, рассчитанного по формуле (4.20) с учетом 1 ДПЭ (пример расчета см. п. 4.1.3).

где w_X , w_Y — площадь, занимаемая одной молекулой типа «X» или типа «Y», соответственно, на поверхности адсорбента, S — площадь поверхности адсорбента. Из полученных двух уравнений следует пропорциональность молекулярной площадки и обобщенного заряда:

$$w \propto q. \quad (5.35)$$

Итак, природа вандерваальсовых сил такова, что площадь, занимаемая молекулой на однородном адсорбенте, пропорциональна ее обобщенному заряду. Связь (5.35) впервые была использована в работе [40] для оценки константы Генри.

Найдем коэффициент пропорциональности в (5.35)

$$v = ew/q,$$

рассмотрев критические параметры большой молекулы: $w_b = \frac{\pi}{4}r_b^2$ и $q_b = eV_b^{3/4}$, где $r_b = 6,505a_0$, $V_b = 5$ (см. (4.23), (4.26)). Для мономолекулярной адсорбции (этот случай, как и выше, отметим индексом 0) получим

$$v_0 = \frac{\pi}{4}r_b^2V_b^{-3/4} = 9,939a_0^2, \quad (5.36)$$

откуда

$$w_0 = 9,939 \left(a_0^2 / e \right) q = 0,0278 V^{3/4} \text{ (нм}^2\text{)}. \quad (5.37)$$

В случае плотно упакованных сфер на плоскости молекулярная площадь превышает w_0 в $2\sqrt{3}/\pi = 1,103$ раз.

В табл. 5.1 приведены рассчитанные по (5.37) значения площади, приходящейся на молекулу в плотном монослое, в сравнении с результатами экспериментов на поверхности графита (цит. по [9]). Разброс экспериментальных данных имеет порядок 10 %.

5.3.2. Принцип формы

Положение молекулы относительно адсорбента характеризуется равновесными параметрами $z_0, \bar{\psi}, \bar{\theta}$ — фиксированными значениями координат конфигурационного пространства адсорбированной молекулы. Функция распределения адсорбированных молекул имеет максимум в этой точке конфигурационного пространства:

$$n(z_0, \bar{\psi}, \bar{\theta}) = \max n(z, \psi, \theta),$$

что можно записать в дифференциальной форме:

$$\delta n(z, \psi, \theta) \Big|_{\max} \equiv \left(\frac{\partial n}{\partial \psi} \delta \psi + \frac{\partial n}{\partial \theta} \delta \theta + \frac{\partial n}{\partial z} \delta z \right)_{\max} = \frac{\partial n}{\partial w} \delta w(\psi, \theta) \Big|_{z_0} + \frac{\partial n}{\partial S_k} \delta S_k \Big|_{\bar{\psi}, \bar{\theta}} = 0, \quad (5.38)$$

где w — площадь проекции молекулы на поверхность адсорбента, S_k — площадь контакта молекулы с адсорбентом. Приращение первой величины рассматривается при фиксированном, равновесном, расстоянии, а второй — при фиксированных углах, равных равновесным.

Изменение эйлеровых углов (ψ, θ) при $z = \text{const}$ приведет к изменению энергии адсорбции только за счет изменения обобщенного заряда молекулы, связанного согласно (5.35) с проекцией молекулы; энергия, в свою очередь, связана с функцией распределения n законами физической статистики:

$$\begin{aligned} \delta n(w) &= -n(z_0, \bar{\psi}, \bar{\theta}) \cdot [U(\psi, \theta) - U(\bar{\psi}, \bar{\theta})] / RT \propto \\ &\propto q(\psi, \theta) - q(\bar{\psi}, \bar{\theta}) \propto w(\psi, \theta) - w(\bar{\psi}, \bar{\theta}) \equiv \delta w, \end{aligned}$$

$$\text{т. е. } \frac{\partial n(z, \psi, \theta)}{\partial w} \Big|_{z_0} = \text{const}.$$

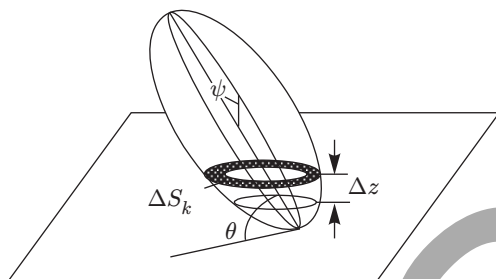


Рис. 5.6. Геометрия контакта молекулы (эллипсоид) с плоскостью адсорбента. Горизонтальные сечения соответствуют разным площадям контакта, отличающимся разной глубиной погружения тела молекулы внутрь адсорбента. Заштриховано кольцо прирастающей площади при погружении на Δz . Показано также главное сечение молекулы — эллипс, построенный на двух наибольших осях эллипсоида. Поворот в его плоскости измеряется углом ψ , а двугранный угол между главным сечением и плоскостью адсорбента — θ

Определим условие контакта молекулы и адсорбента как равновесие при заданных углах ψ, θ (рис. 5.6). Площадь контакта есть площадь сечения тела молекулы на уровне поверхности адсорбента. Малое смещение (на Δz) молекулы от точки равновесия в сторону адсорбента сопровождается пропорциональным ростом площади контакта; так же, пропорционально Δz , растет сила, возвращающая в положение равновесия. Таким образом, сила отталкивания в первом приближении пропорциональна приросту площади контакта. Коэффициент пропорциональности представляет собой давление, которое в силу изотропии не зависит от геометрии погруженного участка молекулы, т. е. не зависит от углов ψ, θ .

С другой стороны, согласно (5.35) сила притяжения пропорциональна площади проекции молекулы, поэтому при равновесии (т. е. при равенстве сил притяжения и отталкивания) *площадь контакта молекулы линейно связана с площадью ее проекции*: $\delta S_k \propto \delta w$. Эта связь в сочетании с характером распределения адсорбированных молекул по площади проекции и условием (5.38) при равновесии приводит к выводу, важному для учета влияния на адсорбцию формы молекулы [35, 36]:

плотность вероятности контакта с плоским адсорбентом одинакова для любой точки выпуклой поверхности адсорбированной молекулы («принцип формы»):

$$\frac{dn}{dS_k} = \text{const} . \quad (5.39)$$

5.3.3. Вывод выражения для стерического фактора жесткой неполярной молекулы

Подстановка значения $P = 1$ (для неполярной молекулы) в формулу (5.25) дает:

$$F = \cos \bar{\theta}. \quad (5.40)$$

Рассмотрим адсорбцию молекулы, представляющей собой однородный эллипсоид, на плоской поверхности однородного адсорбента. Главное сечение молекулы-эллипсоида (с осями $a \leq b \leq c$) ограничено эллипсом с осями b и c и в произвольный момент времени наклонено к поверхности адсорбента под углом θ (см. рис. 5.6). Ввиду остроты функции распределения n вблизи среднего значения угла θ значение $\cos \bar{\theta}$ можно найти приблизительно как среднее значение модуля косинуса угла. Проинтегрируем модуль косинуса угла θ по поверхности эллипсоида S_t , объединяющей участки контакта эллипсоида с плоскостью dS_k . В общем случае S_t — это выпуклая часть поверхности тела.

Так как проекция на главное сечение малой площадки эллипсоида, взятой в месте его касания с поверхностью адсорбента, осуществляется под углом θ , то искомый интеграл равен удвоенной площади главного сечения Φ :

$$F = \cos \bar{\theta} \approx |\cos \theta| = S_t^{-1} \int_{S_t} |\cos \theta| dS_k = 2\Phi / S_t. \quad (5.41)$$

Интегрировали с нормировочным множителем S_t^{-1} ; отсутствие зависящего от угла весового множителя следует из принципа формы (см. (5.39)).

Например, для шарообразной молекулы согласно (5.41) получим $F = 1/2$, а для молекулы в форме сильно вытянутого цилиндра или тонкого тора — $F = 2/\pi$.

Выражение (5.41) имеет отношение не только к эллипсоиду, но и к любому телу, с выпуклой частью поверхности S_t , при этом из площади главного сечения должна быть исключена площадь проекции на него участков вогнутой поверхности тела.

Очевидно, что понятие «вогнутая/выпуклая поверхность молекулы» в рассматриваемом здесь контексте изменится при переходе к адсорбенту с неплоской поверхностью. Ниже (см. п. 5.5.) такие адсорбенты будут представлены так называемыми «идеально шероховатыми адсорбентами».

5.3.4. Стерический фактор нежесткой молекулы

Для нежестких молекул, состоящих из нескольких жестких фрагментов, можно вывести выражение для связи стерического фактора молекулы со стерическими факторами ее фрагментов. Для этого подставим выражение для ОЗ молекулы в виде

$$q = \sum q_j$$

(здесь j — индекс жестких фрагментов) и формулы (5.24) и (5.35) в уравнение для координаты центра масс молекулы:

$$\rho = \sum \mu_j \rho_j, \quad (5.42)$$

где μ_j — отношение массы фрагмента к массе молекулы. В результате получим:

$$F = \sqrt{\sum q_j} / \sum (\mu_j \sqrt{q_j} / F_j). \quad (5.43)$$

Стерический фактор нежестких молекул не ограничен единицей и не может быть охарактеризован косинусом какого либо одного угла.

5.3.5. Модель короткой молекулы

Короткой молекулой назовем молекулу, все атомы которой лежат на выпуклой поверхности, причем для произвольной пары ее атомов нет корреляции между столкновениями с адсорбентом. Такое поведение малых частиц при адсорбции аналогично поведению жестких фрагментов в нежесткой молекуле — как для тех, так и для других характерно правило динамического подобия:

среднее расстояние фрагмента от поверхности адсорбента зависит от характеристик только этого фрагмента.

Иными словами, уравнение (5.24) справедливо не только для всей молекулы, но и для ее частей (с индексом j):

$$\rho_j = d/2 + \sqrt{w_j} / F_j. \quad (5.44)$$

Подставим выражения (5.44), (5.35) и закон сложения ОЗ для жесткой молекулы в уравнение (5.42):

$$F = \left(\sum q_j^{4/3} \right)^{3/8} / \sum (\mu_j \sqrt{q_j} / F_j). \quad (5.45)$$

Простая и достаточно очевидная для алканов «шароигловая» модель, в которой молекула представляется набором шаров (согласно (5.41) $F_j = 1/2$), по массе ($m_j = 12$) и электронному «объему» ($V_j = 4$) соответствующих ато-

мам $C(sp^3)$, и набором игл (согласно (5.41) для узкого цилиндра $F_j = 2/\pi$), соответствующих атомам водорода ($m_j = 1$, $V_j = 1$), описывается согласно уравнению (5.45) удобной формулой:

$$F = 0,637(N_H + 12N_C)(N_H + 4N_C)^{3/8} / (N_H + 25,71N_C), \quad (5.46)$$

где N_H и N_C — соответственно числа атомов водорода и углерода.

На рис. 5.12 (см. раздел 5.6.2) приведено сравнение зависимости константы Генри от температуры, рассчитанной для циклопропана, с экспериментальными данными. Трудная для полуэмпирического подхода (см., например, [1]), эта молекула описывается развиваемой здесь теорией легко и достаточно точно, без каких-либо предположений.

Соотношение (5.45) дает функциональную связь стерического фактора молекулы с массами и стерическими факторами атомов. С помощью этой связи, учитывая также участие массы в энергии согласно (5.17)–(5.19), можно объяснить различие в сорбируемости изотопозамещенных молекул.

На рис. 5.17 приведены температурные зависимости для констант Генри изотопов метана. Согласно (5.21) и (5.24), увеличение стерического фактора приводит к уменьшению константы Генри. Так как у водорода стерический фактор выше, чем у углерода, то увеличение массовой доли изотопов водорода ведет к увеличению стерического фактора молекулы, а значит, к уменьшению константы Генри, и наоборот, увеличение массовой доли изотопа углерода приводит к увеличению константы Генри. В том же направлении усиливаются различия, диктуемые теплоемкостью согласно (5.17)–(5.19). Этот вывод соответствует экспериментальным результатам, приведенным у Киселева [1].

Однако встречаются хроматографические эксперименты [42, 43], где порядок выхода изотопозамещенных молекул не соответствует приведенному объяснению. Мы показали, что в их условиях заметным фактором становится конкурентная сорбция, напрямую связанная с массой вытесняющей молекулы: чем больше масса молекулы, тем легче вытесняется с сорбирующего центра частица газа-носителя и тем дольше молекула находится в зоне вандерваальсова притяжения. К величине константы Генри, полученной для взаимодействия «молекула — адсорбент», добавляется член, пропорциональный доле поверхности, заполненной частицами носителя, и квадратному корню из отношения масс молекулы и частицы носителя. Подробное обсуждение данного вопроса дано в работе [44].

У достаточно крупных молекул эквивалентность динамических условий для всех элементов молекулы нарушается: это видно из того, что функция (5.46) возрастает с ростом числа атомов, выходя за ограничение для жесткой молекулы: $F \leq 1$. Причиной его нарушения является отставание роста числа неколебательных степеней свободы жесткой молекулы от

роста числа ее атомов (соответственно: 3, 5, 6, 6, ... для 1, 2, 3, 4, ... атомов), приводящее к взаимозависимости соударений атомов с адсорбентом. Рассмотрение корреляций движения атомов жесткой молекулы приводит к модели жесткой ломаной.

5.3.6. Модель жесткой ломаной

Большой вклад в выражение (5.46) массивных атомов оправдывает рассмотрение ниже только остова молекулы. Часто молекулу можно представить в виде линейной цепи из одинаковых звеньев с фиксированными углами: валентными и внутреннего вращения. Последние получаются при рассмотрении возможных конформаций молекулы для достаточно низких температур, при которых барьеры внутреннего вращения не преодолеваются. Все наиболее часто повторяющиеся (т. е. «разрешенные») конформации можно представить как элементы одной фигуры, получающейся из произвольной конформации путем «разрешенных» поворотов вокруг каждой из связей, при закреплении молекулы по одной из связей (например, первой). Тело, ограниченное поверхностью, на которой лежат концевые связи конформеров (назовем его телом молекулы), является тем объектом, который отражает распределение и стерический фактор конформаций молекулы со структурой жесткой ломаной. Пусть O — начальный сегмент цепи, являющийся общим для всех конформаций молекулы. Средний косинус угла θ , который образует с сегментом O концевой сегмент некоторого конформера, мультипликативен [39]:

$$\overline{\cos\theta} = \exp(-s/c), \quad (5.47)$$

где s — длина цепи от конца сегмента O ; c — средняя длина недеформируемого элемента молекулы (персистентная длина). Величина s пропорциональна числу сегментов цепи без единицы, т. е. числу *изломов* молекулы: $z = s/s_1$ (s_1 — длина сегмента). Величина F , с учетом усреднения по углу ψ и принципа формы, равна величине среднего по модулю косинуса угла между элементом поверхности (т. е. концевым сегментом соответствующего конформера) и главным сечением тела молекулы (в плоскости которого лежит первый сегмент), следовательно:

$$F = \exp(-z/k); \quad k = c/s_1. \quad (5.48)$$

Из выражения (5.48) следует, что если для достаточно *больших* частей **a** и **b** жесткой ломаной молекулы **ab** известны их индивидуальные характеристики F_a и F_b , то, учитывая исключение двух изломов при разбении молекулы по числу звеньев, получим:

$$F_{ab} = F_a F_b \exp(-2/k). \quad (5.49)$$

Из формулы (5.49), в частности, следует, что *стерический фактор разветвленной молекулы с длинными линейными цепями равен стерическому фактору линейного изомера*.

Число изломов для *циклических* молекул равно числу их сегментов (l_c), однако набор конформаций циклической молекулы эквивалентен набору конформаций линейной молекулы с вдвое меньшим числом изломов: $z_c = l_c/2$. Как показано в работах [35, 36], число l_c включает только те сегменты циклической молекулы, которые касаются адсорбента.

Другое следствие модели жесткой ломаной относится к двойным и тройным связям молекулы. Представив их формально, как двухзвенные циклы, содержащие только один сегмент, способный касаться адсорбента, получим, согласно (5.49), формулу для эффективного числа изломов молекулы, включающей циклы и кратные связи:

$$z = z_R - \frac{1}{2}(n_{dR} + n_{tR}) + \frac{1}{2} \left[l_c - \frac{1}{2}(n_{dc} + n_{tc}) \right] + 2, \quad (5.50)$$

где z_R — число изломов ациклической части молекулы, n_{dL} , n_{tL} — число двойных и тройных связей в линейной части молекулы; n_{dc} , n_{tc} — число двойных и тройных связей (касающихся адсорбента) в ее циклах.

Выражение (5.49) имеет асимптотический характер. Более строго следует усреднять произведения стерических факторов участков ломаной по всем конформациям (числом N) — подобно тому как определяют функцию Грина макромолекулы:

$$F = N^{-1} \sum (F_1 \cdot \dots \cdot F_n), \quad (5.51)$$

где F_1, \dots, F_n — стерические факторы n частей молекулы при условии, что концы каждой из частей принадлежат выпуклой поверхности молекулы.

Постоянная k для алканов была определена в работе [36] при стыковке результатов расчета стерического фактора молекулы пропана с помощью соотношения (5.51) и модели коротких молекул (5.46): $k = 4/\ln 2 = 5,77$. Ее подстановка в (5.48) дает:

$$F = 2^{-z/4}. \quad (5.52)$$

Подстановка выражения (5.50) в формулу (5.52) позволяет найти стерический фактор любой молекулы углеводорода, представляемой жесткой ломаной.

Из формулы (5.51) следует, что стерические факторы молекул-изомеров с короткими ответвлениями могут заметно различаться. Формула (5.50) неспособна учесть такие слишком тонкие для нее различия. Освещение этого вопроса, опирающееся на топологическую характеристику молекулы, дано ниже.

5.4. Метод расчета стерического фактора жесткой молекулы с применением топологического молекулярного дескриптора — вектора маршрутов

Рассмотрим однородные молекулы, т. е. идеальные объекты, состоящие из одинаковых атомов, соединенных одинаковыми связями. К ним близки, например, углеродные остовы молекул насыщенных углеводородов, поскольку обычно влиянием атомов водорода на вандерваальсову форму молекулы можно пренебречь. Для расчета стерического фактора однородных молекул весьма эффективным оказался метод, основанный на представлении молекулы графом и получении количественной информации о нем в виде вектора длин межатомных маршрутов [45, 46]. Этот метод позволил успешно провести априорный расчет констант Генри и индексов Ковача для широкого круга линейных, разветвленных и циклических углеводородов.

В основе способа расчета стерического фактора жесткой ломаной лежит тот факт, что корреляции движения атомов экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы [39]. Набор корреляций для каждого атома можно представить в виде вектора, компоненты которого определяются длиной цепочек связей (или маршрутов) между этим атомом и каждым из остальных атомов молекулы. Для всей молекулы набор таких векторов-строк образует матрицу — функцию от матрицы длин маршрутов между атомами. Ниже мы покажем, что свойства этой матрицы (точнее, составленный на ее основе вектор длин межатомных маршрутов) определяют возможности адсорбционного проявления структуры молекулы.

5.4.1. Вектор маршрутов

Для молекулярного графа, содержащего n вершин, определим вектор маршрутов согласно следующим правилам [47]:

1. Граф связан, т. е. между любыми двумя вершинами j и j' имеется *связь*, проложенная по ребрам графа (здесь связь понимается не в химическом, а в топологическом смысле; химической же связи соответствует ребро графа).
2. Произвольная связь jj' осуществляется непустым множеством $M_{jj'}$ различных маршрутов — несамопересекающихся цепочек ребер графа с концами в вершинах j и j' .
3. Вклад i -го маршрута длиной m ребер (обозначим множество таких маршрутов у пары вершин как $m_{jj'}$) в мощность связи w_i соответствует порядку вершин v , через которые он проходит, по формуле:

$$aw_i^{-1} = \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1); \ln w_i = \ln a - \sum_{k=1}^{m-1} \ln (v_{ki} - 1), \quad (5.53)$$

где $k = 1, \dots, m-1$ — номера вершин, через которые проходит маршрут, концевые вершины имеют номера 0 и m и не участвуют в выражении.

4. Нормировочная константа a выбирается из условия равномошности и изотропности связей для любых пар вершин:

$$\sum_{i \in M_{jj'}} w_i = \text{const} = 2. \quad (5.54)$$

Следовательно, для связи jj' получим

$$a = \frac{2}{\sum_{i \in M_{jj'}} \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1)^{-1}}, \quad (5.55)$$

что подставим в (5.53), и сложим мощности для маршрутов длиной m

$$w_{jj'}(m) = \sum_{i \in M_{jj'}} w_i = \frac{2 \sum_{i \in M_{jj'}} \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1)^{-1}}{\sum_{i \in M_{jj'}} \prod_{k=1}^{m-1} (v_{ki} - 1)^{-1}}. \quad (5.56)$$

5. Вектор маршрутов содержит $n-1$ компоненту; m -я компонента равна сумме мощностей маршрутов длиной m по всем связям графа (рис. 5.7):

$$b_m = \sum_{j < j'} w_{jj'}(m). \quad (5.57)$$

На рис. 5.7 приведен пример, поясняющий процедуру расчета вклада связи jj' в вектор маршрутов. Между точками j и j' по ребрам графа можно построить следующие маршруты: $jABj'$, $jACj'$, $jABDj'$, $jE...Dj'$, $jE...DBj'$, $jE...DBACj'$. Примем для определенности, что связь через другую часть графа, обозначенную как «...», отсутствует. Тогда имеем первые 3 маршрута, для которых согласно (5.53) получим: $w_1 = a/2 \cdot 2 = a/4$, $w_2 = a/2 \cdot 1 = a/2$, $w_3 = a/2 \cdot 2 \cdot 2 = a/8$, а в соответствии с (5.55) — $a = 2 / \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{8} \right) = 16/7$. Вклад этой пары в вектор маршрутов отличается от нуля только для 3-й и 4-й компонент: вклад в 3-ю компоненту согласно (5.56) равен $w_1 + w_2 = 12/7$, а в 4-ю — $w_3 = 2/7$.

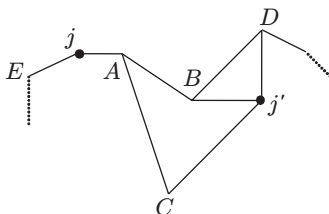


Рис. 5.7. Пример расчета вклада связи jj' в вектор маршрутов. Маршруты связи jj' : $jABj'$, $jACj'$, $jABDj'$, $jE...Dj'$, $jE...DBj'$, $jE...DBACj'$. Примем для определенности, что связь через другую часть графа, обозначенную как «...», отсутствует. Тогда имеем первые 3 маршрута, для которых получим: $w_1 = a/2 \cdot 2 = a/4$, $w_2 = a/2 \cdot 1 = a/2$, $w_3 = a/2 \cdot 2 \cdot 2 = a/8$ и $a = 2 / \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{2} + \frac{1}{8} \right) = 16/7$. Вклад этой связи в вектор маршрутов, например в его 3-ю компоненту b_3 , равен $w_1 + w_2 = 12/7$

Если обозначить все связи (напомним, что здесь мы понимаем связи не в химическом, а в топологическом смысле) ребрами, оставив те же вершины, то согласно утверждению 1 такой граф будет полным. Число ребер полного графа равно $n(n-1)/2$, а согласно утверждению 4 получим, что суммарная мощность графа — вдвое больше: $n(n-1)$. Отсюда следует выражение для суммы компонент вектора маршрутов:

$$\sum_{m=1}^{n-1} b_m = n(n-1). \tag{5.58}$$

Отметим, что правило 3, приводящее к соотношению (5.53), определяет характер учета вершин. С математической точки зрения это правило выглядит естественным. В молекуле, однако, вершина структурного графа соответствует атому, а порядок вершины — координационному числу, т. е. валентности атома. Таким образом, задавая правило 3, мы характеризуем атомы в молекуле. Одним из вариантов для молекул углеводородов является задание порядка вершины постоянным, равным 4, имея в виду валентность атомов углерода. В этом случае целесообразно исключить экспоненциальное уменьшение компонент вектора маршрутов (связанное, согласно (5.53), с длиной маршрутов) введением компенсационного множителя, превращающего все пути, связывающие рассматриваемую пару вершин, в равновероятные²:

$$(5.53) \Rightarrow w_i = a.$$

² В дальнейшем, не оговаривая особо, мы будем применять именно это правило.

при равновесии линейно связана с площадью ее проекции. В свою очередь, функция распределения адсорбированных молекул по углу, образуемому с поверхностью адсорбента, пропорциональна энергии адсорбции, т. е. — обобщенному заряду, а значит — площади проекции молекулы на поверхность адсорбента. Таким образом, вероятность контакта пропорциональна площади контакта, т. е. плотность вероятности контакта постоянна и не зависит от точки контакта. Из принципа формы следует выражение для стерического фактора молекулы.

Подчеркнем, что при вычислении стерического фактора на результат влияет не весь объем молекулы, а только точки (атомы), способные контактировать с адсорбентом. В случае плоского адсорбента такими точками являются точки выпуклой поверхности молекулы.

Введем понятие «идеально шероховатого адсорбента» как адсорбента, одинаково легко соприкасающегося с любым атомом молекулы [46]. При адсорбции молекулы на идеально шероховатом адсорбенте стерический фактор зависит не только от ее формы, но и от внутренней структуры молекулы. Выступы идеально шероховатого адсорбента «прощупывают» весь объем молекулы. Для расчета вектора маршрутов, определяющего величину стерического фактора, в этом случае нужно рассматривать все маршруты, а не только те, которые проведены между точками выпуклой поверхности молекулы. Ниже будем предполагать именно такой характер контакта атомов молекулы и адсорбента.

Взяв большую выборку столкновений с адсорбентом для молекулы, состоящей из n атомов, получим $n-1$ группу с различной парной корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: 1-я группа — для пар атомов, связанных маршрутами длиной в одну связь, 2-я — в 2 связи, ..., k -я — в k связей ($1 \leq k \leq n-1$).

Из принципа формы следует, что частота встречи k -й группы пропорциональна компоненте b_k вектора длин межатомных маршрутов. Таким образом, согласно сделанным выше утверждениям, вероятность того, что между двумя последовательно сталкивающимися с адсорбентом атомами длина маршрута составляет k ребер, равна $b_k/n(n-1)$ (назовем эту вероятность кратко «парной»).

Количество информации о структуре молекул, отображаемое вектором длин межатомных маршрутов, коррелирует с адсорбционными свойствами молекул. Так, если последовательно сталкивающиеся с адсорбентом атомы молекулы связаны коротким маршрутом, то отталкивающий импульс, приобретаемый первым из них, в среднем меньше, чем в случае длинного маршрута между ними. Следовательно, случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, соответствуют большей адсорбции, чем случаи с длинными межатомными маршрутами.

Выше выведено простое выражение (5.52) для стерического фактора линейной молекулы, представляющей собой жесткую ломаную с $z = n - 2$ изломами (n — число атомов в молекуле):

$$F = 2^{-z/4}.$$

Если перейти к рассмотрению более сложной молекулы, составленной из длинного линейного участка, содержащего $n - s_0$ атомов, и коротких ответвлений, содержащих s_0 атомов, то в связи с тем, что на форме молекулы наличие коротких ответвлений почти не скажется, получим:

$$\ln F \approx \frac{(s_0 - n + 2) \ln 2}{4}. \quad (5.59)$$

Обратим внимание, что у вектора маршрутов такой молекулы имеются нулевые компоненты и их число равно s_0 .

Стерический фактор является функцией Грина макромолекулы и поэтому пропорционален произведению парных вероятностей, т. е. он мультипликативен по отношению к компонентам вектора маршрутов. Вектор маршрутов линейной молекулы имеет вид $\{b_k\} = \{2(n-1), 2(n-2), \dots, 2\}$. Непосредственным вычислением можно убедиться, что для линейной молекулы справедливо приближенное равенство:

$$\ln F_{\text{lin}} = \frac{(2-n) \ln 2}{4} \approx -\frac{\sum_{k=1}^{n-1} \ln k!}{n+2} \equiv -\frac{\sum_{k=1}^{n-1} \ln \Gamma(b_k/2+1)}{n+2}, \quad (5.60)$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера.

Обобщив выражения (5.59) и (5.60) на произвольную молекулу, представимую однородным графом с вектором маршрутов $\{b_k\}$, получим:

$$\ln F \approx \frac{\sum_{k=1}^{n-1} [\ln k! - \ln \Gamma(b_k/2+1)]}{n+2} + \frac{(s_0 - n + 2) \ln 2}{4}, \quad (5.61)$$

где s_0 — число нулевых компонент вектора $\{b_k\}$.

В случае молекул, не однородных по связям и/или атомам, нами было показано [48], что их стерический фактор также описывается выражением (5.61) при условии, что к вектору маршрутов однородного графа прибавлен вектор-«слово», характерный для имеющегося в молекуле вида неоднородности.

5.4.3. Добавочный вектор для описания неоднородных молекул

Форма неоднородных молекул — молекул, содержащих разные по природе атомы (водород не рассматривается в этом смысле) или связи, не в полной мере описывается приведенным выше методом. А именно: с помощью модели однородного графа нельзя учесть влияние на форму непредельного углеводорода положения двойной связи или оценить различие в адсорбции геометрических изомеров (определяемых относительно двойной связи).

Решить эту проблему позволяет метод *добавочного вектора маршрутов*, заключающийся в суммировании вектора, найденного для однородного графа, и вектора, характеризующего замену простой связи на кратную или атома углерода на другой атом.

В общем случае вектор \mathbf{b} графа, описывающего неоднородную по связям молекулу, например молекулу непредельного углеводорода, может быть представлен как сумма вектора \mathbf{p} однородной по связям молекулы, у которой вместо кратных связей — простые, и добавочного вектора \mathbf{o} — характеристики кратных связей. Сумма компонент вектора \mathbf{b} согласно (5.58) равна аналогичной сумме для вектора \mathbf{p} . Отсюда следует, что сумма компонент добавочного вектора должна равняться нулю.

Атомы при кратной связи притягиваются к адсорбенту сильнее других, что сказывается на распределении парной вероятности столкновений с адсорбентом: так, если столкновения пары атомов сопровождаются сближением кратной связи с адсорбентом, то вероятность растет, и наоборот, при последовательности столкновений, при которой кратная связь удаляется — снижается. Для большинства ситуаций сближение и удаление кратной связи взаимно компенсируются, это — очевидно, если учесть симметрию последовательных столкновений по отношению к обращению знака времени. Так, для непредельного углеводорода с концевой двойной связью вектор маршрутов не отличается от вектора для однородной молекулы с простой связью вместо двойной.

Рассмотрим в случае линейных молекул маршрут максимальной длины для *цис*-изомера непредельного углеводорода. При обходе соответствующего графа найдем, что такой маршрут имеет два варианта: в первом он проходит по вогнутой стороне, а во втором — по выпуклой стороне молекулы. Существование двойной связи в средней части молекулы приводит к практической неосуществимости подхода молекулы вогнутой стороной к поверхности адсорбента, т. е. вместо двух возможных маршрутов реализуется только один (последняя компонента его добавочного вектора $o_{n-1} = -1$). Для *транс*-изомера найдем, напротив, что оба варианта максимального маршрута равновероятны ($o_{n-1} = 0$). Далее заметим, что участок

молекулы, содержащий цепь из $n - m - 1$ простых связей и двойную связь, находящуюся в m -положении ($m \leq n/2$), одинаков для цис- и транс-конформеров. Поэтому $(n - m)$ -е компоненты векторов \mathbf{o} у них одинаковы.

Вектор \mathbf{o} вносит локальное искажение в вектор \mathbf{p} для однородной молекулы. Характеристикой мощности такого искажения служит полусумма модулей компонент вектора \mathbf{o} (обозначим ее как o). Эта величина тем меньше, чем дальше кратная связь от концов молекулы, из-за экспоненциального характера затухания корреляций между атомами при росте длины соединяющей их цепочки связей. В соответствии с формулой (5.52), корреляции в алкильной цепи убывают вдвое (т. е. существенно) на длине в 4 связи. Учтем также, что из-за различия векторов \mathbf{o} в последней компоненте величина o для цис-изомера не меньше, чем для транс-изомера.

Перечислим **правила**, определяющие вид добавочного вектора для кратной связи в положении $1 < m \leq n/2$:

- сумма компонент равна 0,
- первые $n - m - 2$ компонент равны 0,
- последняя компонента для цис-(транс-) изомера равна -1 (0),
- m -я компонента с конца одна и та же для обоих изомеров,
- полусумма модулей компонент растет с шагом $\Delta o = 1$ с ростом величины $4 - m$.

Для короткой молекулы бутена-2 эти правила вступают в противоречие друг с другом, но уже для пентенов дают удовлетворительные поправки (табл. 5.2).

Пользуясь правилами, найдем, что $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0\}$ для транс-алкенов-4 и $\{0, \dots, 0, 1, -1\}$ для цис-алкенов-4. Для алкенов-3 цис-конформации соответствует вектор $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 2, -1, -1\}$, а так как m -е с конца компоненты этого вектора для обеих конформаций одинаковы, то транс-алкенам-3 отвечает $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 2, -2, 0\}$; для алкенов-2 найдем, что транс-конформации соответствует $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 3, -3, 0\}$, а цис-конформации — вектор $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 4, -3, -1\}$. Как легко заметить, добавочные векторы одинаковых изомеров молекул разной длины имеют одинаковый набор ненулевых компонент — своего рода «слово», характеризующее изомер.

При составлении вектора \mathbf{o} для *алкинов* можно исходить из приблизительного соответствия конформации с тройной связью конформации с двумя последовательными (кумулярованными) двойными связями, находящимися в равной мере в цис- и в транс-конформации.

При описании разветвленных молекул, содержащих кратные связи, вектор \mathbf{o} определяется наиболее длинным линейным радикалом с такой связью.

При описании стерического фактора *цикленов* учтем, что по конформационному набору они эквивалентны линейным структурам приблизи-

тельно с вдвое меньшим числом ребер. Так, для малых цикленов вплоть до циклооктена геометрическая изомерия, связанная с двойной связью, отсутствует, и их добавочные векторы равны нулю. Циклонену соответствует пентен-2 с характерными для него «словами» добавочных векторов. Циклоундецену соответствуют одновременно гексен-2 и гексен-3, поэтому их «слова» усредняются.

В табл. 5.2 сравнение расчетных и экспериментальных данных по адсорбции непредельных углеводородов на сквалане проводится для индексов Ковача. Индекс Ковача связан с константой Генри соотношением (1.1):

$$I = 100 \cdot \left(m + \frac{\ln \frac{K}{K_m}}{\ln \frac{K_{m+1}}{K_m}} \right),$$

где m — индекс n -алкана, содержащего m атомов углерода, I — индекс Ковача молекулы, значение константы Генри K которой попадает в интервал между реперными константами $K_m \leq K \leq K_{m+1}$.

В качестве данных для расчета подставлены числа атомов углерода (sp^3 , sp^2 , sp), число циклов в молекуле, вектор длин межатомных маршрутов, полученный как сумма p - и o -векторов, число экранированных электронов, число делокализованных π -электронов, температура. Значения первых трех типов параметров (и связанное с ними число атомов водорода) без труда определяются по структурной формуле молекулы. Число экранированных электронов принимали равным числу метиновых атомов водорода при третичных углеродах или утроенному числу четвертичных углеродов, что обычно соответствует наиболее выгодной конформации адсорбированной молекулы. По правилу определения группы ДПЭ для симметричных диенов с сопряженными связями с четным числом атомов получим 2 ДПЭ, для пентадиена-1,3 — 1 ДПЭ (ось симметрии проходит через центральный атом); для фенила³ — 1 ДПЭ.

Заметим, что экспериментальные данные для геометрических изомеров цикленов различаются сильнее, чем расчетные значения, что, по видимому, связано с недостаточностью аналогии цикла и линейной ломаной при адсорбции на шероховатом адсорбенте. Топология кольцевой структуры отчетливо проявляется в тонких эффектах, возникающих при адсорбции циклических молекул на шероховатой поверхности, о чем пойдет речь ниже.

³ У бензола вблизи плоской поверхности сохраняется симметрия относительно оси, проходящей через середины противоположных связей; ей соответствует $\pi_d = 3$. Однако в неоднородном поле шероховатого адсорбента более устойчива симметрия относительно оси, проходящей через атомы; ей соответствует $\pi_d = 1$.

Таблица 5.2

Результаты расчетов в сравнении с опытными данными [52] по индексам Ковача для адсорбции непредельных углеводов на сквалане

Молекула	Векторы ρ ; σ (когда $\sigma \neq 0$)	Вектор $b = \rho + \sigma$	Числа: экранирован ные связи (s_1) / ДПЭ(π_d)	T, K	Индексы Ковача теор. эксп.	
Пентен-1		8, 6, 4, 2	0/0	323	481	481
Пентен-2-цис	8, 6, 4, 2; 0, 4, -3, -1	8, 10, 1, 1	0/0	323	503	505
Пентен-2-транс	8, 6, 4, 2; 0, 3, -3, 0	8, 9, 1, 2	0/0	323	495	499
Гексен-1		10, 8, 6, 4, 2	0/0	323	582	582
Гексен-2-цис	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 4, -3, -1	10, 8, 10, 1, 1	0/0	323	602	603
Гексен-2-транс	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 3, -3, 0	10, 8, 9, 1, 2	0/0	323	595	597
Гексен-3-цис	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 2, -1, -1	10, 8, 8, 3, 1	0/0	323	590	592
Гексен-3-транс	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 2, -2, 0	10, 8, 8, 2, 2	0/0	323	589	592
2-Метил-пентен-1		10, 10, 6, 4, 0	0/0	323	584	580
3-Метил-пентен-1		10, 10, 6, 4, 0	1/0	323	554	551
2-Метил-пентен-2	10, 10, 6, 4, 0; 0, 3, -3, 0, 0÷ 0, 4, -3, -1, 0	10, 13.5, 3, 3.5, 0	0/0	323	599	598
Гептен-1		12, 10, 8, 6, 4, 2	0/0	323	683	682
Гептен-2-цис	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 4, -3, -1	12, 10, 8, 10, 1, 1	0/0	323	702	702
Гептен-2-транс	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 3, -3, 0	12, 10, 8, 9, 1, 2	0/0	323	695	699
Гептен-3-цис	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 2, -1, -1	12, 10, 8, 8, 3, 1	0/0	323	691	691
Гептен-3-транс	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 2, -2, 0	12, 10, 8, 8, 2, 2	0/0	323	689	687
2-Метил-гексен-2	12, 12, 8, 6, 4, 0; 0, 0, 3, -3, 0, 0÷ 0, 0, 4, -3, -1, 0	12, 12, 11.5, 3, 3.5, 0	0/0	323	696	692
3-Метил-гексен-2-цис	12, 12, 8, 6, 4, 0; 0, 0, 4, -3, -1, 0	12, 12, 12, 3, 3, 0	0/0	323	699	700

Окончание таблицы 5.2

Молекула	Векторы ρ ; σ (когда $\sigma \neq 0$)	Вектор $b = \rho + \sigma$	Числа: экранирован ные связи (s_i) / ДПЭ(π_{it})	T, K	Индексы Ковача теор. эксп.	
3-Метилгексен-2-транс	12, 12, 8, 6, 4, 0; 0, 0, 3, -3, 0, 0	12, 12, 11, 3, 4, 0	0/0	323	694	693
Пентадиен-1, 4		8, 6, 4, 2	0/0	323	465	462
Пентадиен-1, 3-цис	8, 6, 4, 2; 0, 4, -3, -1	8, 10, 1, 1	0/1	323	524	524
Пентадиен-1, 3-транс	8, 6, 4, 2; 0, 3, -3, 0	8, 9, 1, 2	0/1	323	517	515
Гексадиен-1, 5		10, 8, 6, 4, 2	0/0	323	566	562
Циклопентен		5, 5, 5, 5	0/0	323	544	548
1-Метил- циклопентен		7, 7, 7, 7, 2	0/0	323	642	645
1-Этил- циклопентен		9, 9, 9, 9, 4, 2	0/0	323	741	747
3-Этил- циклопентен		9, 9, 9, 9, 4, 2	1/0	323	711	714
1,2-Диметил- циклопентен		9, 9, 10, 9, 4, 1	0/0	323	747	743
Циклогексен		6, 6, 6, 6, 6	0/0	323	661	673
1-Метил- циклогексен		8, 8, 8, 8, 8, 2	0/0	323	756	763
Циклогептен		7, 7, 7, 7, 7, 7	0/0	353	786	785
Циклооктен		8, 8, 8, 8, 8, 8, 8	0/0	353	896	895
Циклононен- цис	9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 0, 0, 0, 0, 0, 4, -3, -1	9, 9, 9, 9, 9, 13, 6, 8	0/0	373	1016	1029
Циклононен- транс	9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 0, 0, 0, 0, 0, 3, -3, 0	9, 9, 9, 9, 9, 12, 6, 9	0/0	373	1014	1024
Циклоун- децен-цис	11, ..., 11; 0, ..., 0, 3, -2, -1	11, 11, 11, 11, 11, 11, 11, 14, 9, 10	0/0	393	1219	1223
Циклоун- децен-транс	11, ..., 11; 0, ..., 0, 2.5, -2.5, 0	11, 11, 11, 11, 11, 11, 11, 13.5, 8.5, 11	0/0	393	1218	1214
Бензол		6, 6, 6, 6, 6	0/1	373	658	650
Толуол		8, 8, 8, 8, 8, 2	0/1	373	761	759
1,3,5-Три- метилбензол		12, 12, 12, 15, 12, 9, 0, 0	0/1	373	974	968

В табл. 5.2 рассмотрены молекулы непредельных углеводородов: линейных, разветвленных и циклических алкенов, диенов, аренов. Использован обширный экспериментальный материал из справочника [52] (для сквалана).

5.5. Особенности адсорбции на шероховатых поверхностях

5.5.1. Характеристика шероховатости поверхности с помощью вектора маршрутов

Условием учета того или иного маршрута в формуле (5.61) является возможность касания его концевыми атомами поверхности адсорбента — значит, стерический фактор молекулы различен в зависимости от того, адсорбирована она на плоском или на шероховатом адсорбенте. Плоский адсорбент не «чувствует» атомы, лежащие на вогнутой поверхности молекулы, поэтому при адсорбции на плоском адсорбенте стерические факторы многих изомеров одинаковы.

Выше уже шла речь об «идеально шероховатом» адсорбенте, поверхность которого одинаково легко соприкасается с любым атомом молекулы. Такими адсорбентами в определенной степени являются неподвижные фазы, применяемые в газо-жидкостной хроматографии: абсорбционное взаимодействие при ничтожно малых количествах сорбата можно рассматривать как *адсорбцию* молекул меньшего размера на сильно развитой поверхности, образованной более крупными молекулами жидкой фазы. Разумеется, такая идеализация тем точнее, чем крупнее молекулы неподвижной фазы и чем тоньше ее пленка.

Адсорбция на *идеально шероховатом адсорбенте*, согласно формуле (5.61), *сильнее всего зависит от структурных различий изомеров*, т. е. метод расчета стерического фактора по вектору маршрутов удобнее применять для описания адсорбции на шероховатых адсорбентах. Расчет же по числу изломов — в соответствии с формулами (5.50), (5.52) — описывает только адсорбцию на плоскости. Однако следует отметить, что большинство реально рассматриваемых молекул имеет выпуклую поверхность, и для них различия в стерическом факторе при адсорбции на плоской или на шероховатой поверхности отсутствуют. Иными словами, расчет стерического фактора по вектору маршрутов может быть применен без существенной ошибки и для случая адсорбции на плоской поверхности.

Шероховатость адсорбента можно калибровать с помощью ряда молекул, содержащих внутренние атомы на разной глубине: изобутан, неопентан, метилпроизводные дифенила и т. п. Тогда характеристика шероховатости будет определяться по отличию вектора маршрутов от идеального

(т. е. построенного по вышеприведенным правилам) вследствие исключения тех маршрутов, концы которых не могут контактировать с поверхностью адсорбента. Это отличие может быть найдено экспериментально: стерический фактор участвует в выражении для константы Генри, т. е. оказывает влияние на хроматографическое удерживание молекулы. По информации такого рода может быть построена классификация адсорбентов по шероховатости.

Другим критерием для такой классификации может служить эффект, описанный ниже, который проявляется при адсорбции циклических молекул. Используя молекулы с кольцами разных размеров, можно охарактеризовать адсорбент по концентрации и размерам выступов.

5.5.2. Эффект тонкой шероховатости: надевание циклической молекулы на выступ поверхности адсорбента

Эффект, о котором здесь пойдет речь, имеет отношение к факту аномального повышения хроматографического удерживания циклоалканов на жидких неподвижных фазах [53], который до недавнего времени не имел удовлетворительного объяснения. Первое описание этого эффекта, основанное на представлении о топологическом характере влияния шероховатой поверхности на адсорбцию молекул, было дано в нашей работе [54].

При адсорбции на шероховатых поверхностях возможно ограничение свободы движения молекул выступами поверхности адсорбента. Такими выступами могут служить, например, атомы водорода, вандерваальсовы границы которых для связи C-H выходят за контуры атомов углерода как сегмент шара радиусом 1,1–1,2 Å и высотой 0,5–0,6 Å. Для достаточно высоких температур перемещение ациклических молекул вдоль поверхности свободное. Ограничение движения топологического характера возникает для циклической молекулы: *цикл не может пересечь поверхность выступа* (рис. 5.9).

Возможны два варианта ограничения приповерхностного движения циклической молекулы: когда запрещено движение вдоль «горизонтальных» осей и нет ограничений для вращательных степеней свободы — в этом случае величина \mathcal{Q} ограничиваемых степеней свободы молекулы равна 2 (состояние «1»); когда запрещено и движение вдоль «горизонтальных» осей, и вращение вокруг них — в этом случае $\mathcal{Q} = 4$ (состояние «2»). Состояния с ограничением по 1 или 3 степеням свободы не являются устойчивыми из-за изотропии поверхности адсорбента.

Рассматривая статистические аспекты поведения моноциклической молекулы вблизи поверхности с выступами, плотность которых ν , заметим, что производная вероятности попадания цикла на выступ (W) по площади цикла (S_c) пропорциональна числу незанятых выступов:

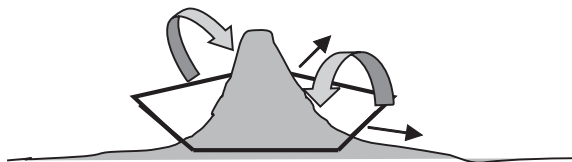


Рис. 5.9. Ограничение свободы движения циклической молекулы при попадании кольцом на выступ шероховатого адсорбента. Показаны две поступательные и две вращательные степени свободы, которых молекула может лишиться

$$dW/dS_c = (1-W)v, \quad (5.62)$$

откуда

$$W = 1 - \exp(-vS_c). \quad (5.63)$$

Для молекулы, задержанной выступом, вступает в действие фактор, связанный с ограничением числа ее степеней свободы движения. Уровень влияния выступа на движение адсорбированной моноциклической молекулы зависит от соотношения их размеров: чем больше диаметр кольца, тем более эффективно выступ ограничивает его движение. С другой стороны, движение атомов ациклической части молекулы не испытывает ограничения со стороны выступов, и от таких атомов на атомы кольца передаются импульсы и моменты вращения, снимающие молекулу с выступа.

Часть молекул (x) из числа попавших циклом на выступ находится в состоянии «1», а другая часть ($1-x$) — в состоянии «2». Тогда для средней величины ограничения степеней свободы адсорбированных молекул, называемой «показателем несвободы», получим:

$$\vartheta = W[2x + 4(1-x)] = 2W(2-x). \quad (5.64)$$

Равновесие двух состояний описывается законом действующих масс:

$$\frac{1-x}{x} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (5.65)$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса. Величина ΔG имеет вид разности значений энергии адсорбции, описываемой формулой (5.19), для двух рассматриваемых состояний:

$$\Delta G = (U_0 - U_{0\lambda})Q + \Delta C_V T/2, \quad (5.66)$$

где U_0 — стандартный потенциал адсорбента (в энергетических единицах), $U_{0\lambda}$ — потенциал адсорбента на небольшой высоте λa_0 над поверхностью; $Q = (\sum V_j)^{3/4}$ — обобщенный заряд жесткой молекулы в

атомных единицах ($\equiv q/e$); ΔC_V — изменение теплоемкости при постоянном объеме.

В процессе смены состояний: «1» → «2», обобщенный заряд молекулы не меняется, однако меняется расстояние молекулы от поверхности. Это небольшое смещение ближе к поверхности имеет величину порядка вертикального размера выступа. Подставив формулу (4.35) в (5.66) получим:

$$\Delta G = 0,851 U_0 Q \lambda^2 + \Delta C_V T / 2. \quad (5.67)$$

Торможение вращательных движений молекулы вокруг горизонтальных осей атомами ее циклической части приводит к появлению изгибных колебаний атомов ациклической части относительно циклической части. В рассматриваемом процессе элементы циклической части теряют поступательную степень свободы, а «незакрепленные» элементы ациклической части, также теряя поступательную, приобретают колебательную степень свободы. Вклад в теплоемкость атомов циклической части равен $-\sigma_c R/2$. Как уже говорилось выше (см. п. 5.1.4), вес колебательной степени свободы в теплоемкости вдвое больше веса любой другой степени свободы, поэтому прирост теплоемкости за счет ациклической части молекулы равен $\sigma_a R/2$, где σ — эквивалент числа независимых атомов (или частей) в жесткой молекуле, (5.17):

$$\sigma = \left(\sum m_j \sum V_j / \sum m_j V_j \right)^{3/4} = Q / \left(\sum \mu_j V_j \right)^{3/4} \equiv g Q,$$

где $\mu_j = m_j / \sum m_j$ — отношение массы атома с индексом j к массе молекулы,

$$g = \left(\sum \mu_j V_j \right)^{-3/4}. \quad (5.68)$$

Число степеней свободы для всей молекулы уменьшается на 2 вращательные, что уже учтено при подсчете степеней свободы частей молекулы, однако при этом циклическая часть недополучила в обмен две колебательные степени свободы; соответствующий им вклад в теплоемкость равен $2R$.

В результате для изменения энергии Гиббса в рассматриваемом процессе «1» → «2» получим:

$$\Delta G = 0,851 U_0 Q \lambda^2 + \left[2 - (Q_c - Q_a) \frac{g}{2} \right] RT. \quad (5.69)$$

Обратим внимание на то, что для жесткого фрагмента имеет место соотношение:

$$Q^{4/3} = Q_c^{4/3} + Q_a^{4/3}.$$

Согласно (5.63)–(5.65) и (5.69) найдем:

$$g = 2 \left[1 - \exp(-vS_c) \right] \left[1 + \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{0,85 U_0 Q \lambda^2}{RT} + 2 - (Q_c - Q_a) \frac{g}{2} \right]} \right]. \quad (5.70)$$

Рассмотрим важный случай адсорбции углеводородов на углеводородной фазе.

Адсорбент

- На длину С–С связи (которую обозначим как a) в насыщенном углеводороде приходится два атома водорода, что в пересчете на площадь поверхности конденсированной углеводородной фазы означает $v \approx 2/a^2$.
- При подстановке в выражение (5.68) параметров для мономера углеводорода ($-\text{CH}_2-$) найдем:

$$g = \left(\frac{12 \cdot 4}{14} + \frac{2 \cdot 1}{14} \right)^{-3/4} \approx 0,38.$$

- Выше (см. п. 5.1.3) для полимерного углеводородного адсорбента была сделана оценка: $U_0 = 2$ кДж/моль.
- Имея в виду размеры выступов, в качестве которых для углеводородных адсорбентов рассматриваются атомы водорода (см. начало данного раздела), $\lambda^2 \sim 0,2-0,3$ (для расчетов возьмем 0,25).

Молекула циклоалкана

- Величину S_c оценим как площадь правильного n_c -угольника:

$$S_c \approx \frac{a^2 n_c}{4 \operatorname{tg} \pi / n_c} \approx \frac{a^2 n_c (n_c - 1)}{4\pi}.$$

(Погрешность последней аппроксимации не превышает 10 %, т. е. не является существенной для наших оценок.) Тогда произведение в показателе экспоненты первой скобки в (5.70) можно оценить следующим образом:

$$vS_c \approx n_c (n_c - 1) / 2\pi. \quad (5.71)$$

- Ниже последовательно перечислены формулы для обобщенных зарядов молекулы, содержащей n атомов углерода и $2n$ атомов водорода, ее цикла и ациклической части:

$$Q = (6n)^{3/4}; \quad Q_c = (4n_c)^{3/4}; \quad Q_a = (6n - 4n_c)^{3/4}. \quad (5.72)$$

Итак, для показателя несвободы насыщенного углеводорода, адсорбированного на поверхности углеводородной фазы, получим:

$$g \approx 2 \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{n_c(n_c-1)}{2\pi} \right] \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{1 + \exp[2 - 0,19(Q_c - Q_a) - 21Q/T]} \right\}. \quad (5.73)$$

Результаты вычислений по формулам (5.72), (5.73), учтенным в общей схеме расчета константы Генри, индекса Ковача (1.1) (см. следующий раздел) удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным (рис. 5.16).

Подчеркнем, что без учета рассмотренного эффекта топологического характера, выделяющего циклические молекулы из ряда прочих алканов, их индексы Ковача лежали бы в том же диапазоне: между $100(n-1)$ и $100n$ (обязательно ниже верхнего предела, так как циклоалканы содержат на 2 атома водорода меньше, чем ациклические алканы); и такой порядок действительно имеет место для адсорбции на плоской поверхности графита. Однако из экспериментальных данных для углеводородных фаз (например, для сквалана) хорошо известно, что индексы многих циклоалканов превышают $100n$.

5.6. Прямая задача моделирования адсорбции

Развитая выше теория адсорбции описывает все необходимые термодинамические и стерические характеристики адсорбции в области Генри для систем, содержащих однородные неполярные адсорбенты и широкий спектр от неполярных молекул до молекул средней полярности. Выведенные выражения имеют аналитический вид, их области определения однозначно заданы, благодаря чему процесс расчета легко алгоритмируется.

Прямая задача моделирования заключается в адекватном описании экспериментов. Для решения прямой задачи предполагается создание программного продукта, позволяющего прогнозировать поведение экспериментальной системы при задании всех ее основных характеристик. Программы для моделирования адсорбции органических молекул на однородных адсорбентах GEOMOL и THENRY разработаны в среде DELPHI моим коллегой и соавтором А. Г. Прудковским.

5.6.1. Техника расчета

Пространственная модель молекулы рассчитывается с помощью программного продукта ChemWindows компании CambridgeSoft, опирающегося на известные программы MM2, MOPAC, способные рассчитать строение и энергию образования молекулы в ряде случаев с достаточной для нас точностью. На этом этапе определяются устойчивые конформеры и оценивается их распределение в свободном состоянии. Файл с декартовыми координатами атомов молекулы и матрицей связности, задающей ее структуру, поступает на вход программы GEOMOL, к исходным данным которой, кроме того, относятся: таблица кратности связей, таблица характеристик атомов (масса, атомный номер, число электронов внешней оболочки, создающих связи и неподеленные пары), барьеры вращения по связям, оси симметрии ненасыщенных структур; характеристики поверхности адсорбента (размеры и укладка атомов).

На первом этапе определяются ориентации молекулы относительно адсорбента. В качестве таковых считаются положения, определяемые трехточечным касанием молекулы с адсорбентом. Для каждой ориентации определяются площадь опоры и число экранированных электронов. Последнее есть число электронов ковалентных связей, удаленных от поверхности адсорбента дальше радиуса экранирования — величины, зависящей от характеристик этих связей (см. главу 3). Площадь опоры, отнесенная к сумме по всем ориентациям, является весовым множителем при усреднении константы Генри.

На втором этапе производится расчет обобщенного заряда, температуры нарушения жесткости и стерического фактора для каждой устойчивой конформации «молекула — адсорбент». Здесь же работает упомянутый выше алгоритм расчета фрагментного строения молекулы (рис. 5.10). В результате работы программы GEOMOL создается файл, содержащий всю информацию, определяющую поведение молекулы при моделировании адсорбции.

Третий этап — расчет зависимости константы Генри от температуры — осуществляется с помощью программы THENRY. Эта программа базируется на выражениях (5.19), (5.21), (5.30), (5.33), (5.43) и учитывает результаты расчета по программе GEOMOL разных фрагментов, конформеров и ориентаций данной молекулы (рис. 5.11). Для работы программы THENRY, кроме того, должны быть заданы параметры адсорбента: сорбционный потенциал и шероховатость поверхности (для графита — соответственно 2,5 кДж/моль и 0; для сквалана — 2,0 кДж/моль и 1).

Ниже приведены примеры, в которых рассчитанные величины сравниваются с экспериментальными. Существует обширный экспериментальный материал по исследованию температурной зависимости константы Генри органических веществ на графитированной термической саже (ГТС), наиболее адекватно отражающей свойства графита как адсорбента. В частности, надежный материал, основанный на экспериментальных данных по адсорбции на ГТС, был получен авторами книги [9] и их коллегами.

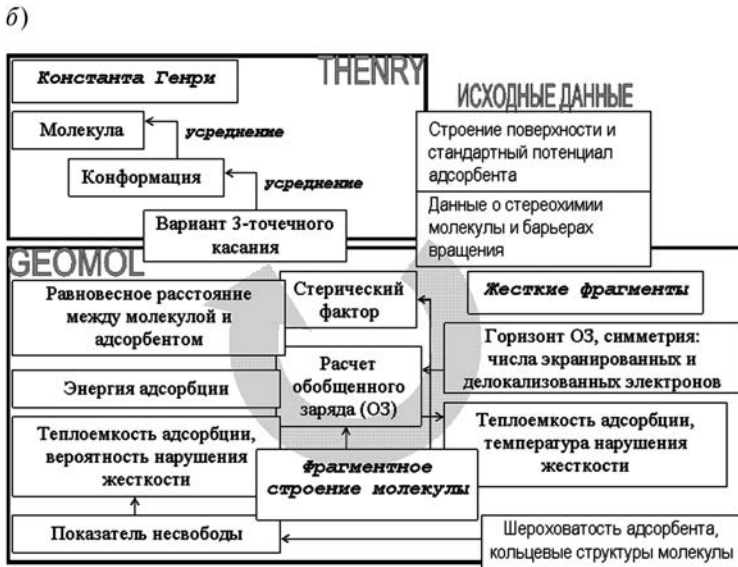


Рис. 5.10. Основные расчетные формулы математической модели адсорбции (а) и алгоритм работы программ (б). Стрелками показано направление расчетов; пересечения прямоугольников указывают на взаимосвязь соответствующих пунктов

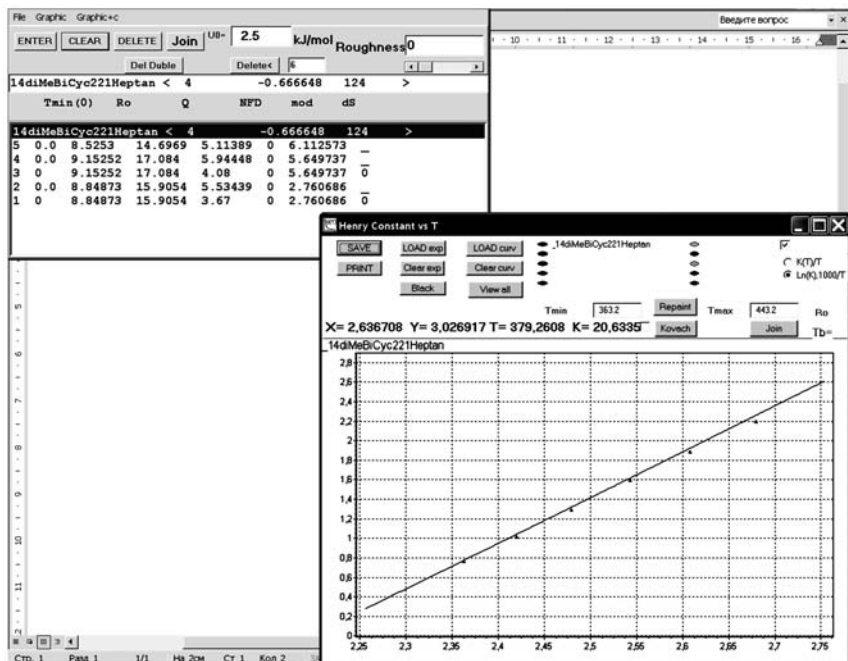


Рис. 5.11. Окна интерфейса программы THENRY. В строчках таблицы (верхнее окно) результаты расчета всех пяти ориентаций молекулы 1,4-диметилбicyclo[2,2,1]-гептана относительно поверхности графита. На графике построена расчетная кривая зависимости логарифма константы Генри от обратной температуры ($1000/T(K)$), нанесены также экспериментальные точки [50, 51]

Помимо того, подробная экспериментальная информация по адсорбции органических молекул на ГТС в виде таблиц зависимости константы Генри от температуры была любезно предоставлена Н. Н. Авгуль.

5.6.2. Примеры, иллюстрации и сопоставление расчетов с экспериментальными данными

Ниже для наглядности расчеты не доводятся до усреднения по вариантам, что, разумеется, программами выполняется в автоматическом режиме.

Априорный расчет константы Генри адсорбции молекул на графите

Молекула циклопропана плохо укладывается в схему расчета с помощью традиционной полуэмпирической теории [1]. Наш метод в приложении к адсорбции этой молекулы на графите прост: ее расчет не отличается от расчета других коротких молекул углеводородов (рис. 5.12).

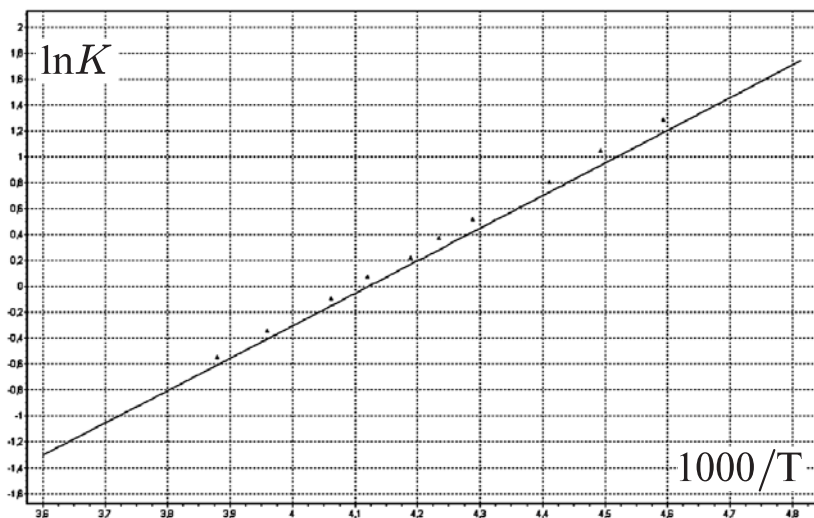


Рис. 5.12. Зависимость логарифма константы Генри (K , $\text{мкм} = \text{см}^3/\text{м}^2$) от обратной температуры (T , К) для адсорбции циклопропана на графите. Линия — теоретический расчет, точки — эксперимент

Молекула циклопентана является «математической» молекулой, имеющей две стороны (рис. 5.13). Если ее положить на плоскость, то в одном случае будет две экранированные С–Н связи, а в другом — одна. На рис. 5.13 приведено сопоставление с экспериментом средней константы Генри.

Найдем термодинамические характеристики адсорбции на графите молекулы этилбензола (рис. 5.14).

Адсорбент плоский (показатель несвободы равен нулю) характеризуется энергетической константой, найденной выше ($U_0 = -2,5$ кДж/моль) и размером атомов $d = 0,34$ нм.

Из-за нежесткости **молекулы** ее расположение относительно адсорбента имеет два варианта: 1) молекула симметрична (ось симметрии проходит через атомы углерода фенила, один из которых связан с радикалом), т. е. в соответствии с правилом, выведенным в главе 3, имеется 1 ДПЭ (табл. 3.2), метил радикала поднят над поверхностью так, что экранированы 3 СН-связи; 2) молекула несимметрична и все атомы (углерода) лежат на плоскости. Нежесткость молекулы задается барьером вращения по связи с фенилом порядка 4 кДж/моль. Жесткими фрагментами являются: фенил с указанной выше осью симметрии (1 ДПЭ) и этил.

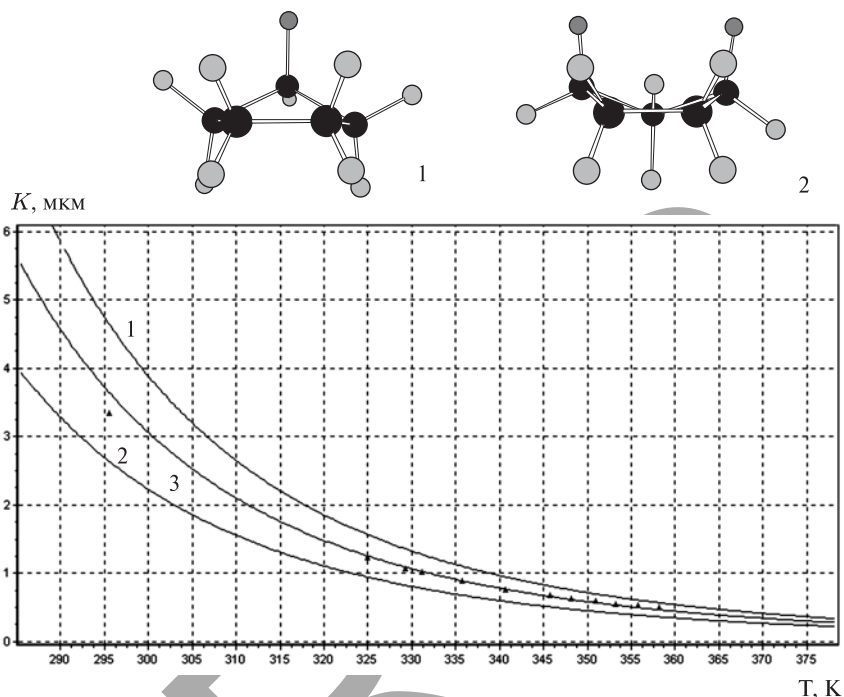


Рис. 5.13. Зависимость константы Генри (мкм) от температуры (К) для адсорбции цикlopентана на графите. Слева показаны два почти равновероятных случая горизонтального расположения молекулы цикlopентана. В варианте 1 (кривая 1) экранирована связь с одним атомом водорода. В варианте 2 (кривая 2) экранированы связи с двумя атомами водорода. Кривая 3 соответствует среднему значению константы Генри. Точки — эксперимент

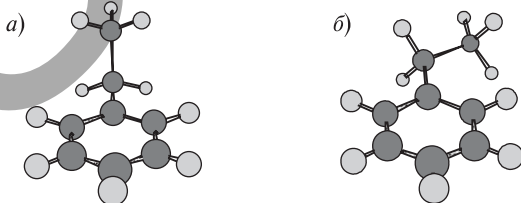


Рис. 5.14. Молекула этилбензола, смоделированная и оптимизированная с помощью полуэмпирических моделей МОРАС-7 и MM2 программой Chem.3D-5Pro. Показаны две конформации молекулы, одна из которых симметричная (а) с внутренней энергией $-7,82$ кДж/моль (абсолютный минимум), а другая плоская (б) с внутренней энергией $-3,75$ кДж/моль (максимум для рассматриваемого вращения). Представленной информации достаточно для расчета адсорбции молекулы на графите

Расчет энергии адсорбции

Потенциальную энергию адсорбции находим по формуле (4.34), записанной в виде:

$$U = (U_0/e) \sum q,$$

где суммирование производится по фрагментам. Для 1-го варианта найдем: $-46,9$ кДж/моль, для 2-го варианта: $-53,4$ кДж/моль.

Расчет теплоемкости производится по формуле (5.18) при суммировании по фрагментам. Для фенила получим $\sigma = 5,0$, а для двух вариантов этила, соответственно: $\sigma = 1,5$ и $2,4$; поэтому $\Delta C = 27,0$ Дж/моль·К и $30,8$ Дж/моль·К, соответственно для 1-го и 2-го вариантов. С помощью найденных значений по формуле (5.27) определим температуру нарушения жесткости молекулы этилбензола:

$$T_b = W_b / \Delta C.$$

Она равна для 1-го варианта 150 К, а для 2-го варианта 130 К.

При температурах выше 150 К энергия адсорбции молекулы этилбензола на графите лежит между $E_1 = -46,9 + 0,027T$ и $E_2 = -53,4 + 0,031T$ (кДж/моль).

Расчет стерического фактора

При температурах до 150 К адсорбированная молекула этилбензола — жесткая. Для такой молекулы вектор маршрутов, определенный по приведенным выше методикам, равен: $\{10, 10, 10, 10, 10, 4, 2\}$. Этому вектору соответствует стерический фактор $F = 0,398$.

При более высоких температурах стерические факторы фрагментов рассматриваются отдельно: для фенила $\mathbf{b} = \{6, 6, 6, 6, 6\}$, $F = 0,602$; для этила по формуле для коротких молекул найдем $F = 0,857$. Для всей нежесткой молекулы получим $F = 0,826$ и $0,852$, соответственно для 1-го и 2-го вариантов.

Полученные значения подставим в выражение для константы Генри и усредним варианты. Результат расчета представлен средней линией на рис. 5.15.

Удовлетворительная точность, демонстрируемая в априорных расчетах, позволяет не только различить различные конформации, но и установить геометрию и режим касания адсорбированной молекулой плоского адсорбента.

Расчет удерживания на идеально шероховатом неполярном адсорбенте

Рассмотрим решение задачи по адсорбции молекулы этилбензола на сквалане.

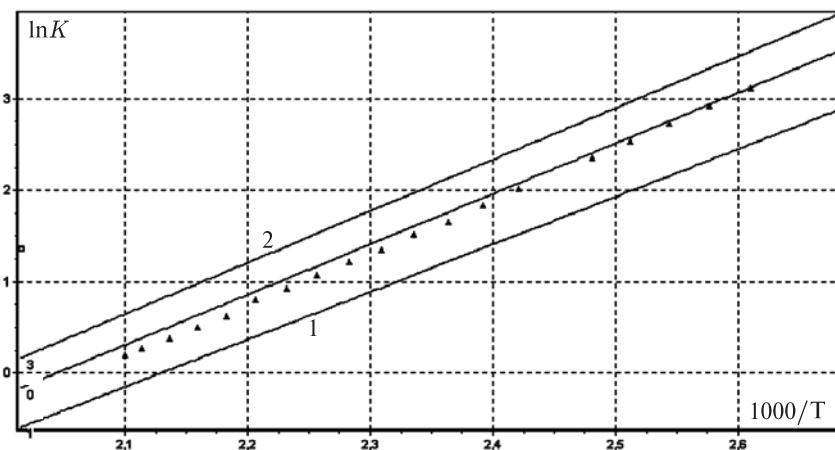


Рис. 5.15. Сравнение расчета (средняя линия) с экспериментом (точки) по адсорбции этилбензола на ГТС. Линии 1 и 2 соответствуют вариантам расчета

Общая характеристика системы

Адсорбент может условно рассматриваться как идеально шероховатый (показатель несвободы определяется по формуле (5.73)) неполярный, характеризуется найденными выше энергетической константой ($U_0 = -2,0$ кДж/моль), и размером атомов $d = 0,34$ нм. Так же как и в случае адсорбции на графите, рассмотрим два варианта: 1) молекула симметрична (плоскость симметрии проходит через диаметральные атомы углерода фенила и атомы радикала), т. е. в соответствии с правилом подсчета делокализованных π -электронов имеется 1 ДПЭ, метил радикала поднят над поверхностью так, что экранированы 3 СН-связи; 2) молекула несимметрична и все атомы углерода лежат на плоскости. Нежесткость молекулы задается барьером вращения по связи с фенилом порядка 4 кДж/моль. Жесткими фрагментами являются: фенил с осью симметрии, проходящей через атомы (1 ДПЭ), и этил.

Расчет энергии адсорбции

Расчет обобщенного заряда уже произведен выше: у фенила он равен 14,14; у этила по 1-му варианту равен 4,30, а по 2-му варианту 6,85.

Потенциальную энергию адсорбции находим для 1-го варианта: $-36,0$ кДж/моль, для 2-го варианта: $-41,0$ кДж/моль.

Расчет теплоемкости производится с учетом показателя несвободы при суммировании по фрагментам. Как и выше, для фенила получим $\sigma = 5,0$, а для двух вариантов этила, соответственно: $\sigma = 1,5$ и $2,4$; показатель несвободы для фенила равен: 2,41, поэтому $\Delta C = 17,0$ Дж/моль·К и 20,8 Дж/моль·К, соответственно для 1-го и 2-го вариантов. С помощью

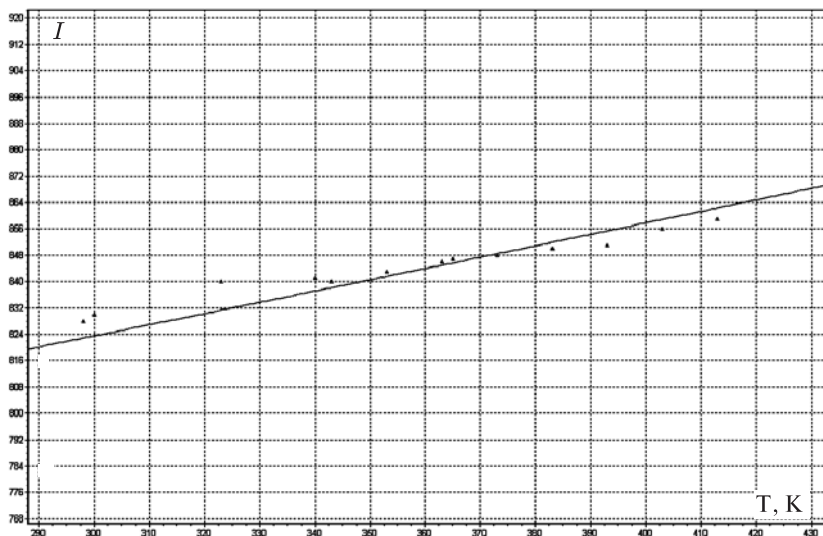


Рис. 5.16. Сравнение расчета (линия) с экспериментом (точки, [52]) по адсорбции этилбензола на сквалане

найденных значений определим температуру нарушения жесткости молекулы этилбензола: для 1-го варианта 240 К, а для 2-го варианта 195 К. При температурах выше 240 К энергия адсорбции молекулы этилбензола на сквалане лежит между $E_1 = -36,0 + 0,0170T$ и $E_2 = -41,0 + 0,0208T$ (кДж/моль).

Расчет стерического фактора

Расчет стерического фактора ничем не отличается от приведенного выше для случая адсорбции на графите. При температурах выше 240 К получим $F = 0,826$ и $0,852$ соответственно для 1-го и 2-го вариантов.

Полученные для двух вариантов значения подставим в выражение для константы Генри и усредним. Среднюю величину используем для вычисления индекса Ковача (необходимые для такого расчета константы Генри соответствующих n-алканов определяются аналогично). Результат расчета представлен на рис. 5.16. Использован экспериментальный материал из справочника [52] (для сквалана).

Закончим рассмотрение прямой задачи моделирования адсорбции примером априорного расчета адсорбции молекул изотопов метана на графите. На рис. 5.17 показаны зависимости $\ln K - 1000/T$ для метана (для сравнения даны точки экспериментальной зависимости для адсорбции этой молекулы на ГТС), тетрадейтерийуглерода-12, тетратритийуглерода-12 и тетрапротийуглерода-14.

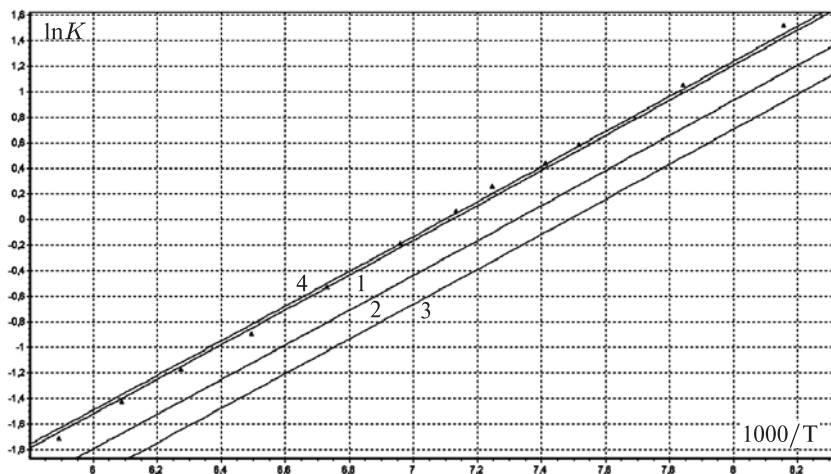


Рис. 5.17. Теоретические зависимости $\ln K$ — $1000/T$ адсорбции на графите для метана (1), тетрадейтерийуглерода-12 (2), тетратритийуглерода-12 (3) и тетрапротийуглерода-14 (4). Для сравнения даны точки экспериментальной зависимости адсорбции метана на ГТС

Из сравнения результатов расчета адсорбции метана с экспериментом можно сказать, что ошибка теоретического подхода мала и не превышает экспериментальной ошибки. В то же время правильное предсказание различий в адсорбции изотопов позволяет отказаться от проведения трудоемких и дорогостоящих экспериментов и дает возможность оценить параметры экспериментальной установки для работы с изотопозамещенными молекулами.

5.7. Пример обратной задачи моделирования — хроматоскопии

5.7.1. Проблема хроматоскопии

Идея хроматоскопии, выдвинутая А. В. Киселевым: получение сведений о строении молекул по их хроматографическому поведению — базируется на двух связях: хроматографическое удерживание молекулы определяется константой ее адсорбции, которая, в свою очередь, очень чувствительна к структурным особенностям молекулы. Для решения задачи хроматоскопии необходимо иметь теорию, описывающую влияние изучаемых структурных особенностей на адсорбцию. Ниже мы рассмотрим задачу определения барьеров внутреннего вращения из данных по адсорбции молекулы.

Различают заторможенное и реальное внутримолекулярное вращение [17]: первый термин означает существование полного набора устойчивых

конформаций, получающихся в результате вращения вокруг какой-либо связи, а второй — реальный процесс с вращательной степенью свободы, возникающий при преодолении потенциального барьера, называемого барьером вращения. Преодоление барьера вращения возможно, в частности, у адсорбированной молекулы из-за роста ее внутренней энергии (см. п. 5.2.3).

При появлении у молекулы внутренней вращательной свободы ее энергия адсорбции резко возрастает. Эффект обусловлен не столько тем, что при потере жесткости молекулы ее фрагменты располагаются относительно поверхности однородного адсорбента оптимальным с энергетической точки зрения образом, сколько появлением «зеркального» барьера в середине нежесткой связи, препятствующего обобществлению электронов, находящихся по разные стороны от этой границы (см. п. 3.3.2). Как показано в разд. 5.2, из различия правил суммирования обобщенных зарядов в рамках жесткого фрагмента (3.26) и для связанных нежестко фрагментов (аддитивность) следует, что при нарушении жесткости молекулы ОЗ растет. Для относительного приращения ОЗ в этом случае справедливо неравенство (5.28):

$$\frac{\delta q}{q} \equiv \frac{q_1 + q_2}{\left(q_1^{4/3} + q_2^{4/3}\right)^{3/4}} - 1 > 0.$$

Состояние поверхности адсорбента, покрытой адсорбированными молекулами, меняется с изменением состояния самих молекул. Становясь нежесткими после превышения некоторой температуры (T_b), молекулы скачком меняют состояние. Как следствие, их средняя энергия адсорбции растет по модулю, однако — растет плавно и не сильно. Несмотря на статистическое сглаживание эффекта, он, в принципе, наблюдаем по излому на температурных зависимостях энергии адсорбции, теплоемкости или их функции — константы Генри. Как известно, излом на зависимости теплоемкости служит признаком фазового перехода второго рода [54], так что обсуждаемое изменение состояния адсорбированной фазы, по всей вероятности, представляет собой двумерный фазовый переход второго рода. В литературе данный эффект не идентифицирован. Его описание требует уточнения описания энергии адсорбции по сравнению с традиционными подходами, применяющимися в молекулярно-статистической теории [1, 2, 9, 10].

5.7.2. Определение барьеров внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы Генри в области нарушения жесткости адсорбированной молекулы

Ввиду слабости эффекта, экспериментальное наблюдение его затруднено. Обнаружить его можно путем анализа экспериментальной зависимости константы Генри от температуры с помощью достаточно точной ма-

тематической модели. Трудоемкие исследования коллег [10], развивающих метод хроматоскопии, принципиально не могут привести к обнаружению указанного явления из-за применения как для жестких, так и нежестких молекул правила аддитивности атом-атомных потенциалов.

Описанный выше неэмпирический подход к описанию адсорбции молекул на однородных адсорбентах имеет во многих случаях достаточно высокую точность, позволяющую различать даже адсорбцию структурных и пространственных изомеров. На его базе возможно применение метода обратной задачи, заключающегося в поиске *физической величины* (здесь: величины барьера вращения) — параметра модели, для которого достигается максимальное соответствие теоретических и экспериментальных значений.

Как уже отмечалось, для расчета барьеров вращения использовались экспериментальные данные по адсорбции на ГТС, полученные авторами книги [8].

Применение метода обратной задачи проиллюстрировано на рис. 5.18–5.22. На рис. 5.18 представлена зависимость $\ln K - 1000/T$ для пропионового альдегида на ГТС. При расчете для связи с метилом ($s - 1 = 1$) подставлялось значение барьера вращения 12,3 кДж/моль. Наглядно показано, что значения параметра, соответствующего барьеру вращения по связи с карбонилем ($s - 1 = 2$), варьируют в достаточно узком интервале $7,5 \pm \pm 0,5$ кДж/моль. На рис. 5.19 представлена зависимость $\ln K - 1000/T$ для этилбензола на ГТС. Для барьера вращения по внутренней связи этила задавали 12,3 кДж/моль ($s - 1 = 1$), а определяли барьер вращения по $C(sp^2) - C(sp^3)$ связи ($s - 1 = 2$). Неточность задания первой величины в 1 кДж/моль сказывалась лишь на втором знаке после запятой у искомой величины ($3,5 \pm 1,0$ кДж/моль), что несущественно.

Для того чтобы показать минимальное значение барьера вращения, которое можно найти из имеющихся экспериментальных данных, на рис. 5.20 даны две теоретические кривые для неопентана: нижняя ветвь — для молекулы, не теряющей жесткость в диапазоне экспериментальных температур, а верхняя ветвь — для молекулы с барьером вращения по связи, равным 12 кДж/моль. К сожалению, экспериментальных данных, лежащих в интервале температур, содержащем точку нарушения жесткости (например, как показано на расчетной кривой для пропилена на рис. 5.21), найдено не было. Особенности экспериментальной зависимости $\ln K (1/T)$ в интервале температур вблизи точки нарушения жесткости могли бы послужить прямым доказательством сделанных здесь выводов о двумерном фазовом переходе второго рода. По нашим оценкам, удобной молекулой для такого исследования на ГТС является ацетон (рис. 5.22) в интервале температур: $T = 353 \div 390$ К.

В табл. 5.3 приведены результаты расчета барьеров вращения по описанному здесь методу обратной задачи для связей молекул предельных,

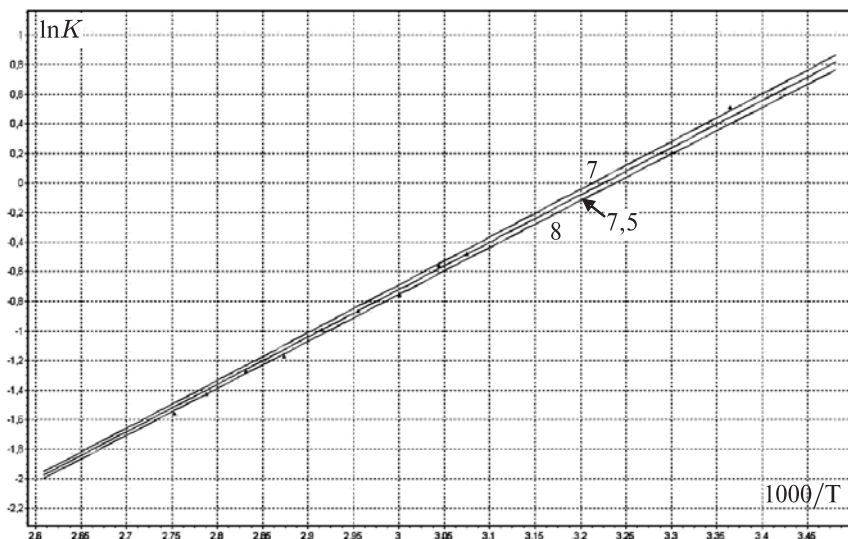


Рис. 5.18. Зависимость $\ln K$ — $1000/T$ (K — константа Генри, мкм; T — температура, К) для пропионового альдегида на ГТС (линии — расчет, точки — эксперимент). Цифры у кривых — значения параметра, соответствующего барьеру вращения по связи, кДж/моль

непредельных и окисленных углеводов. В целях экономии места даны примеры лишь для немногих молекул, взятых из разных классов.

Прежде всего, можно заметить, что данные для алканов хорошо аппроксимируются набором постоянных значений (уровней) барьеров вращения по связям, различающимся расположением в молекуле. Для квазиоднородных цепочечных молекул, таких как n -алканы, легко оценить отношение барьеров вращения A_k по второй ($k = 2$) и третьей, а также по более дальним от концов молекулы, связям ($3 \leq k \leq n/2$, где n — число атомов углерода в молекуле). Уместное при описании торсионных сил (вандерваальсовой природы) приближение близкодействия сводит взаимодействие молекулярных фрагментов к взаимодействию между ближайшими группами атомов. Согласно ему, выражения для торсионной энергии для неконцевых связей одинаковы (обозначим потенциальный барьер как B_k): $B_2 \equiv B_k$, $k \geq 3$. Закон равномерного распределения энергии по s степеням свободы связывает барьер вращения с потенциальным барьером: $A_k = sB_k$. Отсюда

$$A_k = \frac{4}{3} A_2, \quad k \geq 3. \tag{5.73}$$

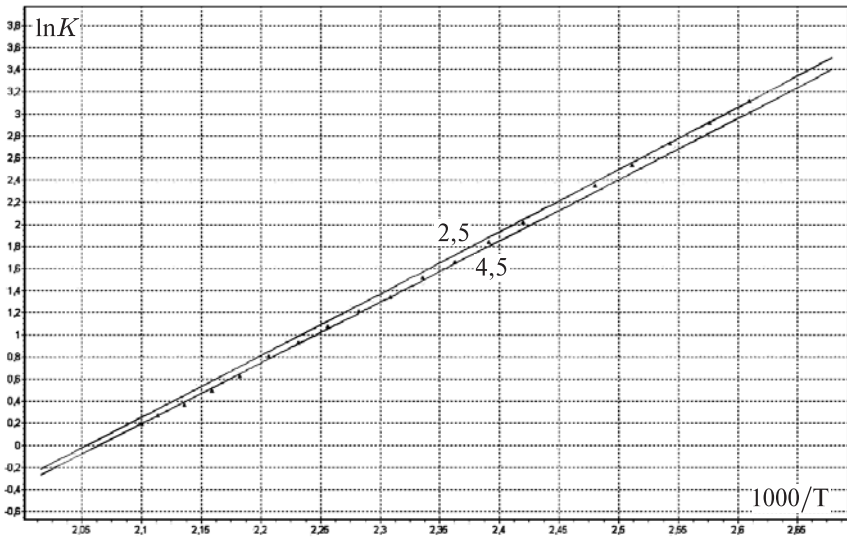


Рис. 5.19. Зависимость $\ln K - 1000/T$ для этилбензола на ГТС (линии — расчет, точки — эксперимент). Цифры у кривых — значения параметра, соответствующего барьеру вращения по $C(sp^2)-C(sp^3)$ связи, кДж/моль



Рис. 5.20. Зависимость $\ln K - 1000/T$ для неопентана на ГТС (линии — расчет, точки — эксперимент). Нижняя ветвь соответствует жесткой молекуле, а верхняя получена для барьера вращения 12 кДж/моль

Таблица 5.3

Барьеры вращения, найденные из данных по зависимости константы Генри от температуры [9] методом обратной задачи

Молекула	Связь	Барьер вращения, кДж/моль	
		Расчет	Справочные данные
<i>n</i>-Алканы (алканы = C_nH_{2n+2})			
<i>n</i> = 2	C–C	–	12,0÷12,2
<i>n</i> = 3	C–C	> 7,3	12,3÷13,8
<i>n</i> = 5	< C–C >	13,5 ± 1	–
Уровневая модель внутреннего вращения (номер связи: k ≤ m ≡ n – k)	H _{2m+1} C _m –C _k H _{2k+1} :		
	k = 1; s = 2	12,2 ± 0,3	13,4 (<i>n</i> -бутан)
	k = 2; s = 3	14,5 ± 0,4	15,1 (<i>n</i> -бутан)
	k ≥ 3; s = 4	20 ± 1	
<i>изо</i>-Алканы			
<i>n</i> = 4	C–C	> 11	16,2
<i>n</i> = 5	k = 1; s = 2	> 13,3	–
	k = 2; s = 3	16,0 ± 0,5	
Неопентан	C–C	> 12	20,1
Алкены			
Пропилен	C(sp ²)–C(sp ³)	> 7,2	8,3
Бутен-1	C(sp ²)–C(sp ³)	12,5 ± 0,5	3,34
Пентен-1	C(sp ²)–C(sp ³)	12,5 ± 1	–
Арены			
Толуол	C(sp ²)–C(sp ³)	3,5 ± 1	2,1 ± 2,1
Этилбензол	C(sp ²)–C(sp ³)	3,5 ± 1	
Изопропилбензол	C(sp ²)–C(sp ³)	10,0 ± 0,5	
Эфиры			
Метилацетат	C–C	> 12,3	4,9
Диэтиловый эфир	O–C	14,0 ± 0,5	10,4 ÷ 13,0
	C–C	12,4 ± 0,3	
Альдегиды и кетоны			
Ацетальдегид	C–C		4,9
Пропиональдегид	C ₂ H ₅ –CHO	7,5 ± 0,5	
Изобутилальдегид	(CH ₃) ₂ CH–CHO	10,5 ± 1	
Ацетон	C–C	5,3 ± 0,3	5,64
Ацетилацетон	<C–C>	5,3 ± 0,7	

Окончание таблицы 5.3

Молекула	Связь	Барьер вращения, кДж/моль	
		Расчет	Справочные данные
Спирты			
Метанол	O-C		4,5
<i>n</i> -Пропанол	O-C	$4,0 \pm 0,5$	$> 4,48$
<i>n</i> -Бутанол-1	O-C	$4,3 \pm 0,5$	
<i>изо</i> -Бутанол	O-C	$5,0 \pm 0,5$	
<i>n</i> -Пентанол-1	O-C	$7,0 \pm 0,7$	

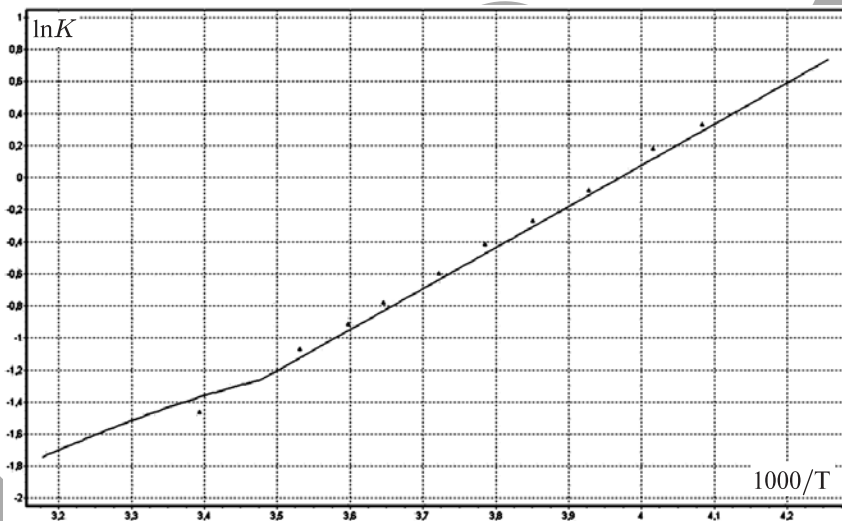


Рис. 5.21. Экспериментальная зависимость $\ln K$ — $1000/T$ для пропилена на ГТС (точки). График не имеет излома, показанного на теоретической кривой, построенной для барьера вращения $7,2$ кДж/моль, что указывает на недостаточность этой величины (справочная величина: $8,3$ кДж/моль). Излом кривой (в направлении меньших значений аргумента) отвечает нарушению жесткости молекулы

Из табл. 5.3 видно, что найденные из данных по адсорбции значения барьеров для вторых и более дальних связей *n*-алканов удовлетворяют соотношениям (5.73).

Аналогично можно оценить отношение барьеров вращения для пропональдегида (по связи с карбонилем, $s = 3$) и ацетальдегида ($s = 2$) как

$$3/2: 7,5 \approx \frac{3}{2} \cdot 4,9 \text{ (кДж/моль)}.$$

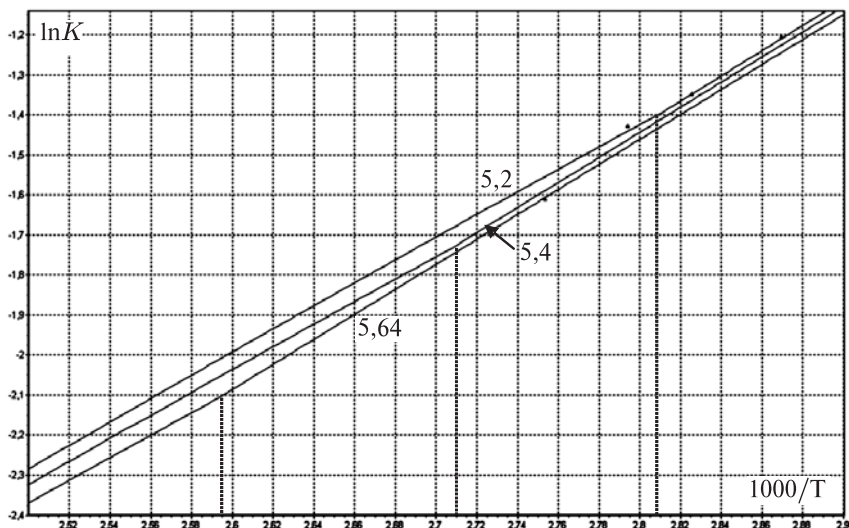


Рис. 5.22. Зависимость $\ln K$ — $1000/T$ для ацетона на ГТС (точки — эксперимент). Теоретические кривые построены при значениях барьера вращения: 5,2, 5,4 и 5,64 (справочная величина) кДж/моль. Показаны расчетные значения температуры нарушения жесткости молекулы (соответственно 356, 369 и 386 К)

Серьезное расхождение (более чем в 2 раза) наш метод имеет с данными [25], полученными методом микроволновой спектроскопии, по метилацетату, барьеру вращения по С–С связи.

Достаточная адекватность и простота использования программ GEOMOL и THENRY позволяет многократно увеличить список молекул. Удовлетворительная точность и согласие во многих случаях наших данных с данными [25–27], найденными другими методами, служит косвенным подтверждением выводов предлагаемого подхода о характере процесса нарушения жесткости адсорбированной молекулы.

5.8. Заключение к главе 5

На базе теории обобщенных зарядов развит подход к описанию адсорбции на неполярных адсорбентах в области Генри. Выведены закономерности, связывающие обобщенный заряд с потенциальной энергией адсорбции, дифференциальной теплоемкостью адсорбции и площадью, занимаемой молекулой на поверхности адсорбента (молекулярной площадкой). Константа Генри адсорбированной молекулы рассмотрена в приближении гармонических колебаний около точки равновесия. Для учета формы молекулы введено понятие стерического фактора молекулы. Сформулирован

и выведен принцип формы, послуживший количественным основанием для способов расчета стерического фактора жестких фрагментов молекул. Предложен в качестве дескриптора молекулярной структуры вектор маршрутов скелетного графа, и выведено выражение, связывающее его со стерическим фактором молекулы. Построенная на указанных связях нелинейная молекулярно-статистическая теория адсорбции позволяет по структуре достаточно сложных молекул проводить априорный расчет параметров адсорбционного равновесия, таких как энергия адсорбции, дифференциальная теплоемкость адсорбции, стерический фактор, молекулярная площадка, константа Генри.

Проанализированы и предсказаны некоторые тонкие эффекты взаимодействия молекулы и адсорбента. Обнаружен эффект ограничения свободы циклической молекулы, адсорбированной на шероховатом адсорбенте. Показано, что процесс нарушения жесткости адсорбированных молекул сопровождается слабым нелинейным эффектом, проявляющимся в зависимости константы Генри от температуры.

Разработан метод определения барьера внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы адсорбции молекулы.

Точность развитой здесь теории адсорбции достаточна для ее эффективного применения в решении прямых и обратных задач математического моделирования адсорбции и хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Киселев А. В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
2. *Буряк А. К.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 788.
3. *Долгоносков А. М., Сенявин М. М., Волощук И. Н.* Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. 222 с.
4. *Схунмакерс П.* Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. под ред. В. А. Даванкова. М.: Мир, 1989. 399 с.
5. *Зенкевич И. Г.* Новые методы расчета газо-хроматографических индексов удерживания // 100 лет хроматографии / Под ред. Б. А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 311-336.
6. *Kovats E. Sz.* // Helv. chim. acta. 1958. 41. 1915-1932.
7. *Baskin I. I., Palyulin V. A., Zefirov N. S.* A neural device for searching direct correlations between structures and properties of chemical compounds // Journal of Chemical Information and Computer Science. 1997. V. 37. № 4. P. 715-721.
8. *Раевский О. А.* Deskрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 6. С. 555-576.
9. *Авуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
10. *Ларионов О. Г., Белякова Л. Д., Буряк А. К., Татаурова О. Г.* Применение и перспективы использования хроматографии в физико-химических исследованиях // 100 лет хроматографии / Под ред. Б. А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 439-477.
11. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
12. *Капдан И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
13. *Бараиш Ю. С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
14. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: квантовая теория / Пер. с англ. Е. С. Апостоловой, М. Ф. Боброва, К. Ю. Супоницкого и др. М.: Мир, 2001. 532 с.
15. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 3: Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 752 с.
16. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. С. Лундквиста, Н. Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
17. *Дашевский В. Г.* Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.

18. *Scott J. M. C.* // *Phil. Mag.* 1952. 43. 859.
19. *Долгоносов А. М.* // *Журн. неорг. химии.* 2000. Т. 45. № 6. С. 997–1004.
20. *Dolgonosov A. M.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2000. Vol. 74. Suppl. 2. P. S324–S334.
21. *Kohn W., Sham L. J.* // *Phys. Rev.* 1965. A140. 1133.
22. *Mott N. F.* // *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1936. 32. 281.
23. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
24. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 72nd ed. / Ed. by D. R. Lide. Chemical Rubber Co. Press, 1991.
25. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика / Пер. с англ. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. 541 с.
26. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
27. Справочник химика. Т. 1. / Под ред. Б. П. Никольского. М.: Химия, 1971. 1014 с.
28. Физическая энциклопедия. Т. 2 / Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, 1990. 703 с.
29. *Долгоносов А. М.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 10. С. 1813–1820.
30. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. М.: Мир, 1978.
31. *Хобза П., Заградник Р.* Межмолекулярные комплексы: Роль ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах / Пер. с англ. Е. Л. Розенберга. М.: Мир, 1989. 376 с.
32. *Бацанов С. С.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 6. С. 1008.
33. *Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куриленко. Киев: Наукова думка, 1965.
34. *Лопаткин А. А.* Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1982. 344 с.
35. *Dolgonosov A. M.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 24. P. 4715–4730.
36. *Долгоносов А. М.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 1. С. 101–106.
37. *Долгоносов А. М.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 6. С. 1097–1102.
38. *Долгоносов А. М., Прудковский А. Г., Руденко Б. А.* Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции // 100 лет хроматографии / Под ред. Б. А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 269–310.
39. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
40. *Долгоносов А. М.* // *Доклады РАН.* 1994. Т. 338. № 6. С. 39–42.
41. *Долгоносов А. М.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 12. С. 2187–2190.
42. *Bruner F. A., Carloni G. P., Liberti A.* // *Anal. Chem.* 1966. V. 38. P. 298–303.
43. *Bruner F. A., Carloni G. P., Possanzini M.* // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. P. 1122–1124.
44. *Долгоносов А. М.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 12. С. 2219–2225.

45. *Papazova D., Dimov N., Bonchev D.* // *J. Chromatogr.* 1980. 188. 297.
46. *Долгоносоев А. М.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 7. С. 1281–1285.
47. *Долгоносоев А. М., Прудковский А. Г.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 6. С. 1098–1103.
48. *Долгоносоев А. М.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 11. С. 2002–2008.
49. *Долгоносоев А. М.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 12. С. 2216–2220.
50. *Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Shcherbakova K. D., Petrova R. S.* // *Chromatographia.* 1971. 4. 495.
51. *Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Shcherbakova K. D.* // *Chromatographia.* 1974. 7. 22.
52. *Богословский Ю. Н., Анваер Б. И., Вигдергауз М. С.* Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислород-содержащие соединения: Справочник / Госстандарт; ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1978.
53. *Король А. Н.* Неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Киев: Наукова думка, 1969. 250 с.
54. *Долгоносоев А. М.* // *Доклады РАН.* 2001. Т. 377. № 4. С. 488–492.
55. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5: Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КНИГЕ

Аббревиатуры

ААП — атом-атомные потенциалы

ГТС — графитированная термическая сажа

ОЗ — обобщенный заряд

ПОЗ — поле обобщенных зарядов

ДПЭ — группа делокализованных π -электронов с жесткими связями

Обозначения

\mathbf{p} — импульс

p, p_F — величина импульса и импульс Ферми

n — электронная плотность

μ — химический потенциал

R — газовая постоянная

T — температура

m — масса электрона

e — элементарный заряд

\hbar — постоянная Планка

$a, e.$ — атомные единицы: система единиц, в которой $m = e = \hbar = 1$

\mathbf{r} — радиус-вектор точки

$d\mathbf{r}, d\Omega$ — элемент объема физического пространства

r — радиальная координата

$\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал

$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа

Z — атомный номер

$a_0 \equiv \hbar^2 / me^2$ — радиус Бора

s — число степеней свободы

$\beta_i = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \cdot 2^{(s-i)/2}$ — среднее число частиц i -й компоненты в среднестатистической паре ближайших частиц

γ_i — доля i -й компоненты в электронной плотности

$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ — символ Кронекера

Компоненты электронного газа имеют следующие индексы i , названия, обозначения электрона, соответственно:

- 0, синглет, e_0 ;
- 1, триплет, e_1 ;
- 2, неполный синглет, e_2 ;
- 3, неполный триплет, e_3 .

$b_i = \frac{9-i}{6}$ — показатель степени в выражении, связывающем плотность и потенциал для i -й компоненты электронного газа

$\kappa''(z) \equiv \frac{d^2 \kappa}{dz^2}$ — штрих обозначает производную по аргументу (в скобках)

$\chi(x)$ — решение уравнения Томаса—Ферми для нейтрального атома

$\kappa(x) = \exp \left[-\frac{2}{b(3-b)} x^{\frac{3-b}{2}} \right]$ — аппроксимация для безразмерного потенциала внут-

риатомной области поля нейтрального атома

E — полная энергия

$\Gamma(x)$ — функция Эйлера

Z_n — атомный номер инертного газа n -го периода

n — номер внешней оболочки атома (главное квантовое число)

l — орбитальное квантовое число

$\alpha \approx 1/137$ — постоянная тонкой структуры

r_a — радиус атома

r_{ae} — радиус иона

E_I — энергия первичной ионизации атома

q — заряд межатомного поля, обобщенный заряд (ОЗ)

u — потенциал межатомного поля, поля обобщенных зарядов (ПОЗ)

$\alpha_q = 15\sqrt{2}\pi/4$ — константа ПОЗ

r_c — ковалентный радиус

r_s — радиус экранирования электронов, горизонт ОЗ

V — электронный объем объекта ПОЗ, за единицу которого принят элементарный электронный объем невырожденного электрона

\mathbf{r}_f — радиус-вектор центра жесткого фрагмента

k_p — число неподеленных пар

r_{12} — расстояние между ядрами «1» и «2» для межатомной связи

v — элементарный электронный объем

$\alpha = \sqrt{\frac{V_1 V_2}{Z_1 Z_2}}$ — волновая характеристика межатомной связи

r_m, U_m — равновесное расстояние и энергия в минимуме вандерваальсовой связи

ε, σ — параметры потенциала Леннарда—Джонса

E_j — энергия возбуждения атома

α_j — поляризуемость атома

N_A — число Авогадро

ρ_M — плотность макромолекулы

V_b — критическая величина электронного объема, превышение которой характерно для больших молекул

r_b — равновесное межмолекулярное расстояние для больших молекул

$u_b(r_b) \equiv u_{bm}$ — потенциал вандерваальсова взаимодействия больших молекул

u_M, U_{0M} — вандерваальсов потенциал и стандартная энергия макромолекулы

u_A, U_0 — вандерваальсов потенциал и стандартная энергия адсорбента

ΔC_V — изменение теплоемкости при постоянном объеме

η — поверхностная плотность электронного объема

w_0 — площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности адсорбента в асимптотическом случае бесконечно малой концентрации

$Q = (\sum V_j)^{3/4}$ — обобщенный заряд жесткой большой молекулы в атомных единицах ($\equiv q/e$)

K — константа Генри

F — стерический фактор

$\mathbf{b} \equiv \{b_k\}$ — вектор маршрутов структурного графа однородной молекулы

W_b — барьер внутримолекулярного вращения