

СИЛЫ В МНОГОАТОМНЫХ СТРУКТУРАХк.ф.-м.н. **Репченков В.И., Нагорный Ю.Е.,** асп. **Оковитый А.В.***Белорусский государственный университет, Минск*

1. Наиболее полной математической моделью микросоставляющих сплошной среды – систем связанных атомов, является каноническое уравнение Шрёдингера с соответствующими требованиями к волновой функции. Стационарные состояния таких систем характеризуются четырьмя квантовыми числами, связанными с сохраняющимися полной энергией, моментом импульса и спином. В простейшем случае, когда рассматривается отдельный атом, вообще говоря, необходимо учитывать движение обеих его частей – электронной подсистемы и ядра. Однако, для упрощения задачи последним обстоятельством обычно пренебрегают. Ядро считают неподвижным притягивающим центром и находят волновую функцию электронов. Каждому набору квантовых чисел соответствует состояние атома с определённым распределением электронов в пространстве. Изменение состояния приводит к изменению конфигурации электронной плотности [1].

При переходе к стационарным многоядерным системам сложность точной математической модели многократно возрастает. Эта трудность в современной квантовой химии обходится путём принятия ряда упрощающих предположений так называемого эмпирического характера. Во-первых, в соответствии с экспериментальными данными фиксируется вполне определённое взаимное расположение ядер в пространстве, то есть, например, в случае молекул указываются расстояния между ближайшими атомами и валентные углы. Во-вторых, констатируется и используется тот факт, что согласно наблюдениям, многоядерная устойчивая равновесная система представляет собой структуру, в которой вблизи каждого ядра формируется распределение электронной плотности более или менее близкое к распределению, характерному для этого ядра в случае, когда оно изолировано. Другими словами утверждается, например, что молекула состоит из атомов, взаимодействующих посредством валентных электронов. Добавление к этим двум положениям физического характера идеи аддитивности в различных формах позволяет достичь блестящих результатов в описании свойств отдельных молекул и других микросистем [2, 3].

2. Тем не менее до настоящего времени, как признается, не сформирована детальная непротиворечивая картина возникновения и проявления сил различной природы в системах связанных атомов. Это находит отражение в условности, нечеткости, а иногда и некорректности терминологии, когда речь идет о силах. Широко используются, к примеру, термины “атом-атомные потенциалы”, “межмолекулярные взаимодействия” [4]. При этом в стороне остаются связанные с понятием силы фундаментальные положения об источнике силы, точке приложения, линии действия, а также характеристиках системы сил – главном векторе и главном моменте. Ядра, как точечные заряды, находятся под действием сходящихся систем сил и можно говорить о равнодействующей. Атомы, молекулы и другие микроструктуры представляют собой протяженные объекты, системы сил в них к равнодействующей не сводятся. Кроме того направление равнодействующей, приложенной к ядру не совпадает, в общем случае, ни с одним из направлений отрезков соединяющих его с другими ядрами.

С самой общей точки зрения многоатомные структуры представляют собой системы зарядов. В них могут существовать только электрические и магнитные поля, порождаемые зарядами как таковыми и токами. Рассмотрим простой пример. Примем

следующую модель двухатомной молекулы. Считаем, что она представляет собой систему из трех точечных зарядов Q_1 , Q_2 , $-q$ (рис. 1). Положительные заряды Q_1 , Q_2 соответствуют ядрам и находящимся около них электронам; отрицательный заряд $-q$ соответствует связывающей электронной плотности. Чтобы максимально упростить математические выражения будем полагать Q_1 и Q_2 одинаковыми и равными Q , тогда, очевидно, что $l_1=l_2=l$.

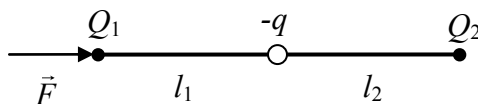


Рис. 1. Система из трёх точечных зарядов

Запишем условия равновесия каждого из зарядов:

$$Q_1: \frac{Qq}{l^2} - \frac{Q^2}{4l^2} = 0, \quad (1)$$

$$q: \frac{qQ}{l^2} - \frac{qQ}{l^2} = 0, \quad (2)$$

$$Q_2: \frac{Q^2}{4l^2} - \frac{Qq}{l^2} = 0. \quad (3)$$

Отсюда видно, что второе, как и следовало ожидать, в силу симметрии структуры вырождается в тождество, а первое и третье совпадают. Следовательно, на три параметра Q , q , l наложено только одно ограничение, из которого вытекает равенство:

$$q = \frac{Q}{4}. \quad (4)$$

При этом расстояние между зарядами l может быть любым.

3. Зафиксируем один из положительных зарядов, например, Q_2 , а к Q_1 приложим квазистатически внешнюю силу \vec{F} (рис. 1). Теперь действующие в системе силы будут связаны соотношениями:

$$Q_1: \frac{Qq}{(l-\Delta+\Delta')^2} - \frac{Q^2}{(2l-\Delta)^2} = F, \quad (5)$$

$$q: \frac{qQ}{(l-\Delta+\Delta')^2} - \frac{qQ}{(l-\Delta')^2} = 0, \quad (6)$$

$$Q_2: \frac{Q^2}{(2l-\Delta)^2} - \frac{Qq}{(l-\Delta')^2} = -F. \quad (7)$$

Здесь дополнительно полагается, что электронное распределение q адиабатически следует за движением заряда Q_1 и переходит в новое положение равновесия сместившись на Δ' ; Δ – смещение Q_1 .

Из (6) получаем $\Delta=2\Delta'$, тогда оба условия (5) и (7) совпадают и дают:

$$F = -\frac{Q^2}{(2l-\Delta)^2} + \frac{4Qq}{(2l-\Delta)^2} = \frac{Q}{(2l-\Delta)^2}(4q-Q) \quad (8)$$

Если в процессе величина заряда q не изменяется, то есть остаётся равной $Q/4$, то сила $F=0$. Таким образом, равновесие в такой системе носит безразличный характер – перемещение положительных зарядов не приводит к появлению возвращающих сил.

4. Предположим дополнительно, что в структуре существует механизм симметричного перераспределения заряда и повторим предыдущий процесс. Условия равновесия при этом будут выглядеть так:

$$Q_1: \frac{(Q + \Delta Q)(q + \Delta q)}{(l - \Delta + \Delta')^2} - \frac{(Q + \Delta Q)^2}{(2l - \Delta)^2} = F, \quad (9)$$

$$q: \frac{(q + \Delta q)(Q + \Delta Q)}{(l - \Delta + \Delta')^2} - \frac{(q + \Delta q)(Q + \Delta Q)}{(l - \Delta')^2} = 0, \quad (10)$$

$$Q_2: \frac{(Q + \Delta Q)}{(2l - \Delta)^2} - \frac{(Q + \Delta Q)(q + \Delta q)}{(l - \Delta')^2} = -F, \quad (11)$$

где ΔQ и Δq – изменения зарядов.

Так как полный заряд сохраняется, то

$$2Q + 2\Delta Q - q - \Delta q = 2Q - q. \quad (12)$$

Отсюда $\Delta q = 2\Delta Q$. Соотношение (10) удовлетворяется, если по-прежнему $\Delta = 2\Delta'$. Преобразуем (9) и (11), исключив Δ' и Δq :

$$F = \frac{4(Q + \Delta Q)(q + 2\Delta Q)}{(2l - \Delta)^2} - \frac{(Q + \Delta Q)^2}{(2l - \Delta)^2} = \frac{7\Delta Q}{(2l - \Delta)^2}(Q + \Delta Q). \quad (13)$$

Итак, в этом случае возвращающая сила возникает. Причиной является перераспределение зарядов. Если при небольшом увеличении расстояния между ядрами электронная плотность перетекает в межядерное пространство ($\Delta Q > 0$) и, наоборот, при уменьшении расстояния электронная плотность уходит из области между ядрами ($\Delta Q < 0$), то положение равновесия устойчиво.

5. Согласно теореме Ирншоу положение равновесия системы электростатических зарядов неустойчиво. Однако многоатомные структуры представляют собой динамические системы – электронная подсистема находится в постоянном движении, которое “регулируют” квантовые закономерности. Смещения ядер вызывают изменение электрического поля. Это трансформирует систему сил, которая действует на электронную плотность, что вызывает, в свою очередь, ее дополнительное движение и перераспределение в межядерном пространстве. Возникает новый баланс электромагнитных сил, действующих на ядра и элементы электронной плотности. В этом состоит механизм стабилизации системы зарядов. Такой же механизм отвечает за формирование функции потенциальной энергии ядерной подсистемы.

РЕЗЮМЕ

В работе обсуждается проблема сил в многоатомных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич, В. Г. Курс теоретической физики / В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мямлин. – Т. 2. – Москва : Физматгиз, 1962. – 820 с.
2. Грибов, Л. А. Колебания молекул / Л. А. Грибов. – М. : Либриком, 2009. – 544 с.
3. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон – М. : БИНОМ, 2010. – 496 с.
4. Каплан, И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И. Г. Каплан. – М. : БИНОМ, 2012. – 394 с.

SUMMARY

Discusses the problem of forces in polyatomic systems.

E-mail: scienceasn@gmail.com

Nagorny.yury@gmail.com

nano_world@mail.ru

Поступила в редакцию 10.10.2015