

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

***МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ***

**выпуск 8**

**ТВЕРЬ 2016**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 539.194+544.11

## СИЛЫ В ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В.И. Репченков, А.А. Наличаев, К.П. Дешкевич  
*Белорусский государственный университет*  
220004, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, д. 4  
*scienceasn@gmail.com*

**Аннотация:** Описан механизм появления возвращающих сил в электронно-ядерных системах.

*Ключевые слова:* электронно-ядерные системы, равновесие, возвращающие силы, химические связи, атом-атомные потенциалы.

Атомы, молекулы, кластеры и другие объекты, изучаемые в различных разделах химии, физики, молекулярной биологии представляют собой системы электрических зарядов. Положительно заряженные ядра, обладающие большими массами и малыми областями движения считаются точечными. Электроны из-за малой массы и относительно большой области движения делокализованы и формируют отрицательный распределённый заряд с объёмной плотностью пропорциональной квадрату модуля волновой функции электронной подсистемы. И те, и другие находятся в состоянии постоянного движения и, следовательно, порождают наряду с электрическим полем также и магнитное. Наличие собственного поля электронно-ядерной системы приводит к появлению внутренних сосредоточенных сил, которые действуют на ядра, и распределённых, которые действуют на элементы электронной плотности.

Если в системе два ядра, то выражение для кулоновской силы, которая действует на одно из них (второе), записывается в виде:

$$\vec{F}_{12} = \frac{Q_1 Q_2}{R_{12}^3} \vec{R}_{12} + Q_2 \int_V \frac{\rho dV}{r^3} \vec{r}, \quad (1)$$

где  $Q_1, Q_2$  – величины зарядов ядер,  $\rho$  – объёмная плотность электронного заряда,  $\vec{R}$  – вектор, соединяющий ядра,  $\vec{r}$  – вектор, проведённый из элемента электронной плотности в ядро. Точно такое же соотношение получается из теоремы о силах Гельмана-Фейнмана [1]. Обратим внимание на очевидный, но важный факт – взаимодействующих объектов здесь три. И это не атомы. Это два ядра и система электронов.

В структуре из неизменных зарядов можно добиться состояния равновесия, располагая их в соответствующих местах. Однако, согласно теореме Ирншоу равновесие всегда неустойчиво. В природе же существует многообразие стабильных структур из ядер и электронов. Понятно, что причиной их стабильности является то, что в реальных системах при изменении геометрии происходит перераспределение отрицательного заряда. Рассмотрим простой пример. Пусть в равновесии находятся три

точечных заряда – два положительных  $Q_1$ ,  $Q_2$  и отрицательный  $q$  (рис. 1).

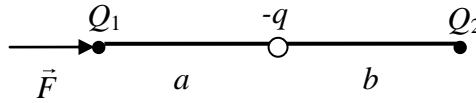


Рис. 1. Система из трёх точечных зарядов.

Будем считать, что  $q$  играет роль связывающих электронов, а  $Q_1$  и  $Q_2$  есть положительно заряженные электронно-ядерные образования. Запишем условия равновесия:

$$Q_1: Q_1q/a^2 - Q_1Q_2/(a+b)^2 = 0, \quad q: qQ_2/b^2 - qQ_1/a^2 = 0, \quad Q_2: Q_1Q_2/(a+b)^2 - Q_2q/b^2 = 0. \quad (2)$$

Суммируя первые два соотношения, получаем третье. Следовательно, на пять независимых параметров  $Q_1, Q_2, q, a, b$  накладывается два условия. Из них можно выразить величины равновесных зарядов:

$$q = Q_1b^2/(a+b)^2, \quad Q_2 = Q_1b^2/a^2. \quad (3)$$

Расстояния и заряд  $Q_1$  могут быть любые, остальные два вычисляются.

Теперь зафиксируем один из положительных зарядов, например,  $Q_2$ , а к  $Q_1$  приложим внешнюю силу  $\vec{F}$ , вызывающую малое смещение  $\Delta$  первого положительного заряда и смещение  $\Delta'$  отрицательного. В этом случае условия равновесия примут вид:

$$Q_1: \frac{Q_1q}{(a-\Delta+\Delta')^2} - \frac{Q_1Q_2}{(a+b-\Delta)^2} = F, \quad q: \frac{qQ_2}{(b-\Delta')^2} - \frac{qQ_1}{(a-\Delta+\Delta')^2} = 0, \quad (4)$$

$$Q_2: \frac{Q_1Q_2}{(a+b-\Delta)^2} - \frac{Q_2q}{(b-\Delta')^2} = -F.$$

Используя (3) и второе соотношение из (4), найдём связь между  $\Delta$  и  $\Delta'$ :

$$\Delta' = b\Delta/(a+b). \quad (5)$$

Подставив это значение в любое из двух оставшихся равенств получим  $F=0$ . Таким образом, как и следовало ожидать, возвращающая сила в этом случае не возникает, положение равновесия неустойчиво.

Предположим, что в предыдущем случае изменяются не только расстояния между зарядами, но и сами заряды. Тогда условия равновесия будут иметь вид:

$$Q_1: \frac{(Q_1 + \Delta Q_1)(q + \Delta q)}{(a - \Delta + \Delta')^2} - \frac{(Q_1 + \Delta Q_1)(Q_2 + \Delta Q_2)}{(a + b - \Delta)^2} = F,$$

$$q: \frac{(q + \Delta q)(Q_2 + \Delta Q_2)}{(b - \Delta')^2} - \frac{(q + \Delta q)(Q_1 + \Delta Q_1)}{(a - \Delta + \Delta')^2} = 0, \quad (6)$$

$$Q_2: \frac{(Q_1 + \Delta Q_1)(Q_2 + \Delta Q_2)}{(a + b - \Delta)^2} - \frac{(Q_2 + \Delta Q_2)(q + \Delta q)}{(b - \Delta')^2} = -F.$$

Эти соотношения дополним законом сохранения заряда:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \Delta q. \quad (7)$$

С учетом второго выражения в (6) в первом порядке можно получить:

$$\Delta' = b\Delta/(a+b) + (\Delta Q_1/Q_1 - \Delta Q_2/Q_2) \cdot ab/(a+b) \quad (8)$$

Чтобы упростить математику и сосредоточиться на главном, предположим, что система симметрична, то есть

$$Q_1 = Q_2 = Q, \Delta Q_1 = \Delta Q_2 = \Delta Q, a = b. \quad (9)$$

Тогда  $\Delta' = \Delta/2$  и расчёт согласно (6), (9) приводит к результату:

$$F = (7Q/4a^2)\Delta Q. \quad (10)$$

Итак, появление возвращающей силы обусловлено перераспределением отрицательного заряда. Система будет стабильной, если при удалении друг от друга положительных зарядов электронная плотность будет втягиваться в межядерное пространство ( $\Delta Q > 0$ ), а при сближении выталкиваться ( $\Delta Q < 0$ ). Таким образом, в реальных структурах существует своего рода обратная связь. Собственное электромагнитное поле системы, которое изменяется при возмущении геометрии, перемещает электроны так, чтобы обеспечить появление возвращающих сил. Этот механизм, естественно, работает и при больших перемещениях ядер. Второе слагаемое в (1), содержащее функцию объёмной плотности отрицательного заряда  $\rho$ , которая в силу динамики процесса зависит от межядерного расстояния, а также его особенности определяют вид химических связей и возможных «атом-атомных» и иных потенциалов [2].

Изложенное выше вполне согласуется с квантовым подходом. Для силовой постоянной (по сути возвращающей силы) согласно [3] имеем:

$$u_{ij} = \int \rho \left( \frac{\partial^2 V_{ne}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \partial v + \int \left( \frac{\partial V_{ne}}{\partial q_i} \right)_0 \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \right)_0 dv + \left( \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0. \quad (11)$$

Первое и третье слагаемое это силовые вклады от кулоновского взаимодействия ядер между собой ( $V_{nn}$ ) и ядер с электронной плотностью ( $V_{ne}$ ), вызванные изменением положения ядер. Они не могут стабилизировать систему. Второе слагаемое под знаком интеграла включает в себя множитель, характеризующий перераспределение в пространстве электронной плотности и именно эта часть силовой постоянной препятствует нарушению равновесия.

### **Библиографический список:**

1. **Цирельсон, В.Г.** Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон – М.: БИНОМ, 2010. – 496 с.
2. **Каплан, И.Г.** Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И.Г. Каплан. – М.: БИНОМ, 2012. – 394 с.
3. **Грибов, Л.А.** Колебания молекул / Л.А. Грибов. – М.: Либриком, 2009. – 544 с.