

И. Г. Каплан

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Физическая интерпретация,
компьютерные расчеты
и модельные потенциалы

Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials

Ilya G. Kaplan

Universidad Nacional Autónoma de México, México



John Wiley & Sons, Ltd

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	7
Предисловие к английскому изданию	9
Глава 1. Вводная глава	11
1.1 Предмет межмолекулярных взаимодействий и его особенности	11
1.2 Краткий исторический обзор	14
1.3 Концепция межатомных потенциалов и адиабатическое приближение	22
1.4 Общая классификация межмолекулярных взаимодействий	28
Литература	33
Глава 2. Типы межмолекулярных взаимодействий: качественная картина	36
2.1 Прямые электростатические взаимодействия	36
2.1.1 Общие выражения	36
2.1.2 Мультипольные моменты	38
2.1.3 Мультиполь-мультипольное взаимодействие	46
2.2 Резонансное взаимодействие	51
2.3 Поляризационное взаимодействие	53
2.3.1 Индукционное взаимодействие	54
2.3.2 Дисперсионные взаимодействия	56
2.4 Обменное взаимодействие	62
2.5 Эффекты запаздывания в далекодействующих взаимодействиях	70
2.6 Релятивистские (магнитные) взаимодействия	76
2.7 Взаимодействие между макроскопическими телами	83
Литература	89
Глава 3. Расчет межмолекулярных взаимодействий	94
3.1 Большие расстояния	94
3.1.1 Вывод общего выражения для мультипольного разложения оператора кулоновского взаимодействия	94
3.1.2 Энергия взаимодействия двух атомов в S-состояниях	100
3.1.3 Дисперсионные и индукционные взаимодействия молекулярных систем	104
3.1.4 Сходимость мультипольного разложения	108
3.1.5 Устранение расходимости мультипольного разложения	116
3.2 Промежуточные и малые расстояния	122
3.2.1 Теория возмущений с учетом электронного обмена	122
3.2.2 Вариационные методы	134
Литература	151

Глава 4. Неаддитивность межмолекулярных взаимодействий	160
4.1 Физическая природа неаддитивности и определение многочастичных сил	160
4.2 Проявления неаддитивных эффектов	165
4.3 Теория возмущений и многочастичное разложение	170
4.3.1 Общие формулы	170
4.3.2 Доказательство аддитивности дисперсионной энергии во втором порядке ТВ	174
4.3.3 Дисперсионная энергия в высших порядках	175
4.4 Многочастичные эффекты в атомных кластерах	179
4.4.1 Кластеры инертных газов	179
4.4.2 Кластеры металлов	179
4.4.3 Природа связывания в кластерах щелочноземельных металлов	184
4.5 Схема атом-атомных потенциалов и неаддитивность	195
Литература	201
Глава 5. Модельные потенциалы	205
5.1 Полуэмпирические модельные потенциалы	205
5.1.1 Потенциал жестких сфер	205
5.1.2 Потенциал Леннард-Джонса	206
5.1.3 Модификации потенциала Леннард-Джонса	208
5.1.4 Потенциал Бакингема	210
5.1.5 Модификации потенциала Бакингема	211
5.1.6 Потенциалы, описывающие спектроскопические свойства двухатомных молекул	213
5.1.7 Анизотропные потенциалы	220
5.1.8 Экранированный кулоновский потенциал	226
5.1.9 Потенциал Борна-Майера	228
5.1.10 Многопараметрический потенциал Бойса-Шавитта	229
5.1.11 Комбинированные (кусочногладкие) потенциалы	230
5.1.12 Модельные потенциалы при изучении металлов и полупроводников	232
5.1.13 Модельные потенциалы, параметризованные по результатам неэмпирических расчетов потенциальных поверхностей	239
5.2 Определение параметров модельных потенциалов	244
5.3 Реконструкция потенциалов на основе экспериментальных данных ..	249
5.3.1 Метод Ридберга-Клейна-Риса	250
5.3.2 Обратная задача рассеяния	252
5.3.3 Построение потенциалов из термофизических данных	259
5.4 Методы глобальной оптимизации	260
5.4.1 Постановка задачи	260
5.4.2 Симулированный отжиг	262
5.4.3 Методы деформации гиперповерхности	264
5.4.4 Генетический алгоритм	269
Литература	274
Приложение 1. Фундаментальные постоянные и таблица перевода единиц	282
Приложение 2. Необходимые математические сведения	284
П2.1 Векторное и тензорное исчисления	284
П2.1.1 Определение вектора; сложение векторов	284
П2.1.2 Скалярное и векторное произведения. Смешанное произведение	285

П2.1.3	Определители	289
П2.1.4	Векторный анализ. Градиент, дивергенция и ротор	290
П2.1.5	Векторные пространства и матрицы	293
П2.1.6	Тензоры	297
П2.2	Теория групп	300
П2.2.1	Свойства групповых операций	300
П2.2.2	Представления групп	306
П2.2.3	Группа перестановок	319
П2.2.4	Группы линейных преобразований. Группа трехмерных вращений	325
П2.2.5	Точечные группы	331
П2.2.6	Неприводимые тензорные операторы. Сферические тензоры ...	340
Литература	345
Приложение 3. Квантово-механические расчеты многоэлектронных систем		
ПЗ.1	Адиабатическое приближение	347
ПЗ.2	Вариационные методы	351
ПЗ.2.1	Метод самосогласованного поля	351
ПЗ.2.2	Методы учета электронной корреляции	358
ПЗ.3	Теория возмущений	371
ПЗ.3.1	Теория возмущений Рэля–Шрёдингера	372
ПЗ.3.2	Теория возмущений Мёллера–Плессе	374
ПЗ.3.3	Операторный формализм и теория возмущений Бриллюэна–Вигнера	377
ПЗ.3.4	Вариационная теория возмущений	380
ПЗ.3.5	Асимптотические разложения: аппроксиманты Паде	383
Литература	387

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль в природе. Их роль не менее, а подчас и заметно более существенна, чем тех взаимодействий, которые приводят к образованию химических связей. Тем не менее в квантовой химии интерес к проблемам, связанным с влиянием межмолекулярных взаимодействий, долгое время был в тени, поскольку основное внимание уделялось собственно молекулярным системам либо твердотельным системам, то есть системам, для которых межмолекулярные взаимодействия можно было, как правило, учитывать как некие более слабые дополнительные взаимодействия на основе различных вариантов теории возмущений.

За последние годы задачи, связанные с учетом влияния межмолекулярных взаимодействий, приобрели новое звучание, что было обусловлено как быстрым внедрением расчетных методов, применяемых при анализе биологически важных систем на молекулярном уровне и процессов с их участием, так и с задачами бурно развивающихся нанохимии и других новых областей науки, а также развитием новых технологий, основанных на использовании наносистем. Теоретические представления во всех этих областях в существенной степени связаны с уровнем развития теории межмолекулярных взаимодействий, а серьезные расчетные результаты могут быть получены только на основе используемых в этой теории методов.

Годы идут, теоретические представления и расчетные методы, как, впрочем, и экспериментальные методы, развиваются, что приводит к необходимости своевременного обновления общих представлений о состоянии развития того или иного раздела науки в монографической литературе. К сожалению, на сегодняшний день монографическая и учебная литература на русском языке по существу ограничена первым изданием монографии выдающегося специалиста в этой области профессора И. Г. Каплана «Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий» (М.: Наука, 1982). Каплан внес заметный вклад в развитие теории межмолекулярных взаимодействий. Его работы за последние 20 лет отвечают самым современным тенденциям развития учения о межмолекулярных взаимодействиях. Во время работы в Автономном национальном университете Мехико им была подготовлена новая версия монографии о межмолекулярных взаимодействиях, существенно расширенная и дополненная изложением современных идей и методов и их иллюстрацией результатами конкретных расчетов. Книга была издана на английском языке в 2006 г. из-

дательством John Wiley & Sons Ltd. Перевод этой книги на русский язык¹⁾ и предлагается вниманию читателя. Очень важно, что при подготовке русской версии книги автор принимал активное и деятельное участие, им прочитан перевод еще в рукописном варианте и внесены дополнения, необходимые для улучшения текста в целом.

В новом издании нашли достойное отражение появившиеся за последние годы применительно к задачам теоретического изучения межмолекулярных взаимодействий методы квантовой химии и так называемые комбинированные методы, учитывающие ближайшие взаимодействия на основе неэмпирических методов квантовой химии, а взаимодействия более удаленных частей системы — на основе методов молекулярной механики. Введены современные представления о роли многочастичных взаимодействий; в качестве примеров рассмотрены взаимодействия в кластерах металлов и кластерах щелочноземельных элементов. Существенно расширены разделы о модельных потенциалах, в частности получаемых подгонкой к неэмпирическим потенциальным поверхностям и к экспериментальным данным. Детально обсуждены современные общие методы оптимизации, используемые при нахождении модельных потенциалов. Каждую главу сопровождает обширный список научных публикаций.

Книгу отличает ясный и весьма четкий язык, внимательное отношение к терминологии; изложение цитируемых в книге трудных теоретических проблем вполне может быть доступным даже для тех читателей, кто только начинает входить в данную область. Об этом свидетельствуют и те весьма высокого уровня отзывы, которые получило издание на английском языке сразу же по публикации.

Эта книга, несомненно, найдет широкий круг читателей не только среди специалистов — химиков, физиков и биологов, но и среди аспирантов и студентов как очень содержательное и доступное для изучения изложение непростой науки — теории межмолекулярного взаимодействия.

Н.Ф. Степанов

Москва

¹⁾ Главы 1, 3, 5 и приложение 3 переведены Д.С. Безруковым, главы 2, 4, приложения 1, 2 и предисловие — И.Г. Рябинкиным.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне очень приятно, что книга, которую я написал, работая в Автономном национальном университете Мехико, переведена на русский язык и будет издана в России. В России прошла большая часть моей научной жизни. Здесь я сформировался как ученый, вначале — в школе академика Льва Давидовича Ландау (Дау). Я был аспирантом одного из первых его учеников Александра Соломоновича Компанейца, регулярно посещал теоретический семинар Дау, сдавал экзамены его знаменитого теорминимума (первый экзамен полагалось сдавать самому Дау). Потом много лет работал в Обнинском филиале физико-химического института им. Л. Я. Карпова, тесно сотрудничая с Институтом химической физики РАН имени Н. Н. Семенова.

Свободная от догм мексиканская научная атмосфера, а, возможно, и горный воздух (Мехико расположен на высоте 2200 м над уровнем моря) очень благоприятны для занятий наукой. Достаточно вспомнить, что идеи кибернетики зародились у Норберта Винера во время его горных прогулок с мексиканским физиологом Артуро Розенблютом, когда Винер в 1940-е годы многократно посещал Мексику. А его знаменитая “Кибернетика” также была написана в Мексике.

Изданные еще в Советском Союзе две мои предыдущие книги [И. Г. Каплан, Симметрия молекулярных систем. — М.: Наука, 1969] и [И. Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982] широко использовались и сейчас используются как в научных исследованиях (судя по многочисленным цитированиям), так и в преподавании в университетах и институтах страны. Я надеюсь, что и эта книга будет полезна широкому кругу читателей России — физикам, химикам и молекулярным биологам.

При написании книги учтены последние достижения в области теории межмолекулярных взаимодействий и квантово-химических методов расчета. Я старался сделать книгу как можно более доступной для широкого круга читателей без ущерба в строгости изложения. Для читателя, не очень изощренного в математике, в приложении 2 приведены необходимые сведения из векторного и тензорного анализа, а также основные сведения из теории групп. Математические разделы предназначены не только для справок, т. е. для читателя что-то забывшего, но и для читателей, никогда эти курсы не посещавших.

В наш век компьютерных программ многие пользователи незнакомы с идеями и пределами применимости используемых методов. В приложении 3 крат-

ко изложены современные методы расчета многоэлектронных систем. Фактически, это изложение квантовой химии, сжатое до 40 книжных страниц.

Для настоящего издания я исправил все замеченные опечатки и неточности английского оригинала, а также добавил ряд новых ссылок (в списке литературы отмечены звездочкой) и замечаний (в виде сносок).

Я хотел бы поблагодарить проф. Николая Федоровича Степанова не только как редактора перевода, но и как человека, без которого эта книга не была бы издана в России. Я также благодарен переводчикам книги канд. физ.-мат. наук Дмитрию Безрукову и канд. физ.-мат. наук Илье Рябинкину за их большой и ответственный труд по переводу книги.

Илья Г. Каплан

Мехико,
9 мая 2008 года

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Предмет обсуждения данной книги – межмолекулярные взаимодействия – важен как в физике, так и в химии и молекулярной биологии. Межмолекулярные взаимодействия ответственны за существование в природе жидкостей и твердых тел. Они определяют физические и химические свойства газов, жидкостей и кристаллов, устойчивость химических комплексов и биологических соединений. Такая универсальность проистекает из универсальности законов квантовой механики, на которых основана теория межмолекулярных взаимодействий. Атомы, молекулы и кристаллы подчиняются одним и тем же квантово-химическим закономерностям.

Зачастую в книгах по квантовой механике теория межмолекулярных взаимодействий сводится к обсуждению поведения атом-атомных взаимодействий на больших расстояниях и введению дисперсионных сил, а во многих учебниках не рассматриваются даже дисперсионные силы. Физики относят межмолекулярные силы к химическим взаимодействиям, которые должны рассматриваться в контексте квантовой химии. Однако в книгах по квантовой химии межмолекулярным силам также не уделяется должного внимания.

В настоящей книге представлено подробное качественное описание различных типов межмолекулярных сил на больших, промежуточных и малых расстояниях (гл. 1 и 2). Впервые в монографической литературе анализируется температурная зависимость дисперсионных сил. Показано, что при конечной температуре известная асимптотическая формула Казимира–Польдера для вычисления дисперсионной энергии справедлива только в узком диапазоне расстояний. Я попытался представить материал таким образом, чтобы он был понятен широкому кругу читателей, но без чрезмерного упрощения. В гл. 3 обсуждаются методы количественного вычисления межмолекулярных взаимодействий и представлены современные достижения в этой области. Эта глава будет полезной исследователям, проводящим компьютерные расчеты многоэлектронных систем.

В книге обсуждаются и другие не менее интересные и важные аспекты строения материи. Глава 4 посвящена проявлениям неаддитивных эффектов и многочастичным силам, ответственным за эти эффекты. Самая большая пятая глава вобрала в себя более 50 модельных потенциалов, используемых для обработки экспериментальных данных и для компьютерного моделирования в различных областях физики, химии и молекулярной биологии. Насколько

мне известно, это самый полный перечень модельных потенциалов, опубликованный за последние 30 лет. Я также включил в гл. 5 специальный раздел, в котором описаны широко используемые в настоящее время методы глобальной оптимизации: метод моделированного отжига, метод уравнения диффузии, метод прыжков по бассейнам и генетический алгоритм.

Моя предыдущая книга «Теория межмолекулярных взаимодействий» (М.: Наука, 1982) до сих пор активно цитируется в научной литературе и используется во многих университетах в качестве учебника. Однако за последние 20 лет было разработано множество новых методов, а также получены новые теоретические и экспериментальные результаты. Это привело к пересмотру некоторых общепринятых концепций в этой области. Новая книга не просто обновленное издание: она существенно более полна и написана в другом методологическом ключе.

Значительные усилия были предприняты мною с тем, чтобы данная книга была самодостаточна для читателя. Весь необходимый математический аппарат, включающий векторное и тензорное исчисления, а также элементы теории групп, приведен в приложении 2. Основные методы, используемые в квантовых вычислениях многоэлектронных систем представлены в приложении 3. В этом приложении я не только обсуждаю основные идеи вычислительных методов, но и даю критический обзор современных достижений; в частности, это относится к быстро развивающейся теории функционала плотности. Приложение 3 может помочь читателям, которые используют в своих исследованиях современные программные комплексы, усвоить основные принципы применяемых методов.

Я хотел бы выразить свою благодарность Исааку Берсукеру, Гжегогжу Халашиньскому, Франсу ван Дуиневельдту, Сергею Фомину, Дэвиду Гриеру, Борису Ивлееву, Виму Клопперу, Евгению Крячко, Каро Микаэлян, Дэвиду Мулэ, Борису Плахутину, Андрею Чугрееву, Анатолию Титову и Виктору Тугучеву за предоставленные препринты и оттиски их публикаций, а также за полезные обсуждения различных аспектов межмолекулярных взаимодействий. Особо я хотел бы поблагодарить свою супругу Ларису за ее неиссякаемое терпение и постоянную поддержку.

Илья Г. Каплан

Мехико,
июнь 2005 года

1.1 Предмет межмолекулярных взаимодействий и его особенности

Переоценить роль межмолекулярных сил¹⁾ в природе чрезвычайно сложно. Достаточно сказать, что само существование жидкостей и твердых тел обязано межмолекулярным взаимодействиям. В отсутствие межмолекулярных взаимодействий наш мир представлял бы собой однородный идеальный газ.

Знание физической природы межмолекулярных взаимодействий требуется при решении широкого класса задач физики, химии и биологии. Термодинамические свойства газов и жидкостей, их кинетические характеристики (коэффициенты теплопроводности, диффузии и т. д.) определяются характером межмолекулярных взаимодействий. Межмолекулярные силы в значительной степени определяют и свойства кристаллов, в частности, их равновесную структуру, энергию связи, фононный спектр и т. д.

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают образование сложных химических комплексов типа комплексов с переносом заряда и комплексов с водородными связями. Исследование механизмов элементарных химических актов невозможно без понимания процессов обмена поступательной и электронно-колебательной энергией, зависящих от взаимодействия сталкивающихся частиц. Знание потенциальной поверхности, характеризующей взаимные траектории движения частиц реагентов, необходимо для получения констант скоростей химических реакций.

Велико значение межмолекулярных взаимодействий и в биологии. Достаточно сказать, что межмолекулярные силы обеспечивают стабильность таких важных для жизни соединений, как ДНК и РНК. Теория коагуляции коллоидных растворов основана на балансе электростатических сил отталкивания и сил дисперсионного притяжения.

¹⁾ В этой и следующих главах этой части термин “межмолекулярные силы” включает также и межатомные взаимодействия, не приводящие к образованию химических связей. За исключением некоторых специальных случаев, мы не будем различать межмолекулярные и межатомные взаимодействия.

Развитие современной технологии требует знания макроскопических свойств газов при условиях, которые практически недостижимы для экспериментальных измерений (сверхзвуковые скорости, температуры выше 1000 К, сверхвысокие давления в ударных волнах). Требуемые характеристики газа могут быть рассчитаны теоретически, но для этого необходимо иметь независимо определенные поверхности потенциальной энергии в широком диапазоне расстояний.

Следует особо отметить, что межмолекулярные силы непосредственно не измеряют ни в одном эксперименте. Могут быть измерены лишь такие характеристики, как угол отклонения в экспериментах по рассеянию, коэффициенты переноса и др., то есть величины, функционально связанные с межмолекулярными силами. Основными источниками информации о межмолекулярных взаимодействиях служат:

1. эксперименты по рассеянию в атомно-молекулярных пучках, которые в некоторых случаях позволяют получить из экспериментальных данных потенциалы взаимодействия;
2. спектроскопические измерения (колебательно-вращательные спектры, преддиссоциация, уширение линий давлением и т. д.);
3. данные по теплофизическим свойствам газов и жидкостей (вириальные коэффициенты, вязкость, коэффициенты переноса и т. д.);
4. данные по свойствам кристаллов (константы упругости, фононный спектр, энергия сублимации и т. д.);
5. эксперименты по формированию радиационных дефектов в твердых телах (энергия фокусировки, пороговая энергия смещения и т. д.);
6. ядерный магнитный резонанс в твердых телах и жидкостях (времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации).

Для обработки экспериментальных данных обычно используются различные полумпирические модельные потенциалы с параметрами, получаемыми путем подгонки рассчитанных значений под экспериментальные. Аналитическая форма таких двухчастичных потенциалов зависит как от исследуемой системы, так и от природы задачи (см. гл. 5). Рассмотрим для примера широко используемый потенциал Леннарда-Джонса, также известный как потенциал 6-12:

$$V^{LJ}(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}. \quad (1.1)$$

Этот потенциал (см. разд. 5.1.2) характеризуется двумя параметрами a и b . На малых расстояниях $V^{LJ}(R) > 0$, так что преобладают силы отталкивания; на больших расстояниях $V^{LJ}(R) < 0$, то есть потенциал становится притягивающим. Следовательно, в некоторой точке R_0 $V^{LJ}(R_0) = 0$. Потенциал (1.1) имеет минимум, который может быть найден из условия $dV^{LJ}(R) / dR = 0$ (см. рис. 1.1, где ε обозначает глубину потенциальной ямы). Выражение (1.1) может быть переписано в виде зависимости от двух других независимых параметров R_0 и ε , имеющих очевидный физический и геометрический смысл.

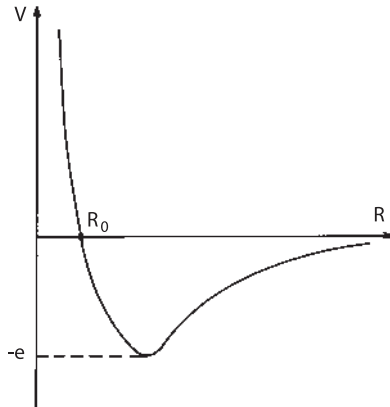


Рис. 1.1. Модельный потенциал Леннарда-Джонса, уравнение (1.2).

Эти параметры связаны с параметрами a и b следующими соотношениями: $R_0^6 = a/b$ и $\varepsilon = b^2/4a$, при этом выражение (1.1) переходит в

$$V^{LJ}(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right]. \quad (1.2)$$

Вообще говоря, модельный потенциал может содержать n параметров p_1, p_2, \dots, p_n . Подбирая параметры по экспериментальным данным, необходимо иметь теоретическое соотношение, выражающее измеряемое свойство через модельный потенциал. При этом измеряемое свойство становится функцией этих параметров. Далее применяется процедура подгонки (см. разд. 5.2) для достижения наилучшего согласия рассчитываемых значений функции с измеренными значениями.

Следует отметить, что полуэмпирические потенциалы не могут правильно описывать межмолекулярные потенциалы в широком диапазоне изменения расстояний. Потенциал с параметрами, откалиброванными по одному свойству, часто некорректно описывает другие, поскольку разные физические свойства могут быть чувствительны к разным участкам потенциальной кривой. Для получения более достоверных потенциалов процедуру подгонки параметров следует проводить с привлечением максимального количества экспериментальной информации по физическим свойствам исследуемой системы. Использование высокопроизводительных компьютеров делает возможным применение кусочных потенциалов, которые имеют различную аналитическую форму для разных интервалов межчастичных расстояний (см. разд. 5.1.11).

Отметим, что модельные потенциалы различной аналитической формы могут приводить к одинаковым наблюдаемым соотношениям. В этом случае соответствие экспериментальных значений и вычисляемых с данной аналитической формой модельного потенциала не является достаточным условием его правильности, оно является лишь необходимым. К примеру, величина второго

вириального коэффициента нечувствительна к форме потенциальной кривой и положению ее минимума, но зависит от отношения ширины потенциальной ямы к ее глубине. Аналогично коэффициент вязкости нечувствителен к зависимости потенциала от расстояния.

При оценке надежности полученного потенциала следует учитывать не только ошибки измерений, но и приближенный характер формул, связывающих измеряемые величины с молекулярными потенциалами (ошибки теоретической аппроксимации). Следует также помнить, что оптимизируемая функция — нелинейная функция параметров. Вследствие этого, различные наборы параметров могут давать одну и ту же точность аппроксимации.

В некоторых случаях удается решить так называемую обратную задачу: восстановить потенциал по экспериментальным данным, минуя предположения о его аналитической форме (как правило, в ограниченной области расстояний). Различные подходы к этой сложной проблеме описаны в разд. 5.3.

Проведенное выше обсуждение подчеркивает роль теоретического определения межмолекулярных потенциалов. Знание аналитической зависимости, следующей из теории, позволяет строить более реалистичные модельные потенциалы.

Основные концепции квантово-механической теории межмолекулярных сил были сформулированы около 75 лет назад. Тем не менее быстрое увеличение числа исследований по межмолекулярным взаимодействиям отмечено лишь только в последние десятилетия. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, имеет место общее развитие квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул, отчасти благодаря доступности высокопроизводительных компьютеров и использованию более изощренных математических методов. Во-вторых, появились более совершенные экспериментальные методы, позволяющие проверить теоретические предсказания.

Прежде чем приводить современные представления о природе межмолекулярных сил, поучительно проследить развитие этих представлений. Познание законов межмолекулярного взаимодействия, как и любое другое познание, не было прямым процессом. На этом пути было много ошибок и заблуждений.

1.2 Краткий исторический обзор

Развитие представлений о природе межмолекулярных сил связано с развитием атомистических идей. Представление об атомном строении материи было сформулировано уже древними философами. Согласно Демокриту (V век до н. э.) и его полубогатырскому сподвижнику Левкиппу, все тела состоят из тончайших невидимых частей или *атомов*, разделенных вакуумом (пустотой). Вакуум необходим для существования движения. В отсутствие вакуума тела мешали бы друг другу при столкновениях, и движение не могло бы иметь место. Тела отличаются друг от друга формой атомов, порядком их расположения и взаимной ориентацией.

Введение понятия об атомах требует ответа на вопрос: каким образом атомы соединяются в телах? Поскольку предполагалось, что взаимодействие проявляется только при прямом контакте, проблема была решена простейшей механической моделью, такой как крючки, зазубрины и другие приспособления. В поэме “О природе вещей” Лукреций Кар, излагая учение последователя Демокрита Эпикура (IV в. до н. э.), пишет [1]:

Что, наконец, представляется нам затверделым и плотным,
 То состоять из начал крючковатых должно несомненно,
 Сцепленных между собой наподобие веток сплетенных...
 В этом разряде вещей, занимая в нем первое место,
 Будут алмазы стоять, что ударов совсем не боятся...
 Вещи другие, тела у которых текучи и жидки,
 Будут скорей состоять из гладких и круглых частичек...

В средние века проблема атомного строения материи не привлекала никакого внимания. Интерес к науке был в значительной степени потерян и доминировали схоластические умонастроения. Одна из активно обсуждаемых “актуальных” проблем была, в частности, следующей: сколько ангелов уместится на острие иглы? Интерес к учению древних атомистов возродился только в середине XVII в. Этот процесс проходил очень медленно. Так, Галилей, который успешно исследовал динамику тел, рассуждал совершенно абстрактно при обсуждении структуры этих тел. Составляющие вещество частицы он сводил к математическим точкам, разделенным пустотой и объяснял прочность тел “отвращением” к пустоте, то есть сопротивлением маленьких пустот их увеличению.

Идеи Декарта оказали значительное влияние на развитие представлений о внутренней структуре материи. Эти идеи изложены в трактате “Les Passions de l’Ame”, законченном в 1633 г., но опубликованном лишь в 1664–1667 гг. после его смерти. Декарт предположил, что материя эквивалентна ее протяженности, но протяженность не существует без материи (ср. современные представления о пространстве и материи!). В противоположность древним атомистам, Декарт предположил, в принципе, что материя бесконечно делима. Эту идею разделял также Лейбниц, который считал, что нет наименьших тел, потому что каждое тело, даже самое малое, есть целый мир с бесконечным числом творений¹⁾.

¹⁾ Напомним, как выразил эту же мысль поэт уже в начале прошлого века:

Быть может, эти электроны —
 Миры, где пять материков,
 Искусства, знания, войны, троны
 И память сорока веков!
 Еще, быть может, каждый атом —
 Вселенная, где сто планет;
 Там все, что здесь, в объекте сжатом,
 Но также то, чего здесь нет.

(В. Брюсов)

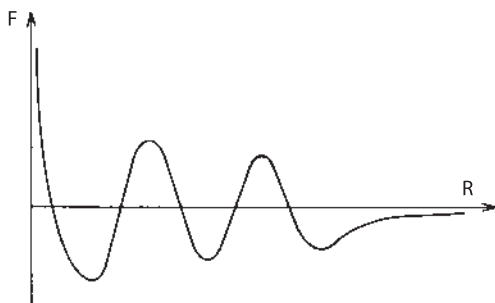


Рис. 1.2. Универсальный потенциал Бошковича.

Согласно Декарту, материя состоит из частей, отличных друг от друга формой и размером и также делимых. Твердые тела состоят из неподвижных тел, которые плотно упакованы, а жидкости состоят из частиц, которые могут двигаться друг относительно друга. Все движения представляются исключительно механическими смещениями. У Декарта отсутствуют “скрытые” силы взаимодействия.

Ньютон известен как первооткрыватель законов механического движения и закона тяготения. Однако он также рассматривал силы внутри материальной среды, и основное отличие взглядов Ньютона от его предшественников было в постулировании – дополнительно к механическому взаимодействию – существования гравитационных, магнитных и электрических сил, а также других сил притяжения, проявляющихся лишь на малых расстояниях [2].

Однако явная форма зависимости межатомных взаимодействий от расстояния не обсуждалась ни самим Ньютоном, ни его предшественниками. Закон взаимодействия между частицами был впервые предложен хорватским ученым Бошковичем (1711–1787) в работе, озаглавленной “Теория натуральной философии, сведенная к единому закону сил, существующих в природе” [3]. Согласно Бошковичу, все тела состоят из точечных частиц. Между двумя произвольными точечными частицами действует осциллирующая сила, приближающаяся к бесконечности при сближении частиц и переходящая в ньютонову силу гравитационного притяжения ($\sim 1/R^2$) на больших расстояниях (рис. 1.2). Существование притягивающих и отталкивающих сил и их изменение необходимо, по Бошковичу, для объяснения как физических свойств газов, так и деформации твердых тел. Закон взаимодействия Бошковича был первым модельным межатомным потенциалом, использованным для объяснения физических свойств.

Примерно в то же время, в 1743 г., французский физик Клеро предложил концепцию сил, действующих между молекулами для объяснения поднятия жидкости в капилляре [4]. Исследования Клеро в этой области были продолжены Лапласом [5] и Гауссом [6]. В их работах межмолекулярный потенциал $V(R)$ был взят в наиболее общей функциональной форме. Гаусс изучал про-

блему жидкости в капилляре, используя принцип виртуальной работы, требующий равновесия каждого элемента массы под действием сил. Он рассмотрел три типа сил, действующих на молекулу в жидкости: (1) сила тяжести, (2) взаимное притяжение молекул друг к другу и (3) притяжение между молекулами и стенками капиллярной трубки. Как показал Гаусс, чтобы появляющиеся интегралы сходились, потенциал должен изменяться на бесконечности как $1/R^n$, где $n \geq 6$

Кинетическая теория газов была разработана Клаузиусом [7], Максвеллом [8, 9] и Больцманом [10] во второй половине XIX в. Клаузиус [7] предполагал, что молекулы отталкиваются друг от друга на небольших расстояниях, а на больших — притягиваются друг к другу (в настоящее время эта гипотеза хорошо обоснована). Максвелл же предположил, что молекулы при любых расстояниях отталкиваются друг от друга. Используя аналитическую форму межмолекулярного отталкивательного потенциала $V(R) = A/R^n$, он получил выражения для вычисления коэффициентов диффузии, теплоемкости и вязкости. В то время было известно, что упругость любого газа пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от его плотности. Последнее свойство проявляется при любом значении n , оно было установлено ранее при допущении, что молекулы представляют собой жесткие сферы, не взаимодействующие друг другом помимо соударений. Для того чтобы объяснить зависимость давления от температуры, Максвелл предположил, что $n = 4$. Он допустил также, что зависимость A/R^4 верна для очень малых расстояний.

Сейчас хорошо известно, что отталкивательная часть потенциала не описывается зависимостью A/R^4 . Как отметили Маргенау и Кестнер [11], Максвелл сделал логическую ошибку: исходя из того, что некое допущение позволило получить правильный результат, он заключил, что оно верно, вместо того, чтобы проверить зависимость результата при других предположениях. В рассмотренном случае пропорциональность между упругостью и температурой может быть получена для бесконечного числа различных потенциалов $V(R)$.

Несмотря на то что выражение Максвелла для аналитической формы модельного потенциала было ошибочным, тем не менее оно оказалось чрезвычайно полезным, поскольку позволило получить различные кинетические характеристики газов и сыграло фундаментальную роль в последующем развитии кинетической теории.

Работа Больцмана [10] была вызвана его сомнениями в простоте закона взаимодействия, предложенного Максвеллом. Больцман повторил все вычисления для различных модельных потенциалов притяжения. Он предполагал наличие сил притяжения между молекулами, поскольку они обеспечивали конденсацию газов. Все его модели давали результаты, схожие с теми, что получил Максвелл и подтверждались экспериментальными данными.

Силы притяжения, которые существуют между нейтральными атомами и молекулами при больших расстояниях, позже были названы *ван-дер-ваальсовыми силами*. Это связано не с конкретными исследованиями Ван-дер-Ваальса природы межмолекулярных сил, а с его широко известным уравне-

нием состояния [12], которое учитывает отклонение поведения реального газа от идеального

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.3)$$

где a – константа, учитывающая притяжение между молекулами газа. Действительно, при постоянных V и T величина P уменьшается при увеличении значения a , согласно тому, что увеличение притяжения между молекулами должно уменьшать давление на стенки сосуда. Необходимость введения поправки на притяжение для согласования уравнения состояния с экспериментальными данными свидетельствует о существовании сил притяжения между молекулами.

В последующих исследованиях для объяснения физических свойств газов и жидкостей были рассмотрены различные модельные потенциалы. В серии работ [13, 14] Сазерленд рассмотрел несколько аналитических потенциалов межмолекулярного притяжения для газовой фазы (в частности, $V(R) \sim -A/R^3$) с параметрами, подобранными для воспроизведения экспериментальных данных. Такой феноменологический подход стал характерным для последующих исследований в данной области. Полуэмпирическая процедура нахождения параметров потенциала из эксперимента оказалась очень полезной и была развита в XX в., начиная с работ Леннард-Джонса [15]. Хорошо известный потенциал Леннард-Джонса

$$V(R) = \frac{\lambda}{R^n} - \frac{\mu}{R^m} \quad (1.4)$$

нашел широкое применение при изучении газов и конденсированных тел.

В конце XIX и начале XX вв. помимо феноменологических подходов, основанных на использовании модельных потенциалов, были предприняты попытки объяснить физическую природу межмолекулярных взаимодействий. Некоторые авторы связывали силы, действующие между молекулами, с гравитационными. Например, к потенциалу Ньютона добавляли экранирующий множитель

$$V(R) = -G \frac{m_1 m_2}{R} \exp\left(-\frac{R}{a}\right). \quad (1.5)$$

Однако малая величина гравитационных сил привела к тому, что в результате при построении теорий межмолекулярного взаимодействия от них отказались. Появившиеся в это время данные о существовании зарядов в атомах и молекулах позволили предположить электромагнитную природу межмолекулярных сил.

Рейнганум [16] был первым, кто рассмотрел взаимодействие двух нейтральных молекул как двух постоянных электрических диполей. Согласно электростатической теории, энергия взаимодействия двух электрических диполей с моментами \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 соответственно, которые расположены на расстоянии \mathbf{R} друг от друга, зависит от их взаимной ориентации и имеет следующий вид

$$E_{dd} = \frac{1}{R^5} [R^2 (\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2) - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{R})]. \quad (1.6)$$

Введение сферических углов $\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2$, определяющих направления диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 по отношению к оси z , проходящей вдоль прямой, соединяющей их центры, позволяет переписать выражение (1.6) в следующей форме

$$E_{dd} = -\frac{d_1 d_2}{R^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]. \quad (1.7)$$

Энергия E_{dd} положительна (что отвечает отталкиванию), когда один из дипольных моментов перпендикулярен оси z , и принимает минимальное значение, отвечающее притяжению:

$$(E_{dd})_{\min} = -\frac{2d_1 d_2}{R^3}, \quad (1.8)$$

в случае, когда диполи ориентированы вдоль оси z . Рейнганум также выполнил статистические расчеты, усреднив все ориентации диполей. Такое усреднение при условии равновероятной ориентации диполей приводит к нулевой энергии взаимодействия, то есть

$$\langle E_{dd} \rangle = 0, \quad (1.9)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям. Однако вероятность ориентации диполей с энергией взаимодействия E определяется больцмановским множителем $\exp(-E / kT)$. Принимая это во внимание и взяв E_{dd} в виде (1.7), получаем, что для $E_{dd} \ll kT$:

$$\left\langle E_{dd} \exp\left(-\frac{E_{dd}}{kT}\right) \right\rangle = \langle E_{dd} \rangle - \frac{1}{kT} \langle E_{dd}^2 \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{d_1^2 d_2^2}{R^6}. \quad (1.10)$$

Таким образом, сила притяжения между диполями, полученная Рейнганумом, уменьшается при увеличении температуры и стремится к нулю при большой температуре. Такие силы получили название *ориентационных*.

Поскольку межмолекулярные взаимодействия существуют и при высоких температурах, введение ориентационных взаимодействий не обеспечивает полного описания природы межмолекулярных сил. Кроме того, ориентационные силы требуют наличия у молекул постоянного дипольного момента. Впрочем, в то время полагали, что все атомы и молекулы обладают дипольным моментом. Эта концепция подтвердилась исследованиями Дебая по теории диэлектрической проницаемости [17], согласно которой диполи молекулы ориентировались электрическом поле. Дебай подтвердил свою теорию на пяти жидкостях, которые случайно оказались полярными (спирты), и пришел к курьезному (но не для того времени!) заключению, что все молекулы полярны.

В более поздних исследованиях было выяснено, что простейшие гомоядерные молекулы, такие как H_2 , N_2 и O_2 , не обладают дипольным моментом. Для того чтобы объяснить взаимодействие между неполярными молекулами, Дебай [18] сделал следующий важный шаг на пути понимания природы межмолекулярных взаимодействий. Он предположил, что заряды в молекуле не жестко фиксированы, а могут двигаться под влиянием поля, обусловленного постоянным моментом другой молекулы.

Поскольку учет только постоянных диполей молекул не позволял объяснять взаимодействие неполярных молекул, Дебай изучил индуцирование дипольного момента одной молекулы постоянным квадрупольным моментом другой молекулы. Он вычислил напряженность электрического поля $D_A(R)$, создаваемого квадрупольным моментом Q_A молекулы A на расстоянии R от нее, $D_A = Q_A/R^4$. Такое поле индуцирует дипольный момент \mathbf{d}_B в молекуле B , $\mathbf{d}_B \sim \alpha_B \mathbf{D}_A$, где α_B — поляризуемость молекулы B . Энергия взаимодействия наведенного дипольного момента \mathbf{d}_B с электрическим полем \mathbf{D}_A равна $E_{qd} = -\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{D}_A = -\alpha_B D_A^2$. Учитывая, что аналогичное воздействие на молекулу A оказывает квадрупольный момент молекулы B , и, усреднив по всем вероятным взаимным ориентациям, Дебай получил следующее выражение для энергии взаимодействия:

$$\langle E_{qq} \rangle = -\frac{2}{3} \left(\alpha_A \frac{Q_B^2}{R^8} + \alpha_B \frac{Q_A^2}{R^8} \right), \quad (1.11)$$

где величины Q_A и Q_B — компоненты квадрупольных моментов молекул A и B соответственно. Видно, что выражение (1.11) не зависит от температуры. Поэтому даже при больших температурах, когда ориентационное взаимодействие практически равно нулю, индукционное взаимодействие отвечает за притяжение между молекулами. Взаимодействие, индуцированное дипольными моментами, было изучено позднее Фалькенхагеном [19], который показал, что оно пропорционально $1/R^6$. Силы такого типа были позднее названы *индукционными силами Дебая–Фалькенхагена*.

Изучив индукционное взаимодействие молекул с квадрупольными моментами, Дебай не рассмотрел прямое электростатическое взаимодействие квадрупольных моментов. Это было сделано Кеезомом [20], который обобщил вычисления Рейнганума, рассмотрев кроме диполь-дипольного, диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Иногда ориентационные силы называют *силами Кеезома*, хотя более правильно было бы называть их *силами Рейнганума–Кеезома*.

Таким образом, классическая физика оказалась способна объяснить, по крайней мере качественно, два типа взаимодействий: взаимодействия между молекулами с постоянными мультипольными моментами и взаимодействие между постоянным и наведенным моментами. Это удалось сделать, введя ориентационные силы, которые уменьшаются с ростом температуры, и индукционные силы, которые не зависят от температуры. В случае некоторых полярных молекул, например H_2O , эти силы вносят значительный вклад в межмолекулярное взаимодействие, хотя для некоторых других молекул они могут являться лишь небольшой составляющей таких взаимодействий, как например в случае молекул HCl .

Классическая физика, однако, оказалась полностью не способна объяснить природу взаимодействий между атомами инертных газов. Электронные оболочки этих атомов сферически симметричны, что означает, что такие атомы не обладают никакими дипольными или другими мультипольными моментами, хотя силами притяжения в таких системах нельзя пренебрегать. В то время

уже было известно, что при низких температурах инертные газы переходят в жидкое и твердое состояние. С точки зрения классической физики также невозможно было получить аналитическое выражение для отталкивания при малых межмолекулярных расстояниях.

Последовательная и корректная теория межмолекулярных сил, которая описывала бы их поведение при малых и больших расстояниях, могла быть построена только после создания квантовой механики в период между 1925 и 1927 гг. (Бор, Гейзенберг, Шрёдингер, Борн, Дирак, Паули). Уже в 1927 г. Гайтлер и Лондон [21] провели квантово-механическое вычисление потенциальной кривой для простейшей системы из двух атомов водорода. Расчет Гайтлера–Лондона лег в основу квантовой теории валентности. Как следовало из их результатов, отталкивательное поведение потенциальной кривой на малых расстояниях определяется антисимметрией волновой функции относительно перестановок электронов, что является основой принципа Паули. Это означало существование специфического *обменного взаимодействия*. Отталкивательные обменные силы уменьшаются экспоненциально с ростом расстояния.

В этом же году Ванг [22] рассмотрел квантово-механическое притяжение, возникающее между двумя атомами водорода на больших расстояниях. Он показал, что оно пропорционально $1/R^6$. Эти силы были названы *дисперсионными силами*. Они обусловлены только квантово-механическими эффектами. Общая теория дисперсионного взаимодействия была сформулирована в 1930 г. Фрицем Лондоном [23, 24]. Теория дисперсионных сил разрешила проблему природы притяжения в инертных газах. Ведущий член в дисперсионном взаимодействии для всех систем уменьшается с расстоянием как $1/R^6$. Дисперсионные силы называются также *силами Лондона*, или *ван-дер-ваальсовыми силами*.

В 1948 г. голландские физики-теоретики Казимир и Полдер [25], работая над проблемами коагуляции растворов, учли эффект запаздывания взаимодействия между коллоидными частицами при больших расстояниях. Они показали, что в этом случае будет наблюдаться более быстрое уменьшение дисперсионных сил: $1/R^7$ вместо $1/R^6$ (*взаимодействие Казимира–Полдера*). В том же году при исследовании нулевой энергии вакуумного электромагнитного поля между пластинами Казимир [26] нашел аналитическое выражение для сил, действующих между двумя параллельными металлическими пластинами. Наконец, Е. М. Лифшицем [27, 28] была создана общая теория ван-дер-ваальсовых сил притяжения между макроскопическими телами с произвольной диэлектрической проницаемостью (силы Лифшица).

На этом целесообразно завершить наш краткий исторический обзор развития и основных достижений теории межмолекулярных взаимодействий. Их детальное обсуждение, а также современные успехи в данной области, представлены в последующих разделах данной книги.