

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра фізики та методики її навчання

«Допущено до захисту»
Завідувач кафедри

_____ Коновал О. А.

Реєстраційний № _____

Протокол № _____

« _____ » _____ 2019 р.

« _____ » _____ 2019 р.

**ПОРІВНЯННЯ РОЗПОДІЛІВ ГУСТИНИ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ
У ТВЕРДИХ ТІЛАХ З РІЗНИМ ТИПОМ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ**

Магістерська робота студентки
фізико-математичного факультету
групи ФІ-м-14 другого(магістерського) рівня
Спеціальності:

014.08 Середня освіта (Фізика)

Додаткова спеціальність:

014.09 Середня освіта (Інформатика)

Хоруженко Наталії Сергіївни

Керівник: доктор фізико-математичних наук,
професор **Балабай Р. М.**

Оцінка:

Національна шкала _____

Шкала ECTS _____ Кількість балів _____

Члени комісії:

(підпис) (прізвище та ініціали)

(підпис) (прізвище та ініціали)

(підпис) (прізвище та ініціали)

(підпис) (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Хоруженко Н.С. Порівняння розподілів густини валентних електронів у твердих тілах з різним типом хімічного зв'язку : кваліфікаційна робота / науковий керівник - проф., д.фіз.-мат.н. Балабай Р.М., Кривий Ріг, 2019, 74 с.

Розглянуто природу, фізико-хімічні принципи утворення хімічного зв'язку в багатоатомній системі. Вказано, що взаємодія атомів одного і того ж або різних хімічних елементів, в процесі якого відбувається перебудова електронних оболонок атомів, що зв'язуються, з одночасним утворенням єдиної електронної хмари і пониженням енергії всієї системи (молекула, кристал, радикал, комплекс тощо) називається хімічним або валентним зв'язком. Визначено методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів і порівняно розподіли густини валентних електронів у твердих тілах з різним типом хімічного зв'язку, а саме, з металевим та іонно-ковалентним, на прикладі нанокластера міді та плівки твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Ключові слова: хімічний зв'язок, атомна орбіталь, електронна густина, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, металевий, іонний та ковалентний типи хімічного зв'язку.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. УТВОРЕННЯ ТА ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ	6
1.1. Будова атома	6
1.2. Сили, що зв'язують атоми в молекулі та кристалі. Теорія хімічного зв'язку.....	10
Висновки до Розділу 1	22
РОЗДІЛ 2. ЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ	23
2.1. Хімічний зв'язок, орбіталь, електронний континуум.....	23
2.2. Електронна густина - фундаментальна характеристика ядерно-електронної динамічної системи.....	34
2.3. Електронний континуум та його зображення	36
Висновки до Розділу 2	44
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА ЕЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК БАГАТОАТОМНИХ СИСТЕМ	45
3.1. Розрахунки електронної густини, повної енергії атома, молекули або кристалу в основному стані методом функціонала електронної густини	45
3.2. Схема обчислювального експерименту.....	53
Висновки до Розділу 3	54
РОЗДІЛ 4. ПОРІВНЯННЯ РОЗПОДІЛІВ ГУСТИНИ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ З РІЗНИМ ТИПОМ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ.....	55
4.1. Металевий тип хімічного зв'язку.....	55
4.2. Іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку	59
Висновки до Розділу 4.....	69
ВИСНОВКИ.....	70
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	71

ВСТУП

Проблема хімічного зв'язку активно привертала і привертає увагу хіміків та фізиків. Достатньо згадати всі ті моделі, котрі, починаючи з Льюїса та Косселя, пропонувалися на протязі ХХ століття для пояснення природи хімічного зв'язку та класифікації різних типів хімічних зв'язків. Як правило, при розгляданні хімічних зв'язків звертають увагу насамперед на ті зміни, які відбуваються з розподілом електронної густини при утворенні зв'язків між атомами. Уявлення про електронну будову речовини неперервно збагачується і удосконалюється. Квантова теорія пояснила і показала, що фізична картина міжатомної взаємодії безпосередньо зв'язана з особливостями електронної будови атомів. Взаємодія атомів одного і того ж або різних хімічних елементів, в процесі якого відбувається перебудова електронних оболонок атомів, що зв'язуються, з одночасним утворенням єдиної електронної хмари і пониженням енергії всієї системи (молекула, кристал, радикал, комплекс тощо) називається хімічним або валентним зв'язком.

Досягнута в сучасних прецизійних дослідженнях точність вимірювання амплітуд розсіювання рентгенівських променів електронами й коректна обробка результатів експерименту дозволяє з високим ступенем вірогідності виділити частину зарядового розподілу, що відповідає валентним електронам, і одержувати інформацію про характер міжатомної взаємодії в кристалах. Разом з тим в останні десятиліття спостерігається істотний прогрес у розвитку теоретичних методів розрахунку електронної структури кристалів, заснованих на першопринципних підходах.

Мета магістерської роботи – порівняти розподіли густини валентних електронів у твердих тілах з різним типом хімічного зв'язку, використовуючи розрахунки електронної структури багатоатомних систем методами із перших принципів.

Для досягнення окресленої мети розв'язували такі **завдання**:

- 1) розглянути природу і принципи утворення хімічного зв'язку;
- 2) визначити властивості багатоатомних систем в залежності від типу хімічного зв'язку;

- 3) розрахувати розподіли густини валентних електронів у молекулах та кристалах в основному стані;
- 4) порівняти розподіли густини валентних електронів у багатоатомних системах з різним типом хімічного зв'язку.

Об'єктом дослідження стала природа хімічного зв'язку.

Предметом магістерської роботи є особливості розподілу електронної густини при утворенні зв'язків між атомами в молекулі, кристалі.

Структура роботи. Магістерська праця складається зі вступу, чотирьох розділів з висновками, загальних висновків, списку використаних джерел, який нараховує 44 позиції. Повний обсяг наукової роботи –74 сторінки.

РОЗДІЛ 1. УТВОРЕННЯ ТА ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

1.1. Будова атома

Резерфорд встановив, що позитивний заряд атома зосереджений в його ядрі. Помічники Резерфорда (Г.Гейгер і Е. Марсден) бомбардували α -частинками (які мали високу кінетичну енергію, заряд +2, масу 4) тонку золоту (атомна вага 197) фольгу. Більш 99,99% всіх α -частинок пролітали крізь золоту пластину (фольгу), не змінюючи прямолінійної траєкторії польоту, яка була видна з засвіченого сліду (треку) на фотографічній пластинці. Траєкторія приблизно 0,01% α -частинок за фольгою відхилялася від прямої. Ще менша кількість їх виявилася відкинутою від фольги майже на 180° , тобто назад. Така поведінка α -частинок свідчила про те, що вони наштовхувалися на якусь дуже малу, але більш масивну, ніж самі α -частинки, перешкоду, яка теж має позитивний заряд. Цю перешкоду Резерфорд назвав ядром атома, в якому зосереджена практично вся маса атома і весь позитивний заряд. Резерфорд припустив, що ядро атома оточене електронами, заряд і маса яких були на той час уже відомі завдяки роботам Д. Томсона[1].

Електрони притягуються до ядра за рахунок електростатичних сил взаємодії. Однак електрони не падають на ядро, оскільки обертаються навколо нього з певною швидкістю, тобто мають певну кінетичну енергію. Взаємовідносини цих двох сил – доцентрової $F_{цс}$ і відцентрової $F_{цб}$, яка прагне відірвати електрон від ядра, описується так званою теоремою віріала. У найпростішому вигляді доказ теореми полягає в наступному: електрон знаходиться на певній відстані від ядра, так як обидві сили – доцентрова і відцентрова – врівноважують одна одну, тобто $F_{цс} = F_{цб}$.

З механіки відомо, що якщо обертати кульку, закріплену на мотузці, навколо фіксованого центру, то кулька під дією відцентрової сили буде прагнути відірватися від центру, але протилежно спрямована сила, що діє уздовж мотузки ($F_{цс}$ буде утримувати кульку на орбіті [2].

Доцентрова сила описується рівнянням:

$$F_{yc} = Ze / R^2 \quad (1.1)$$

де Z – позитивний заряд ядра; e – заряд електрону; R – відстань електрону від ядра або радіус електронної орбіти.

Відцентрова сила описується рівнянням:

$$F_{yb} = mV^2 / R \quad (1.2)$$

де m – маса електрона, V – швидкість його обертання.

Оскільки $F_{yc} = F_{yb}$, то з рівнянь (1.1), (1.2) отримуємо:

$$Ze / R = mV^2 \quad (1.3)$$

описуючи умову стійкості електронної орбіти, або теорему віріала.

З механіки відомо, що кінетична енергія T деякого тіла з масою m і швидкістю V описується рівнянням:

$$T = mV^2 / 2 \quad (1.4)$$

Потенціальна енергія взаємодії E двох заряджених частинок (з зарядами Z і e), що знаходяться на відстані R один від одного, описується рівнянням:

$$E = \int_0^R (Ze / 2R) dR = 2Ze / R \quad (1.5)$$

З рівнянь (1.4), (1.5) слідує, що:

$$|E| = 2T \quad (1.6)$$

або, іншими словами, в умовах рівноваги діючих електричних і механічних сил кінетична енергія системи дорівнює половині абсолютного значення її потенційної енергії. Повна енергія системи (в даному випадку енергія атома E_a), дорівнює сумі потенціальної і кінетичної енергій. (Сама енергія не може бути негативною. Тут мова йде про співвідношення потенціальної та кінетичної енергії системи.)

$$E_a = -E + T = -Ze/R + mV^2/2 = Ze^2/2R \quad (1.7)$$

В табл.1.1. наведені дані залежності між зарядом ядра і енергією системи для воднеподібних атомів (містять один електрон, заряди ядра різні), знайдені експериментально і теоретично (розрахунковим шляхом).

Таблиця 1.1. Енергія іонізації воднеподібних атомів

Заряд ядра	Енергія іонізації, кДж/моль		Розбіжність між розрахунковим і експериментальним значеннями	
	розрахунок	експеримент	кДж / моль	%
1	1311,6	1311,6	0	0
2	5246	5241	-5	0,1
3	11 804	11796	-8	0,01
4	20986	20983	-3	0,01
5	32790	32783	-7	0,001
6	47218	47234	-16	0,03
7	64284	64275	-9	0,01
8	83942	83967	+ 25	0,03

Експериментально знайдена залежність енергії іонізації атома від заряду ядра описується рівнянням:

$$E_Z = E_H Z^2 \quad (1.8)$$

де E_Z – енергія іонізації воднеподібного атому с зарядом ядра Z ;

E_H – енергія іонізації атому водню.

Як випливає з даних табл.1.1, розбіжність між розрахунковим і знайденими експериментально значеннями енергії іонізації, не перевищує 0,1%. Таким чином, енергія іонізації воднеподібних атомів пропорційна квадрату заряду ядра. З теореми віріала слідує, що енергія системи пропорційна добутку зарядів ядра і електрона, а відповідно до рівняння (1.8) можна записати, що

$$E_z = Ze/2R \quad (1.9)$$

тобто енергія системи пропорційна заряду ядра атому першого ступеня.

Оскільки мова йде про одну й ту ж енергію системи, то з даної невідповідності - пропорційності енергії квадрату заряду ядра (експеримент; рівняння (1.8)) і першого ступеня цього ж заряду (теорема віріала; рівняння (1.9)) - можна зробити висновок, що при збільшенні заряду ядра пропорційно зменшується радіус атома. Теорема віріала була виведена з припущення про те, що в атомі діють тільки відомі механічні (відцентрова) і електростатична сили. Той факт, що енергія атома залежить тільки від взаємодіючих зарядів (від заряду ядра, зокрема), свідчить про те, що в атомі справді діють лише електричні, кулонівські сили [3].

Квадратична залежність очевидна. Відомо, що енергія тяжіння (потенціальна енергія) між двома зарядами пропорційна добутку цих зарядів (або квадрату заряду у разі їх ідентичності) і обернено пропорційна відстані між ними.

В атомних системах при збільшенні заряду ядра відстані між ядрами і електронами пропорційно зменшуються. Така залежність призводить до непропорційного збільшення потенційної енергії при збільшенні заряду ядра. Теорема віріала дозволяє оцінити відстань між електроном і ядром, тобто радіус атома. Для одноелектронних атомів ця оцінка може бути зроблена виходячи з того, що відповідно до цієї теореми кінетична енергія системи дорівнює половині абсолютного значення потенційної енергії. Саме тому досить просто виміряти потенційну енергію електрона. Якщо

помістити атом в електростатичне поле і повідомити йому кількість енергії, необхідну для відриву електрона від ядра, в системі виникне спрямований рух електронів, тобто електричний струм, який легко і точно може бути вимірний. Мінімальна енергія, необхідна для відриву електрона від ядра атома, називається енергією іонізації або потенціалом іонізації (ПІ) [3].

Оскільки всі атоми, крім атому водню, мають більш одного електрона, то розрізняють перший, другий і т.д. потенціали іонізації. Зрозуміло, що другий потенціал іонізації для одного і того ж атома буде незрівнянно більше першого, так як електрон доводиться відривати від позитивно зарядженого іона. Таким чином, перший потенціал іонізації (ПІ) дійсно відповідає мінімальній енергії.

Потенціальна енергія електрона E дорівнює подвоєному потенціалу іонізації:

$$E = 2\Pi \quad (1.10)$$

Для атома водню $E = 2 \cdot 1311,6 \approx 2623$ кДж/моль, або в розрахунку на один атом $E = 2623 : (6,02 \cdot 10^{23}) = 435 \cdot 10^{-23}$ кДж/моль

Розмір атомного ядра складає приблизно 10^{-4} нм. Уявити собі співвідношення розмірів ядра і атома можна, якщо припустити, що ядро має розмір кульки для пінг-понгу (приблизно 5 см в діаметрі), тоді атом матиме розміри, близькі до розмірів стадіону Олімпійський в Києві.

1.2. Сили, що зв'язують атоми в молекулі та кристалі. Теорія хімічного зв'язку

На підставі сформульованих уявлень про будову атома може бути запропонована виключно проста модель молекули водню – два протона (по одному в кожному ядрі) і два електрона (рис. 1. 1).

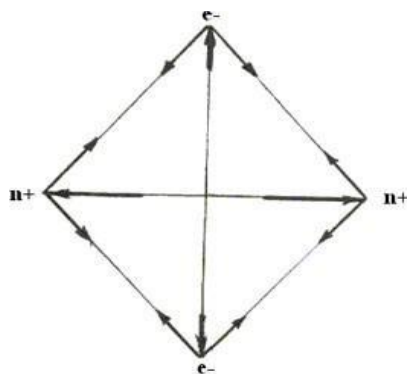


Рис 1.1. Проста модель молекули водню

Відповідно до цієї моделі позитивно заряджені ядра притягують до себе електрони, що знаходяться в полі дії обох ядер. Одночасно діють і сили відштовхування між однойменно зарядженими частинками. З експериментів відомо, що при утворенні будь-якого зв'язку відбувається виділення енергії.

Однак розрахунки, виконані на основі експериментального визначення таких параметрів, як потенціал іонізації, спорідненість до електрону (енергія, що виділяється при приєднанні електрона до нейтрального атома), довжина зв'язку (відстань між центрами взаємодіючих атомів), знаходяться в явному протиріччі з цією простою схемою. Оскільки спорідненість атома водню до електрону (СЕ) становить 72 кДж/моль, то енергія подолання сил тяжіння електронів ядрами не повинна перевищувати 2CE , тобто 144 кДж/моль [4].

Однак для того щоб зруйнувати молекулу водню, потрібно затратити енергію рівну 432 кДж/моль. Ці розбіжності між розрахунком і експериментом в дійсності будуть ще більше, якщо врахувати сили відштовхування між ядрами. З експериментів по вимірюванню магнітного моменту молекули водню відомо, що відстань між двома ядрами в молекулі водню становить 0,074 нм. З урахуванням цієї відстані сили відштовхування ядер (потенціальна, кулонівська взаємодія) становить 1877 кДж/моль.

При утворенні молекули водню необхідно подолати ці сили відштовхування. Відповідно до теореми віріала, енергія, необхідна для руйнування молекули водню, повинна дорівнювати половині потенційної

енергії, тобто $1877:2 \approx 939$ кДж/моль. Таким чином, при утворенні молекули водню вигравш в енергії складе $939+432=1371$ кДж/моль, тоді як з моделі (див. рис. 1) випливає, що максимальний вигравш енергії дорівнює 144 кДж/моль, що становить всього 10,5% від експериментально знайденого. Таким чином, можна зробити висновок, що за цією моделю хімічний зв'язок в молекулі водню не може утворитися [5].

Як уже зазначалося, для розриву хімічного зв'язку потрібно повідомити системі енергію. Якщо припустити, що енергія зв'язку порівнянна з енергією електронів, то слід очікувати зміни їх енергії, як при виникненні молекули, так і при її руйнуванні. Навіть таке просте пояснення знаходиться в протиріччі з експериментальними даними, що лежать в основі квантової механіки (спектр атома водню).

Експериментально знайдена енергія зв'язку в молекулі водню дорівнює 432 кДж/моль. Отже, при розриві зв'язку, тобто при витраті такої кількості енергії, енергія електронів в атомах повинна збільшитися на 432 кДж/моль. Однак відповідно до спектральних даних атомів електрони можуть поглинати порцію енергії тільки більше 1000 кДж/моль ($\sim 166 \cdot 10^{-23}$ кДж/електрон). Крім того, деякі експериментальні факти не тільки не отримують пояснення в рамках електростатичної моделі, але і знаходяться з нею в явному протиріччі. Наприклад, хімічний зв'язок, як правило, утворюється за участю двох електронів. Далі, всі електростатичні характеристики атомів (ППП, електронегативність, спорідненість до електрону) зростають по періоду зліва направо (тобто від першої групи періодичної системи елементів), тоді як залежність енергії зв'язку М-М (М - будь-який елемент) від першого потенціалу іонізації, знайдена експериментально, в тому ж напрямку проходить через максимум. Причому максимальне значення вершини параболі, як правило, припадає на середину періоду. У той же час довжина зв'язку по періоду зменшується [6].

Відповідь на питання, яку ж дійсно фізичну природу хімічного зв'язку дає G-теорія. Автори назвали так цю теорію, тому що буквою G позначається

вільна енергія Гіббса (Gibbs), яка використана для пояснення природи хімічного зв'язку.

Тож, основними аспектами G-теорії хімічного зв'язку є облік зміни вільної енергії (ΔG) при утворенні молекули і істотний внесок електронної ентропії в енергію хімічного зв'язку. З термодинаміки відомо, що зміна вільної енергії в процесі описується рівнянням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.11)$$

де ΔH и ΔS – зміна ентальпії та ентропії в цьому процесі відповідно; T – абсолютна температура процесу.

Як було зазначено, енергія воднеподібних атомів описується рівнянням (1.9). Зі збільшенням заряду ядра електронна енергія атома збільшується пропорційно квадрату заряду ядра. Як же буде змінюватися енергія системи, якщо об'єднати два самостійних ядра атомів водню в одне ядро, а електрони будуть обертатися на відповідній орбіті навколо об'єданого ядра? Насправді об'єднання ядер неможливо здійснити в звичайних умовах, так як при їх зближенні на певну відстань сили відштовхування, а відповідно, і потенціальна енергія $E = Z_1Z_2 / R$ будуть зростати до нескінченності.

Коли об'єднуються два атоми водню, то виходить атом гелію, енергію якого можна визначити експериментально. Тепер можна розрахувати виграш енергії в цьому процесі. Згідно з експериментальними даними, потенціальна енергія атома гелію (подвоєна сума першого і другого потенціалів іонізації) становить 15215 кДж/моль, а двох атомів водню (див. табл.1.1) 5246 кДж/моль. Таким чином, різниця в енергіях, що дорівнює $15215 - 5246 = \sim 9970$ кДж/моль, і повинна складати виграш в енергії при об'єднанні двох атомів водню [7].

У табл.1.2 наведені дані розрахунку виграшу енергії при передбачуваному об'єднанні двох атомів водню, Li, Be, B і C.

Таблиця 1. 2. Розраховані значення енергії електронів при об'єднанні атомів водню

Елемент	Заряд ядра	Потенціальна енергія електронів, кДж/моль	Виграш в енергії, кДж/моль	
			сумарний	на один атом водню
H	1	2623	0	0
He	2	15215	9970	4985
Li	3	39257	34011	11337
Be	4	76936	66444	16611
B	5	129312	116197	23239
C	6	198 522	182784	30464

Потенціальну енергію розраховували за формулою:

$$U_{\text{ел}} = 2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \quad (1.12)$$

де $\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r_i}$ (в даному випадку = 1, 2, 6),

а виграш в енергії дорівнює:

$$\Delta U = U_{\text{ел}} - nU_{\text{H}} \quad (1.13)$$

де $U_{\text{H}} = 2623$ кДж/моль — подвійний потенціал іонізації водню.

Виграш в енергії обумовлений тим, що енергія електронів в атомі пропорційна квадрату заряду ядра. Коли атоми об'єднуються, електрони починають обертатися навколо двох ядер, заряд яких визначається сумою зарядів ядер кожного з атомів, що об'єднуються. Розрахунки показують, що виграш в енергії для системи з двох протонів і двох електронів, що обертаються навколо них без урахування сил відштовхування, може досягати 9970 кДж/моль.

У молекулі водню ядра знаходяться на відстані 0,074 нм, як уже зазначалося раніше, і енергія відштовхування між однойменно зарядженими частинками на такій відстані складає приблизно 1800 кДж/моль. Тоді з

урахуванням відштовхування вираш в потенціальній енергії складе $9970-1800 = 8170$ кДж/моль.

Молекулу водню можна розглядати як якийсь проміжний продукт між двома вихідними атомами водню і кінцевим атомом гелію, який виходить при об'єднанні ядер атомів водню. Якщо кожен з електронів в атомах водню обертається навколо ядра з зарядом $+1$, а в атомі гелію обидва електрона обертаються навколо ядра з зарядом $+2$, то в молекулі водню обидва електрона обертаються навколо ядра, заряд якого більше $+1$, але менше $+2$. Відповідно вираш в енергії буде менше, ніж $8170/2$ кДж / моль, але може бути порівняний з енергією зв'язку в молекулі водню (432 кДж / моль). Коли молекула утворилася, електрони починають обертатися в електричному полі, створюваному зарядом, який більше заряду ядра кожного з індивідуальних атомів, що утворюють дану молекулу. Вираш в енергії в процесі утворення молекули (ентальпійний фактор) обумовлений тим, як зазначалося раніше, що енергія електронів пропорційна квадрату заряду ядра, навколо якого обертаються електрони. Цей вклад в енергію може бути умовно названий внеском за рахунок концентрації позитивного заряду. Другий внесок в енергію зв'язку обумовлений спорідненістю атомів до електрона [4].

G-теорія хімічного зв'язку справедлива для більшої частини елементів таблиці Д. І. Менделєєва, демонструючи добрий збіг розрахункових і експериментальних даних і залежностей. Однак є група елементів, наприклад: Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, Fe, Mn і інертні гази, для яких теоретичні дані сильно розходяться з експериментальними. Такі елементи називаються аномальними.

Зіставлення експериментальних і розрахункових даних для цих елементів дано в табл.1. 3.

Таблиця 1.3. Енергія зв'язку атомів Х–Х та ППІ аномальних елементів

Х	ППІ, еВ	Енергія зв'язку, кДж/моль	
		розрахункові	експериментальні
He	24,59	–957	3,8
Be	9,32	323	59,0
Ne	21,57	–531	4,0
Mg	7,65	298	8,5
Ar	15,76	71	7,0
Fe	7,89	320	75,0
Zn	9,39	330	29,0
Kr	14,00	160	5,2
Sr	5,69	220	15,5
Cd	8,99	310	7,4
Xe	12,13	280	6,5
Hg	10,35	300	8,0

Зіставлення властивостей аномальних і нормальних елементів показує, що в першому випадку мається додаткова перешкода для проникнення електрона ззовні в зовнішній шар атома. Це можна спостерігати в двох процесах: 1) при приєднанні електрона до нейтрального атома без зміни заряду ядра, тобто при вимірюванні енергії спорідненості до електрону і 2) при приєднанні електрона до атома з одночасним збільшенням заряду ядра на одиницю, тобто при зміні енергії (першого потенціалу) іонізації елементів, наступних безпосередньо за аномальними елементами в таблиці Менделєєва.

У разі інертних газів, коли заряд ядра збільшується на одиницю, електрон ззовні не може потрапити в зовнішню електронну оболонку, тоді як у випадку всіх інших аномальних елементів при збільшенні заряду ядра на одиницю електрони проникають в зовнішній шар. Аналогія в поведінці всіх аномальних елементів, як в атомній, так і в молекулярній аномалії, дозволяє припустити, що в обох випадках ми маємо справу з одним і тим же феноменом [5].

Все вищевикладене доводить, що при утворенні хімічного зв'язку між нормальними елементами зовнішній електрон одного атома впроваджується в зовнішню оболонку іншого атома. А коли таке впровадження зустрічає додатковий «опір», як у випадку аномальних елементів, енергія хімічного зв'язку різко зменшується, що і спостерігається експериментально. Таким чином, аномально низьке значення енергії зв'язку при взаємодії таких елементів пояснюється їх особливими властивостями. Є певна кореляція між різницею в перших потенціалах іонізації і енергією зв'язку в сполуках з аномальними елементами. І дійсно, різниця між ППІ таких елементів, як Zn, Cd і Hg і наступними безпосередньо за кожним з них Ga, In і Tl становить 3,40; 3,22 і 7,30 еВ відповідно, а енергія зв'язку в двоатомних молекулах Zn₂, Cd₂ і Hg₂ дорівнює відповідно 18,4; 7,4 і 7,5 кДж/моль. Аналогічна картина спостерігається для інших аномальних елементів другої групи - Be, Mg і Ca і наступних за ними B, Al і Sc. Різниця в ППІ Ca і Sc, Be і B і Mg і Al становить відповідно 0,4; - 1,0 і -1,66 еВ, а енергія зв'язку в двоатомних молекулах Ca₂, Be₂ і Mg₂ становить 150, 59 та 8,5 кДж/моль. Зниження енергії зв'язку в даному ряду аномальних елементів близько до значення різниці перших потенціалів іонізації між цими аномальними елементами і елементами, що безпосередньо слідує за ними в таблиці Менделєєва [6].

Тепер можна дослідити явище аномальної поведінки цих елементів, оцінивши кількісно фізичну природу цього явища. Скористаємося для цієї мети моделлю атома Бора, запропонованої ним в 1913 р для теоретичних розрахунків. У цій моделі електрон обертається навколо ядра по круговій орбіті. Енергія атома, за цією моделлю може бути знайдена з рівняння:

$$E = E_i(Z - S_n)^2 / n^2 \quad (1.14)$$

де Z — заряд ядра i -го атома; S_n — член, враховуючий міжелектронне відштовхування; n — число електронів; E_i — енергія іонізації атома водню, 13,599 еВ.

Рівняння (1.14) було використано для розрахунку енергії атомів, побудованих за моделлю Бора і мають різні заряди ядра і різне число

електронів. Ці розрахунки показали, що коли заряд ядра постійний, тільки певна кількість електронів може знаходитися в електронній оболонці (табл.1.4).

Таблиця 1.4. Вплив заряду ядра і числа електронів на енергію атомів

N	Енергія атома, кДж/моль, при Z					
	1	2	3	4	5	6
1	1311	5244	11799	20976	32775	4719
2	1474	8030	19829	36872	59159	868
3	703	7964	23473	46083	76941	11566
4	10	5704	21888	48558	85718	13336
5	—	2544	17267	45099	86041	1400
6	—	—	—	37109	79145	1369

Якщо ядро містить тільки один протон, тобто заряд ядра дорівнює одиниці, то приєднання другого електрона, відповідно до рівняння (1.14), протікає з виділенням енергії, а приєднання третього електрона потребує суттєвої витрати енергії, тобто стає термодинамічно неможливим. Коли заряд ядра дорівнює 4, 5, 6, 8 або 10, число приєднуючих електронів, відповідно до моделі, становить 4, 5, 5, 6 або 7 відповідно. Залежність числа електронів, що обертаються в одному кільці, навколо ядра, від заряду ядра приведена на рис.1. 2.

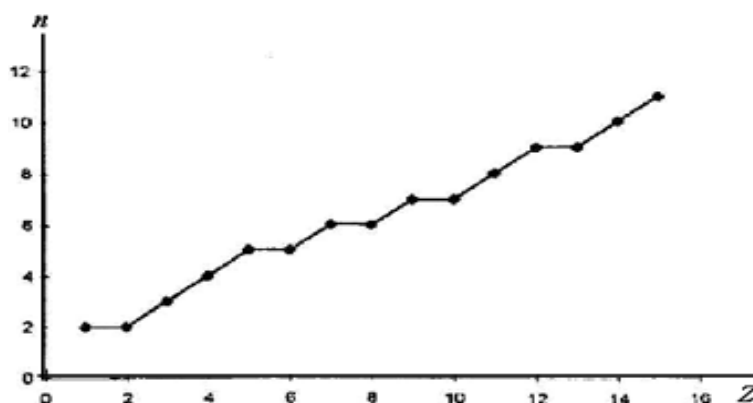
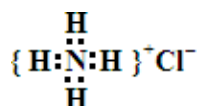


Рис. 1. 2. Залежність числа електронів, що обертаються на одній орбіті, навколо ядра, від заряду ядра

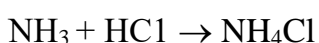
Атоми можуть бути пов'язані один з одним зв'язками різного типу. Наприклад, в твердих кристалах атоми можуть бути пов'язані ковалентними (полярними і неполярними) або координаційними зв'язками. У рідинах і розчинах атоми одночасно можуть бути пов'язані водневими, координаційними і Ван-дер-ваальсовими зв'язками.

Відомо, що коли атоми зв'язуються один з одним різного типу зв'язками, то часто в результаті цього процесу міцні зв'язки слабшають, а слабкі стають сильнішими. При цьому змінюється і довжина зв'язків: коротші і відповідно більш міцні зв'язки подовжуються, а довші, навпаки, скорочуються [5]. Ван-дер-ваальсові зв'язки є слабкими і довгими (довжина $\sim 3 \text{ \AA}$, а енергія $\sim 3 \text{ кДж/моль}$). Енергія донорно-акцепторних зв'язків в два-три рази менше енергії ковалентного зв'язку. Для розриву подвійного зв'язку потрібно затратити приблизно в два рази більше енергії, ніж для розриву одинарного зв'язку між тими ж атомами. При цьому довжина одинарного зв'язку більше, ніж подвійною і потрійною, наприклад довжина одинарних і подвійних зв'язків між атомами вуглецю становить $1,54 \text{ \AA}$ і $1,34 \text{ \AA}$ відповідно. При одночасній присутності зв'язків обох типів в одній молекулі спостерігається тенденція до їх вирівнювання. Так, в молекулі бутадієну $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$ довжина одинарного зв'язку дорівнює $1,46 \text{ \AA}$, а подвійного - $1,35 \text{ \AA}$.

Аналогічна картина спостерігається і в разі карбоксильної групи органічних кислот. Це справедливо і тоді, коли центральний атом, з'єднаний з іншими ідентичними атомами ковалентними і донорно-акцепторними зв'язками, як, наприклад, в молекулі хлориду амонію



що утворюється в результаті взаємодії аміаку з хлороводнем:



І хоча механізм виникнення зв'язків тут різний, але довжини зв'язків між азотом і всіма атомами водню однакові. Аналогічна картина спостерігається, коли атоми пов'язані ковалентними і Ван-дер-ваальсовими зв'язками, наприклад, в з'єднаннях I_3^- , Br_3^- , $(Cl-I-Cl)^-$, $(Cl-Br-Cl)^-$. Довжини і енергії зв'язків між крайніми і центральним атомами в кожному з цих з'єднань однакові і мають проміжне значення для ковалентного і Ван-дер-ваальсових зв'язків (табл.1.5)

Таблиця 1.5. Довжини зв'язків деяких іонів типу $(X-Y-Z)^-$

$(X-Y-Z)^-$	Довжина зв'язку, Å		Стандартна довжина зв'язку, Å	
	X-Y	Y-Z	X-Y	Y-Z
$(I-I-I)^-$	2,90	2,90	2,66	2,66
	2,83	3,04	2,66	2,66
$(Br-Br-Br)^-$	2,53	2,53	2,28	2,28
$(Cl-I-Cl)^-$	2,36	2,36	2,32	2,32
$(Cl-I-Br)^-$	2,38	2,50	2,32	2,47
$(Cl-Cl-Cl)^-$	—	—	2,01	2,01
$(Cl-Br-Cl)^-$	—	—	2,14	2,14

Особливий інтерес викликає зв'язок з участю атома водню, що представляє собою комбінацію Ван-дер-ваальсової взаємодії і полярного ковалентного зв'язку і відома як водневий зв'язок. Такого роду зв'язок схематично можна зобразити як $A-H \cdots B$, де $A-H$ – проявляє кислотні властивості (A - кисень, галогени, і ін.), B - атом з неподіленими електронними парами в зовнішньому електронному шарі. (B - також найчастіше кисень і галогени).

При утворенні таких зв'язків відбувається посилення Ван-дер-ваальсового зв'язку $H-B$ і ослаблення ковалентного полярного зв'язку $A-H$.

Як правило, енергія водневих зв'язків вище енергії Ван-дер-ваальсових, но набагато нижче звичайних ковалентних зв'язків и становить $\sim 10\text{-}30$ кДж/моль (табл. 1.6).

Таблиця 1.6. Енергія водневих зв'язків деяких органічних і неорганічних сполук

Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж/моль	Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж/моль
$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	10,47	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	16,74
$\text{CH}_3\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	12,56	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}(\text{CH}_3)_2$	10,47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	15,49	$\text{HO}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$	20,93
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	24,28	$\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$	29,31

Коли утворився водневий зв'язок $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$, відстань між А і В стає коротшою, ніж за відсутності атома водню. Якщо атоми пов'язані одинарною або кратною (подвійною, потрійною) зв'язками, їх електронна енергія виявляється набагато меншою, ніж розрахована теоретично. Це проявляється при здійсненні реакцій горіння і гідрування за кратними зв'язками [4].

Висновки до Розділу 1

Утворення хімічного зв'язку є результатом зменшення електричної енергії в системі позитивно заряджених ядер та від'ємно заряджених електронів, що складають молекулу або кристал.

Перший істотний внесок в енергію зв'язку обумовлений концентрацією позитивного заряду в молекулі. Цей внесок має електричну природу. В атомних системах, на відміну від електростатичних, де заряди нерухомі відносно один одного, енергія збільшується зі зростанням позитивного заряду ядра пропорційна квадрату заряду ядра.

Другий внесок в енергію зв'язку, також має електричну природу, обумовлений спорідненістю атомів до електрона.

Для руйнування молекули на атоми необхідно надати енергію, що дорівнює різниці енергій електронів в атомах і молекулі плюс додаткову енергію, приблизно рівну першій, що витрачається на компенсацію зниження електронної ентропії, що має місце в процесі руйнування зв'язку.

Просту модель двохатомного зв'язку можна представити у вигляді двох ядер, між якими в площині, перпендикулярній осі, що з'єднує ядра, обертаються зв'язуючі електрони. При цьому передбачається, що між зарядженими частинками (електрони, ядра) діють тільки електростатичні сили. Якщо з'єднуючі в молекулу атоми мають однакові потенціали іонізації, площина обертання електронів розташовується на рівній відстані від кожного з ядер. Якщо ж потенціали іонізації різні, то площина обертання електронної пари зміщується в бік атома з великим ППІ. Адекватність моделі реальній картині підтверджена збігом результатів розрахунку і експерименту.

РОЗДІЛ 2. ЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ

2.1. Хімічний зв'язок, орбіталь, електронний континуум

Уявлення про електронну будову речовини неперервно збагачується і удосконалюється. Квантова теорія пояснила і показала, що фізична картина міжатомної взаємодії безпосередньо зв'язана з особливостями електронної будови атомів.

Взаємодія атомів одного і того ж або різних хімічних елементів, в процесі якого відбувається перебудова електронних оболонок атомів, що зв'язуються, з одночасним утворенням єдиної електронної хмари і пониженням енергії всієї системи (молекула, кристал, радикал, комплекс тощо) називається хімічним або валентним зв'язком [8-10].

Проблема хімічного зв'язку активно привертала і привертає увагу хіміків та фізиків. Достатньо згадати всі ті моделі, котрі, починаючи з Льюїса та Коссея, пропонувалися на протязі ХХ століття для пояснення природи хімічного зв'язку та класифікації різних типів хімічних зв'язків. Як правило, при розгляданні хімічних зв'язків звертають увагу насамперед на ті зміни, які відбуваються з розподілом електронної густини при утворенні зв'язків між атомами.

Хімічний зв'язок це взаємне притягання атомів, що приводить до утворення молекул та кристалів. Прийнято говорити, що в молекулі або кристалі між сусідніми атомами існує хімічний зв'язок. Валентність показує число зв'язків, що утворюється даним атомом із сусідніми атомами. Франкленд у 1852 запропонував концепцію, згідно якій кожний елемент утворює сполуки, зв'язуючись з певним числом еквівалентів інших елементів, при цьому один еквівалент відповідає кількості, що вимагає одна валентність. Ф. А. Кекуле та А. В. Г. Кольбе у 1857 у відповідності до представлень валентності висунули положення, що вуглець звичайно має валентність 4, утворює 4 зв'язків з іншими атомами. А. С. Купер у 1858 вказав, що атоми вуглецю, зв'язуючись між собою, можуть утворювати

ланцюги. В його запису хімічні формули мали значну схожість з сучасними, зв'язки зображалися рисочками, що відповідали валентним зв'язкам між атомами. Термін «хімічна будова» вперше увів А. М. Бутлеров у 1861. Він підкреслював, наскільки істотно виражати будову єдиною формулою, котра показує, як в молекулі сполуки кожний атом зв'язаний з іншими атомами. Згідно Бутлерову, усі властивості сполуки визначаються його молекулярною будовою; він висловив упевненість, що точну структурну формулу можна встановити за результатами вивчення шляхів синтезу даної сполуки. Наступний крок, що полягав в приписуванні молекулам просторової тривимірної структури, був зроблений в 1874 Я. Х. Вант - Гоффом та Ж. А. Ле Белем. У 19 столітті валентний зв'язок зображувався рисою між символами двох хімічних елементів. Природа цього зв'язку була зовсім невідома. Після відкриття електрона робилися численні спроби розвинути електронну теорію хімічного зв'язку. Найбільш успішними були роботи Г. Н. Льюїса, який в 1916 запропонував розглядати утворення хімічного зв'язку, котрий називається тепер ковалентним зв'язком, як результат того, що пара електронів стає спільною для двох атомів. Розробка квантової механіки (1925) і використання багатьох експериментальних методів (молекулярної спектроскопії, рентгенографії кристалів, газової електронографії, методів вивчення магнітних властивостей) для визначення довжин зв'язків (міжатомних відстаней), кутів між зв'язками, числа неспарених електронів й інших структурних параметрів молекул й кристалів привели до більше глибокого розуміння природи хімічного зв'язку. Завдяки трудам Джона Леннарда - Джонса, Фрідріха Гунда та особливо Роберта Маллікена стан електронів в багатоатомних системах став описуватися молекулярними орбіталями, подібно тому як електрони в атомах характеризуються атомними орбіталями.

Орбіталь – це область найбільш ймовірного місцезнаходження електрона в атомі (атомна орбіталь) або в молекулі (молекулярна орбіталь) [11-12]. Електрон рухається в атомі навколо ядра не по фіксованій лінії-

орбіті, а займає деяку область простору. Наприклад, електрон в атомі водню може з певною ймовірністю виявитися або досить близько до ядра, або на значному віддаленні, однак існує певна область, де його поява найбільше ймовірна. Графічно орбіталі зображують у вигляді поверхні, що окреслює область, де ймовірність появи електрона найбільша, інакше кажучи, електронна густина максимальна. На цей момент описано п'ять типів орбіталей: s , p , d , f й g . Назви перших трьох склалися історично, далі був обраний алфавітний принцип. Форми орбіталей обчислені методами квантової хімії. Орбіталі існують незалежно від того, перебуває на них електрон (зайняті орбіталі), або відсутній (вакантні орбіталі). Атом кожного елемента, починаючи з водню й закінчуючи останнім отриманим на сьогодні елементом, має повний набір всіх орбіталей на всіх електронних рівнях. Їхнє заповнення електронами відбувається в міру збільшення порядкового номера, тобто, заряду ядра. s -орбіталі мають сферичну форму й, отже, однакову електронну густину в напрямку кожної осі тривимірних координат (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Сферична форма s -орбіталі

На першому електронному рівні кожного атома перебуває тільки одна s -орбіталь. Починаючи із другого електронного рівня, крім s -орбіталі з'являються також три p -орбіталі. Вони мають форму об'ємних вісімок, саме так виглядає область найбільш імовірного місцезнаходження p -електрона в районі атомного ядра. Кожна p -орбіталь розташована уздовж однієї із трьох взаємно перпендикулярних осей, відповідно до цього в назві p -орбіталі

вказують за допомогою відповідного індексу ту вісь, уздовж якої розташовується її максимальна електронна густина (рис. 2.2).

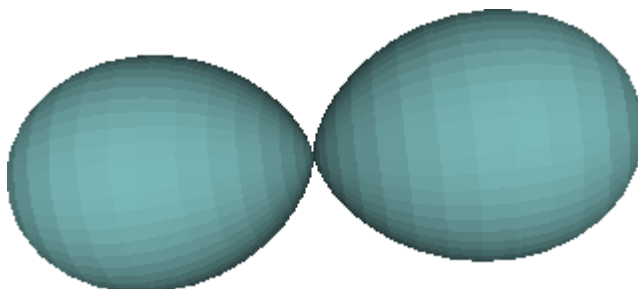


Рис. 2.2 Розташування в просторі p - орбіталей

У сучасних хімії та фізиці орбіталі – визначальне поняття, що дозволяє розглядати процеси утворення хімічних зв'язків й аналізувати їхні властивості, при цьому увагу зосереджують на орбіталях тих електронів, які беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, тобто, валентних електронів, звичайно, це електрони останнього рівня.

Розглянемо більш детально елемент, «більш рівний, ніж інші», – вуглець. Він унікальний у багатьох відношеннях. Так, атоми вуглецю проявляють розмаїття валентних станів і типів гібридизації електронних станів при утворенні ковалентних зв'язків (sp -, sp^2 -, sp^3 - гібридизації). У результаті існує величезне різноманіття можливих вуглецевих структур з координацією атомів 2, 3, 4 або будь-який проміжний (в середньому) між 2 та 4. Крім сильних ковалентних міжатомних зв'язків між певними групами вуглецевих атомів може здійснюватися слабка Ван-дер-Ваальсова взаємодія. Наприклад, у графіті слабка взаємодія здійснюється між вуглецевими площинами, у карбінах – між ланцюжками атомів, а у фуллерітах – між замкненими вуглецевими молекулами.

Отже, в атомі вуглецю в основному стані на другому (останньому) електронному рівні перебуває два електрони на s - орбіталі (відзначені символом «e» на рис.2.3) і по одному електрону на двох p - орбіталях (відзначені символом «e»), третя орбіталь – p_z – вакантна (див. рис.2. 3).

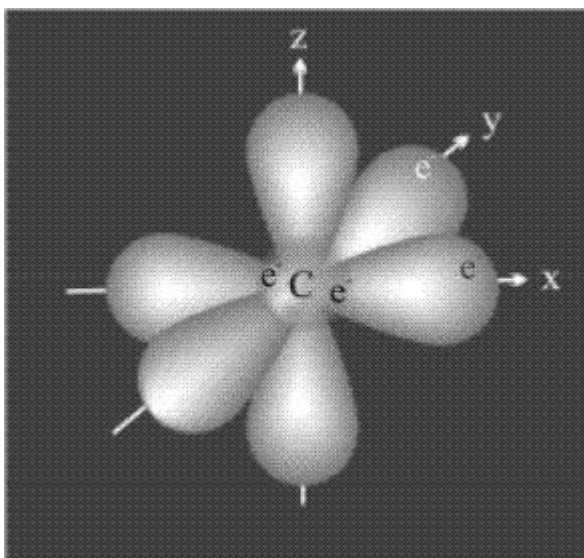


Рис. 2.3. Орбіталі валентних електронів у атомі вуглецю

У тому випадку, коли атом вуглецю бере участь в утворенні насичених сполук (що не мають кратних зв'язків), одна *s*-орбіталь і три *p*-орбіталі поєднуються, утворюючи нові орбіталі, що представляють собою гібриди вихідних орбіталей (процес називають гібридизацією). Кількість гібридних орбіталей завжди дорівнює кількості вихідних, у цьому випадку, чотири. Орбіталі - гібриди, що вийшли, однакові за формою й зовні нагадують асиметричні об'ємні вісімки (рис. 2.4).

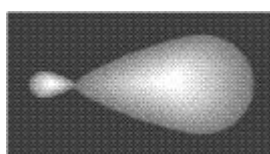


Рис. 2.4. Форма гібридної орбіталі

Вся конструкція виявляється як би вписаною в правильний тетраедр – призму, зібрану із правильних трикутників. При цьому орбіталі - гібриди розташовуються уздовж осей такого тетраедра, кут між будь-якими двома осями – 109° . Чотири валентних електрони вуглецю розташовуються на цих гібридних орбіталях. Властивості електронів, що розмістилися на чотирьох однакових орбіталях, еквівалентні, відповідно, будуть еквівалентні хімічні зв'язки, утворені за участю цих електронів при взаємодії з атомами одного

типу. Взаємодія атома вуглецю із чотирма атомами водню супроводжується взаємним перекриттям витягнутих гібридних орбіталей вуглецю зі сферичними орбіталями водню. На кожній орбіталі перебуває по одному електрону, у результаті перекривання кожна пара електронів починає переміщатися по об'єднаній – молекулярній орбіталі. Гібридизація приводить лише до зміни форми орбіталей усередині одного атома, а перекривання орбіталей двох атомів (гібридних або звичайних) приводить до утворення хімічного зв'язку між ними. У цьому випадку (рис.2.5) максимальна електронна густина розташовується уздовж лінії, що зв'язує два атоми. Такий зв'язок називають σ -зв'язком.

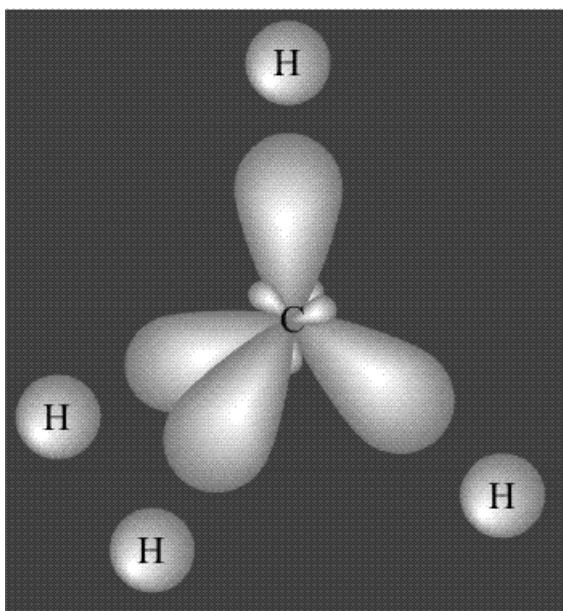


Рис. 2.5. Утворення σ -зв'язків у метані

Утворення молекули етану аналогічне показаному вище процесу, відмінність полягає в тому, що при взаємному перекритті гібридних орбіталей двох атомів вуглецю відбувається утворення С - С - зв'язку (Рис. 2.6).

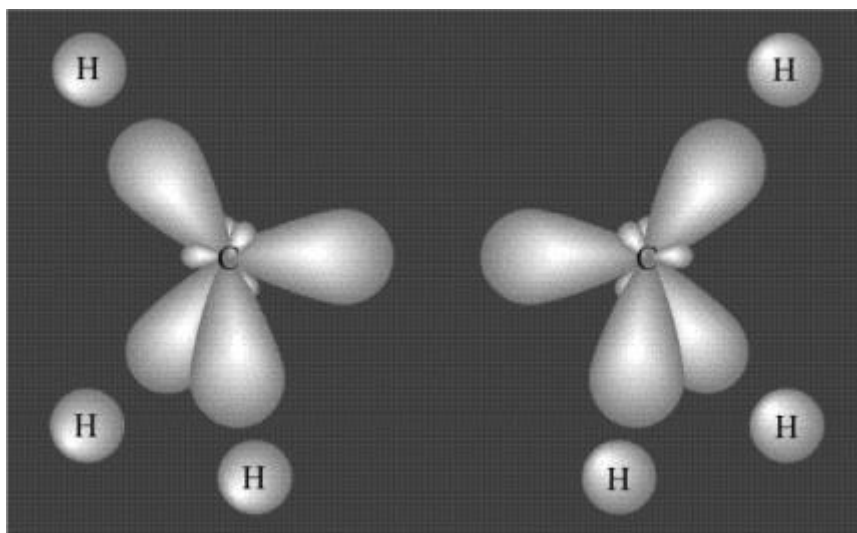


Рис. 2.6. Утворення σ - зв'язків у етані

Геометрія молекули етану нагадує метан (валентні кути 109°), що визначається просторовим розташуванням гібридних орбіталей вуглецю.

Молекула етилену утворена також за участю орбіталей - гібридів, однак у гібридизації беруть участь одна s -орбіталь і тільки дві p -орбіталі (p_x і p_y), третя орбіталь - p_z , що спрямована уздовж осі z , в утворенні гібридів не бере участь. З вихідних трьох орбіталей виникають три гібридних орбіталі, які розташовуються в одній площині, утворюючи трипроменеву зірку, кути між осями - 120° . Два атоми вуглецю приєднують чотири атоми водню, а також з'єднуються між собою, утворюючи σ - зв'язок C - C (рис. 2.7).

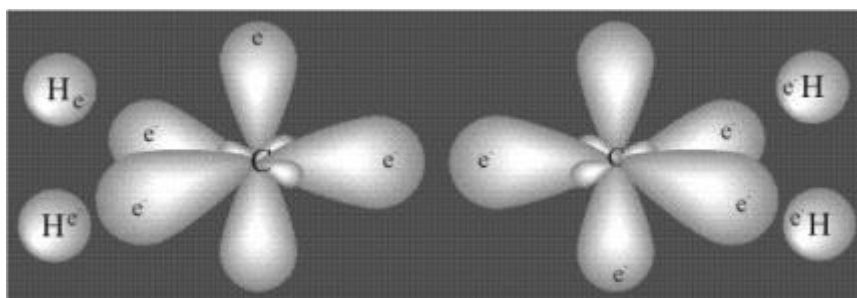


Рис. 2.7. Утворення σ - зв'язків у етилені

Дві орбіталі p_z , що не брали участь у гібридизації, взаємно перекриваються, їхня геометрія така, що перекривання відбувається не по лінії зв'язку C - C, а вище й нижче її. У результаті утворюються дві області з

підвищеною електронною густиною, де містяться два електрони, що беруть участь в утворенні цього зв'язку. Таким чином, утворюється одна молекулярна орбіталь, що складається із двох областей, розділених у просторі. Зв'язок, у якого максимальна електронна густина розташована поза лінією, що зв'язує два атоми, називають π -зв'язком (рис.2.8).

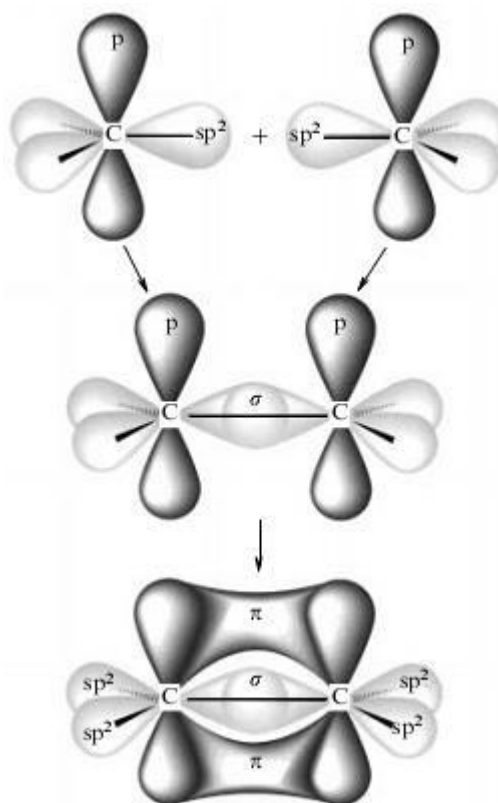


Рис. 2.8. Утворення π - зв'язків в етилені

Розглянемо будову молекули бензолу, яка вважалася хіміками загадковою до розробки теорії резонансу (1928-33 роки). Особливості будови й властивостей бензолу вдалося повністю пояснити тільки після розвитку сучасної квантово-механічної теорії хімічних зв'язків. По сучасних представленнях всі шість атомів вуглецю в молекулі бензолу перебувають в sp^2 - гібридному стані. Кожен атом вуглецю утворює σ - зв'язок із двома іншими атомами вуглецю й одним атомом водню, що лежать в одній площині. Валентні кути між трьома σ - зв'язками рівні 120° . Таким чином, всі

шість атомів вуглецю лежать в одній площині, утворюючи правильний шестикутник (σ - кістяк молекули бензолу, рис. 2.9, а).

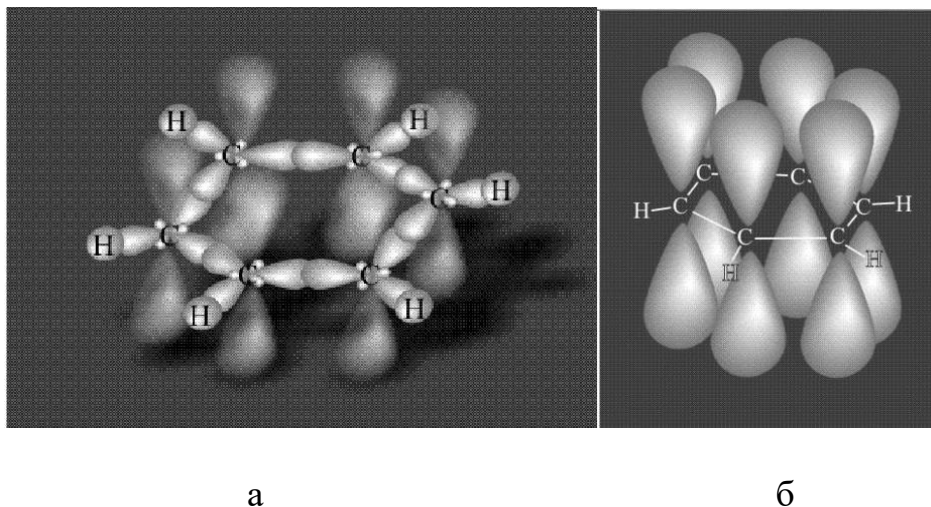


Рис. 2.9. Утворення σ - зв'язків (а) та π - зв'язків (б) в бензолі

Кожен атом вуглецю має одну негібризовану p - орбіталь. Шість таких орбіталей розташовуються перпендикулярно плоскому σ - кістяку й паралельно один одному (рис. 2.9, б). Всі шість електронів взаємодіють між собою, утворюючи π - зв'язок, але при цьому вони не локалізовані в пари як при утворенні подвійних зв'язків, а об'єднані в єдину π - електронну хмару. Таким чином, у молекулі бензолу здійснюється кругове сполучення. Найбільша π - електронна густина у цій сполученій системі розташовується над і під площиною σ - кістяка.

Попередні зображення, що ілюстрували електронні орбіталі в деяких сполуках, вуглецю, були візуальною комбінацією атомних орбіталей атомів, і не були електронною густиною молекули. На наступних малюнках (рис. 2.10–рис.2.14) приводяться зображення електронної густини для сполук, розглянутих вище, і отриманих шляхом обчислень з застосуванням сучасних методів квантової фізики багаточастинкових систем: функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів [13], використовуючи авторський програмний код [14].

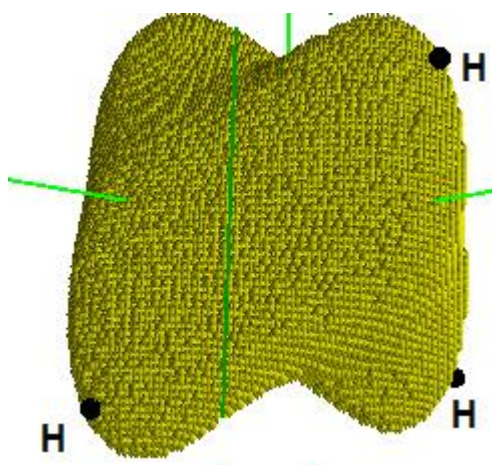


Рис.2.10. Просторовий парціальний розподіл густини валентних електронів в молекулі CH_4 для ізо – значення 0.4 від максимального

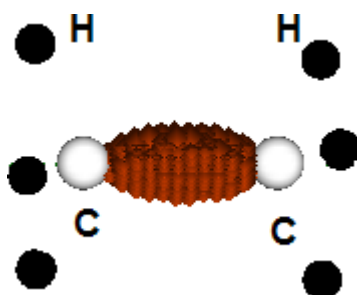


Рис. 2.11. Просторовий парціальний розподіл густини валентних електронів в молекулі C_2H_6 для ізо - значення 0.8 від максимального

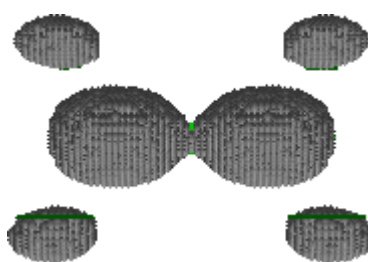


Рис. 2.12. Просторовий парціальний розподіл густини валентних електронів в молекулі C_2H_4 для ізо - значення 0.2 від максимального

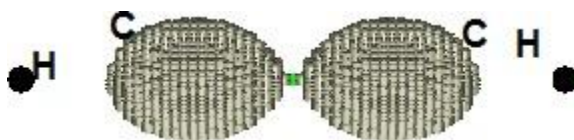


Рис. 2.13. Просторовий парціальний розподіл густини валентних електронів в молекулі C_2H_2 для ізо - значення 0.3 від максимального

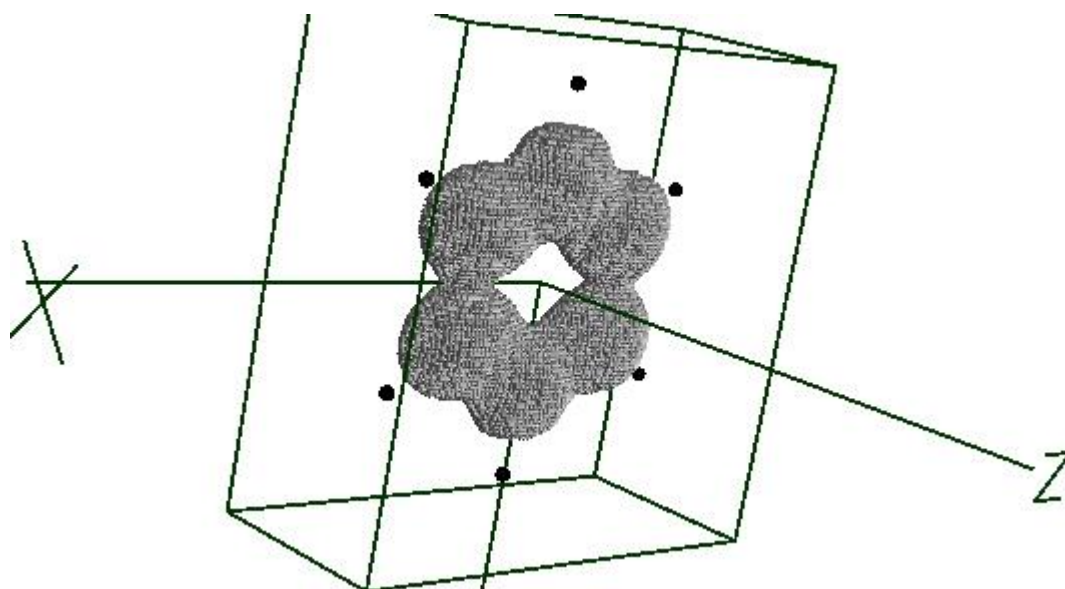


Рис. 2.14. Просторовий парціальний розподіл густини валентних електронів в молекулі C_6H_6 для ізо - значення 0.2 від максимального

У наш час разом з традиційними теоретичними дослідженнями з'явилися методи крупно-масштабних розрахунків, які стало можливо застосовувати завдяки сучасним комп'ютерам. Можливості реалізації розрахунків великого об'єму стимулюють розвиток в фізиці багаточастинкових систем методів із перших принципів. В цих розрахунках не використовується інформація з експерименту (за винятком деяких фундаментальних констант, атомного номеру тощо) і властивості багаточастинкових систем характеризуються певними числовими значеннями. Але якість розрахунків із перших принципів визначається не стільки можливостями комп'ютерів, скільки концептуальними засадами тої теоретичної моделі, яка використовується. Прогрес в теоретичних

дослідженнях матеріалів сучасних інформаційних технологій також пов'язаний з розвитком методів із перших принципів.

Отже, хімічний зв'язок – це, строго кажучи, не особливість (або сукупність особливостей) даної статистичної функції $\rho(\vec{r})$, а якісь інваріантні межі цієї функції, тобто особливості, що зберігаються при видозміні $\rho(\vec{r})$ в ході реакції або фазового переходу, або ж, навпаки, особливості, абсолютно певним чином модифікуються (зокрема, які зникають), якщо дії хімічних агентів піддається той самий зв'язок, який ці особливості породжує.

2.2. Електронна густина – фундаментальна характеристика ядерно-електронної динамічної системи

Сучасна теорія фізики твердих тіл є основою для висвітлення фізичного змісту кристалохімічних концепцій. Ця теорія базується на понятті, що речовина є ядерно-електронна динамічна система з багаточастинковою взаємодією. Електронна густина виступає фундаментальною характеристикою такої системи: вона містить значну кількість структурної інформації, включаючи дані про особливості кристалографічних полів і визначає різні властивості молекул та кристалів (Коенберг, Кон 1964). Аналіз валентних станів атомів, визначення розмірів атомів, довжин та кутів зв'язку є типовими задачами при дослідженні структури твердотільних систем, наносистем та макромолекул. Однак, детальне вивчення розподілу електронної густини пропонує більш фундаментальний підхід до вивчення структури і характерних особливостей багатоатомних систем. Так, фізичні (пружні, магнітні, електричні) властивості речовин визначаються особливостями електронної структури, типом хімічного зв'язку, які у свою чергу залежать від того, яким чином електрони валентних оболонок розподілилися в просторі між іонними остовами в результаті утворення кристала (молекули) [15].

Тривимірне зображення електронної густини в кристалічних структурах визначається в дифракційних експериментах по розсіюванню рентгенівських променів. Рентгенівські промені розсіюються електронними хмарами атомів в кристалі. Дифраговані хвилі при розсіюванні від площин (hkl) описуються структурним фактором F_{hkl} , електронна густина як функція координат x, y, z визначається Фур'є-перетворенням структурного фактору

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)].$$

Отримана таким чином карта електронної густини зображає зміст одиничних комірок, усереднений по цілому кристалу, а не зміст окремої одиничної комірки (хоча така інформація важлива при дослідженні систем, в яких присутня неупорядкованість). Часто тривимірна електронна густина подається як набір двовимірних перерізів об'ємної густини на різних висотах одиничної комірки.

Досягнута в сучасних прецизійних дослідженнях точність вимірювання амплітуд розсіювання рентгенівських променів електронами й коректна обробка результатів експерименту дозволяє з високим ступенем вірогідності виділити частину зарядового розподілу, що відповідає валентним електронам, і одержувати інформацію про характер міжатомної взаємодії в кристалах [16].

Разом з тим в останні десятиліття спостерігається істотний прогрес у розвитку теоретичних методів розрахунку електронної структури кристалів, заснованих на класичних першопринципних підходах, таких як метод Хартрі-Фока або метод функціонала електронної густини. Цей прогрес у значній мірі визначений також постійно зростаючими можливостями обчислювальної техніки, які дозволяють одержувати із самоузгоджених розрахунків параметри енергетичної структури, розподіл електронної густини, характеристики хімічного зв'язку, величини постійних решітки, пружні постійні, термодинамічні параметри й т.д., досить близькі до експериментальних результатів. Все це дозволяє проводити комп'ютерне

моделювання різних об'єктів і встановлювати закономірності їхньої електронної будови.

2.3. Електронний континуум та його зображення

Поняття «атом», не дивлячись на його надзвичайну значимість і дуже часте використання, має достатньо визначений зміст лише тоді, коли атом є (або вважається) ізольованим. Взаємодія між атомами приводить до утворення узагальненого - континуумного розподілу електронної густини $\rho(\vec{r})$, в котрий «вкраплені» атомні ядра. Сучасні розрахунково-теоретичні та експериментальні методи (в першу чергу це обчислення із перших принципів та прецизійний рентгеноструктурний аналіз) дозволяють отримати досить надійну інформацію про функцію $\rho(\vec{r})$ для конкретних фізичних об'єктів [17-23].

Теорія квантової механіки наголошує, що позиції електронів у просторі можуть бути описані тільки ймовірносно. Вона також визначає метод для обчислення ймовірності знайти електрон в якійсь точці простору. У результаті отримується число, котре називається електронною густиною. В квантовій механіці електрон також визначається як стаціонарна хвиля або хмара негативного заряду. Згідно цієї точки зору електронна густина є число, котре показує як багато заряду локалізується в кожній точці хмари.

Властивості електронної хвилі математично описуються орбітальною або хвильовою функцією, Ψ [11]. Хвильова функція асоціюється з числами в кожній точці простору, і ці числа осцилюють, так, що вони можуть бути позитивними в одних областях і негативними в інших. Функція електронної густини, ρ , дорівнює $|\Psi|^2$, це гарантує, що ρ завжди має позитивне значення, і його величина визначає відносну ймовірність знайти електрон в певних

позиціях: $\Psi \Leftrightarrow |\Psi|^2 = \rho$

хвильова функція \Leftrightarrow ймовірність

(амплітуда ймовірності) \Leftrightarrow (електронна густина)

Отже, «частинка» електрон може бути описана за допомогою хвильової функції або орбіталі. Орбіталь, чи то вона атомна чи то молекулярна, покриває певну область простору і не змінюється з часом. Графічне зображення орбіталі демонструє, що електрон, який рухається, виглядає як стаціонарна хмара від'ємного заряду. Хмара «стаціонарна», тому що кількість від'ємного заряду в кожній точці простору не змінюється (форма орбіталі не змінюється) з часом.

Питання як зобразити електронну густину, котра змінюється від точки до точки у просторі, не має задовільної відповіді. Для повного зображення $\rho(x, y, z)$ потрібно чотиривимірне рисування: три координати потрібні, щоб встановити позицію точки з координатами (x, y, z) у просторі, і четверта, щоб подати значення ρ . У зв'язку з тим, що ми живемо у тривимірному просторі, а комп'ютерний екран чи лист паперу так тільки двовимірний, ми можемо зобразити тільки неповну картину електронної густини. Або ми можемо зобразити ρ на обмеженому наборі позицій (скажемо, на площині, що перетинає якусь молекулу), або зобразити деякі особливі значення ρ , ігноруючи решта. Приклади обох варіантів показані на рис. 2.15 та рис. 2.16.

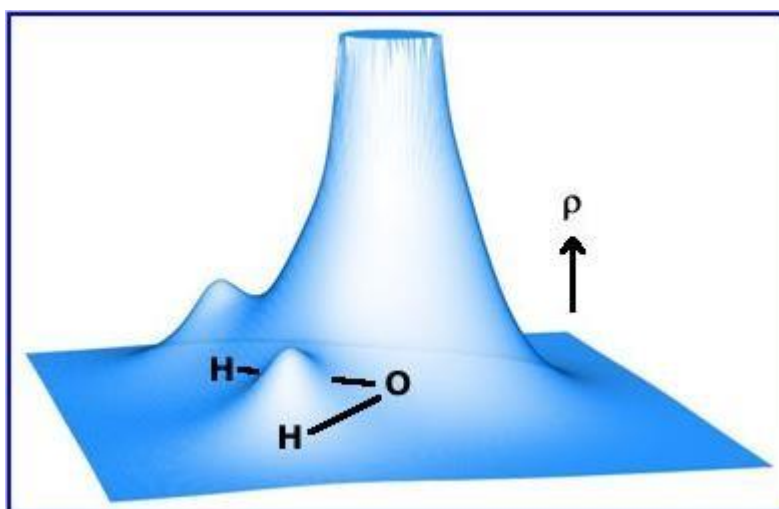


Рис. 2.15. Зображення електронної густини в різних точках молекулярної площини молекули H₂O за допомогою додаткової розмірності (вертикальної)

На рис. 2.16 ρ зображується в різних точках молекулярної площини молекули H_2O (молекулярна площина визначається як площина, котра містить ядра) [24]. Видно – ядра лежать в горизонтальній площині, над ними піднімаються «гори» електронної густини: над ядрами Н вони низенькі, над О дуже значної висоти, такої що вона не вся приводиться, а тільки її основа. Звичайно, не існують ніяких «гір» або «пагорбів» електронної густини, бо вертикальна вісь на цьому малюнку не є просторовою координатою, вона потрібна, щоб показати як змінюється ρ .

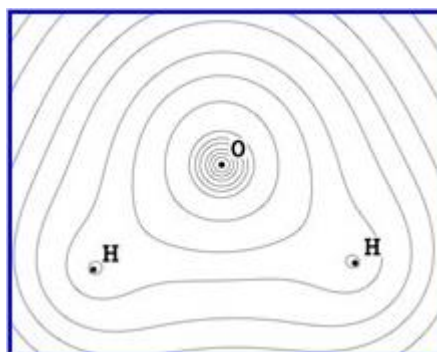


Рис. 2.16. Зображення електронної густини в різних точках молекулярної площини H_2O за допомогою контурів

На рис. 2.16 зображення ρ в молекулярній площині подано іншим способом. Воно містить серії вставлених одна в одну кривих ліній, що називаються контурами. Кожний контур еквівалентний певному значенню ρ на певній «висоті гір», зображених на рис. 2.15. Конттури не помічені числами, але мається на увазі, що електронна густина спадає по мірі віддаленості від ядер. Якщо зображення електронної густини містить додаткове кодування кольором, то воно показує різницю між областями різних значень електронної густини більш ясніше. Часто таке кольорове кодування подають через відтінки сірого кольору, як це показано на рис. 2.17, зрозуміло, що чим темніша область, тим більше на неї припадає електронної густини.

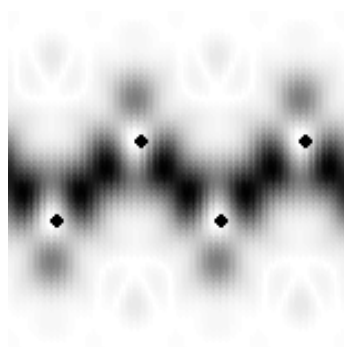


Рис. 2.17. Зображення електронної густини в площині (110) кристалу кремнію за допомогою кольорового кодування відтінками сірого.

Для графічного подання електронної густини також використовуються тривимірні поверхні. При цьому одночасно можливо спостерігати тільки одну або дві поверхні, тому що «зовнішня» поверхня приховує «внутрішню». Такі тривимірні поверхні ρ називаються ізоповерхнями електронної густини. На рис. 2.18 показані дві ізоповерхні електронної густини молекули води: сітчастий стиль обраний для зображення зовнішньої поверхні, суцільний – для внутрішньої, тому що сітчастий стиль робить можливим побачити за таким чином оформленою поверхнею ще одну поверхню. Так як на рис. 2.18 зображено тільки дві ізоповерхні, то малюнок містить менше інформації про загальну електронну густину ніж інші зображення. Але з іншого боку такий спосіб зображення пропонує дещо специфічне, бо це дані для тривимірного простору, особливо це актуально при перегляді електронної густини на екрані комп'ютеру, де її можна обертати.

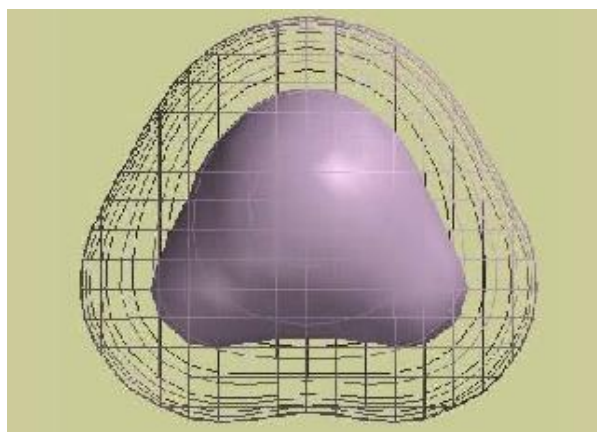
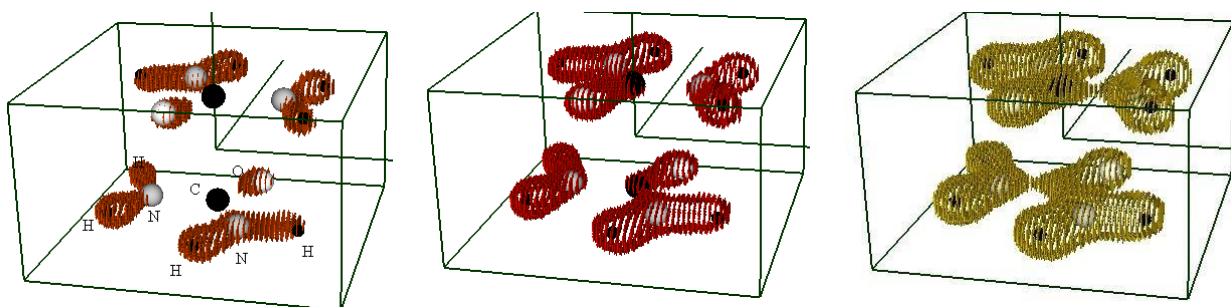


Рис. 2.18. Просторовий розподіл електронної густини молекули води.

Поверхні на рис. 2.4 були розділені тому, що ρ на суцільній поверхні в 10 раз більша ніж на сітчастій. Іншими словами, якщо випадково вибрати точку \vec{r}_{solid} на суцільній поверхні і точку на \vec{r}_{mesh} сітчастій поверхні, то значення ρ в точці \vec{r}_{solid} буде в 10 раз більшим ніж значення в точці \vec{r}_{mesh} . Звичайно, під цим розуміється, що електрон в 10 раз ймовірніше знайти в точці \vec{r}_{solid} ніж в точці \vec{r}_{mesh} . Маючи таке зображення як на рис. 2.4, можна також визначити ймовірність знайти електрон в певній області на кожній поверхні, вона буде дорівнювати добутку ρ на площу поверхні. Так вийшло, що площа суцільної поверхні в 2.5 раз менша ніж площа сітчастої, значить ймовірність того, що електрон буде десь на суцільній поверхні тільки в 4 рази більша ($4=10/2.5$) ніж на сітчастій.

Існують багато ситуацій, коли корисно мати змогу окреслити молекулярну границю, щоб визначити розміри молекули та її форму. Традиційно для позначення молекулярних границь використовуються моделі непрозорих сфер, під якими мають на увазі атоми. З розвитком техніки квантово-механічних обчислень для оцінки розмірів і форми молекули стали використовувати значення електронної густини. Останній підхід більш привабливий, можливо тому, що результуюча границя електронної густини унікально обмежує кожну молекулу, не покладаючись на сумнівні припущення щодо форми окремих атомів. Так, просторові парціальні (що відповідають одному, певному, значенню) розподіли густини валентних електронів для різних ізо-значень дозволили визначити не тільки форму і границі молекули, а й рівні ієрархії зв'язку між атомами. Наприклад, в молекулах $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (рис.2.19) та CONH_5 (рис.2.20) [25].



А

Б

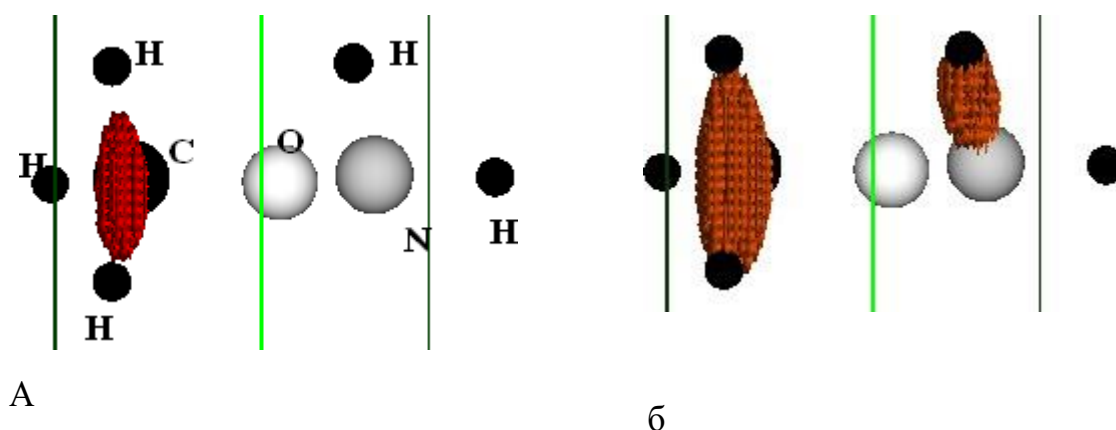
В

Г

Д

Рис.2.19. Просторові парціальні розподіли густини валентних електронів в молекулі $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (показані дві молекули) для ізо-значень: (а) 0.8-0.9 від максимального значення, (б) 0.7-0.8 від максимального, (г) 0.6-0.7 від максимального, (д) перетин в площині молекули

З рис.2.19 видно, що плоска молекула $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ представляє собою достатньо слабо зв'язані три складові CO , NH_2 , NH_2 , в яких стягнута основна доля електронної густини молекули. Відсутність чітко виражених сферичних контурів у розподілі вказує на відсутність іонного і наявність в молекулі ковалентного полярного (сильного) і ван-дер-ваальсового (слабкого) типів зв'язку.



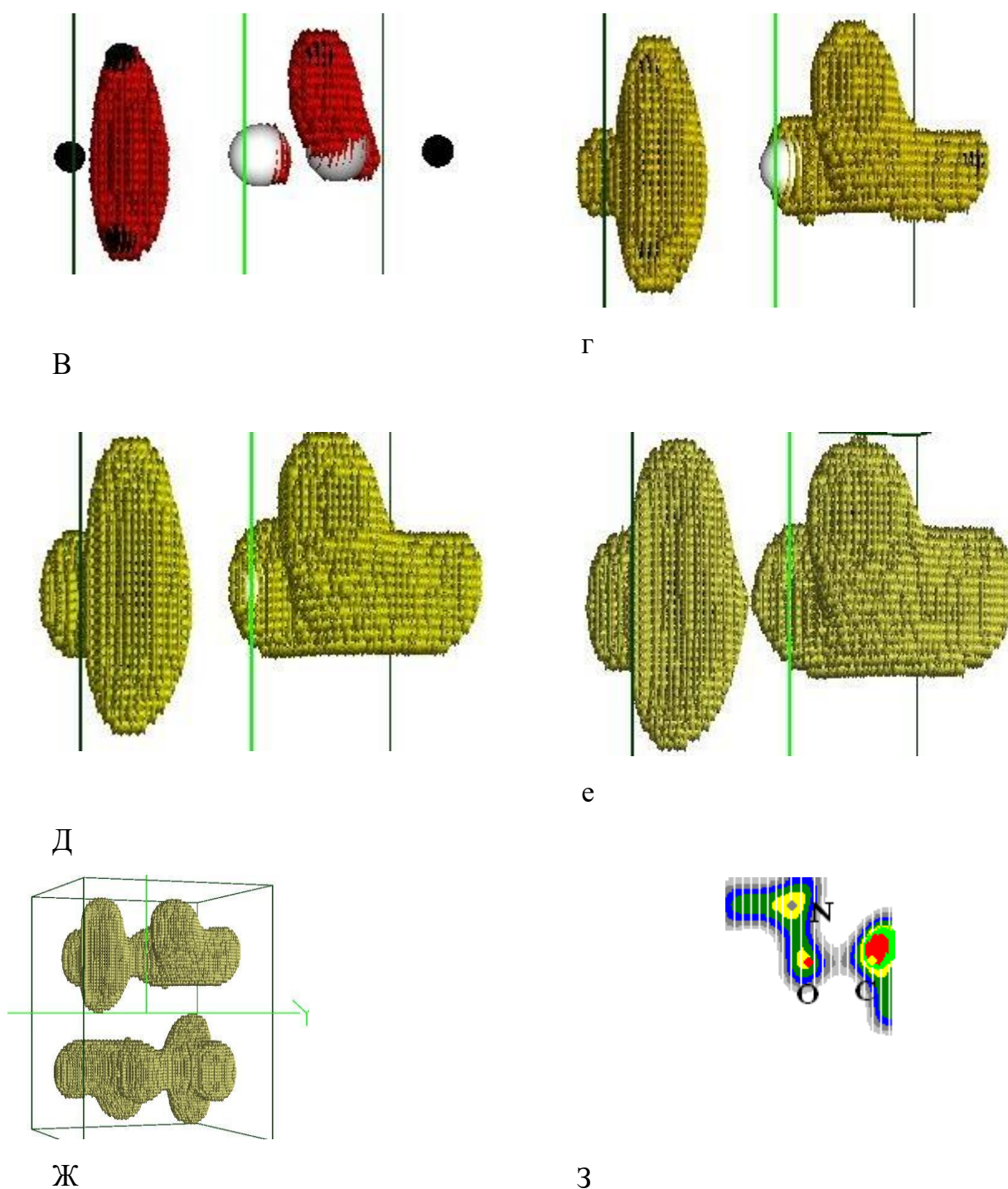


Рис. 2.20. Просторові парціальні розподіли густини валентних електронів в молекулі CONH_5 для ізо-значень: (а) 0.9-1.0 від максимального, (б) 0.8-0.9 від максимального, (в) 0.7-0.8 від максимального, (г) 0.6-0.7 від максимального; (д) 0.5-0.6 від максимального; (е) 0.4-0.5 від максимального; (ж) 0.3-0.4 від максимального, вид на дві інверсно розташовані молекули; (з) перетин молекули в околиці атома О

Огляд на рис.2.20. парціальних розподілів густини валентних електронів в молекулі CONH_2 для різних ізо - значень дозволяє виділити два фрагменти в молекулі CH_3 і NOH_2 , доля електронної густини в середині них більша ніж в області між ними, що виразно видно на перетині молекули в околиці атома О (див.рис.2.20.з). Можна ізоповерхню, зображену на рис.2.20. д, використовувати як квазі-молекулярну границю (ця границя не може виступати істинною, бо зовні лишається ще достатньо густини).

Отже, електронна густина відкриває «вікно» для огляду хімічних зв'язків в молекулах або твердих тілах, дозволяє судити про природу міжатомних сил, допомагає зрозуміти фізичні властивості багатоатомних систем.

Висновки до Розділу 2

Електронна густина виступає фундаментальною характеристикою ядерно-електронної динамічної системи.

Електронна густина відкриває «вікно» для огляду хімічних зв'язків в молекулах, твердих тілах та наноб'єктах, дозволяє судити про природу міжатомних сил, допомагає зрозуміти фізичні властивості багатоатомних систем.

Досягнута в сучасних прецизійних дослідженнях точність вимірювання амплітуд розсіювання рентгенівських променів електронами й коректна обробка результатів експерименту дозволяє з високим ступенем вірогідності виділити частину зарядового розподілу, що відповідає валентним електронам, і одержувати інформацію про характер міжатомної взаємодії в кристалах. Разом з тим в останні десятиліття спостерігається істотний прогрес у розвитку теоретичних методів розрахунку електронної структури кристалів, заснованих на першопринципних підходах.

Хімічний зв'язок – це, строго кажучи, не особливість (або сукупність особливостей) даної статистичної функції $\rho(\vec{r})$, а якісь інваріантні межі цієї функції, тобто особливості, що зберігаються при видозміні $\rho(\vec{r})$ в ході реакції або фазового переходу, або ж, навпаки, особливості, абсолютно певним чином модифікуються (зокрема, які зникають), якщо дії хімічних або інших впливів піддається той самий зв'язок, який ці особливості породжує.

РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА ЕЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК БАГАТОАТОМНИХ СИСТЕМ

3.1. Розрахунки електронної густини, повної енергії атома, молекули або кристалу в основному стані методом функціонала електронної густини

Формалізм функціонала електронної густини, який було розроблено Коенбергом і Шемом, є потужним методом розрахунку електронної енергії молекул і твердих тіл. Вважається, що повна енергія електронів, які рухаються в даному зовнішньому потенціалі, може бути отримана, якщо відома самоузгоджена електронна густина. Формалізм оснований, головним чином, на двох теоремах.

Теорема 1.

Повний багаточастинковий основний стан є функціоналом $\Psi[n(\vec{r})]$ густини електронів в основному стані $[n(\vec{r})]$.

Функціонал $\Psi[n(\vec{r})]$ не відомий. Визначається інший функціонал $F[n]$:

$$F[n] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle, \quad (1.1) \quad \text{де } T \text{ і } V_{ee} - \text{оператори кінетичної і електрон-}$$

електронної енергії взаємодії, відповідно. Вони залежать від густини заряду.

Якщо електронна система знаходиться в зовнішньому полі з потенціалом $V_{ext}(\vec{r})$, то енергію електронів E_{ee} можна виразити у вигляді функціонала:

$$E_{ee}[V_{ext}, n] = \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + F[n] \quad (3.1)$$

який також є унікальним функціоналом електронної густини $[n(\vec{r})]$ і являє собою повну енергію багатоелектронної системи за умови присутності зовнішнього потенціалу.

Теорема 2

Функціонал $E_{ee}[V_{ext}, n]$, що виражається рівнянням (2.1), визначається варіаціями по густині заряду.

Якщо $n = \rho(\vec{r})$ мінімізує цей функціонал, то $\rho(\vec{r})$ є густиною заряду електронної системи в основному стані, а $E_{ee}[V_{ext}, \rho]$ - енергією, що записується у вигляді:

$$E_{ee}[V_{ext}, \rho] = T[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho]. \quad (3.2)$$

З оцінкою виразу (2.2.2) пов'язані три головні проблеми:

- 1) вибір методу розрахунку самоузгодженої $\rho(\vec{r})$, яка мінімізує E_{ee} ;
- 2) визначення $T[\rho]$;
- 3) визначення універсального функціоналу від $\rho(\vec{r})$, що описує неklasичні багаточастинкові ефекти обміну і кореляції - $E_{xc}[\rho(r^r)]$.

Перші дві проблеми розв'язуються зі застосуванням градієнтного методу Кона і Шема $\left(\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0\right)$, який приводить до набору одночастинкових

$$\text{рівнянь: } \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}[\rho(r^r)] \right\} \Psi_j(r) = \varepsilon_j \Psi_j(r), \quad (3.3)$$

де Ψ_j і ε - одночастинкові хвильові функції і власні значення гамільтоніану електронної системи, а $V_{KS}[\rho(r^r)]$ - інтегродиференційний оператор потенціалу:

$$V_{KS}[\rho(r^r)] = V_{ext}(r^r) + e^2 \int \frac{dr'^r}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r^r)} = V_{ext}(r^r) + V_H[\rho(r^r)] + V_{xc}[\rho(r^r)] \quad (3.4)$$

Тут V_H і V_{xc} - кулонівський і обмінно-кореляційний потенціали, відповідно, а

$$\rho(\vec{r}) \text{ визначається як: } \rho(\vec{r}) = \sum |\Psi_j(\vec{r})|^2 \quad (3.5),$$

де $\Psi_j(r^r)$ - самоузгоджені розв'язки рівняння (3.3).

Тоді $T[\rho]$ оцінюється за допомогою виразу:

$$T[\rho] = \sum \langle \Psi_j | \varepsilon_j - V_{KS}[\rho] | \Psi_j \rangle \quad (3.6)$$

Третя проблема – визначення $E_{XC}[\rho]$ – розв'язується шляхом використання наближення локальної густини, що буде описано нижче.

Повна кристалічна енергія в рамках функціонала електронної густини визначається як сума граткової (іонної) та електронної енергій :

$$E_{tot} = E_{ion-ion} + E_{ee}[V_{ext}, \rho] = E_{ion} + E_{kin} + E_{ei-ion} + E_H + E_{XC} = \\ = \frac{e^2}{2} \sum_{p,S,S'} \frac{z_S z_{S'}}{|\vec{p} - \vec{R}_S - \vec{R}_{S'}|} + T[\rho] + \int dr V_{ext}(r) \rho(r) + \frac{e^2}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(\vec{r}') \rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int dr \rho(r) E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.7),$$

де \vec{p} - вектори решітки Браве і $R_S (R_{S'})$ - вектори координат ядер з зарядом $z_S (z_{S'})$ в елементарній комірці.

В розрахунках решітчастої енергії передбачається, що іонні заряди мають сферично-симетричну форму і не перекриваються. Якщо самоузгоджена електронна густина $\rho(\vec{r})$ уже визначена, то розрахунок E_{ee} легко зробити. На практиці, однак, доводиться долати проблеми, пов'язані з незбіжністю першого, третього та четвертого членів рівняння (3.7).

Знаючи повну енергію, можна дослідити рівноважні конфігурації простим розрахунком сил, що діють на ядра (остови, іони), і зміщенням ядер (остовів, іонів) у відповідності з цими силами. Сили, що діють на ядра \vec{R}_S , визначаються як аналітичний градієнт повної енергії:

$$F_S = - \frac{dE_{tot}}{dR_S} = e^2 \sum_{p,S,S'} \frac{z_S z_{S'}}{|\vec{p} - \vec{R}_S - \vec{R}_{S'}|^3} - \int dr \frac{d}{dR_S} (V_{ext}(r) \rho(r)) = F_S^{ion} + F_S^{el} \quad (3.8).$$

Перший член з правого боку в рівнянні (3.8) являє собою силу, яка діє на іон в позиції, що визначається вектором \vec{R}_S з боку інших іонів. Розрахунок її не викликає труднощів. Розрахунок сили, яка діє на іон з боку електронів достатньо складний. Зовнішній потенціал $V_{ext}(\vec{r})$ безпосередньо залежить від координат іонів $\vec{R} = \{\vec{R}\}$, що визначає залежність зарядової густини $\rho(\vec{r}, \vec{R})$ від

\vec{R} . Враховуючи сказане, другий член правої частини рівняння (3.8) можна виразити у вигляді:

$$F_S^{el} = - \int dr \frac{\partial}{\partial R_S} \left[\frac{V_{ext}(r, R)}{R_S} \rho(\vec{r}, R) \right] - \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}, R) \frac{\partial \rho(r, R)}{\partial R_S} = - \int d\vec{r} \frac{\partial}{\partial R_S} \left[\frac{V_{ext}(r, R)}{R_S} \rho(\vec{r}, R) \right] = F_S^{el(1)} + F_S \quad (3.9).$$

Комбінуючи рівняння (3.8) і (3.9), можна отримати повну силу, яка діє на іон S: $\vec{F}_S = \vec{F}_S^{ion} + \vec{F}_S^{ei(1)} + \vec{F}_S^{ei(2)} = \vec{F}_S^{hf} + \vec{F}_S^{ei(2)}$ (3.10),

де \vec{F}_S^{hf} - сила Геллмана-Фейнмана, яка дорівнює від'ємному градієнту класичного електростатичного потенціалу, який виникає при розподілі додатньо заряджених іонів і квантово-механічного електронного заряду.

Член $\vec{F}_S^{ei(2)}$ пов'язаний з неточностями в розрахунку електронної густини; тобто з неточностями варіаційного розв'язку рівняння (3.3), його можна назвати варіаційною силою. З допомогою рівнянь (3.2)-(3.6) цей член можна записати у вигляді:

$$\vec{F}_S^{ei(2)} = -2 \operatorname{Re} \sum_J \int dr \frac{\partial \Psi^*}{\partial R_S} \left[\frac{\partial \rho}{\partial R_S} \right] \Psi_J = -2 \operatorname{Re} \sum_J \int dr \frac{\partial \Psi^*}{\partial R_S} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} - \varepsilon_J \right] \Psi_J = -2 \operatorname{Re} \sum_J \int dr \frac{\partial \Psi^*}{\partial R_S} \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} - \varepsilon_J \right] \Psi_J - \int dr \frac{\partial \rho}{\partial R_S} V_{KS} = \vec{F}_S^{ibs} + \vec{F}_S^{nsc} \quad (3.11),$$

де \tilde{V}_{KS} - ефективний "вхідний потенціал" Кона-Шема, розрахований після кінцевого числа ітерацій.

Таким чином, варіаційна сила складається з двох частин. Перша - \vec{F}_S^{ibs} - виражає добавку, пов'язану з неповнотою базисного набору. Якщо Ψ_J - це точний власний стан рівняння Кона-Шема (3.3) з ефективним "вхідним" потенціалом, то $\vec{F}_S^{ibs} = 0$. Також ця сила рівна нулеві у випадку делокалізованості хвильових функцій, тобто для плоских хвиль. Друга частина \vec{F}_S^{nsc} є мірою несамоузгодженості розв'язків рівнянь (3.3), якщо ефективний потенціал \tilde{V}_{KS} точно дорівнює потенціалу Кона-Шема; тоді $\vec{F}_S^{nsc} = 0$.

Будемо розглядати тверде тіло як набір валентних електронів і іонних остовів. Іонний остов являє собою ядро із сильно зв'язаними електронами. У псевдопотенціальному наближенні іонні остови вважаються "замороженими", оператор псевдопотенціала V , що описує взаємодію валентних електронів з остовом, - малим, а відповідна йому псевдохвильова функція - гладкою. Існує багато альтернативних підходів у визначенні таких слабких ефективних потенціалів, що приводять до псевдопотенціалів різних категорій: емпіричним псевдопотенціалам, напівемпіричним псевдопотенціалам, модельним псевдопотенціалам і псевдопотенціалам з перших принципів. Нормозберігаючі першопринципні псевдопотенціали "переносяться" від однієї атомної конфігурації до іншої і можуть бути використані в самоузгоджених розрахунках електронної структури атомів, молекул і твердих тіл.

У загальному випадку псевдопотенціали не локальні, і не тільки в тому значенні, що вони не є функціями тільки $|\vec{r}|$, а й в силу залежності від орбітального моменту. Псевдопотенціал для атома сорту S записується у вигляді: $\hat{V}_s^{ps} = \sum_l V_{s,l}^{ps}(\vec{r}) \hat{P}_l$ (3.12), де \hat{P}_l - оператор проектування на стан з орбітальним квантовим числом l . Він може бути довільно розкладений на локальну частину і нелокальну:

$$\hat{V}_s^{ps}(\vec{r}) = V_s^{ps}(\vec{r}) + \sum_l \Delta \hat{V}_s^{NL}(\vec{r}) \hat{P}_l \quad (3.13),$$

де $\Delta \hat{V}_s^{NL}(\vec{r})$ - короткодійний потенціал.

Псевдохвильові функції можуть бути розкладені по-різному: по плоских хвилях, по псевдоатомним хвильовим функціям (гауссіани й ін.) чи по змішаному базисі (плоскі хвилі плюс гауссіани). Якщо ψ_i розкладаються тільки по плоских хвилях, то вирази для повної енергії і сил приймають особливо прості форми в оберненому просторі.

Псевдохвильова функція електрона в періодичному потенціалі залежить від \vec{k} і в оберненому просторі має вигляд:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\vec{G}} b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (3.14),$$

де N_0 - кількість одиничних комірок, з яких складається періодичне тверде тіло, а \vec{G} - їх об'єм, \vec{G} - вектори оберненої решітки.

Повний кристалічний потенціал конструюється як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються і пов'язані з іонами (ядра плюс основні електрони). Вони розташовані в позиціях \vec{R}_s :

$$V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \sum_s \hat{V}^{ps}(\vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_s) \quad (3.15).$$

Рівняння (1.3) після Фур'є-перетворення в обернений простір матиме

$$\text{вигляд: } \sum_{\vec{G}} \left[\frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{G})^2}{2m} - \varepsilon_j \right] \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') b_j(\vec{k} + \vec{G}) = 0 \quad (3.16)$$

$$з \quad V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_h(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) \quad (3.17).$$

В рамках формалізму функціоналу густини $V_h(\vec{q} = \vec{G}' - \vec{G})$ і $V_{xc}(\vec{q})$

виражаються через Фур'є-компоненти зарядової густини і визначаються

$$\text{виразом: } \rho(\vec{q}) = 2 \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} b_j^*(\vec{k} + \vec{G}') b_j(\vec{k} + \vec{G}) \delta_{\vec{G} - \vec{G}', \vec{q}} \quad (3.18),$$

де j означає сумування по всім зайнятим станам і множник 2 враховує виродження по спіну.

$$\text{Після Фур'є-перетворення рівняння Пуассона: } \nabla^2 V_{\vec{r}} = -4\pi e^2 \rho \quad (3.19)$$

отримаємо вираз для V_h :

$$V_h(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\vec{q})}{q^2} \quad (3.20).$$

Фур'є-компоненти $V_{xc}(\vec{q})$ можна отримати шляхом дискретного Фур'є-перетворення.

Матричні елементи іонного псевдопотенціалу в оберненому просторі мають вигляд

$$\begin{aligned}
 V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k}' + \vec{G}') &= \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] V_{ps} \exp[i(\vec{k}' + \vec{G}')\vec{r}] = \\
 &= \frac{1}{\Omega} \sum_S \sum_{\vec{p}} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r} + i(\vec{k}' + \vec{G}')\vec{r} + i\vec{p}\vec{r}] \hat{V}_S^{ps}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r} - i(\vec{k}' + \vec{G}')\vec{r}] = \\
 &= \left\{ \frac{1}{N_0} \sum_S \exp[i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{p}] \right\} \frac{1}{\Omega} \sum_S \left(\vec{k} - \vec{G}' \right) \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] \hat{V}_S^{ps}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}' + \vec{G}')\vec{r}] = \\
 &= \frac{1}{M} \sum_S \exp[i(\vec{G} - \vec{G}')\vec{p}] \left\{ \frac{1}{\Omega_{at}} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}] \hat{V}_S^{ps}(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}' + \vec{G}')\vec{r}] \right\} = \\
 &= \frac{1}{M} \sum_S S_S(\vec{G} - \vec{G}') \hat{V}_S^{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k}' + \vec{G}') \quad (3.21).
 \end{aligned}$$

При отриманні вище наведеного результату була використана заміна $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{p}$ і використано той факт, що різниця векторів $\vec{k} - \vec{k}'$ співпадає з $\vec{G} - \vec{G}'$

одним з векторів оберненої решітки. M - означає кількість базисних атомів в одиничній комірці. Ω_{at} - атомний об'єм, $S_S(\vec{q})$ - структурний фактор для атомів типу S і $T[\rho]$ - атомний формфактор, який для нелокального псевдопотенціалу має вигляд:

$$V_{ps}(\vec{q}, \vec{q}') = \frac{1}{\Omega} \sum_S \int_{\Omega_{at}} d\vec{r} \exp(-i\vec{q}'\vec{r}) \Delta \Psi^{ps}(\vec{r}) \hat{P} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (3.22).$$

Основною величиною в формалізмі функціоналу густини є густина заряду. Її оцінюють з самоузгодженого розв'язку (3.16). Сума по \vec{k} в рівнянні (3.18) включає власні функції, обчислені в усіх точках неприведеної частини зони Бріллюена. Розрахункові зусилля в цьому випадку можна скоротити, якщо використовувати метод потенційних точок, $\rho(\vec{q})$ тоді матиме вигляд:

$$\rho(\vec{q}) = 2 \sum_{\vec{k}}^{special \ point} \sum_j W(\vec{k}, j) b(\vec{k} + \vec{G}) b(\vec{k} + \vec{G}') \delta_{\vec{G} - \vec{G}', \vec{q}} = 2 \sum_{\vec{k}}^{special \ point} W(\vec{k}) \rho(\vec{k}) \quad (3.23),$$

де $W(\vec{k})$ - ваговий фактор, а $\rho(\vec{k})$ - зарядова густина, симетризована по перетворенням з повної точкової групи вектора \vec{k} .

Після проведених обчислень і перетворень вираз для повної енергії, що випадає на одну комірку, матиме вигляд:

$$E_{tot} = \frac{e^2}{2} \sum_{\vec{p}, s, s'} \frac{z_s z_{s'}}{|p + \vec{R}_s + \vec{R}_{s'}|} + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{k}, j} \sum W(k, j) |b_j(k+G)|^2 (k+G) +$$

$$+ \frac{1}{M} \sum_{\vec{k}, j} \sum_{\vec{G}, \vec{G}', s} W(k, j) |b_j(k+G)| |b_j(k+G')| \exp i(G-G') \cdot (k+G) + 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{G^2} + \sum_{\vec{G}} \rho^*(\vec{G}) \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \quad (3.24)$$

Використовуючи висновки роботи [26], вираз (3.24.) можна спростити і розбіжні члени переформулювати так, що ця особливість зникає:

$$E_{tot} = \sum_j \varepsilon_j - E'_H + \Delta E_{xc} + \gamma_E + E_0 \quad (3.25),$$

$$\text{де } E'_H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{4\pi e^2}{|\vec{G}|^2} |\rho(\vec{G})|^2 \quad (3.26),$$

$$\Delta E_{xc} = \sum_{\vec{G}} \rho^*(\vec{G}) \left[\varepsilon_{xc}(\vec{G}) - V_{xc}(\vec{G}) \right] \quad (3.27),$$

$$\gamma_E = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{s, s' \\ \vec{p} \neq 0}} \frac{z_s z_{s'}}{|p + \vec{R}_s - \vec{R}_{s'}|} - \frac{1}{2\Omega_{at}} \sum_s \int dr \frac{Z_s^2 e^2}{r} \quad (3.28),$$

$$E_0 = \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_s Z_s \int dr \left(V_S(r) + \frac{Z_s e^2}{r} \right) \quad (3.29),$$

$$V_H(\vec{G} = 0) = V_S(\vec{G} = 0) = 0 \quad (3.30).$$

Доданок γ_E можна оцінити, використовуючи метод сумування

Евальда:

$$\gamma_E = \frac{e^2}{2} \sum_{s, s'} z_s z_{s'} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \cos[G(R_s - R_{s'})] \exp \left[-\frac{(\vec{G}^2)^{1/2}}{4\eta^2} \right] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} + \right.$$

$$\left. \sum_p \frac{\text{erfc}(\eta x)}{x} \right|_{x=|p+R_s-R_{s'}|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}} \delta_{s, s'} \quad (3.31),$$

де η - параметр, що контролює збіжність при сумуванні.

3.2. Схема обчислювального експерименту

Технологічний цикл обчислювального експерименту прийнято поділяти на ряд етапів. І хоча такий поділ умовний, проте він дозволяє краще зрозуміти сутність цього методу проведення досліджень.

По-перше, для досліджуваного об'єкту будується модель. Спочатку фізична, яка фіксує поділ всіх діючих в даному явищі факторів на головні, які враховуються, і другорядні, які на даному етапі дослідження відкидаються. Одночасно формулюються припущення, або межі застосування моделі, в яких будуть справедливими отримані на її основі результати. Ця модель записується в математичних термінах, як правило, у вигляді диференціальних або інтегро-диференціальних рівнянь.

Другий етап обчислювального експерименту пов'язаний з розробкою методу розрахунку сформульованої математичної задачі, або, як кажуть, обчислювального алгоритму. Фактично він уявляє собою сукупність ланцюгів алгебраїчних формул. По яким ведуться обчислення, і логічних умов, що дозволяють встановити необхідну послідовність застосування цих формул.

Третій етап обчислювального експерименту-створення програми для реалізації алгоритму на комп'ютері.

Четвертий етап – власне проведення розрахунків на комп'ютері. Це той самий етап обчислювального експерименту, коли найбільш чітко проявляється його схожість з експериментом натурним.

До четвертого тісно примикає п'ятий етап обчислювального експерименту – обробка результатів обчислень, їх всебічний аналіз і висновки.

Математична модель ускладнюється і починається новий цикл обчислювального експерименту.

Висновки до Розділу 3

Наведено алгоритм визначення електронної густини багаточастинкової системи, що застосований у магістерському дослідженні. Пояснено ідею суперрешіткового підходу, що обґрунтовує перехід обчислень у простір Фур'є, наведено вирази для розрахунку енергетичного спектру валентних електронів, повної енергії системи, сил, що діють на атомний остов.

Обґрунтований підхід представлення багатоатомних систем як набір валентних електронів і іонних остовів. Іонний остов являє собою ядро із сильно зв'язаними електронами. У псевдопотенціальному наближенні іонні остови вважаються "замороженими", оператор псевдопотенціала V , що описує взаємодію валентних електронів з остовом, - малим, а відповідна йому псевдохвильова функція - гладкою. Існує багато альтернативних підходів у визначенні таких слабких ефективних потенціалів, що приводять до псевдопотенціалів різних категорій: емпіричним псевдопотенціалам, напівемпіричним псевдопотенціалам, модельним псевдопотенціалам і псевдопотенціалам з перших принципів.

Окреслений технологічний цикл обчислювального експерименту, який прийнято поділяти на ряд етапів. І хоча такий поділ умовний, проте він дозволяє краще зрозуміти сутність цього методу проведення досліджень.

РОЗДІЛ 4. ПОРІВНЯННЯ РОЗПОДІЛІВ ГУСТИНИ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ У ТВЕРДИХ ТІЛАХ З РІЗНИМ ТИПОМ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

4.1. Металевий тип хімічного зв'язку

Металевий тип хімічного зв'язку розглянемо на прикладі наноструктурованих матеріалів. Серед різних наноструктурованих матеріалів металічні наноструктури групи Си виявляють до себе значний інтерес завдяки своїм унікальним властивостям і можливими застосуваннями в каталізі, фотоніці, електроніці, збереженні інформації [27–31]. Нанокаталізатори являються цікавими об'єктами фундаментальних досліджень в області каталізу. Комплексні дослідження структури каталітично активних матеріалів, явищ хемосорбції, кінетики і механізмів каталітичних процесів є необхідними складовими оптимізації каталізаторів. Акт каталізу починається зі зв'язування субстрату, потім з ним проходить набір змін і, в кінці кінців, з'являється продукт. При цьому каталізатор організує процес, змінює потенціальну енергію компонентів, переміщує атоми. Але як працює неорганічний каталізатор, як він атакує субстрат, як переміщуються електрони – лишається невідомим. Дослідження активності каталізатора проводяться за допомогою спрощених модельних експериментів (послідовний перехід від грані монокристалу до різних поверхневих дефектів й, нарешті, до відповідних добавок). У випадку фізичної адсорбції з її відносно малими енергіями взаємодії й, отже, малим порушенням молекулярної структури адсорбанту ефективність каталізатора, очевидно, в основному залежить від спільного переносу реагентів на поверхню, на якій можуть відбуватися слабкі перетворення молекулярної структури. Подібний механізм, імовірно, лежить в основі біологічних реакцій, коли фермент і субстрат в адсорбованому стані перебувають у безпосередній близькості один до одного (компліментарність). У випадку хемосорбції, що відрізняється сильними взаємодіями молекул із твердою поверхнею

каталізатора, ситуація інша. Як слідує з результатів мас-спектрометрії, важливу роль в утворенні відповідних продуктів грають інтермедіати (проміжні сполуки) цих реакцій. Різні кристалографічні грані каталізатора мають різну реакційну здатність; ті з них, у яких поверхневі атоми слабкіше взаємодіють із субстратом, є найбільше каталітично активними. Дослідження показують, що сходинки росту й дефекти решітки, що виходять на поверхню, мають підвищену каталітичну активність щодо атомно-гладкої поверхні каталізатора.

Суттєво, що є можливість впливати на властивості нанокаталізаторів, поліпшуючи їх різноманітне застосування, шляхом контролю їх розміру, форми, композитності та пористості. Наприклад, автори дослідження [32] продемонстрували зв'язок між каталітичною активністю частинок Au та їх морфологією, тобто частинки з більш відкритою будовою і тонкими стінками мали більш високу каталітичну активність ніж наночастинки Au неперервної кристалічної будови. Об'єктами їх дослідження були золоті наноклітки і нанокоробки із стороною 50 нм і товщиною стінок 5 нм у якості нових каталізаторів для відновлення p – нітрофенола у середовищі NaBH_4 .

У ряді робіт з використанням різних фізико-хімічних (наприклад, [33]) та обчислювальних (наприклад, [34, 35]) методів вивчалися механізми взаємодії поверхні срібла, та інших каталізаторів групи міді, з молекулярним та атомарним киснем, іншими молекулами – учасниками процесів. Розуміння суті процесів, що відбуваються при взаємодії, важливо, оскільки воно дозволяє передбачати поведінку систем з адсорбованим атомарним киснем в присутності інших компонентів процесу (газофазні молекули, активні проміжні частинки та ін.); мати уявлення про енергії адсорбційної взаємодії учасників процесу з активними центрами на поверхні каталізатора, а також про структуру проміжних і перехідних станів, що виникають із їхньою участю. Одним зі способів дослідження подібних взаємодій є теоретичні квантово – хімічні розрахунки із застосуванням методів теорії функціоналу електронної густини.

Парціальне пряме окислення етиленгліколю дозволяє отримати гліюксаль – цінний продукт, що застосовується в ряді органічних синтезів, але цей процес в промисловості не реалізований через відсутність ефективних каталітичних систем. До основного методу отримання такого цінного продукту є каталітична взаємодія органічних з'єднань (етиленгліколь, етанол, бензин та ін.) з киснем повітря або іншим окислювачем.

Пошук активних каталізаторів синтезу гліюксалю приводить до наночастинок, що складаються з металів підгрупи міді, котрі стали об'єктами нашого дослідження. З урахуванням експериментальних даних по складу продуктів, а також на основі представлень про механізм реалізації процесу синтезу гліюксалю окислюванням етиленгліколю на каталізаторах групи міді [36–38], цей механізм може бути описаний певною сукупністю реакцій. Перша з яких: $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + 2\text{Z} = \text{Z}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, де Z – активний центр поверхні каталізатора, $\text{Z}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$ двоцентрова адсорбція етиленгліколю.

Адсорбція симетричних кисневмісних сполук із двома атомами вуглецю, якими є етиленгліколь, супроводжується деструктивною хемосорбцією й окислюванням молекул, що адсорбуються, по механізму дегідрування. Накопичення одновуглецевого адсорбанту, що утвориться в результаті деструкції органічної молекули по $\text{C} - \text{C}$ або $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ зв'язкам, спостерігається у всіх дослідженнях по розпаду симетричних кисневмісних сполук із двома атомами вуглецю.

Мідь – ідеальний каталізатор для дегідрування, що є початковою стадією окислювання органічних молекул, але для окислювання органічних молекул до вихідних продуктів потрібно ще й присутність на поверхні кисневмісних частинок (активних форм кисню).

Для відтворення стінки мідної наноклітки із 5 та 7 атомних шарів і поверхнями (100) покритими адсорбованими молекулами етиленгліколю в присутності кисню – був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки, що складався або із 62 атомів, або із

82, або із 172, або із 192 атомів, відповідно. При цьому параметри комірки були такими, щоб у напрямках X , Y та Z змодельовати – вільні поверхні стінки мідної наноклітки, на котру з обох боків могли б осаджуватися молекули реагентів, та запобігти впливу одна на одну атомних систем, що трансляційно повторюються. При цьому, поверхня Cu (100) використовувалася не реконструйованою.

За результатами розрахунку визначалися енергії основного стану, спектральні характеристики систем, містячих кластер Cu та адсорбовані молекули, розподіл електронної густини, а також місця на поверхні каталізатора, найбільш краці для адсорбції етиленгліколю при участі атомів кисню, адсорбованих у різних положеннях.

На рис. 4.1 та рис. 4.2 приводяться просторові розподіли густини валентних електронів для фрагментів стінок мідних наноклітинок, що містять, відповідно, по 5 та 7 атомних шарів та 62 і 172 атоми [30,31]. Ці фрагменти розрізняються поверхневими шарами: 62 атомний – не містить атома у вершині, тоді як для 172 атомного фрагменту такий атом присутній, і саме він має найбільш ослаблений зв'язок із фрагментом.

На рис. 4.1 та рис. 4.2 видні сферичноподібні розподіли густини валентних електронів, що типові для металевого типу зв'язку.

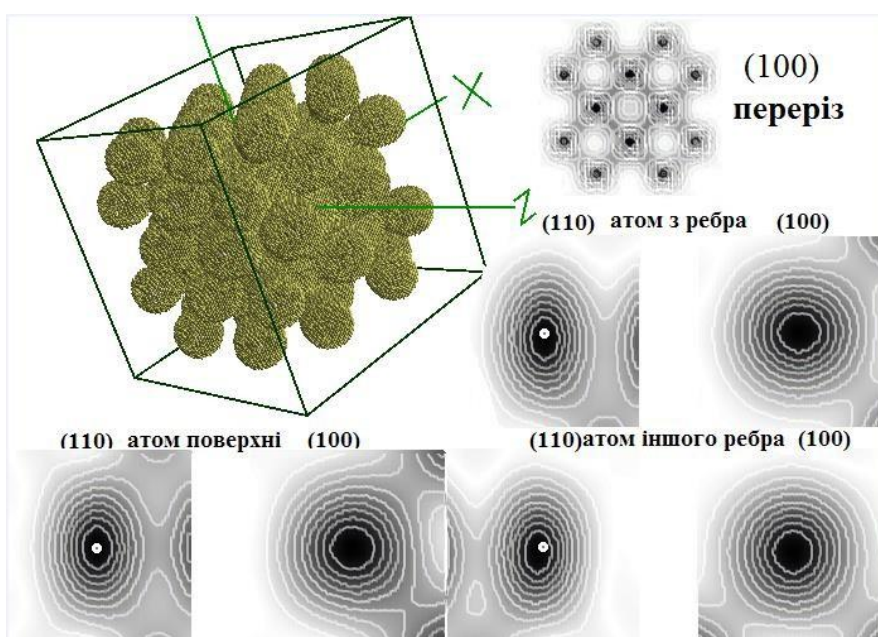


Рис. 4.1. Розподіл густини валентних електронів у 62 атомному фрагменті Cu: просторовий розподіл електронної густини для ізо-значення 0.7 від максимального та перетини в площинах (100) і (110) просторового розподілу всього фрагменту і в околиці поверхневих атомів

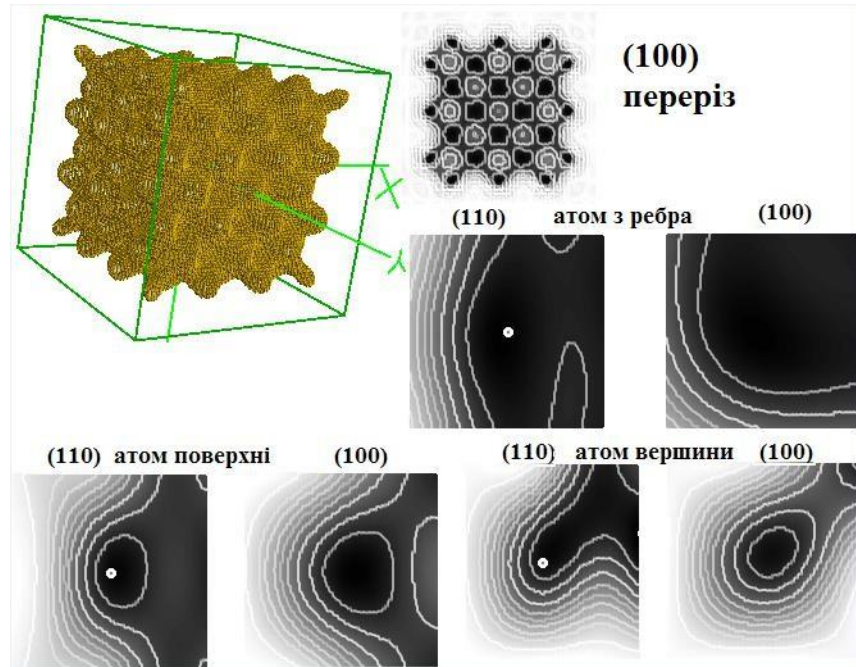


Рис. 4.2. Розподіл густини валентних електронів у 172 атомному фрагменті Cu: просторовий розподіл електронної густини для ізозначення 0.4 від максимального та перетини в площинах (100) і (110) просторового розподілу всього фрагменту і в околиці поверхневих атомів

4.2. Іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку

Іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку розглянемо на прикладі тонкої плівки твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ на сьогодні лишається основним матеріалом інфрачервоної оптоелектроніки [38,39]. Постійні ґратки CdTe і HgTe відрізняються на 0,3%, що дозволяє утворювати тверді розчини $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ для всіх можливих x та вирощувати якісні тонкі плівки цього матеріалу на підкладці CdTe [40]. Змінюючи склад твердого розчину (параметр x), можна спостерігати зміну степені металічності сполук – перехід від напівпровідникових властивостей CdTe до металічних HgTe (напівпровідника з нульовою шириною

забороненої зони). Крім практичного інтересу таке дослідження має фундаментальний сенс. До того ж, нанорозмірні структури на основі $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, можуть бути використані при створенні інфрачервоних фотодетекторів у вигляді бар'єрів Шоттки, метал-діелектрик-напівпровідникових структур, фотодіодів, інжекційних лазерів [41-42].

Розширенні можливості використання $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ вимагають більш детального якісного і кількісного аналізу електронних властивостей твердих розчинів, точкових дефектів у них. На даний час природа точкових дефектів як у сполуках CdTe , HgTe , так і у твердих розчинах на їх основі до кінця не встановлена. Слабкий зв'язок між атомами у твердих розчинах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ обумовлює наявність великої кількості власних дефектів, які впливають на їх властивості [43].

CdTe та HgTe кристалізуються в структурі типу цинкової обманки із параметрами 6,48 Å та 6,46 Å, відповідно, та складаються із шарів Cd (Hg) та Te, що чередуються і розташовані паралельно поверхні (001) кристалу. У площині, кожний із цих шарів формує регулярну квадратну решітку. Степінь іонності по шкалі Філліпса у CdTe – 0.675, у HgTe – 0.650. Неперервний ряд твердих розчинів CdTe – HgTe n- та p- типів утворюється за рахунок механізмів заміщення кадмієм вакансій меркурію або його проникнення в октаедричні порожнини оточення телуру. Параметр кристалічної решітки змінюється при цьому лінійно у залежності від складу розчину. У системі CdTe - HgTe , як і в HgTe акцепторами виступають вакансії меркурію, тому при високих температурах спостерігається p- тип провідності, за n- тип провідності відповідальний міжвузловий атом меркурію. Авторами роботи [43] показано, що при утворенні твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ n- типу спостерігається тенденція до зменшення концентрації основних носіїв із збільшенням вмісту CdTe як за механізмом заміщення так і проникнення. При цьому відповідальними за n- тип провідності розчину є вакансії телуру в аніонній підрешітці.

Для твердого розчину $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ характерна аналогічна зміна концентрації носіїв струму із збільшенням вмісту CdTe [43]. Тільки за діркову провідність матеріалів відповідальними є вакансії меркурію. Із збільшенням вмісту CdTe у матеріалі $p\text{-Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ іони кадмію спочатку будуть заповнювати вакансії меркурію, концентрація яких із ростом x буде зменшуватись. При наступному зростанні x ($x > 0,4$) іони кадмію можуть вкорінюватися в октаедричні порожнини оточення телуру.

При аналізі полярних поверхонь стикаються із фундаментальною проблемою, яка виникає із іонної моделі цих поверхонь, при якій потрібно зважати на далекодіючі Кулонівські сили взаємодії. Але у зв'язку з тим, що у даних дослідженнях визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах, тобто не виконувалися розрахунки сил за алгоритмом молекулярної динаміки, проблема полярних поверхонь не виникала. Кількість валентних електронів для Cd або Hg приймалася 12, з урахуванням 10 d -електронів попередньої оболонки. Використовуючи авторське програмне забезпечення, були отримані: електронний спектр для Γ - точки зони Бриллюена суперрешітки, просторові розподіли густини валентних електронів та її перетини для різних атомних конфігурацій b -шарової системи твердих розчинів CdTe-HgTe , а саме:

плівки CdTe з поверхнями (100);

плівки HgTe з поверхнями (100);

плівки HgTe з вакансіями Hg в концентрації 8.3% (що відповідає 1 вакансії в атомному базисі) та 16.6% (що відповідає 2 вакансіям в атомному базисі), вакансії утворювалися в катіонній підрешітці, але не в поверхневому шарі півки;

плівки HgTe з міжвузловими атомами Cd к позиціях октаедричних порожнин одного шару в концентрації 8.3% та 16.6%;

плівки твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (з $x = 0.17; 0.5; 0.83$), утвореного за механізмом заміщення кадмієм вакансій меркурію.

Атомний базис суперкомірки не оптимізувався.

На рис.4.3 - рис.4.8 приведені перетини просторової функції розподілу густини валентних електронів [44] для різних атомних композицій, що описані вище.

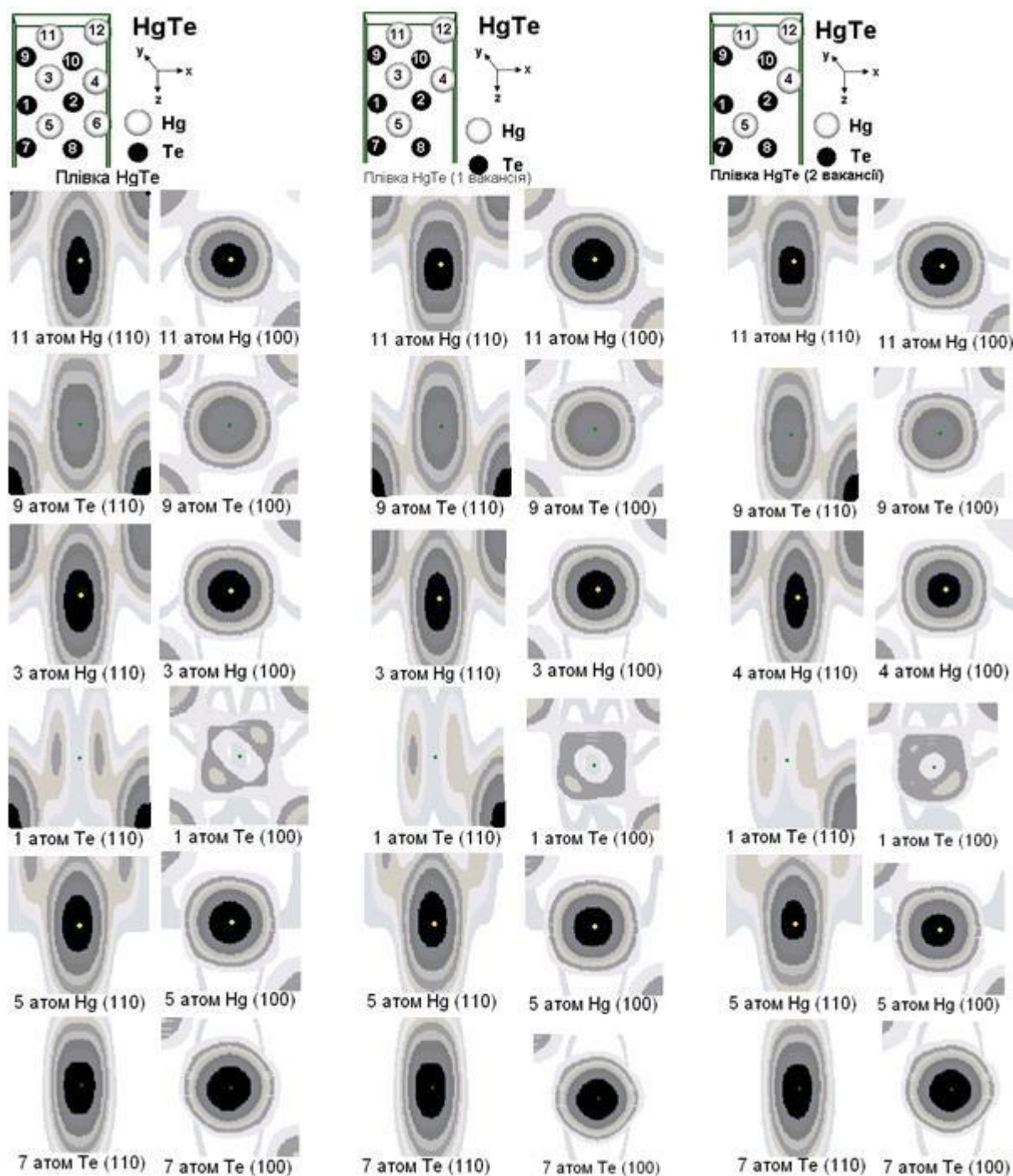


Рис.4.3. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів для плівок HgTe (перший стовбець); HgTe з однією вакансією Hg в катіонній підрешітці

(другий стовбець) та HgTe з двома вакансіями Hg в катіонній підрешітці (третій стовбець)

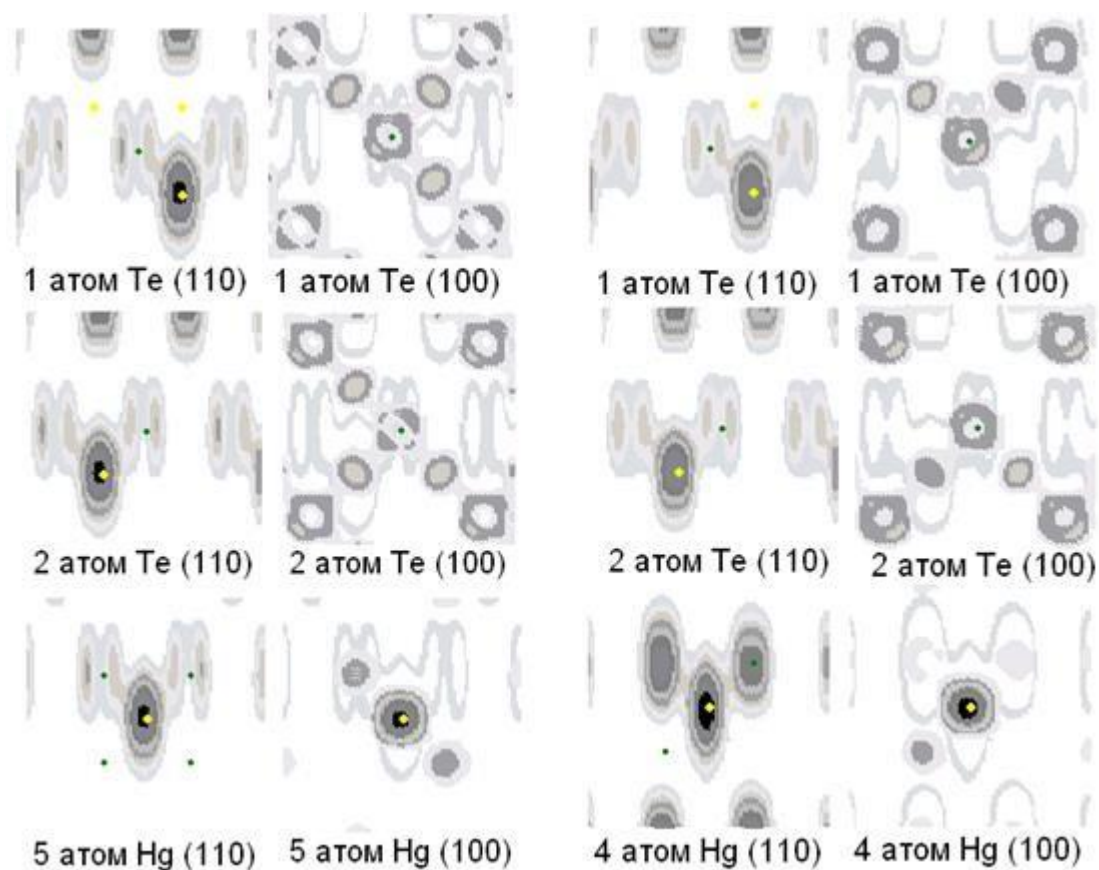


Рис.4.4. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів з радіусом огляду 4,2 Å для плівок HgTe з однією вакансією Hg в катіонній підрешітці (1-ий стовбець) та HgTe з двома вакансіями Hg в катіонній підрешітці (2-ий стовбець)

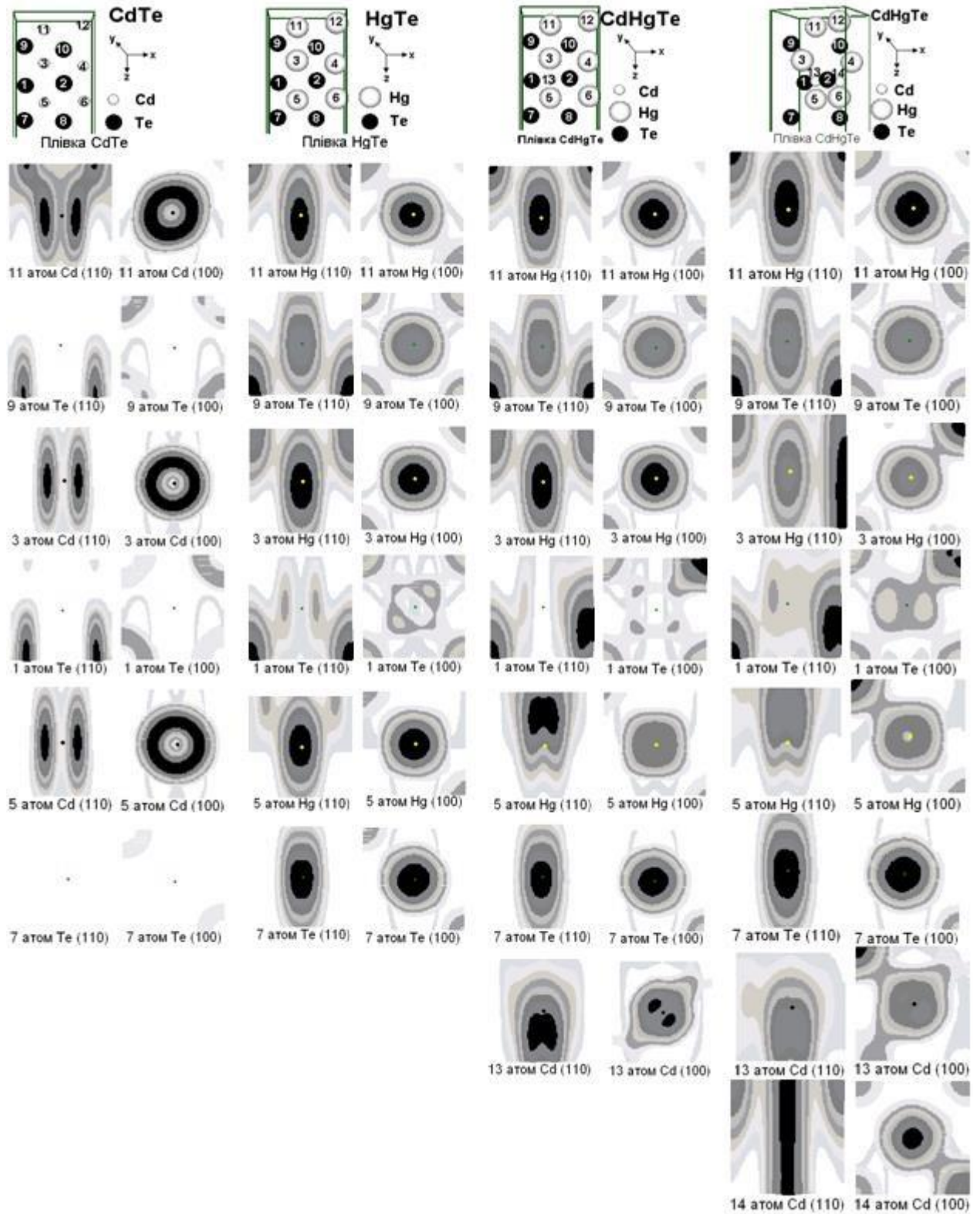


Рис.4.5. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах в околиці атомів для плівок CdTe (1-ий стовбець); HgTe (2-ий ст.); CdHgTe (проникнення 1 атома Cd в октаедричну

порожнину оточення телуру) (3-ій ст.) та CdHgTe (проникнення 2 атомів Cd в октаедричні порожнини оточення телуру) (4-ий ст.)

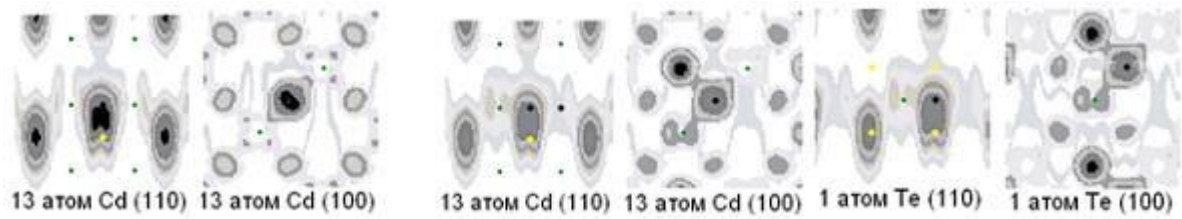


Рис.4.6. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів з радіусом огляду 4,2 Å для плівок CdHgTe (проникнення одного атома Cd в октаедричну порожнину оточення телуру) (перший стовбець) та CdHgTe (проникнення двох атомів Cd в октаедричні порожнини оточення телуру) (другий і третій стовбці)

Залишкова електронна густина, що відповідає відносному значенню 0.1-0.2 від максимального, і спостерігалася між плівками (див. рис.4.9), нами вважалася як похибка обчислень для невзаємодіючих між собою, що далі припускалося, плівок.

На рис.4.3, рис.4.5, рис.4.7 інформація організована таким чином: у верхньому рядку малюнка приводиться атомна будова однієї із двох інверсно розташованих плівок (отримана інформація про другу плівку ідентична першій) з указуванням номерів атомів та їх сорту в базисі, у нижніх рядах зображаються деталі електронної густини біля вказаних атомів у вигляді двох взаємно перпендикулярних перетинів у площинах (110) та (100), що проходять через обраний атом, і охоплюють околицю радіусом в 1.6 Å. На рис.4.4, рис.4.6, рис.4.8 винесені перетини електронної густини атомних систем, котрі досліджуються, для позицій в плівці, що носять визначне для аналізу значення, наприклад, для плівки HgTe з вакансіями Hg на рис.4.6 приводяться топологічні деталі електронної густини поблизу вакансій для

атомів, номери та положення яких можна встановити з рис.4.5, при цьому охоплюється більша околиця – радіусом 4.2 Å.

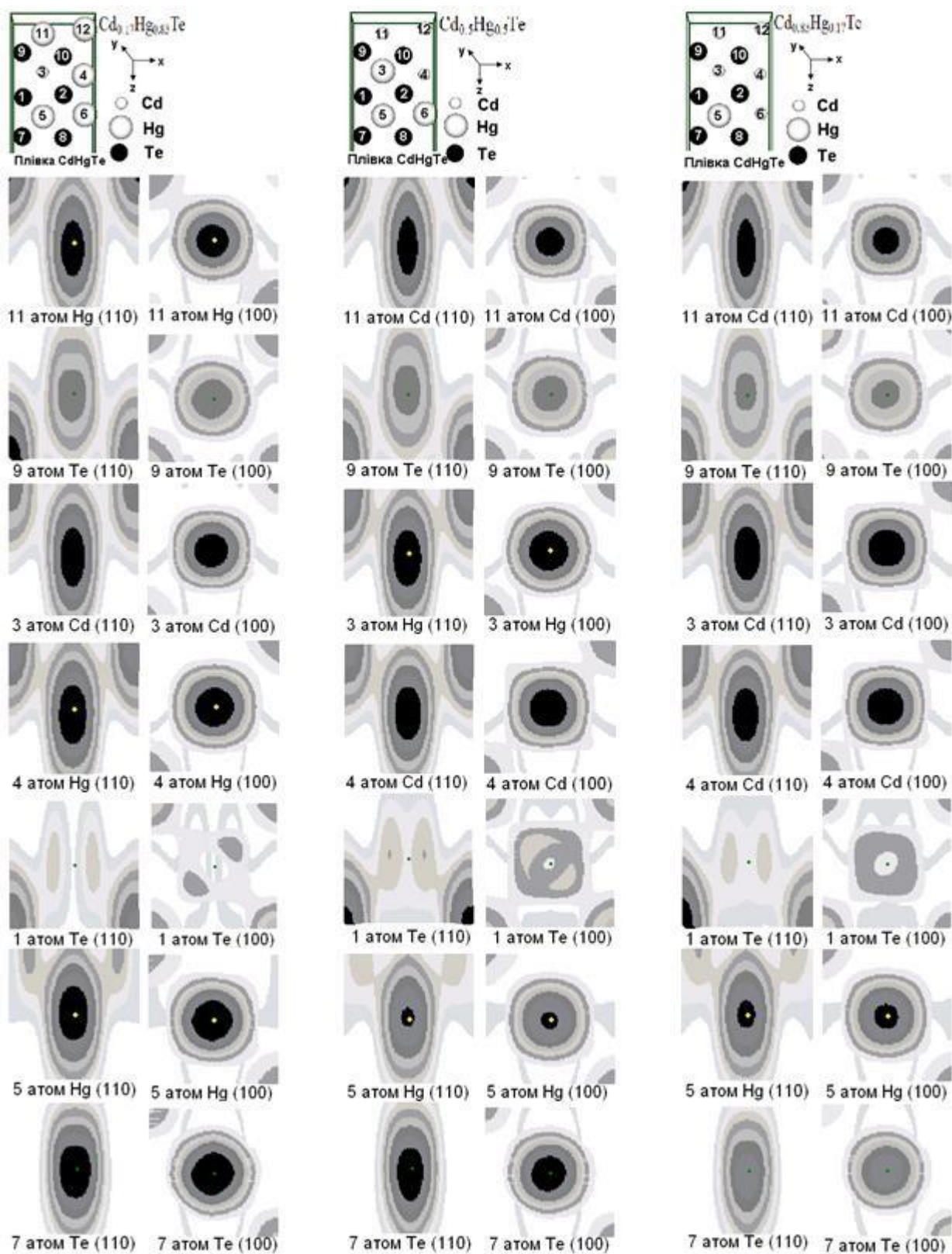


Рис.4.7. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів для плівок

твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.17$) (перший стовбець); $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.5$) (другий стовбець) та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.83$) (третій стовбець)

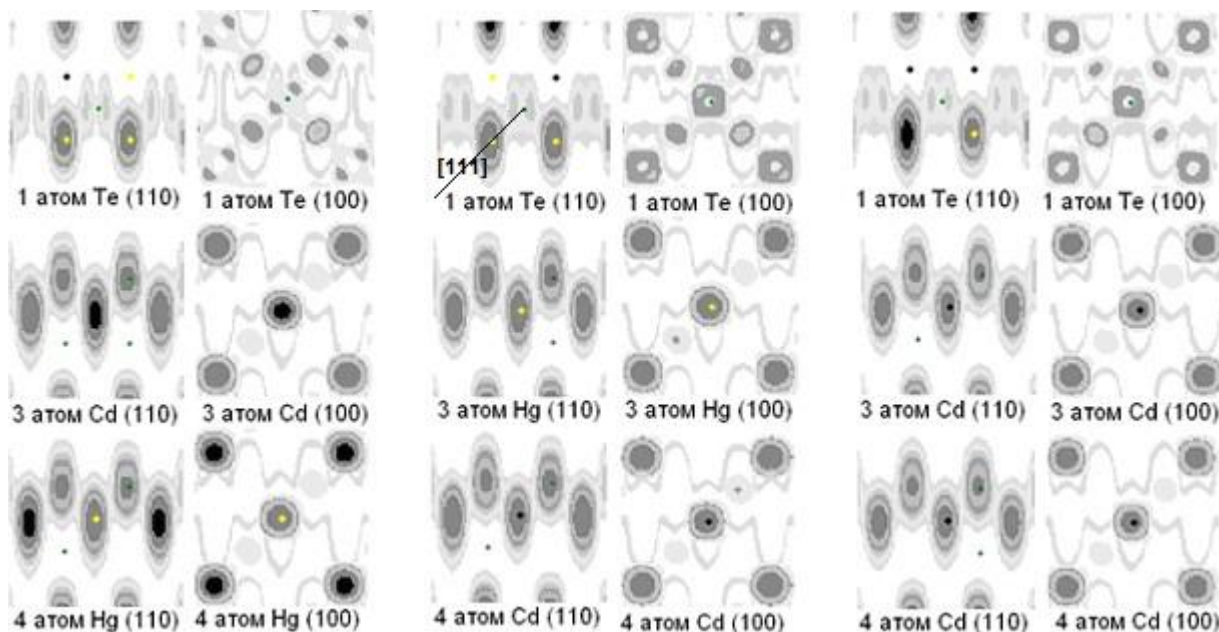


Рис.4.8. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів з радіусом огляду $4,2 \text{ \AA}$ для плівок твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.17$) (перший стовбець); $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.5$) (другий стовбець) та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.83$) (третій стовбець)



Рис.4.9. Відповідність інтенсивності сірого кольору до значення долі густини електронного заряду від максимального значення (1-0.9; 0.9-0.8; ... 0.2-0.1)

Для визначення чисельних значень електронного заряду на рис.4.9 приводиться відповідність інтенсивності сірого кольору до значення долі густини електронного заряду від максимального значення.

Огляд просторового розподілу валентних електронів та їх перетинів дозволяє зробити наступні висновки:

- характер зв'язків атомів в сполуках CdTe , HgTe носить, як відомо, змішаний характер – іонно-ковалентний, з більшою долею іонності – це

видно із сполучення на малюнках сферичних зарядових областей навколо атомних остовів та областей розташованих уздовж напрямків [44], характерних для алмазоподібних сполук, при цьому на ці чотири направлені зв'язки відволікаються не однакові за формою електронні області (див. рис.4.3, рис.4.5, рис.4.7). Також, видно яку участь у зв'язку приймають d – електрони попередньої оболонки: можна стверджувати, що у Hg вони лишаються при атомному остові, тоді як для Cd спостерігається їх перебудова (порівняй рис.4.3, перетин біля 11-го, 3-го атомів Hg та рис.4.5, перетин біля 11-го, 3-го атомів Cd);

- при наявності двох поверхневих шарів різної полярності, на аніонному поверхневому шарі (Te) відбуваються більші електронні перебудови ніж на катіонному (Cd, Hg), (див. рис.4.3, рис.4.5);

- при утворенні у плівці HgTe вакансій меркурію, спостерігається електронна перебудова навколо атомних остовів, які лежать у найближчих сусідніх шарах (рис.4.3, перетин біля 1-го атому Te, другий і третій стовбці малюнка). На більш віддалених відстанях навколо атомних остовів перебудови майже не виникають, це свідчить про локальні зміни функції розподілу електронної густини. Також, із того, що перебудови носять локальний характер, ми робимо висновок про те, що вакансії меркурію нейтральні;

- при збільшенні концентрації атомів Cd в твердому розчині $Cd_xHg_{1-x}Te$, ми спостерігали перебудову розподілу електронної густини у спосіб, який ілюструє збільшення іонної складової у зв'язках. Так із рис.4.8 другий та третій стовбці, де наводиться електронна густина для прошарку Te, що оточений, для випадку третього стовпця, більшою кількістю атомів Cd, видно зменшення долі зарядової густини у напрямку [111] у порівнянні з випадками, що ілюструють стовбець два та один.

Висновки до Розділу 4

Металевий тип хімічного зв'язку був розглянутий на прикладі наноструктурованого мідного каталізатора.

Іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку був розглянутий на прикладі тонкої плівки твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Розподіли густини валентних електронів між атомами нанокластера міді та плівки твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ були визначені методом функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

За результатами розрахунку розподілів густини валентних електронів між атомами нанокластера міді визначилися сферичноподібні розподіли густини валентних електронів, що типові для металевого типу зв'язку.

Огляд просторових розподілів валентних електронів у тонкій плівці твердого розчину $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ та їх перетинів дозволив зробити висновок, що характер зв'язків атомів в сполуках CdTe , HgTe носить змішаний характер – іонно-ковалентний, з більшою долею іонності, про що свідчить сполучення сферичних зарядових областей навколо атомних остовів та областей розташованих уздовж напрямків, характерних для алмазоподібних сполук, при цьому на ці чотири направлені зв'язки відволікаються не однакові за формою електронні області.

ВИСНОВКИ

Утворення хімічного зв'язку є результатом зменшення електричної енергії в системі позитивно заряджених ядер та від'ємно заряджених електронів, що складають молекулу або кристал.

Електронна густина відкриває «вікно» для огляду хімічних зв'язків в молекулах, твердих тілах та наноб'єктах, дозволяє судити про природу міжатомних сил, допомагає зрозуміти фізичні властивості багатоатомних систем.

Досягнута в сучасних прецизійних дослідженнях точність вимірювання амплітуд розсіювання рентгенівських променів електронами й коректна обробка результатів експерименту дозволяє з високим ступенем вірогідності виділити частину зарядового розподілу, що відповідає валентним електронам, і одержувати інформацію про характер міжатомної взаємодії в кристалах. Разом з тим в останні десятиліття спостерігається істотний прогрес у розвитку теоретичних методів розрахунку електронної структури кристалів, заснованих на першопринципних підходах.

Розподіли густини валентних електронів між атомами нанокластера міді та плівки твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ були визначені методом функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

За результатами розрахунку розподілів густини валентних електронів між атомами нанокластера міді визначилися сферичноподібні розподіли густини валентних електронів, що типові для металевого типу зв'язку.

Огляд просторових розподілів валентних електронів у тонкій плівці твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ та їх перетинів дозволив зробити висновок, що характер зв'язків атомів в сполуках $CdTe$, $HgTe$ носить змішаний характер – іонно-ковалентний, з більшою долею іонності, про що свідчить сполучення сферичних зарядових областей навколо атомних остовів та областей розташованих уздовж напрямків, характерних для алмазоподібних сполук, при цьому на ці чотири направлені зв'язки відволікаються не однакові за формою електронні області.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ганкин В. Ю. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции / В. Ю. Ганкин. – Бостон: Институт Теоретической Химии, 1998. – 321 с.
2. Вакарчук І. О. Квантова механіка : підручник / І. О. Вакарчук. — 4-те вид., — Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. — 872 с.: 78 іл.
3. Дудик М.В., Діхтяренко Ю.В. Класична механіка (курс лекцій): навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів фізико-математичних спеціальностей. – Умань: ПП «Жовтий», 2015. – 160 с.
4. Поплавко Ю. В. Фізика твердого тіла : підручник в 2-х томах. / Ю. М. Поплавко. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – Том 1: Структура, квазічастинки, метали, магнетики. – 415 с. – Бібліогр. : с. 414–415. – ХХ пр.
5. Григорович О. В. Хімія(рівень стандарту) : підруч. для 11 класу закл. загал. серед. освіти / О. В. Григорович. – Харків: Вид-во «Ранок», 2019. – 60 с.: іл., фот.
6. Коровин Н.В. Общая химия.- М.: Высшая школа, 2000.- 558 с.
7. Глінка М.Л. Загальна хімія. –К.: Вища школа, 1982.-608 с.
8. Маррел Дж. Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. – М.: Мир, 1980. – 384с.
9. Пиментел Г. Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли, пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 332с.
10. Рюденберг К. Физическая природа химической связи / К. Рюденберг. – М.: Мир, 1964. – 164с.
11. Минкин В.И. Теория строения молекул. Электронные оболочки / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – М.:Мир, 1979. – 407с.
12. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1996. – 527с.
13. Балабай Р.М. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово – механічна молекулярна динаміка / Р.М. Балабай. – Кривий Ріг:

Видавничий дім, 2009. – 123 с.: іл.

14. Ab initio calculation [Електронний ресурс]: Інтернет-портал. Режим доступу: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>. – Загол. з екрана.

15. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: МГУ, 1987. – 272с.

16. Schluter M., Chelikowsky J.R., Louie S.G. and Chiang C. Self-Consistent Pseudopotential Calculations on Si(111) Unreconstructed and (2×1) Reconstructed Surfaces // Phys. Rev. Lett. – 1975. – Vol.34, №22, – P.1385- 388.

17. Сирота Н.Н. Химическая связь в полупроводниках и термодинамика / Н.Н. Сирота, Э.А. Васильев. – Минск, 1969. – 59с.

18. Файф У. Введение в геохимию твердого тела / У.Файф, перевод с английского Мухитдинова Г.Н., под редакцией и с предисловием Пятенко Ю.А. – М.: Мир, 1967. – 232с.

19. Гиллеспи Р. Геометрия молекул / Р.Гиллеспи, пер. с англ. Е. З. Засорина и В. С. Мاستрюкова, под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Мир, 1975. – 280с.

20. Кемпбелл Дж. Современная общая химия / Дж. Кемпбелл. – в трех томах, М.: Мир, 1975. – 848с.

21. Полинг Л. Природа химической связи / Пер. с англ. М. Е. Дяткиной, под ред. проф. Я. К. Сыркина. – М.; Л.: Госхимиздат, 1947. – 440 с.

22. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг, пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 846с.

23. Полинг Л. Химия / Л. Полинг, П. Полинг, под ред. М. Л. Карапетьянца. – М.: Мир, 1978. – 683 с.

24. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар. – М.: Мир, 1972. – 590с.

25. Balabai R.M., Merzlikin P.V. Electronic Structure of Heterogeneous Composition: Organic Molecule on Silicon Thin Film Surface // Photoelectronic. – 2009. – Vol.18. – P.70-75.

26. Schmidt O.G., Schmarje N., Deneke C., Muller C., Jin-Phillipp N.Y. Ehree-Dimensional Nano-objects Evolving from a Two-Dimensional Layer Technology // Adv. Mater. – 2001. – Vol. 13, №10. – P.756–759.

27. Ghosh S.K. Structure/Function Relationships of [NiFe] – and [FeFe] – Hydrogenases / S.K. Ghosh, T. Pal // *Chemical Rev., Phys. Lett.* –2007. – Vol. 107– P. 4273 – 4303.
28. Lee J.S. A DNA–gold nanoparticle–based colorimetric competition assay for the detection of cysteine / J.S. Lee, P.A. Ulmann, M.S. Han, C.A. Mirkin // *Nano Lett.*– 2008. –Vol.8 – P. 529 – 533.
29. Салаев М.А. Теоретический анализ адсорбции молекулярного кислорода на кластере серебра Ag_4 / М.А. Салаев , О.Х. Полещук, Л.Н. Курина // *Бутлеровские сообщения.* –2010. – Т. 21 – №7 –с. 34 – 41.
30. Balabai R.M., Chernikova E.N. Quantum-chemical simulation of the oxidation process of ethylene glycol to glyoxal at presence of copper nanocatalysts // *Photoelectronics.* – 2011. – V.20, p.128-134.
31. Р.М. Балабай. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово–механічна молекулярна динаміка / Видавничий дім, Кривий Ріг – 2009. – С.123.
32. Jie Zeng A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au–Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles / , Qiang Zhang, Jingyi Chen, Younan Xia// *NanoLett.* – 2010. – Vol. 10 – P. 30 – 35.
33. Greeley J. On the role of subsurface oxygen and ethylenedioxy in ethylene epoxidation on silver / J. Greeley, M. J. Mavrikakis // *Phys. Chem.* –2007. – Vol.111– P. 7992.
34. Qin C. Adsorption of O, H, OH and H₂O on Ag(100) / C.Qin, J.L. Whitten // *Phys. Chem. B.* –2005. – Vol. 109 – P. 8852 – 8856.
35. Салаев М.А. Теоретический анализ адсорбции молекулярного кислорода на кластере серебра Ag_4 / М.А. Салаев , О.Х. Полещук, Л.Н. Курина // *Бутлеровские сообщения.* –2010. – Т. 21 – №7 –с. 34 – 41.
36. Lee J.S. A DNA–gold nanoparticle–based colorimetric competition assay for the detection of cysteine / J.S. Lee, P.A. Ulmann, M.S. Han, C.A. Mirkin // *Nano Lett.*– 2008. –Vol.8 – P. 529 – 533.

37. Jie Zeng A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles / , Qiang Zhang, Jingyi Chen, Younan Xia// NanoLett. – 2010. – Vol. 10 – P. 30 – 35.
38. Vazquezde Parga A.L., Calleja F., Borca B., Passeggi M.C., Hinarejo J.J., Guinea F. and Miranda R. Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol.100, №5. – P.056807-056811.
39. Weller T.E., Ellerby M., Saxena S., Smith R.P. and Skipper N. // Nat. Phys. – 2005. – Vol.1. – P.39–41.
40. Дейбук В.Г., Дремлюженко С.Г., Остапов С.Э.. Термодинамическая устойчивость объемных и эпитаксиальных твердых растворов CdHgTe, ZnHgTe, MnHgTe // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Том 39(10). – с. 1153-1158.
41. Henderson C.C. and Cahill P.A. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol.198 . – P.570–6.
42. Matsuzawa N., Dixon D.A. and Fukunaga T. // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol.96. – P.7594.
43. Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S., Moravsky A.P., Morozov Yu.G., ShulgaYu.M., Osipyany Yu.A. and Ponyatovsky E.G. // J.Alloys Compounds. – 2002. – Vol. 330–332. – P.365.
44. Балабай Р.М., Піскльонов С.С. Теоретичне дослідження топологічних особливостей і кількісних характеристик функції розподілу електронної густини в твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.9. – №3. – с.558-566.