

УДК 539.196.3: 544.273

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ: «ФИЗИЧЕСКИЕ» ИЛИ «ХИМИЧЕСКИЕ»?

© 2010 Г. Б. Литинский

Предложена классификация межмолекулярных взаимодействий, основанная на многочастичном разложении полной энергии системы. Параметром, определяющим тип взаимодействия служит относительная величина многочастичных потенциалов соответствующих ММВ. Для «физических» ММВ этот параметр существенно меньше, а для «химических» больше 1. Полезность классификации проиллюстрирована на примере модельной полярной жидкости дипольных твёрдых сфер.

Деление межмолекулярных взаимодействий (ММВ) на физические («универсальные») и химические («специфические») имеет давнюю историю и широко используется в физической химии при описании свойств жидкостей и растворов.

К первым относят *прямые электростатические* (мультипольные) взаимодействия, *отталкивательные обменные* («стерические» силы) и *поляризационные* (дисперсионные и индукционные) ММВ, а ко вторым – *притягивающие обменные* силы, обусловленные перекрытием незаполненных электронных оболочек атомов и молекул (химическая связь, донорно-акцепторные взаимодействия, водородная связь).

Эта классификация ММВ возникла в 40-х годах прошлого века и базируется на исторически сложившихся методах их описания и стереотипах, берущих начало ещё с Античных времён [1]. В случае химических ММВ они выражаются понятиями «валентность», «направленность», «локальность»; при этом полная энергия $U_N(1,2,\dots,N)$ системы N частиц получается из решения уравнения Шредингера и, при достаточно большом N , выражается асимптотической формулой:

$$U_N(1,2,\dots,N) \sim -N\varepsilon \quad (1)$$

где ε пропорциональна энергии химической связи (метод ВС), или энергии связывающих МО (метод МО Хюккеля) [2].

Формула (1) выражает важнейшее свойство химических сил – их *насыщаемость* (валентный характер), хотя строгое доказательство соотношения (1) для системы фермионов представляет собой сложную и не до конца решённую проблему [3]. Отметим, кстати, что соотношение (1) обеспечивает также *термодинамическую устойчивость* химически взаимодействующих систем [4]. Это значит, что химических сил оказывается вполне достаточно и для формирования *структуры* макроскопических тел – от двухатомных молекул до ковалентных кристаллов.

Описание притягивающих физических ММВ использует противоположные понятия – «ненасыщаемость», «изотропность», «дальнодействие». Для этих ММВ полная энергия с хорошей точностью выражается парноаддитивным приближением:

$$U_N(1,2,\dots,N) = \sum_{i<j} u_2(ij) \sim -N^2\varepsilon \quad (2)$$

где $u_2(ij)$ – парные потенциалы соответствующих ММВ.

Эти ММВ слабо влияют на структуру вещества – структурообразующими здесь являются отталкивательные обменные («стерические») силы.

Различный вид выражений (1) и (2) и их макроскопических проявлений создаёт впечатление качественного отличия физических и химических взаимодействий, а отсутствие простого критерия позволяющего отличать эти ММВ открывает широкие возможности для всякого рода спекуляций вроде «слабых химических взаимодействий» [5] при описании свойств реальных жидкостей и зачастую приводит к курьёзным выводам [6].

На самом деле, все ММВ имеют единую квантовую природу – они обусловлены перераспределением электронной плотности во взаимодействующих частицах, а общее выражение для полной энергии (ППЭ) имеет вид:

$$U_N(1,2,\dots,N) = \sum_{i<j} u_2(ij) + \sum_{i<j<k} u_3(ijk) + \sum_{i<j<k<l} u_4(ijkl) + \dots + u_N(12\dots N) \quad (3)$$

где: $u_n(12\dots n)$ – n -частичные (неаддитивные) потенциалы ММВ.

Целью данной работы является попытка придать существующей классификации ММВ в жидкостях **количественный** характер на основе выражения для полной энергии ММВ (3) и проиллюстрировать возможности такого подхода на примере модельной полярной жидкости дипольных твёрдых сфер (ДТС). Эта система, как следует из машинных экспериментов, демонстрирует, в зависимости от температуры и плотности, огромное разнообразие структур – от свободных частиц («физическая» система), до гелеподобных сеток («химическая» система), при том, что взаимодействие между частицами имеют очень простой вид – это «ориентационные» (средние) силы аналогичные дисперсионным ММВ [1,2].

Важность выражения (3) состоит в том, что, при определённых предположениях о виде многочастичных потенциалов $u_n(12\dots n)$, из него нетрудно получить выражения для полной энергии как химических (1), так и физических (2) взаимодействий.

Так, например, если многочастичные потенциалы при $n \geq 3$ существенно меньше парных, то из (3) следует формула (2). Если же они сравнимы с величиной $u_2(ij)$, то из (3) можно получить выражение типа (1), характерное для химических ММВ [2,7].

Кроме того, формула (3) непосредственно связана с внутренней энергией макроскопической системы. Она получается в рамках термодинамической теории возмущений (ТТВ) [8] путём статистического усреднения $U_N(1,2,\dots,N)$ (3):

$$\beta U / N = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \beta u_n(\rho, m) \quad (4)$$

где $u_n(\rho, m)$ – усреднённые по базисной системе твёрдых сфер n -частичные потенциалы $u_n(12\dots n)$ притягивающих ММВ, ρ – плотность, а m – параметр взаимодействия (обратная температура).

Из сказанного следует, что естественным критерием, определяющим тип взаимодействия, является относительная величина неаддитивных вкладов в полную (3) и внутреннюю энергию (4) – параметр неаддитивности (специфичности)

$$\chi(n) = |u_n(12\dots n)/u_2(12)| \sim |u_n(\rho, m) / u_2(\rho, m)|. \quad (5)$$

Для дисперсионных сил приближённые выражения для $u_n(12\dots n)$ известны [1,2,7] и параметр (5) имеет вид:

$$\chi(n) \sim (\alpha_e / r^3)^{n-2}, \quad (6)$$

где α_e – (электронная) поляризуемость частиц; r – расстояние между ними, а для обменных отталкивательных взаимодействий:

$$\chi(n) \sim S(r)^{n-2}, \quad (7)$$

где $S(r)$ – интеграл перекрытия.

Оба эти случая отвечают «физическим» ММВ, для которых, как видно из (6) и (7), $\chi(n) \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$ и для полной энергии системы $U_N(1,2,\dots,N)$ достаточным оказывается парноаддитивное приближение (2).

Что касается химических ММВ, то для них явные выражения для $u_n(12\dots n)$ отсутствуют, поскольку многочастичное разложение энергии ММВ (3) редко рассматривают в квантовой химии молекул. Лишь в работах Маррелла [9,10] была сделана попытка использовать (3) для представления ППЭ малых молекул и кластеров.

Тем не менее, приближённые выражения для $u_n(12\dots n)$ простейших систем могут быть получены в рамках метода ВС или (качественно) из элементарных соображений, приведенных в [2]. При этом оказывается, что

$$\chi(n) \geq 1, \quad (8)$$

а его величина зависит от валентного состояния взаимодействующих частиц – структуры образующихся ассоциатов.

Таким образом, неравенство (8) может служить критерием «специфичности» ММВ.

Именно наличие сильных – сравнимых по величине с парными – многочастичных потенциалов $u_n(12\dots n)$ и определяет уникальные свойства химических систем, обеспечивая насыщенность (1) и направленность этих взаимодействий.

С макроскопической точки зрения уникальность химических сил выражается в том, что для их описания неадекватными оказываются стандартные методы теории жидкостей, основанные

на парноаддитивном представлении внутренней энергии (4). Положение здесь усугубляется ещё и тем, что, как отмечалось выше, многочастичные потенциалы не только непосредственно входят в (4), но и существенно влияют на структуру – корреляционные функции (КФ) базисной системы ТС, делая разложение (4) стандартной ТТВ неприменимым, даже при учёте всех $u_n(12...n)$.

Для описания таких систем приходится использовать феноменологические подходы вроде теории ассоциативных равновесий и в этом случае неравенство (8) может служить критерием выбора той или иной схемы статистического расчёта.

В качестве примера рассмотрим термодинамику жидкости ДТС, которая служит исходной моделью при описании полярных жидкостей и ферроколлоидов.

Выражение для внутренней энергии этой системы, полученное в рамках стандартной ТТВ, даётся формулой (4), в которой $\rho = N\sigma^3/V$ и $m = \beta d^2/\sigma^3$ – приведенные плотность и квадрат дипольного момента (d) ДТС, σ – её диаметр, $\beta = 1/kT$, а $u_n(\rho, m)$ – усреднённые по базисной системе n-частичные потенциалы «ориентационных» сил.

Эти потенциалы имеют точно такой же вид, как и потенциалы дисперсионных ММВ, однако выражаются через ориентационную поляризуемость частиц:

$$\alpha_o = m/3.$$

Так как последняя зависит от температуры, то параметр неаддитивности $\chi(n)$ ориентационных ММВ, который выражается формулой (6), при достаточно низкой температуре становится больше 1:

$$\chi(n) = (\alpha_o \rho)^{n-2} = (m\rho/3)^{n-2} \geq 1 \quad (9)$$

так что следует ожидать, что исходная «физическая» система начинает вести себя как «химическая» и для её описания следует использовать различные квазихимические модели типа модели ассоциативных равновесий.

Поскольку плотность жидкости $\rho \sim 1$ из (9) следует, что «химическое» поведение в системе ДТС возникает при $m^* \geq 3$ – когда энергия дипольного взаимодействия d^2/σ^3 двух находящихся в контакте частиц как минимум в 3 раза превосходит их тепловую энергию. Такие значения m характерны для ассоциированных и сильнополярных жидкостей. Для ферроколлоидов (флюидов ДТС), для которых $\rho \ll 1$ химическое поведение наступает при больших значениях $m = 3/\rho \geq m^*$.

На рис.1 и 2 представлена зависимость от плотности внутренней энергии $\beta U_d/N$ флюида ДТС, полученная в [11] из аппроксиманта Паде для свободной энергии при двух значениях параметра взаимодействия m – кривые RSH. Как видно из рис.1, стандартная ТТВ хорошо описывает внутреннюю энергию слабополярной («физической») системы ($m = 2$), но качественно отличается от машинного эксперимента [12,13] (точки) в случае сильнополярного флюида ($m = 12.25$) – химической системы (рис.2).

Возможной причиной такого отличия, наряду с отмеченным выше влиянием неаддитивности на корреляционные функции базисной системы, является неточный (по сути – эмпирический) способ получения выражения для $\beta U_d/N$ в подходе [11].

Проверить эту возможность можно путём прямого суммирования ряда (4) с учётом известных выражений для первых двух его членов. Такой подход приближённо учитывает свойства данного типа ММВ и использовался нами ранее [14] при обосновании уравнения состояния Дитеричи.

Для жидкости ДТС первые два члена ряда (4) известны [11] и приближённо могут быть записаны в виде:

$$\beta u_2(\rho, z) \approx -(kz)^2/\rho; \quad \beta u_3(\rho, z) \approx (kz)^3/\rho \quad (10)$$

где $z = 2\rho m$ – параметр взаимодействия ближайших частиц, а

$$k^2 \approx 2\pi(1 + \rho)/9 \quad (11)$$

– параметр, характеризующий взаимодействие с удалёнными частицами и зависящий от парной КФ базисной системы.

Распространяя соотношения (10) на произвольные n и выполняя суммирование ряда (4), получим выражение для внутренней энергии флюида ДТС:

$$\frac{\beta U_d}{N} = 2km \left(\frac{1 - kz - \exp(-kz)}{kz} \right), \quad (12)$$

которое напоминает соответствующую формулу модели «проницаемых сфер» Вайдома-Роулинсона в приближении среднего поля [15]:

$$\frac{\beta U_{WR}}{N} = \beta \varepsilon \left(\frac{1 - \rho - \exp(-\rho)}{\rho} \right) \quad (13)$$

где ε – глубина потенциальной ямы «проницаемой сферы».

Полученная таким образом зависимость $\beta U_d/N$ (12) представлена на рис.1 и 2 кривыми WR-1.

Как видно из этих рисунков оба выражения для $\beta U_d/N$ близки так, что причиной отклонения теоретических кривых от эксперимента в сильнополярной жидкости (рис.2) являются «корреляционные» эффекты – влияния неаддитивности на КФ базисной системы.

В рассматриваемом случае это влияние должно проявляться в изменении функциональной зависимости параметра k^2 (11), имеющего смысл решёточной суммы и пропорционального среднему координационному числу \bar{z} частицы в жидкости. При $\rho \sim 0$ величина этого параметра даёт правильное выражение для второго вириального коэффициента и отвечает $\bar{z} \sim 1$, в то время как в плотной жидкости ($\rho \sim 1$) $\bar{z} \sim 2$. Такое значение \bar{z} согласуется с представлением о квазиодномерной структуре плотной жидкости ДТС [16].

Если предположить, что в сильнополярном флюиде (в химической системе) такая структура сохраняется вплоть до низких плотностей (за счёт сильных дипольных взаимодействий) и не зависит от ρ , то вместо (11) в этом случае следует использовать:

$$k^2 = 4\pi/9. \quad (14)$$

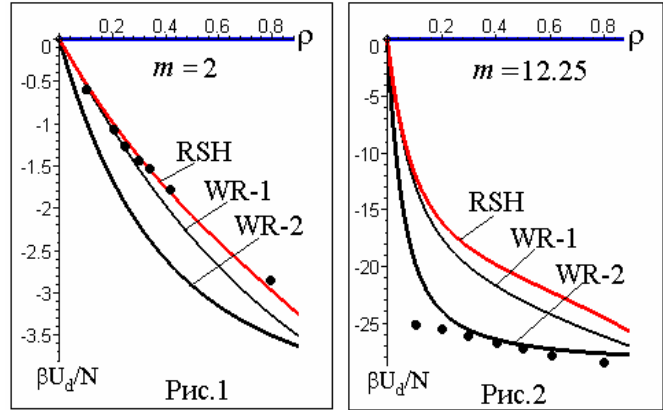
Подставляя это соотношение в формулу (12) получим зависимость $\beta U_d/N$, изображённую на рис.1 и 2 кривыми WR-2.

Для «химической» системы (рис.2) эта формула хорошо согласуется с экспериментом при $\rho \geq 0.25$ – как раз там, где, согласно (9), $\chi(n) \geq 1$ и оказывается совершенно не пригодной для «физической» системы (рис.1), для которой $\chi(n) < 1$ при любых ρ . Отметим, что близкие результаты даёт и обобщённая на случай разреженных систем модель заторможенного вращения молекул [17].

Таким образом, предложенный в работе параметр специфичности ММВ $\chi(n)$ (5) оказывается полезным инструментом при описании и интерпретации свойств модельной полярной жидкости ДТС. Особенностью этой системы является то, что действующие между частицами ориентационные силы не являются «настоящими», а представляют собой усреднённые по ориентациям дипольные ММВ, что и делает их температурно-зависящими. Нам представляется, что этот подход может быть полезен и при описании свойств *реальных* веществ, состоящих из **гетероатомных молекул**, в которых вклад дипольных взаимодействий является существенным – полярные и ассоциированные жидкости, аморфные вещества, кристаллы.

Что касается «настоящих» молекулярных химических систем, составляющих предмет изучения собственно квантовой химии, то для них подход, основанный на многочастичном представлении ППЭ (3), вряд ли представляет практический интерес, хотя и даёт иную, альтернативную, точку зрения на проблему.

Ещё один важный и интересный результат работы – формула (12) и её связь с моделью Вайдома-Роулинсона (13) – представляет собой, насколько нам известно, первое приложение этой модели к реальным системам.



Литература

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.– М.: Наука. 1982. – 312 с.
2. Литинский Г.Б. Теоретическая химия. II. Квантовая химия – Х.: ХИТВ, 2005. – 192с.
3. Дайсон Ф. Устойчивость вещества. В кн. Устойчивость и фазовые переходы. «Мир», М., 1973. С. 17-91.
4. Рюэль Д. Статистическая механика: строгие результаты. М., Мир, 1971. 368с.
5. Шапаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. – 296 с.
6. Литинский Г.Б. Хим. Физика. – 1999. – **18**, №2. – С.55.
7. Литинский Г.Б. Ж. физ. химии. – 1996. – **70**, №3. – С.392.
8. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, Наукова думка. 1980. 372 с.
9. Sorbie K.S., Murrell J.N. Molec. Phys. – 1975. – **29**, N5. – P.1387.
10. Murrell J. N. Int. J. Quant. Chem. – 1990. – **37**, N1. – P.95.
11. G.S. Rushbrooke, G. Stell, J.S. Hoye. Molec. Phys. – 1973. – **26**, №5, P.1199.
12. Ng K.-C., Valleau J.P., Torrie G.M., Patey G.N. // Molec. Phys.– 1979.– **38**, №3.– P.781.
13. Levesque D., Weis J.J. // Phys. Rev. 1994. – **E49**, №6. – P.5131.
14. Литинский Г.Б. Теплофизика высоких температур.– 1985. – **23**, №5. – С. 867.
15. Widom B., Rowlinson J.S. J. Chem. Phys. – 1970. – **52**, N4. – P.1670.
16. Литинский Г.Б. Известия РАН. Сер. физич. – 2009. – **73**, №7. – С.969.
17. Литинский Г.Б. Ж. структ. химии. – 2010. – **51**. (в печати).

Поступила в редакцию 23 марта 2010 г.

Г. Б. Літинський. Міжмолекулярні взаємодії: проблема класифікації.

Запропонована класифікація міжмолекулярних взаємодій, заснована на багаточастинковому розкладанні повної енергії системи. Параметром, що визначає тип взаємодії служить відносна величина багаточастинкових потенціалів відповідних ММВ. Для «фізичних» ММВ цей параметр істотно менший, а для «хімічних» більше 1. Корисність класифікації проілюстрована на прикладі модельної полярної рідини дипольних твердих сфер.

G. B. Litinskii. Intermolecular interactions: the classification problem.

The classification of intermolecular interactions (IMI) based on many-body decomposition of the total energy of a system is suggested. The relative value of many-particle potentials is proposed as the parameter defining the type of interaction. For "physical" IMI this parameter is essentially less than 1, and for "chemical" IMI it is more than 1. Utility of this classification is illustrated for a model polar fluid of dipolar hard spheres as an example.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).