



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2015.1.9>

УДК 530.145.6

ББК 22.314

## РАВНОВЕСНО-ОБМЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

**Кораблев Григорий Андреевич**

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики,  
Ижевская государственная сельскохозяйственная академия  
korablevga@mail.ru  
ул. Студенческая, 11, 426000 г. Ижевск, Российская Федерация

**Липанов Алексей Матвеевич**

Доктор технических наук, профессор, академик РАН,  
Институт прикладной механики УрО РАН  
ipm@udman.ru  
ул. Т. Барамзиной, 34, 426067 г. Ижевск, Российская Федерация

**Кодолов Владимир Иванович**

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии,  
Ижевский государственный технический университет  
kodol@istu.ru  
ул. Студенческая, 7, 426000 г. Ижевск, Российская Федерация

**Заиков Геннадий Ефремович**

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий отделом  
биологической и химической физики полимеров,  
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН  
chembio@sky.chph.ras.ru  
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

**Аннотация.** На основе модифицированного уравнения Лагранжа для относительного движения двух взаимодействующих материальных точек введено представление о пространственно-энергетическом параметре ( $P$ -параметре), который является комплексной характеристикой важнейших атомных величин. Установлены волновые свойства  $P$ -параметра, дано его волновое уравнение, имеющее формальную аналогию с уравнением  $\Psi$ -функции. Получены некоторые корреляции значений  $P$ -параметра с функциями Лагранжа и Гамильтона. Используя методологию  $P$ -параметра, проведены многочисленные расчеты равновесно-обменных структур-

ных взаимодействий (в том числе и для наносистем), показана применимость этой модели к оценке их интенсивности.

**Ключевые слова:** уравнения Лагранжа, волновые функции, пространственно-энергетический параметр, электронная плотность, структурные взаимодействия.

### Введение

Получение зависимости между энергетическими параметрами свободных атомов и степенью структурных взаимодействий в простых и сложных системах является одной из стратегических задач физико-химии. Классическая физика и квантовая механика широко используют с этой целью кулоновские взаимодействия и их разновидности.

Так, в [5] к электронно-конформационным взаимодействиям в биосистемах относят взаимодействия Ван-дер-ваальса, ориентационные и заряд-дипольные взаимодействия. И как частный случай – обменно-резонансный перенос энергии. Но ведь биологические и многие кластерные системы в структурной основе электронейтральные. И для них основное значение имеют равновесно-обменные пространственно-энергетические взаимодействия не кулоновского типа, то есть это не зарядные электростатические процессы.

Идут структурные взаимодействия суммарных электронных плотностей валентных орбиталей соответствующих конформационных центров – процессы равновесного перетекания электронных плотностей за счет перекрывания их волновых функций.

Еще Гайзенберг и Дирак [17] предложили обменный гамильтониан, выведенный в предположении о прямом перекрывании волновых функций взаимодействующих центров:

$$\bar{H} = -I_0 S_1 S_2,$$

где  $\bar{H}$  – спиновый оператор изотропного обменного взаимодействия для пары атомов;  $I_0$  – постоянная обмена;  $S_1$  и  $S_2$  – интегралы перекрывания волновых функций.

В этой модели электростатические взаимодействия моделируются эффективным обменным гамильтонианом, действующим в пространстве спиновых функций.

Такой подход нашел в частности применение к анализу структурных взаимодействий в кластерных системах [6]. В работах Андерсона [11] показано, что в соединениях переходных

элементов, когда расстояние между парамагнитными ионами значительно превышает сумму их ковалентных радиусов идут «сверхобменные» процессы перекрывания орбиталей катионов через анион, находящийся между ними.

В данной работе аналогичные равновесно-обменные процессы оцениваются через представление о пространственно-энергетическом параметре –  $P$ -параметре.

### 1. О двух принципах сложения энергетических характеристик взаимодействий

Анализ кинетики разнообразных физико-химических процессов показывает, что во многих случаях складываются обратные величины скоростей, кинетических или энергетических характеристик соответствующих взаимодействий.

Некоторые примеры: амбиполярная диффузия, суммарная скорость топохимической реакции, изменение скорости света при переходе из вакуума в данную среду, эффективная проницаемость биомембран.

В частности, такое предположение подтверждается формулой вероятности процесса переноса электрона ( $W_\infty$ ) за счет перекрывания волновых функций 1 и 2 (в стационарном состоянии) при электронно-конформационных взаимодействиях:

$$W_\infty = \frac{1}{2} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2}. \quad (1)$$

Уравнение (1) используется при оценке характеристик процессов диффузии, сопровождающейся безизлучательными переносами электронов в белках [5].

А также: «Из классической механики известно, что относительное движение двух частиц с энергией взаимодействия  $U(r)$  происходит как движение материальной точки с приведенной массой  $\mu$ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2)$$

в поле центральной силы  $U(r)$ , а общее поступательное движение – как свободное движение материальной точки с массой:

$$m = m_1 + m_2. \quad (3)$$

Такое положение вещей имеет место и в квантовой механике» [1].

Задача двухчастичных взаимодействий, происходящих по линии связи, была решена еще во времена Ньютона и Лагранжа:

$$E = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + U(\bar{r}_2 - \bar{r}_1), \quad (4)$$

где  $E$  – полная энергия системы, первый и второй члены – кинетические энергии частиц, третий член – потенциальная энергия между частицами 1 и 2; вектора  $\bar{r}_2$  и  $\bar{r}_1$  – характеризуют расстояния между частицами в конечном и начальном состояниях.

Для движущихся термодинамических систем первое начало термодинамики имеет вид [10]:

$$\delta E = d\left(U + \frac{mv^2}{2}\right) \pm \delta A, \quad (5)$$

где  $\delta E$  – количество энергии, сообщенное системе;

член  $d\left(U + \frac{mv^2}{2}\right)$  – характеризует изменения внутренней и кинетической энергий системы;  $+\delta A$  – работа, выполненная системой;  $-\delta A$  – работа, совершенная над системой.

Так как величина работы численно равна изменению потенциальной энергии, то:

$$+\delta A = -\Delta U \quad \text{и} \quad -\delta A = +\Delta U. \quad (6, 7)$$

Вероятно, не только в термодинамических, но и во многих других процессах в динамике взаимодействия движущихся частиц важно не только значение потенциальной энергии, а ее изменение, поэтому по аналогии с уравнением (4) должно выполняться для двухчастичных взаимодействий:

$$\delta E = d\left(\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2}\right) \pm \Delta U. \quad (8)$$

Здесь

$$\Delta U + U_2 - U_1, \quad (9)$$

где  $U_2$  и  $U_1$  – потенциальные энергии системы в конечном и начальном состояниях.

При этом отсчет полной энергии ( $E$ ) и кинетической энергии  $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$  может идти с их нулевого значения и тогда в уравнении (4) модифицируется только последний член.

Был проведен анализ характера изменения величины потенциальной энергии по ее знаку для различных потенциальных полей, приведенный в таблице 1.

Из таблицы видно, что значения  $-\Delta U$  и соответственно  $+\delta A$  (положительная работа) соответствуют взаимодействиям, происходящим по градиенту потенциала, а  $\Delta U$  и  $\delta A$  (отрицательная работа) имеют место при взаимодействиях против градиента потенциала.

Решение двухчастичной задачи взаимодействий двух материальных точек с массами  $m_1$  и  $m_2$ , полученное при условии отсутствия внешних сил, соответствует взаимодействиям, которые идут по градиенту, работа положительная, совершается системой (аналогично процессу притяжения в гравитационном поле) (см. табл. 1).

Решением этого уравнения через приведенную массу ( $\mu$ ) является [4] уравнение Лагранжа для относительного движения изолированной системы двух взаимодействующих материальных точек с массами  $m_1$  и  $m_2$ , которое в координате  $x$  имеет вид:

$$\mu \cdot x'' = -\frac{\partial U}{\partial x}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Здесь  $U$  – взаимная потенциальная энергия материальных точек;  $\mu$  – приведенная масса. При этом  $x'' = a$  (характеристика ускорения системы). Для элементарных участков взаимодействий  $\Delta x$  можно принять:

$$\frac{\partial U}{\partial x} \approx \frac{\Delta U}{\Delta x}.$$

То есть:  $\mu a \Delta x = -\Delta U$ .

И тогда:

$$\frac{1}{1/(a \Delta x)} \cdot \frac{1}{(1/m_1 + 1/m_2)} \approx -\Delta U,$$

Направленность процессов взаимодействий

№	Системы	Вид погенициального поля	Процесс	$U$	$r_2/r_1$ $(x_2/x_1)$	$U_2/U_1$	Знак $\Delta U$	Знак $\delta A$	Направление процесса в потенциалном поле
1	Разноименные эл. заряды	Электростатическое	Притяжение	$-k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	+	По градиенту
			Отталкивание	$-k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	-	Против градиента
2	Одноименные эл. заряды	Электростатическое	Притяжение	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	+	-	Против градиента
			Отталкивание	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	+	По градиенту
3	Элементарные массы $m_1$ и $m_2$	Гравитационное	Притяжение	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	+	По градиенту
			Отталкивание	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	-	Против градиента
4	Деформация пружины	Поле упругих сил	Сжатие	$k \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 < x_1$	$U_2 > U_1$	+	-	Против градиента
			Растяжение	$k \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 > x_1$	$U_2 > U_1$	+	-	Против градиента
5	Фотоэффект	Электростатическое	Отталкивание	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	+	По градиенту

$$\frac{1}{1/(m_1 a \Delta x) + 1/(m_2 a \Delta x)} \approx -\Delta U.$$

Или

$$\frac{1}{\Delta U} \approx \frac{1}{\Delta U_1} + \frac{1}{\Delta U_2}, \quad (10)$$

где  $\Delta U_1$  и  $\Delta U_2$  – потенциальные энергии материальных точек на элементарном участке взаимодействий;  $\Delta U$  – результирующая (взаимная) потенциальная энергия этих взаимодействий.

Таким образом:

1. В системах, в которых взаимодействие идет по градиенту потенциала (положительная работа) результирующая потенциальная энергия находится по принципу сложения обратных значений соответствующих энергий подсистем [20]. Аналогично рассчитывается приведенная масса для относительного движения изолированной системы двух частиц.

2. В системах, в которых взаимодействие идет против градиента потенциала (отрицательная работа) выполняется алгебраическое сложение их масс и также – соответ-

ствующих энергий подсистем (аналогично гамильтониану).

2. Пространственно-энергетический параметр (P-параметр)

Из уравнения (10) следует, что результирующая энергетическая характеристика системы взаимодействия двух материальных точек находится по принципу сложения обратных величин исходных энергий взаимодействующих подсистем.

«Электрон с массой  $m$ , движущийся около протона с массой  $M$ , эквивалентен частице с массой:  $m_{np} = \frac{mM}{m+M}$ » [9, с. 12].

Поэтому, модифицируя уравнение (10), можно предположить, что энергия валентных орбиталей атома (ответственная за межатомные взаимодействия) может быть рассчитана [20] по принципу сложения обратных величин некоторых исходных энергетических составляющих, согласно уравнений:

$$\frac{1}{q^2/r_i} + \frac{1}{W_i n_i} = \frac{1}{P_3} \quad \text{или} \quad \frac{1}{P_0} = \frac{1}{q^2} + \frac{1}{(Wrn)i};$$

$$P_3 = P_0/r_i, \quad (11, 12, 13)$$

здесь  $W_i$  – орбитальная энергия электронов [18];  $r_i$  – орбитальный радиус  $i$ -й орбитали [24];  $q = Z^*/n^*$  – по [15 ; 16],  $n_i$  – число электронов данной орбитали,  $Z^*$  и  $n^*$  – эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число,  $r$  – размерные характеристики связи.

Величина  $P_0$  названа пространственно-энергетическим параметром (далее – ПЭП), а величина  $P_3$  – эффективным  $P$ -параметром (эффективный ПЭП). Эффективный ПЭП имеет физический смысл некоторой усредненной энергии валентных электронов в атоме и измеряется в единицах энергии, например в электрон-вольтах (далее – эВ).

Значения  $P_0$ -параметра являются табулированными постоянными величинами для электронов данной орбитали атома.

Для размерности ПЭП можно записать:

$$[P_0] = [q^2] = [E] \cdot [r] = [h] \cdot [v] = \frac{\text{кгм}^3}{\text{с}^2} = \text{Дж} \cdot \text{м},$$

где  $[E]$ ,  $[h]$  и  $[v]$  – размерности энергии, постоянной Планка и скорости.

Таким образом,  $P$ -параметр соответствует процессам, идущим по градиенту потенциала.

Введение  $P$ -параметра следует рассматривать как последующее развитие квазиклассических представлений с использованием квантовомеханических данных по строению атома для получения критериев энергетических условий фазообразования. При этом для систем одноименно-заряженных (например, орбитали в данном атоме), однородных систем сохраняется принцип алгебраического сложения таких параметров (аналогично гамильтониану):

$$\sum P_3 = \sum (P_0/r_i); \quad \sum P_3 = \frac{\sum P_0}{r} \quad (14, 15)$$

$$\text{или} \quad \sum P_0 = P'_0 + P''_0 + P'''_0 + \dots; \quad r \sum P_3 = \sum P_0. \quad (16, 17)$$

Здесь  $P$ -параметры суммируются по всем валентным орбиталам атома.

Для вычисления значения  $P_3$ -параметра на данном расстоянии от ядра в зависимости

от вида связи вместо  $r$  может использоваться или атомный радиус ( $R$ ) или ионный радиус ( $r_{\text{и}}$ ).

Кратко о достоверности такого подхода. Как показали расчеты, величины  $P_3$ -параметров численно равны (в пределах 2 %) полной энергии валентных электронов ( $U$ ) по статистической модели атома. Используя известное соотношение между электронной плотностью ( $\beta$ ) и внутриатомным потенциалом по статистической модели атома [2], можно получить прямую зависимость  $P_3$ -параметра от электронной плотности на расстоянии  $r_i$  от ядра.

Рациональность данной методики была подтверждена путем расчета электронной плотности с использованием волновых функций по Клементи [14] и сопоставлением ее с величиной электронной плотности, вычисленной через значение  $P_3$ -параметра.

### 3. Волновое уравнение $P$ -параметра

Для характеристики пространственно-энергетических свойств атома введены два вида  $P$ -параметров, связь между которыми простая:

$$P_3 = \frac{P}{R},$$

где  $R$  – размерная характеристика атома.

Учитывая дополнительные квантовые характеристики подуровней в атоме, это уравнение в координате  $x$  можно записать:

$$\Delta P_3 \approx \frac{\Delta P_0}{\Delta x} \quad \text{или} \quad \partial P_3 = \frac{\partial P_0}{\partial x},$$

где  $\Delta P_0$  величина равна разности между  $P_0$ -параметром  $i$ -й орбитали и  $P_{0\text{от}}$ - параметром отсчета (параметром основного состояния при данном наборе квантовых чисел).

Согласно установленному [20] правилу сложения  $P$ -параметров одноименно-заряженных или однородных систем для двух орбиталей в данном атоме с разными квантовыми характеристиками и в соответствии с законом сохранения энергии получаем:

$$\Delta P''_3 - \Delta P'_3 = P_{3,\lambda},$$

где  $P_{3,\lambda}$  – пространственно-энергетический параметр квантового перехода.

Приняв за размерную характеристику взаимодействия  $\Delta\lambda = \Delta x$ , имеем:

$$\frac{\Delta P_0''}{\Delta\lambda} - \frac{\Delta P_0'}{\Delta\lambda} = \frac{P_0}{\Delta\lambda} \text{ или } \frac{\Delta P_0''}{\Delta\lambda} - \frac{\Delta P_0'}{\Delta\lambda} = -\frac{P_0\lambda}{\Delta\lambda}$$

Разделим еще раз почленно на  $\Delta\lambda$ :

$$\left( \frac{\Delta P_0'}{\Delta\lambda} - \frac{\Delta P_0''}{\Delta\lambda} \right) / \Delta\lambda = -\frac{P_0}{\Delta\lambda^2},$$

где

$$\left( \frac{\Delta P_0'}{\Delta\lambda} - \frac{\Delta P_0''}{\Delta\lambda} \right) / \Delta\lambda \sim \frac{d^2 P_0}{d\lambda^2},$$

то есть

$$\frac{d^2 P_0}{d\lambda^2} + \frac{P_0}{\Delta\lambda^2} \approx 0.$$

Учитывая только те взаимодействия, при которых  $2\pi\Delta x = \Delta\lambda$  (замкнутый осциллятор), получаем уравнение:

$$\frac{d^2 P_0}{4\pi^2 dx^2} + \frac{P_0}{\Delta\lambda^2} = 0 \text{ или } \frac{d^2 P_0}{dx^2} + 4\pi^2 \frac{P_0}{\Delta\lambda^2} \approx 0$$

Так как  $\Delta\lambda = \frac{h}{mv}$ , то

$$\frac{d^2 P_0}{dx^2} + 4\pi^2 \frac{P_0}{h^2} m^2 v^2 \approx 0$$

или

$$\frac{d^2 P_0}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} P_0 E_k = 0, \quad (18)$$

где  $E_k = \frac{mv^2}{2}$  – кинетическая энергия электрона.

Уравнение Шредингера для стационарного состояния в координате  $x$ :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \psi E_k = 0.$$

Из сравнения этих двух уравнений следует, что  $P_0$ -параметр численно коррелирует с величиной  $\psi$ -функции:  $P_0 \approx \psi$ , а в общем случае ей пропорционален:  $P_0 \sim \psi$ . Учитывая широкие практические возможности применения методологии  $P$ -параметра, можно считать, этот критерий материализованным аналогом  $\psi$ -функции [21; 22].

Так как,  $P_0$ -параметры, как и  $\psi$ -функция обладают, волновыми свойствами, то для них должны выполняться принципы суперпозиции, что определяет линейный характер уравнений сложения и изменения  $P$ -параметров.

#### 4. Аналоговые сопоставления функций Лагранжа и Гамильтона с пространственно-энергетическим параметром

Основными положениями аналитической механики являются функции Лагранжа ( $L$ ) и Гамильтона ( $H$ ).

Функцией Лагранжа называется разность между кинетической ( $T$ ) и потенциальной ( $U$ ) энергиями системы:

$$L = T - U.$$

Для однородных функций второй степени функцию Гамильтона можно рассматривать как сумму потенциальной и кинетической энергий, то есть как полную механическую энергию системы:

$$H = T + U.$$

Из этих уравнений и в соответствии с законом сохранения энергии следует, что:

$$H + L = 2T, \quad (19)$$

$$H - L = 2U. \quad (20)$$

Сделаем попытку оценить движение изолированной системы свободного атома как относительное движение двух его подсистем: ядро и орбиталь.

Структуру атома образуют разноименно-заряженные массы ядра и электронов. В этой системе энергетическими характеристиками подсистем являются орбитальная энергия электронов ( $W_i$ ) и эффективная энергия ядра атома, учитывающая экранирующие эффекты.

В свободном атоме его электроны двигаются в кулоновском поле ядерного заряда. Эффективный заряд ядра, характеризующий потенциальную энергию такой подсистемы с учетом экранирующих эффектов, равен

$$\frac{q^2}{r_i},$$

$$q = Z^*/n^*.$$

где

Здесь  $Z^*$  и  $n^*$  – эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число [15; 16];  $r_i$  – орбитальный радиус [24].

Можно считать, что орбитальная энергия электронов при их движении в кулоновском поле ядра атома определяется в основном величиной кинетической энергии такого движения.

Таким образом, предполагается, что:

$$T \sim W \text{ и } U \sim q^2/r_i.$$

В таком подходе сумма величин  $W$  и  $q^2/r_i$  аналогична функции Гамильтона ( $H$ ):

$$W + q^2/r_i \sim H. \quad (21)$$

Аналоговое сопоставление  $P$ -параметра с функцией Лагранжа можно провести, используя модифицированное уравнение Лагранжа для относительного движения изолированной системы двух взаимодействующих материальных точек с массами  $m_1$  и  $m_2$  в координате  $x$ . Принцип сложения обратных значений энергетических величин моделирует их алгебраическую разность по гамильтониану.

То есть предполагается, что  $P_{\Sigma} \sim L$ .

Тогда уравнение (19) получает вид:

$$\left( W + \frac{q^2}{r_i} \right) + P_{\Sigma} \approx 2W. \quad (22)$$

Используя в качестве орбитальной энергии электронов величины их энергии связи по [18], были вычислены величины  $P_{\Sigma}$ -параметров свободных атомов (табл. 2) по уравнениям (11–13). При расчетах значений эффективного  $P_{\Sigma}$ -параметра в качестве размерных характеристик атома ( $R$ ) использовались в основном величины их радиусов по Белову-Бокию или ковалентные радиусы (для неметаллов).

При этом использовались усредненные значения полной энергии, валентных орбиталей путем деления их значений на число учитываемых валентных электронов ( $N$ ):

$$\left( \frac{q^2}{r_i} + W \right) \frac{1}{N} + P_{\Sigma} \approx 2W. \quad (22a)$$

Эта энергия в пересчете на один валентный электрон является в данном подходе аналогом функции Гамильтона –  $H$ .

Для электронов 1а и 2а групп периодической Системы единственно валентной орбиталью является  $S$ -орбиталь, что учитывалось через введение коэффициента  $K = n/n^*$ , где  $n$  – главное квантовое число,  $n^*$  – эффективное главное квантовое число по уравнению:

$$\left( \frac{q^2}{r_i} + W \right) \frac{1}{KN} + P_{\Sigma} \approx 2W. \quad (23)$$

Так, в 1а и 2 подгруппах в малых периодах  $K = 1$  и далее  $K = \frac{4}{3,7}; \frac{5}{4}; \frac{6}{4,2}$  – для 4,5 и 6 – периодов Системы только этих подгрупп. Для всех остальных случаев  $K = 1$ .

Кроме того, применительно только к 1а – группе периодической Системы в качестве размерной характеристики в первом члене уравнения (23) использовалась величина  $2r_i$  (то есть орбитальный диаметр  $i$ -й орбитали).

С учетом указанных замечаний по исходному уравнению (23) для 65 элементов был проведен расчет и сопоставления величин  $\left( \frac{q^2}{r_i} + W \right) \frac{1}{KN} + P_{\Sigma}$  и  $2W$ , результаты только некоторых из них приведены в таблице 2.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что близость значений сопоставляемых исследуемых величин находится в большинстве случаев в пределах 5 %. Таким образом, выявляется определенное соответствие уравнений (19) и (23), и величину  $P_{\Sigma}$ -параметра можно считать аналогом функции Лагранжа, а значение  $\left( \frac{q^2}{r_i} + W \right) \frac{1}{KN}$  – аналогом функции Гамильтона [3].

### 5. Структурные обменные пространственно-энергетические взаимодействия

При образовании твердого раствора и других структурных равновесно-обменных взаимодействиях в местах соприкосновения

Таблица 2

Сопоставления основных энергетических атомных характеристик

Элемент	Валентные электроны	W (эВ)	$r_i$ (А)	$q^2$ (эВА)	$P_0$ (эВА)	R (А)	$P_0=P_0/R$ (эВ)	N	$\left( \frac{q}{r_i} + W \right)^2 \frac{1}{NK} + P_0$	2W (эВ)
Li	2S <sup>1</sup>	5,3416	1,586-2	5,8892	3,475	1,55	2,2419	1	9,440	10,683
Be	2S <sup>2</sup>	8,4157	1,040	13,159	7,512	1,13	6,6478	2	17,182	16,831
	2P <sup>1</sup>	8,4315	0,776	21,105	4,9945	0,91	5,4885	3	17,365	16,863
B	2S <sup>2</sup>	13,462	0,769	23,890	11,092	0,91	12,189	3	27,032	26,924
	2P <sup>2</sup>	11,792	0,596	35,395	10,061	0,86	11,699/2	4	23,645	23,584
C	2S <sup>2</sup>	19,201	0,620	37,240	14,524	0,77	18,862	4	38,824	38,402
	2P <sup>3</sup>	15,445	0,4875	52,912	15,830	0,71	22,296/3	5	32,228	30,890
N	2S <sup>2</sup>	25,724	0,521	53,283	17,833	0,71	19,788/3	5	31,392	51,448
	2P <sup>3</sup>	17,195	0,4135	71,383	6,4663	0,66	9,7979/4	6	34,087	34,390
O	2S <sup>2</sup>	33,859	0,450	72,620	21,466	0,66	32,524	6	65,064	67,718
	2P <sup>4</sup>	19,864	0,3595	93,625	6,6350	0,64	10,367/5	7	42,115	39,728
F	2S <sup>2</sup>	42,792	0,396	94,641	24,961	0,64	39,002	7	79,257	85,584
	2P <sup>4</sup>	4,9552	1,713-2	10,058	4,6034	1,89	2,4357	1	10,327	9,9104
Na	3S <sup>1</sup>	6,8859	1,279	17,501	5,8588	1,60	3,6618	2	13,946	13,772
	3P <sup>1</sup>	5,713	1,312	26,443	5,840	1,43	4,084	3	12,707	11,426
Al	3S <sup>2</sup>	10,706	1,044	27,119	12,253	1,43	8,5685	3	20,796	21,412
	3P <sup>2</sup>	8,0848	1,068	29,377	6,6732	1,17	5,7036	4	14,600	16,170
Si	3S <sup>2</sup>	14,690	0,904	38,462	15,711	1,17	13,428	4	17,737	29,380
	3P <sup>3</sup>	10,659	0,9175	38,199	16,594	1,30	12,765/3	3	21,686	21,318
P	3S <sup>1</sup>	18,951	0,803	50,922	11,716	1,10	10,651	3	38,106	37,902
	3P <sup>3</sup>	11,901	0,808	48,108	8,0143	1,04	7,7061	4	25,566	23,802
S	3P <sup>2</sup>	11,901	0,808	48,108	13,740	1,04	13,215/2	4	24,468	23,802
	3P <sup>4</sup>	11,904	0,808	48,108	21,375	1,04	20,553/4	4	22,998	23,808



атомов-компонентов должна устанавливаться единая электронная плотность. Этот процесс сопровождается перераспределением электронной плотности между валентными зонами обеих частиц и переходом части электронов из одних внешних сфер в соседние. Основные электроны атомов, по-видимому, в таком обмене не участвуют.

Очевидно, что при близости электронных плотностей в свободных атомах-компонентах, процессы переноса между граничными атомами частиц окажутся минимальными, что будет благоприятствовать образованию новой структуры. Таким образом, задача оценки степени таких структурных взаимодействий во многих случаях сводится к сравнительной оценке электронной плотности валентных электронов в свободных атомах (на усредненных орбиталях), участвующих в процессе, что можно коррелировать с помощью модели  $P$ -параметра.

Чем меньше разность  $(P'_0/r'_i - P''_0/r''_i)$ , тем энергетически более благоприятно образование новой структуры или твердого раствора.

В связи с этим максимальная суммарная растворимость, оцениваемая через коэффициент структурного взаимодействия  $\alpha$ , определяется условием минимального значения  $\alpha$ , которая представляет собой относительную разность эффективных энергий внешних орбиталей взаимодействующих подсистем:

$$\alpha = \frac{P'_0/r'_i - P''_0/r''_i}{(P'_0/r'_i + P''_0/r''_i)/2} 100\% \quad \alpha = \frac{P'_c - P''_c}{P'_c + P''_c} 200\%,$$

где  $P_c$  – структурный параметр, находится по уравнению:

$$\frac{1}{P_c} = \frac{1}{N_1 P'_c} + \frac{1}{N_2 P''_c} + \dots,$$

здесь  $N_1$  и  $N_2$  – число однородных атомов в подсистемах.

Была проведена оценка степени изоморфизма и взаимной растворимости атомов-компонентов во многих (более тысячи) простых и сложных системах (в том числе и для наносистем). Результаты расчетов находятся в согласии с литературными и экспериментальными данными.

По всем полученным данным построена номограмма зависимости степени структурного взаимодействия ( $\rho$ ) от коэффициента  $\alpha$ , единая для широкого класса структур.

### Основные выводы

1. Введенный пространственно-энергетический параметр ( $P$ -параметр) можно считать материализованным аналогом  $\Psi$ -функции.

2. Применение такой методологии позволяет моделировать физико-химические процессы, исходя из энергетических характеристик свободного атома.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохинцев, Д. И. Основы квантовой механики / Д. И. Блохинцев. – М. : Высш. шк., 1961. – 512 с.
2. Гомбаш, П. Статистическая теория атома и ее применения / П. Гомбаш. – М. : Наука, 1951. – 398 с.
3. Кораблев, Г. А. Аналоговые сопоставления функций Лагранжа и Гамильтона с пространственно-энергетическим параметром / Г. А. Кораблев, В. И. Кодолов, А. М. Липанов // Химическая физика и мезоскопия. – 2004. – Т. 6, № 1. – С. 5–18.
4. Кристи, Р. Строение вещества: введение в современную физику / Р. Кристи, А. Питти. – М. : Наука, 1969. – 596 с.
5. Рубин, А. Б. Биофизика. Теоретическая биофизика / А. Б. Рубин. – М. : Высш. шк., 1987. – 319 с.
6. Свиридов, Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. – М. : Наука, 1976. – 256 с.
7. Семенова, Л. М. Образование фуллеренов при нестационарной нитроцементации стали / Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева, Е. В. Николаева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2012. – № 7. – С. 113–116.
8. Семенова, Л. М. О самоподобии структур, формирующихся при термоциклическом воздействии / Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева, С. В. Семенов // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2011. – № 5. – С. 90–95.
9. Эйринг, Г. Квантовая химия / Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбал. – М. : Иностранная литература, 1948. – 528 с.

10. Яворский, Б. М. Справочник по физике / Б. М. Яворский, А.А. Детлаф. – М. : Наука. – 1968. – 939 с.

11. Anderson, P. W. In “Magnetism” / P. W. Anderson. – Anderson Acad. Press., 1963. – P. 25–35.

12. Baron, A. A. Specific Plastic Strain Energy as a Measure of the Cracking Resistance of Structural Materials / A. A. Baron, D. S. Gevlich, Yu. S. Bakhracheva // Russian metallurgy (Metally). – 2002. – № 6. – С. 587–592.

13. Baron, A. Fracture Toughness Estimation by Means of Indentation Test / A. Baron, J. Bakhracheva, A. Osipenko // Mechanika. – 2007. – Vol. 67, № 5. – P. 33–36.

14. Clementi, E. Atomic Screening constants / E. Clementi // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 9, № 2. – P. 76–85.

15. Clementi, E. Atomic constants / E. Clementi, D. L. Raimondi // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 47, № 4. – P. 1300–1307.

16. Clementi, E. Atomic Screening constants from S.C.F. Functions / E. Clementi, D. L. Raimondi // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 38, № 11. – P. 2686–2689.

17. Dirac, P. A. Quantum Mechanics / P. A. Dirac. – London : Oxford Univ. Press., 1935. – 698 p.

18. Fischer, C. F. Atomic constants / C. F. Fischer // Atomic Data. – 1972. – № 4. – P. 301–399.

19. Grigoryev, E. The influence of the arrangement scheme on balancing and mass dimension parameters of engines / E. Grigoryev, A. Vasilyev, K. Dolgov // Mechanika. – 2006. – Vol. 61, № 5. – P. 46–50.

20. Korablev, G. A. Spatial-Energy Principles of Complex Structures Formation / G. A. Korablev. – Netherlands. – Brill Academic Publishers and VSP, 2005. – 426 p.

21. Korablev, G. A. Spatial-energy principles of complex structures formation / G. A. Korablev, G. E. Zaikov // J. of Applied Polymer Science, USA. – 2006. – Vol. 101, № 3. – P. 2101–2107.

22. Korablev, G. A. Progress on Chemistry and Biochemistry / G. A. Korablev, G. E. Zaikov. – Inc. N. Y. – Nova Science Publ., 2009. – 376 p.

23. Vasilyev, A. The arrangement scheme and its influence on vibration process of the vehicle piston engine / A. Vasilyev, K. Dolgov // Mechanika. – 2007. – Vol. 66, № 4. – P. 44–48.

24. Waber, J. T., Cromer D.T. Orbital Radii of Atom and Iones / J. T. Waber, D. T. Cromer // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42, № 12. – P. 4116–4123.

## REFERENCES

1. Blokhintsev D.I. *Osnovy kvantovoy mekhaniki* [Foundations of Quantum Mechanics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1961. 512 p.

2. Gombash P. *Statisticheskaya teoriya atoma i ee primeneniya* [Statistical Theory of the Atom and Its Application]. Moscow, Nauka Publ., 1951. 398 p.

3. Korablev G.A., Kodolov V.I., Lipanov A.M. Analogovye sopostavleniya funktsiy Lagranzha i Gamiltona s prostranstvenno-energeticheskim parametrom [Analogue Mapping Functions the Lagrangian and Hamiltonian With Spatial-Energy Parameter]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*, 2004, vol. 6, no. 1, pp. 5-18.

4. Kristi R., Pitti A. *Stroenie veshchestva: vvedenie v sovremennuyu fiziku* [The Structure of Substance: Introduction to Modern Physics]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 596 p.

5. Rubin A.B. *Biofizika. Teoreticheskaya biofizika* [Biophysics. Theoretical Biophysics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1987. 319 p.

6. Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov Yu.F. *Opticheskie spektry ionov perekhodnykh metallov v kristallakh* [Optical Spectra of Transition Metal Ions in Crystals]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 256 p.

7. Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S., Nikolaeva E.V. Obrazovanie fullerenov pri nestatsionarnoy nitrotsementatsii stali [The Formation of Fullerenes Under Nonstationary Carbonitriding Steel]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10, Innovatsionnaya deyatelnost* [Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations], 2012, no. 7, pp. 113-116.

8. Semenova L.M., Bakhracheva Yu.S., Semenov S.V. O samopodobii struktur, formiruyushchikhsya pri termotsiklicheskom vozdeystvii [On Self-Similarity of the Structures Formed During Thermal Exposure]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10, Innovatsionnaya deyatelnost* [Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations], 2011, no. 5, pp. 90-95.

9. Eyring G., Uolter Dzh., Kimbal Dzh. *Kvantovaya khimiya* [Quantum Chemistry]. Moscow, Inostrannaya literature, 1948. 528 p.

10. Yavorskiy B.M., Detlaf A.A. *Spravochnik po fizike* [Handbook of Physics]. Moscow, Nauka Publ., 1968. 939 p.

11. Anderson P.W. *Magnetism*, 1963, vol. 1, pp. 25-35.

12. Baron A.A., Gevlich D.S., Bakhracheva Yu.S. Specific Plastic Strain Energy as a Measure of the Cracking Resistance of Structural Materials. *Russian metallurgy (Metally)*, 2002, no. 6, pp. 587-592.

13. Baron A.A., Bakhracheva Yu.S., Osipenko A. Fracture Toughness Estimation by Means of Indentation Test. *Mekhanika*, 2007, vol. 67, no. 5, pp. 33-36.

14. Clementi E. Atomic Screening Constants. *J. Chem. Phys*, 1965, vol. 9, no. 2, pp. 76-85.
15. Clementi E., Raimondi D.L. Atomic Constants. *J. Chem. Phys*, 1967, vol. 47, no. 4, pp. 1300-1307.
16. Clementi E., Raimondi D.L. Atomic Screening Constants From S.C.F. Functions, 1. *J. Chem. Phys*, 1963, vol. 38, no. 11, pp. 2686-2689.
17. Dirac P.A. *Quantum Mechanics*. London, Oxford University Press, 1935. 698 p.
18. Fischer C.F. Atomic Constants. *Atomic Data*, 1972, no. 4, pp. 301-399.
19. Grigoryev E., Vasilyev A., Dolgov K. The Influence of the Arrangement Scheme on Balancing and Mass Dimension Parameters of Engines. *Mekhanika*, 2006, vol. 61, no. 5, pp. 46-50.
20. Korablev G.A. *Spatial-Energy Principles of Complex Structures Formation*. Netherlands, Brill Academic Publishers and VSP, 2005. 426 p.
21. Korablev G.A., Zaikov G.E. *Spatial-Energy Principles of Complex Structures Formation. Journal of Applied Polymer Science*, 2006, vol. 101, no. 3, pp. 2101-2107.
22. Korablev G.A., Zaikov G.E. *Progress on Chemistry and Biochemistry*. Inc. New York, Nova Science Publishers, 2009. 376 p.
23. Vasilyev A., Dolgov K. The Arrangement Scheme and Its Influence on Vibration Process of the Vehicle Piston Engine. *Mekhanika*, 2007, vol. 66, no. 4, pp. 44-48.
24. Waber J.T., Cromer D.T. Orbital Radii of Atom and Ions. *J. Chem. Phys*, 1965, vol. 42, no. 12, pp. 4116-4123.

## THE EQUILIBRIUM EXCHANGE OF SPATIAL-ENERGY INTERACTIONS

**Korablev Grigoriy Andreevich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department of Physics,  
Izhevsk State Agricultural Academy  
korablevga@mail.ru  
Studencheskaya St., 11, 426000 Izhevsk, Russian Federation

**Lipanov Aleksey Matveevich**

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of RAS,  
Institute of Applied Mechanics of Ural Branch of RAS  
ipm@udman.ru  
T. Baramzinoy St., 34, 426067 Izhevsk, Russian Federation

**Kodolov Vladimir Ivanovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor,  
Head of Department of Chemistry and Chemical Technology, Izhevsk State Technical University  
kodol@istu.ru  
Studencheskaya St., 11, 426000 Izhevsk, Russian Federation

**Zaikov Gennadiy Efremovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department  
of Biological and Chemical Physics of Polymers,  
Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel, RAS  
chembio@sky.chph.ras.ru  
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

**Abstract.** The establishment of dependencies between the energy parameters of free atoms and the degree of structural interactions in simple and complex systems is one of the

strategic objectives of physical chemistry. Classical physics and quantum mechanics are widely used for this purpose, Coulomb interactions and its varieties. So, the electron-conformational interactions in biological systems include the interaction of van der Waals forces, orientation and charge-dipole interactions, and as a special case of exchange-resonance energy transfer. But many biological and cluster systems are electroneutral in their structural basis. And the equilibrium exchange spatial-energy interactions of Coulomb type is of primary importance for them.

The structural interaction of total electronic densities of the valence orbitals of the respective conformational centers – equilibrium processes of a blend of electron densities due to the overlapping of their wave functions.

In this work, similar equilibrium-exchange processes are evaluated through the idea of spatial-energy parameter to the P option.

On the basis of the modified Lagrange equations for the relative motion of two interacting material points the notion of spatial and energy parameter (P-parameter) is introduced. This parameter is represented by the most important complex characteristics of atomic values. The authors establish the wave properties of P-parameter, give its wave equation having a formal analogy with the equation of III-function.

Some correlations of the values of the P-parameter with the functions of Lagrange and Hamilton are received. On the basis of the P-parameter methodology the authors conduct numerous calculations of equilibrium exchange structural interactions (including for nanosystems) and show the applicability of this model to the evaluation of their intensity.

The implementation of this methodology allows simulating physical and chemical processes, based on the energy characteristics of the free atom.

**Key words:** Lagrange equations, wave functions, spatial-energy parameter, electron density, structural interactions.