

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Кафедра квантовой химии

Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.

Лекция 3. Неэмпирические методы расчета строения и свойств молекул и кластеров. Свойства электронной волновой функции. Приближение Борна-Оппенгеймера. Методы Хартри-Фока и Кона-Шэма.

Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. «Многоэлектронный атом».

Цирельсон В.Г. , Бобров М.Ф. «Квантовая химия молекул».

Москва 2007 г.

Методы вычислительной химия наноразмерных систем

**неэмпирическая
квантовая химия**

**молекулярная
механика**

**полуэмпирическая
квантовая химия**

**квантовая
статистическая
механика**

**молекулярная динамика
и метод Монте-Карло**

Антисимметричность многоэлектронной волновой функции

Электроны обладают собственным моментом количества движения (спином), который в единицах \hbar равен \pm . Чтобы учесть наличие спина, в аргумент одноэлектронных функций вводят спиновую переменную s , а функцию $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ называют *спин-орбиталью* ($\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i | s_i$).

Наличие спина приводит к специальным ограничениям на электронную волновую функцию, известным как *принцип Паули*.

1. Электронная волновая функция системы из нескольких электронов должна быть антисимметричной (менять ⁽⁵⁸⁾ знак) относительно обмена положениями и спинами пары из любых двух электронов i и j :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots)$$

2. Никакие два электрона не могут быть в одном и том же квантовом состоянии (принцип исключения).

Пример: атом гелия (2 электрона). Две эквивалентных волновых функции Хартри для этой системы имеют вид:

$$\Psi_1 = \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2)$$

$$\Psi_2 = \chi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1)$$

Ни одна из них не является антисимметричной. Однако связанная с ними функция

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1)]$$

антисимметрична $\frac{1}{\sqrt{2}}$ – нормировочный коэффициент).

Если мы попытаемся поместить электроны 1 и 2 на одну и ту же спин-орбиталь χ_i , то получим:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_1(\mathbf{x}_1)] = 0$$

Значит, волновая функция в этом виде удовлетворяет принципу исключения Паули. С математической точки зрения волновая функция есть детерминант из спин-орбиталей $\chi_i(\mathbf{x})$:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

Важным свойством детерминанта является то, что он меняет знак при перестановке двух любых его столбцов или строк; величина его при этом остается неизменной. Это эквивалентно перемене мест двух электронов: электрон 1 перемещается с орбитали i на орбиталь j , а электрон 2 – с орбитали j на орбиталь i . Если же два столбца или две строки детерминанта одинаковы (что эквивалентно занятию двумя электронами одной и той же орбитали), то детерминант равен нулю.

Принцип Паули диктует, что две спин-орбитали с одинаковыми пространственными частями (т.е. с одинаковыми квантовыми числами n, l, m) отличаются только спиновыми компонентами. Каждую спин-орбиталь $\chi_i(\mathbf{x})$ можно представить в виде произведения пространственной орбитали $\chi_i(\mathbf{r})$ и спиновой функции $\eta(s)$:

Рассмотрим атом He. Из возможных вариантов в распределения электронов по 1s и 2s АО атома He основному состоянию соответствует схема а.

—	↑	↓	↑	↓	↑↓
↑↓	↑	↓	↓	↑	—
а	б	в	г	д	е

Волновая функция основного состояния:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1)\alpha(1) & \chi_1(r_2)\alpha(2) \\ \chi_1(r_1)\beta(1) & \chi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1(r_1)\chi_2(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}$$

где функция $\chi_1(r_1) = \chi(1s)$.
 Функция Ψ_a имеет симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую. Полный спин системы равен нулю, это состояние принято называть *синглетным*.

Заполнение электронами состояний любого атома происходит в порядке возрастания их энергий согласно *принципа Паули* и каждое состояние может быть занято либо одним, либо двумя электронами. В последнем случае электроны обязательно имеют противоположные спины и называются спаренными.

Состояния и соответствующие им АО с одинаковыми квантовыми числами n и l заполняются так, чтобы суммарный спин электронов был максимален (*правило Хунда*); сначала заполняется максимальное число АО с разными m .

Последовательность заполнения АО для нейтральных атомов в основном состоянии:



(*aufbau*-принцип, который служит обоснованием таблицы Менделеева.)

Порядок заполнения атомных орбиталей обусловлен не отношением их энергий, а *требованием минимума полной энергии атома*, которая отлична от суммы одноэлектронных энергий. Также играют роль спин-орбитальные и другие эффекты. Именно поэтому, в частности, 4s АО заполняются электронами в атомах **K** и **Ca** раньше, чем 3d АО.

Электроны с одним и тем же значением главного квантового числа n образуют электронные слои. Эти слои, в свою очередь, построены из оболочек (n/l),

Детерминант Слейтера

Электроны неразличимы, и их перестановка не меняет свойства системы; для волновой функции в виде детерминанта она эквивалентна перестановке местами столбцов (строк), что лишь меняет знак детерминанта. Поскольку волновая функция определена с точностью до фазового множителя, перемена знака свойств системы не меняет. Приближенная многоэлектронная волновая функция, построенная из ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов, называется детерминантом Слейтера:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}$$

Детерминант Слейтера - единственная функция, обеспечивающая антисимметричность волновой функции, записанной через орбитали (орбитальное приближение). Следовательно, он дает только одно решение соответствующих одноэлектронных уравнений. Каждый электрон описывается "своей" волновой функцией.

Системы, в которых все электроны занимают орбитали попарно, называются системами с закрытыми (замкнутыми) электронными оболочками. Для таких систем детерминант Слейтера состоит из дважды занятых электронами орбиталей, число которых равно половине числа электронов. Системы с нечетным числом электронов называются системами с открытыми (незамкнутыми) оболочками.

Метод Хартри-Фока

Аппроксимация многоэлектронной волновой функции единственным детерминантом Слейтера и использование при ее нахождении ССП \rightarrow метод Хартри-Фока (ХФ). Электронное уравнение Шредингера преобразуется в уравнение, где точный гамильтониан \mathbf{H} заменен оператором Фока (фокианом):

$$\mathbf{F}_i = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z_+}{r_i} - \sum_i^N \sum_j^N \left[\int |\chi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{x}_j - \frac{1}{2} \int \chi_i^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right]$$

Здесь и далее мы используем принятую в квантовой химии атомную систему единиц: множитель $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ опускается, $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$.

Различие между \mathbf{F} и \mathbf{H} состоит в том, что оператор кулоновского электронного взаимодействия $\sum_i^n \sum_j^n \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{i,j}$ заменен оператором в квадратных скобках, описывающим взаимодействие каждого электрона со средним полем всех остальных электронов с учетом требований принципа Паули.

Из условия минимума энергии

$$\langle \Psi | \mathbf{F} | \Psi \rangle$$

возникает набор независимых

уравнений для каждой одноэлектронной орбитали – уравнений Хартри-Фока:

$$\mathbf{h}_i(\mathbf{x}_i)\chi_i(\mathbf{x}_i) + \sum_{j=1}^N \left[\left(\int |\chi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}^{-1}} d\mathbf{x}_j \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \left(\int \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}^{-1}} \chi_i(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right) \chi_j(\mathbf{x}_i) \right] = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_i)$$

Энергия электрона, находящегося на орбитали χ_i :

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij})$$

где

$$h_{ii} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \mathbf{h}_i \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_j) \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_j^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\mathbf{x}_j) \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j$$

Полная энергия атома с замкнутыми электронными оболочками (по 2 электрона на каждой орбитали) в методе ХФ вычисляется следующим образом:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

Одноэлектронный интеграл h_{ii} описывает энергию электрона на орбитали χ_j в поле ядра без остальных электронов. Двухэлектронный кулоновский интеграл J_{ij} описывает энергию межэлектронного отталкивания при независимом движении электронов. Двухэлектронный обменный интеграл K_{ij} отражает понижение энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами на орбиталях χ_i и χ_j .

^И Оператор Фока сам зависит от полного набора одноэлектронных волновых функций и его решение ищется самосогласованно.

Наличие обменного члена в операторе Фока эквивалентно учету корреляции в движении электронов с одинаковыми спинами, связанных с разными орбиталями (обменной корреляции). Кулоновская корреляция, вызванная взаимным отталкиванием электронов независимо от их спинов, в методе ХФ не учитывается: это является следствием приближения независимых частиц и представляет собой существенный недостаток метода. Кроме того, в противоположность точной волновой функции однодетерминантная функция ХФ вследствие самосогласования не имеет сингулярности при $|r_i - r_j| \rightarrow 0$, следующей из вида потенциальной энергии межэлектронного взаимодействия. Уравнения ХФ могут в принципе быть решены численно любым стандартным методом решения интегрально-дифференциальных уравнений.

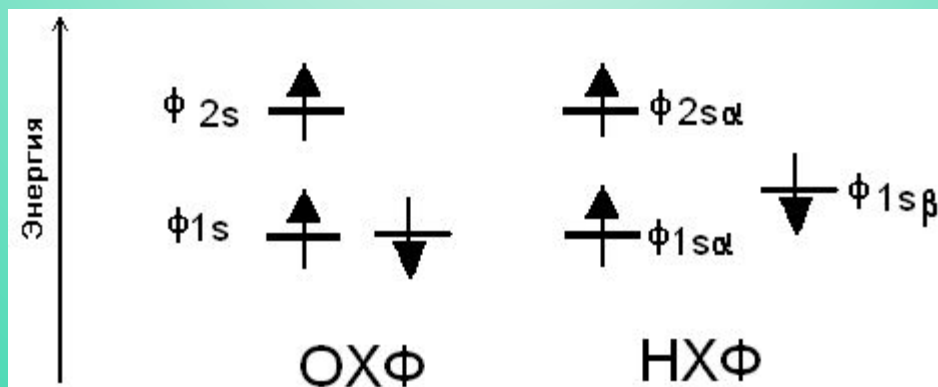
Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока

Многоэлектронная волновая функция Фока электронной системы должна быть антисимметричной и отвечать определенным проекциям N-электронных орбитального углового и спинового моментов. Она также будет собственной функцией оператора квадрата полного спина системы \mathbf{S}^2 , если она построена из пространственных спин-орбиталей, занятых парой электронов с противоположными спинами.

Когда волновая функция аппроксимируется единственным детерминантом Слейтера, состоящим из таких спин-орбиталей, метод называется *ограниченным (по спину) методом Хартри-Фока (ОХФ)*.

Если же требование быть собственной функцией \mathbf{S}^2 на волновую функцию не накладывается, метод называется *неограниченным методом ХФ (НХФ)*,

$$\Psi(\text{Li}) = |\hat{o}(1s)\alpha \hat{o}(1s)\beta \hat{o}(2s)\alpha|$$



Волновая функция атома Li в ограниченном и неограниченном методе Хартри-Фока

Собственные значения квадрата спинового момента электронов для разных спиновых состояний

Спиновое состояние	Спин	Собственное значение S^2	Спиновое состояние	Спин	Собственное значение S^2
Синглет	0	0	Квартет	1.5	3.75
Дуплет	0.5	0.75	Квинтет	2	6.0
Триплет	1	2.0	"N-тет"	$(N-1)/2$	$s(s+1)$

Пример - молекулы CH_3 в дублетном спиновом состоянии

Энергия, а.е. S^2

ОХФ -39.555 0.750

НХФ, -39.559 0.761 0.750.

Волновая функция НХФ не соответствует чистому спиновому состоянию. Степень чистоты спинового состояния оценивается по величине квадрата полного спина системы S^2 , которая должно быть приближенно равна $s(s+1)$.

В больших системах иногда получают НХФ-решения с более низкой энергией и с собственными значениями S^2 , завышенными более чем на 10% по сравнению с истинными. Решения, у которых симметрия по спину понижена, называются "НХФ-нестабильными". Такая нестабильность указывает на непригодность описания волновой функции единственным детерминантом.12

Метод Кона-Шэма

Многоэлектронная волновая функция $\Psi(\{\mathbf{x}\})$ связана с электронной плотностью

$$(\text{ЭП}) \quad \rho(\mathbf{r})$$

$V_{\text{яд}}(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}=\mathbf{r}_1) = \int_{r_2} \int_{r_3} \dots \int_{s_1} \int_{s_2} \int_{s_3} \dots \Psi^*(\{\mathbf{x}\}) \Psi(\{\mathbf{x}\}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots ds_1 ds_2 ds_3 \dots$$

Интегрирование проводится по пространственным координатам всех электронов, кроме одного, и по спинам всех электронов; $\rho(\mathbf{r})$ есть средняя по системе плотность электронов.

Электронная энергия системы зависит от $\rho(\mathbf{r})$ следующим образом:

$$E[\rho] = \int V_{\text{Б\AA}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho]$$

где $V_{\text{Б\AA}}$ – потенциал ядер, а $G[\rho]$ – функционал ЭП, представляющий собой сумму кинетической энергии и неклассической энергии электрон-электронного взаимодействия, связанной с обменом и корреляцией электронов. Теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что $G[\rho]$ – одинаковый для всех многоэлектронных систем (универсальный) функционал электронной плотности, причем, точная ЭП основного состояния обеспечивает минимум функционала. Теория, которая изучает способы расчета электронной структуры молекул и кристаллов, основываясь на минимизации этого функционала, называется *теорией*

Минимизация функционала энергии относительно одноэлектронных функций $\chi_i(\mathbf{r})$ при дополнительном условии их ортонормировки и постоянства числа электронов в системе дает одноэлектронные уравнения Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{v}_{xc}(r) \right] \chi_i(r) = \varepsilon_i \chi_i(r)$$

где $\rho = \sum_i \chi_i^2$, $V(r)$ – электростатический потенциал, создаваемый ядрами,

$\hat{v}_{xc}(r) = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}$ – обменно-корреляционный потенциал, $E_{xc}[\rho]$ – зависящая от электронной плотности обменно-корреляционная энергия.

Эта система уравнений решается методом ССП и заменяет в ТФП одноэлектронные уравнения Хартри-Фока. Все приближения связаны со способами аппроксимации обменно-корреляционного потенциала $\hat{v}_{xc}(r)$.

Энергии одноэлектронных состояний:

$$\varepsilon_i(\text{ТФП}) = \frac{\delta E[\rho]}{\delta n_i}$$

(n_i – электронная заселенность состояний i); в методе Хартри-Фока они равны разности энергий двух состояний с числом электронов, отличающимся на единицу:

$$\varepsilon_i(\text{ХФ}) = E_{\text{ХФ}}[n_i = 1] - E_{\text{ХФ}}[n_i = 0].$$

Квантово-химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений

Физический смысл ХФ энергии орбиталей ε_i имеют: если удалить с орбитали χ_i один электрон (ионизировать атом), изменение энергии системы можно приближенно записать как

$$\Delta E \approx -\varepsilon_i = -\left[h_i + \sum_j^N \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \right]$$

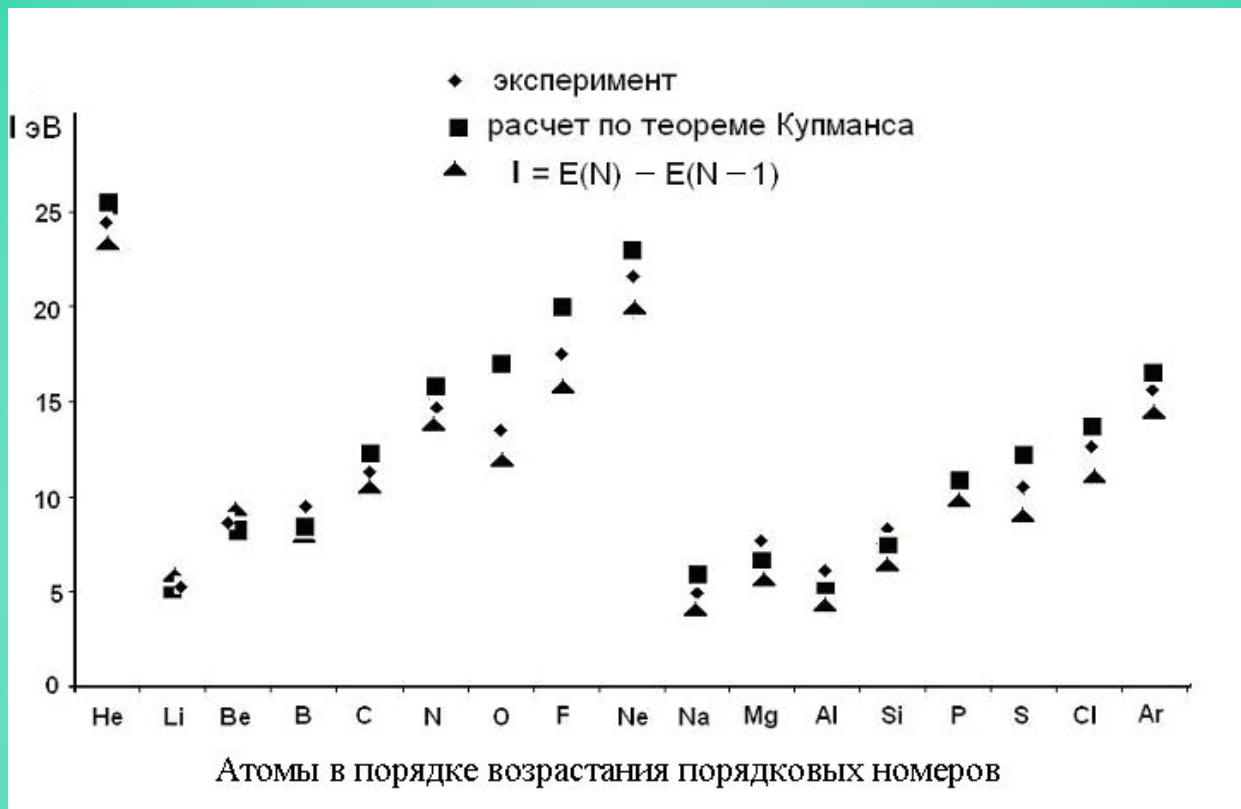
Этот результат называется *теоремой Купманса*. Орбитальные ХФ-энергии дают оценку потенциалов ионизации I - энергий, которые необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов, она характеризует прочности связи электрона данной орбитали с атомным остовом.

Первый потенциал ионизации I_1 описывает энергию отрыва электрона с высшей занятой атомной орбитали. При этом и исходный атом, и образовавшийся ион находятся в основных (невозбужденных) состояниях. Потенциалы ионизации I_2 , I_3 , I_4 и т.д. отвечают дальнейшим последовательным отрывам электронов от ионов,

$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots < I_N.$$

Пример: для атома С первые потенциалы ионизации с верхней занятой 2p-АО и глубинной 2s-АО составляют соответственно 11.26 и 20.0 эВ.

Зависимость потенциалов ионизации элементов от атомного номера



В пределах периода с увеличением атомного номера потенциалы ионизации возрастают. Исключения связаны с устойчивостью замкнутых оболочек

$$(I_{\text{O}} < I_{\text{N}}; I_{\text{Mg}} > I_{\text{Al}}) \text{ с максимальной мультиплетностью.}$$

Для экспериментального определения I применяют фотоэлектронную и рентгеноэлектронную спектроскопию.

Использование теоремы Купманса оправдано для молекул с жесткой структурой (для сопряженных углеводов и др.), не изменяющих свою геометрию при ионизации. Более точно потенциал ионизации следует вычислять как разность ХФ энергий атома (молекулы) с замкнутой оболочкой и образующегося иона:

Сродством к электрону A_x называют энергию, которая высвобождается при присоединении к нейтральному атому одного электрона.

$$A_1 = E(N+1) - E(N),$$

Сродство к электрону можно приближенно охарактеризовать энергией низшей свободной (виртуальной) АО.

Приравнивая нулю дифференциал функционала электронной энергии

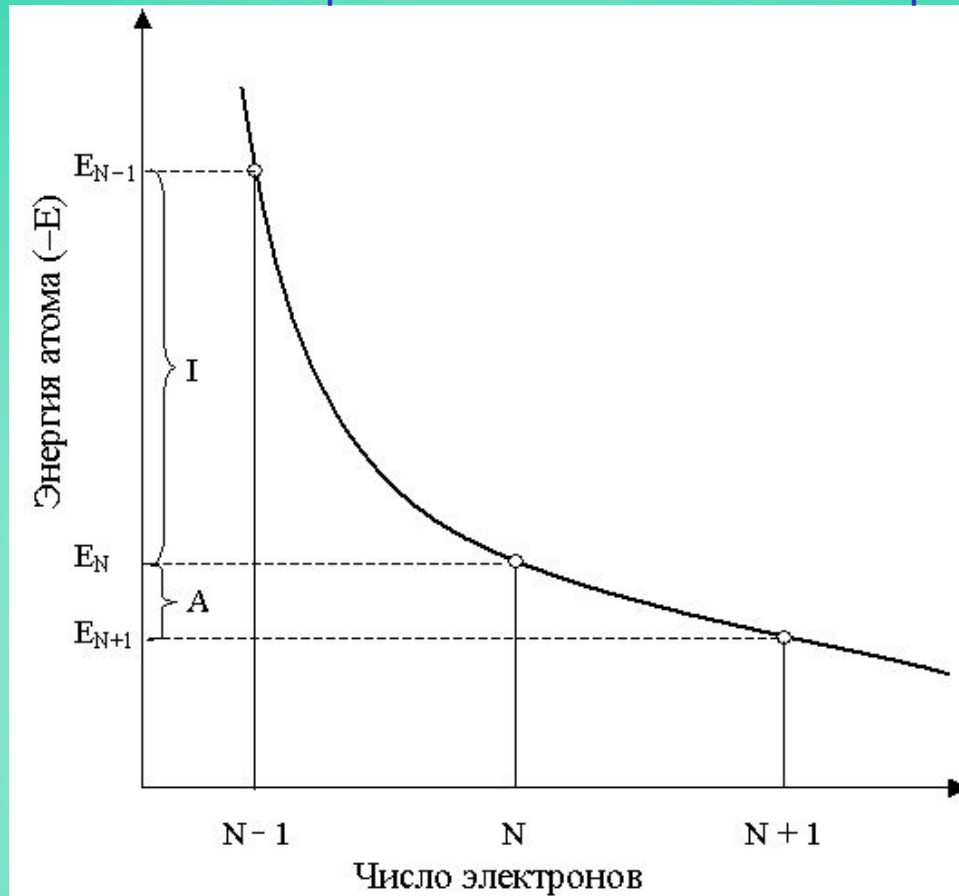
$$d\{E[\rho] - \mu N[\rho(\mathbf{r})]\}_{V_{\text{яд}} = \text{const}} = 0,$$

($N = \int \rho(\mathbf{r}) dv$), можно определить *электронный химический потенциал* μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{яа}} = \text{const}}$$

При образовании химической системы из атомов химический потенциал выравнивается, при этом происходит переток электронов к атому с большим значением μ . По смыслу это совпадает с введенной Полингом *электроотрицательностью*.

Зависимость энергии атома от числа электронов



μ характеризует наклон кривой $E = E(N)$. Производная $\frac{\partial E}{\partial N}$ в конечно-разностном виде:

$$\mu \approx \frac{E(N+1) - E(N-1)}{(N+1) - (N-1)} = \frac{[E(N+1) - E(N)] + [E(N) - E(N-1)]}{2}$$

$$\mu \approx -\frac{I+A}{2}$$

Отсюда следует

Определенная таким образом величина

называется *абсолютной электроотрицательностью* (Parr, R. G. et al. 1978).

Пирсон (1983), действуя аналогичным образом, показал, что скорость изменения химического потенциала μ при изменении числа электронов N есть *абсолютная химическая жесткость*

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} \approx \frac{I - A}{2}$$
$$\eta = (E_{\text{HCAO}} - E_{\text{B3AO}}),$$
$$\frac{1}{2}$$

где E_{HCAO} – энергия нижней свободной атомной орбитали; E_{B3AO} – энергия высшей занятой атомной орбитали.

Можно также *определить индекс электрофильности* (Parr R. G. et al. 1999)

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} ,$$

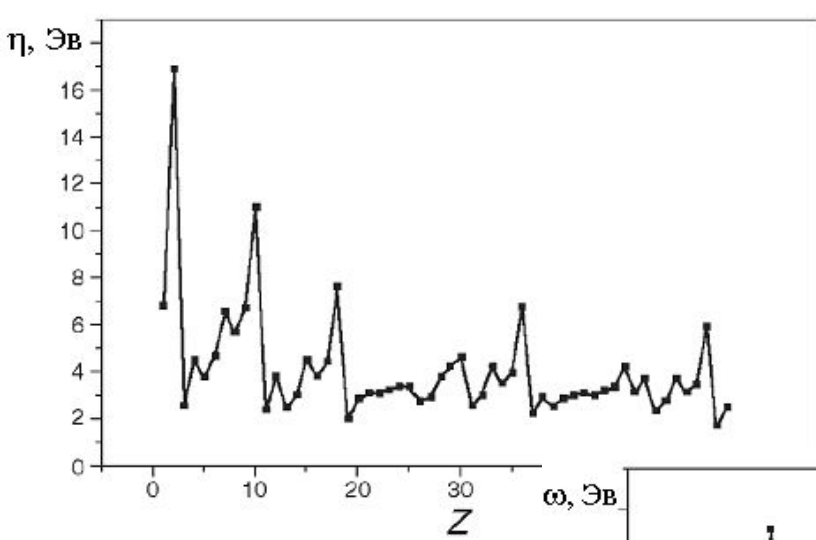
величина которого может использоваться как индекс склонности атома (молекулы) к атаке электрофила. Другой важный индекс – поляризуемость α , которая представляет собой меру линейного отклика электронной плотности в присутствии бесконечно малого электрического поля F и представляет собой вторую производную от энергии:

$$\alpha_{ab} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_a \partial F_b} \right) , \quad a, b = x, y, z$$

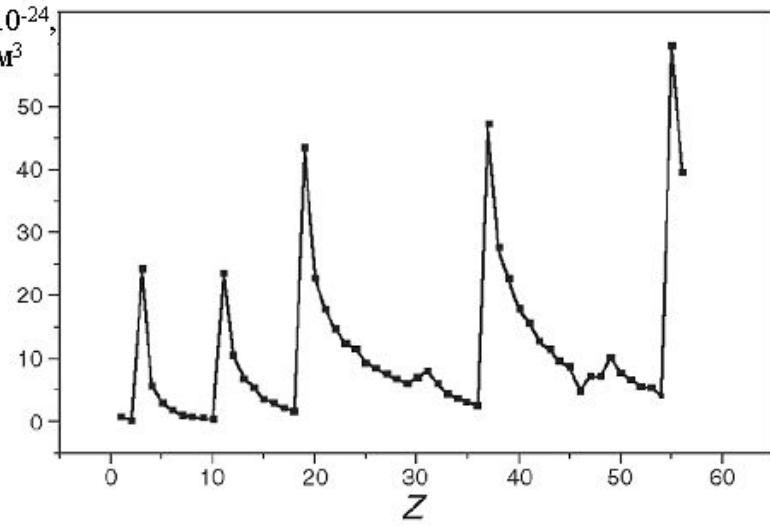
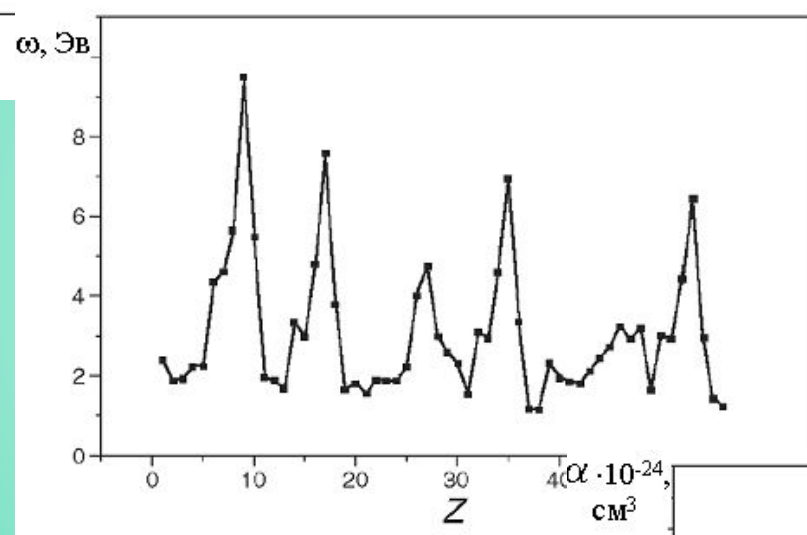
Экспериментально наблюдаемое значение поляризуемости является усредненным по координатам:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Величины χ , η , ω и α являются характеристиками для атомов, ионов, молекул, других многоэлектронных многоядерных систем. Они лежат в основе концепций *принципа жестких и мягких кислот и оснований, принципа максимальной жесткости, предложенного Пирсоном, и принципа минимальной поляризуемости, предложенным Chattaraj, P. K.; Poddar, A. J., 1998.*



Зависимости жесткости η ,
 индекса электрофильности ω и
 поляризуемости α
 от порядкового номера элемента



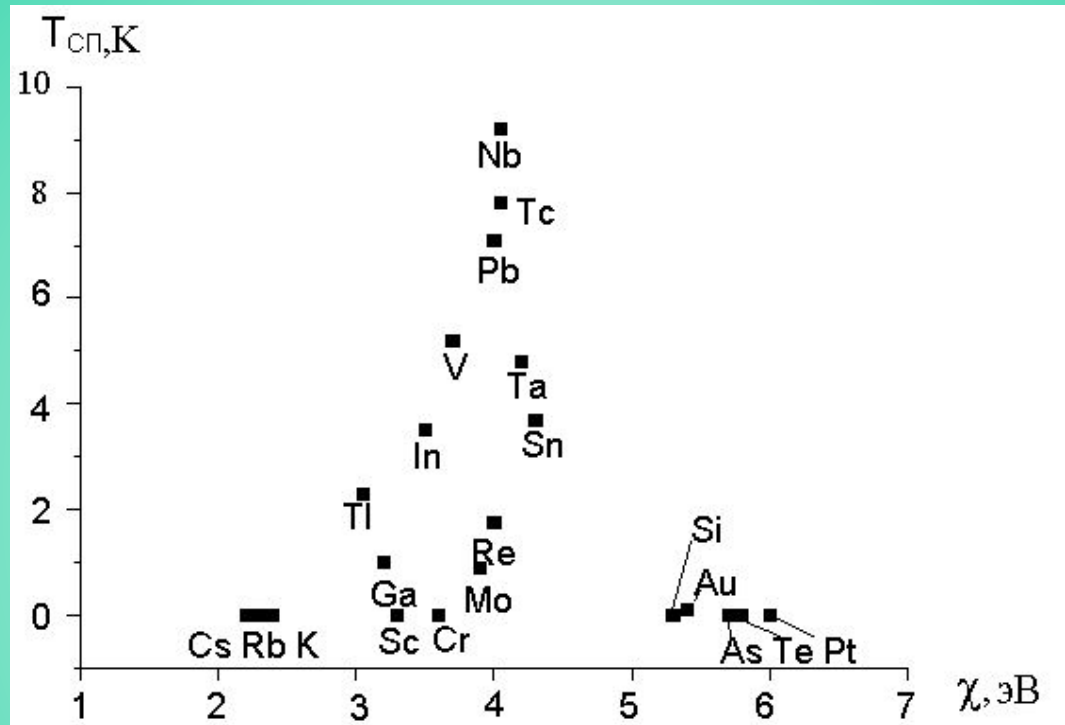
Атомы с закрытыми оболочками или подоболочками имеют большую жесткость и малую поляризуемость α . В каждом периоде самыми мягкими являются атомы щелочных металлов, а самыми жесткими — атомы благородных газов. Общая тенденция состоит в увеличении жесткости по периоду и уменьшении ее в группе с ростом атомного номера элемента. Элементы с полностью заполненными подоболочками характеризуются локальными максимумами жесткости.

Наиболее электроотрицательные элементы обладают максимальной электрофильностью ω , и наоборот.

Для легких атомов главных подгрупп отношение $\frac{\omega}{\eta}$ приблизительно постоянно и для них электроотрицательность χ может рассматриваться как хорошая мера относительной электрофильности в пределах группы. Отметим $\omega_{\text{F}} > \omega_{\text{Cl}}$ и $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Cl}}$, однако $\alpha_{\text{F}} < \alpha_{\text{Cl}}$

В общем случае поляризуемость α уменьшается по периоду и увеличивается в группе с ростом Z . Для η и ω наблюдается обратная тенденция. В зависимостях η и ω от Z , структура электронных подоболочек проявляется более отчетливо.

Корреляция между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и их электроотрицательностью для 36 элементов



χ

Существует корреляция между величиной электроотрицательности элемента и температурой его перехода в сверхпроводящее состояние T_{sp} (Ichikawa S., 1989). Наивысшими температурами T_{sp} обладают металлы с ≈ 3.9 эВ: Nb, Tc, Pb. Установлено, что максимальные температуры перехода в сверхпроводящее состояние бинарных сплавов наблюдаются для систем со средней электроотрицательностью ≈ 4 эВ.