

О различии весовых множителей для σ -электрона и для π -электрона в расчетах межатомных взаимодействий

А.М. Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Поступила в редакцию

Показано, что вклад в межатомные взаимодействия (внутри- и межмолекулярные связи) для электронов, образующих простые и кратные ковалентные связи, может быть различным, и он связан с вырожденностью состояния электрона.

В полуэмпирических методах описания межатомных взаимодействий, вклад в энергию взаимодействия для π -связи принимается большим, чем для σ -связи [1,2]. В работах [3-5] было эмпирически определено и многократно проверено при описании адсорбции непредельных углеводородов отношение весовых множителей π - и σ - электронов, равное 1.41. Покажем, что эта величина может быть оценена из характеристик ковалентных связей.

То, что параметры атомов симметрично входят в выражение для энергии их связи, следует из известных теоретических и эмпирических соотношений, найденных Лондоном, Гайтлером, Леннард-Джонсом и др. [6]. В работе [7] был развит квазиклассический метод описания самосогласованного поля многокомпонентного электронного газа, позволяющий получить выражения для межатомных взаимодействий. В частности, было показано, что энергия межатомного взаимодействия связана с характеристиками V каждого атома через симметричную операцию – их произведение:

$$\begin{aligned} E_{12} &= f(X_{12}, r_{12}); \\ X_{12} &= V_1 V_2 = \sum_{i(1)} v_i \sum_{j(2)} v_j \end{aligned} \tag{1}$$

где r_{12} - межъядерное расстояние, v - «объем», или весовой множитель, одного электрона, принятый равным 1 для σ -электрона; V - электронный

«объем» атома, равный сумме «объемов» электронов атома, которые участвуют в связи; индексы нумеруют все участвующие в связи электроны; цифра при знаке суммы указывает на то, что суммирование проводится по электронам одного из атомов.

В работе [8] выведен критерий участия электрона в межатомном взаимодействии – радиус экранирования, обратно пропорциональный корню из высоты потенциального барьера, преодолеваемого электроном. Круг электронов, участвующих в связи, ограничен сферой с центром на ядре атома и радиусом, равным их радиусу экранирования («сфера экранирования»). «Объем» электрона учитывается в «объеме» его атома только в том случае, когда ядро атома, с которым рассматривается взаимодействие, попадает внутрь сферы экранирования электрона.

Важно делать принципиальное различие между введенным в нашем подходе понятием «объема» и соответствующим числом электронов, хотя количественно эти характеристики часто совпадают. «Объем» невырожденного электрона нормирован на единицу, однако, как будет показано ниже, электроны, находящиеся в вырожденном состоянии, характеризуются другими (большими) величинами. При соответствующей нормировке понятию «объем» атома отвечает понятие *вероятности* для его электронов принимать участие в рассматриваемой связи. Такая вероятность определяется числом электронных состояний, реализуемых при связывании атомов.

Роль произведения «объемов» в описании взаимодействия атомов проясняет следующее тождество:

$$V_1 V_2 = \frac{1}{4} \left[\left(\sqrt{V_1} + \sqrt{V_2} \right)^2 - V_1 - V_2 \right]^2 \quad (2)$$

В терминах вероятности выражение в скобках описывает избыточную величину, появляющуюся при связывании атомов.

С другой стороны, энергия ковалентной связи является функцией избыточной электронной плотности в межъядерном пространстве:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(r_{12}) &\propto (Z_1 + Z_2) \left[\int_{(l=r_{12})} \Psi^* \Psi d\tau - \int_{(l=\infty)} \Psi^* \Psi d\tau \right] = \\ &= (Z_1 + Z_2) [\overline{\Psi^*(r_{12})\Psi(r_{12})} - A], \quad (3) \\ A &= \overline{\Psi^*(\infty)\Psi(\infty)} = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

где Z_1, Z_2 – заряды ядер в единицах элементарного заряда; $d\tau$ – элемент объема пространства, l – межатомное расстояние; черта над символом обозначает усреднение на масштабе (указанном в скобках), совпадающем с одним из аргументов функциональной связи. Первый интеграл равен вероятности для атомного электрона попасть между плоскостями, проведенными через ядра перпендикулярно межатомной оси на расстоянии r_{12} друг от друга, а второй интеграл обозначает то же при бесконечном расстоянии между атомами. При интегрировании в (3) учитывалось, что электронная волновая функция в межъядерном пространстве зависит от длины связи; при разведении атомов на бесконечное расстояние избыточная электронная плотность будет равна нулю, а в межъядерном пространстве будет находиться ровно половина всех электронов.

Таким образом, можно записать:

$$E_{12} = F(\bar{\rho}(r_{12})) = f(X_{12}, r_{12})$$

откуда

$$\bar{\rho}(r_{12}) = g(V_1 V_2) \quad (4)$$

Сравнивая по смыслу (2) и (3) и имея в виду (4), запишем уравнение:

$$\sqrt{V_1 V_2} = (Z_1 + Z_2) \left(\Psi(r_{12})\Psi^*(r_{12}) - \frac{1}{2} \right) \propto \bar{\rho}(r_{12}), \quad (5)$$

которое утверждает, что избыточная плотность в межъядерном пространстве пропорциональна среднему геометрическому вероятностей для электронов атомов участвовать в рассматриваемой связи.

Упростим выражение (5), сделав подстановку:

$$\bar{\Psi}(r_{12}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{Z_1}}{\sqrt{Z_1 + Z_2}} \bar{\Psi}_1(r_{12}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{Z_2}}{\sqrt{Z_1 + Z_2}} \bar{\Psi}_2(r_{12}) \quad (6)$$

где $\bar{\Psi}_a(r_{12}) \equiv \Psi_a = \exp(i\phi_a)$; $a = 1, 2$. Получим:

$$\frac{1}{2} (\Psi_1^* \Psi_2 + \Psi_1 \Psi_2^*) \equiv \cos(\phi_1 - \phi_2) = \sqrt{\frac{V_1 V_2}{Z_1 Z_2}} \equiv \alpha \quad (7)$$

В рассматриваемой задаче величина $\bar{\Psi}_a(r_{12}) \equiv \Psi_a$ есть характеристика атома, зависящая от длины связи. В таком случае фаза ϕ_a является функцией скалярного произведения волнового вектора электронов атома (\mathbf{k}_a) и межъядерного вектора:

$$\phi_a = \phi(\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'}) = \sum_i A_i (\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'})^i; \quad a, a' = 1, 2; \quad a' \neq a; \quad i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (8)$$

По меньшей мере, одна из нечетных констант A_i в (8) не равна нулю, что следует из вполне реального частного случая связи одинаковых атомов при условии $\alpha \neq 1$. При устремлении межъядерного расстояния к нулю, начиная с некоторого его значения число участвующих в связи электронов не может обратиться в нуль, поэтому отрицательные степени в (8) отсутствуют. Свободный член ($i=0$) в уравнении (7) уничтожается и поэтому не играет роли. Ограничимся одним, линейным, членом в разложении (8), а константу A_1 без потери общности дальнейшего вывода можно положить равной 1:

$$\phi_a = (\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{aa'}); \quad \phi_1 - \phi_2 = (\mathbf{r}_{12} (\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)) \quad (8')$$

Если $1 - \alpha \ll 1$, то выражение (7) факторизуется; с учетом (8') найдем:

$$\cos(\mathbf{k}_a \mathbf{r}_{12}) \approx \sqrt{V_a / Z_a} \quad (9)$$

Из условия (9) можно найти величины проекции волнового вектора на ось x , соединяющую атомы, k_{ax} :

$$k_{ax} \approx \pm r_{12}^{-1} \arccos \sqrt{V_a/Z_a} \quad (10)$$

В образовании двойной (тройной) связи от каждого атома участвует один σ -электрон и один (два) π -электрона. Аналогично (9):

$$\cos(\mathbf{k}_{\sigma a} \mathbf{r}'_{12} + \sum \mathbf{k}_{\pi a} \mathbf{r}'_{12}) = \cos[r'_{12}(k_{\sigma ax} + \sum k_{\pi ax})] \approx \sqrt{V'_a/Z_a} \quad (11)$$

где r'_{12} - длина кратной связи, V'_a отличается от V_a заменой одного (двух) σ -электронов на π -электроны двойной (тройной) связи.

Приравняв $k_{\sigma ax} = k_{ax}$, и подставив (10) в (11), получим уравнение:

$$V'_a = Z_a \cos^2 \left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos \sqrt{\frac{V_a}{Z_a}} \pm \sum k_{\pi ax} r'_{12} \right) \quad (12)$$

Ввиду того, что межъядерная ось является для π -электронов узловой линией, составляющая их волнового вектора вдоль оси x равна нулю.

Поэтому подставим в (12) $\sum k_{\pi ax} = 0$:

$$V'_a = Z_a \cos^2 \left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos \sqrt{\frac{V_a}{Z_a}} \right) \quad (13)$$

Заметим, что выражение (13) имеет место, как для двойной, так и для тройной связи.

В более общем случае, когда $1 - \alpha \sim 1$, пропуская вычисления, аналогичные вышеприведенным, вместо (13) запишем:

$$\alpha' = \cos \left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos \alpha \right) \quad (14)$$

В частности, для гомоядерных связей из (14) следует:

$$V' = Z \cos \left(\frac{r'_{12}}{r_{12}} \arccos \frac{V}{Z} \right) \quad (15)$$

Рассмотрим примеры. Для СС - связей ($Z_a = 6, V_a = 4$; для двойной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.864$, для тройной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.780$) из формулы (15) следует: для двойной связи $V'_a = 4.48$; для тройной связи $V''_a = 4.76$. Таким образом, в среднем для π - электронов углерода найдем:
$$v_\pi = 1 + \frac{0.48 + 0.76}{3} = 1.41$$

Согласно формуле (13), если все электроны атома участвуют в образовании σ -связи ($V_a = Z_a$), то и для кратных связей получим $V_a = Z_a$. Естественным предположением является то, что V_a может отличаться от Z_a на число электронов замкнутых оболочек (для которых радиус экранирования короче, чем для электронов внешних оболочек). В случае атомов второго периода – на 2. Воспользуемся формулой (13) для определения весовых множителей для π -электронов атомов кислорода и азота. Для кислорода ($Z_a = 8, V_a = 6$; для двойной связи с углеродом $r'_{12}/r_{12} = 0.852$): $V'_a = 6.51$. Для азота, $Z_a = 7, V_a = 5$; для двойной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.862$, для тройной связи $r'_{12}/r_{12} = 0.756$, соответственно: 5.472 и 5.803. Наконец, для связей между азотом и кислородом ($r'_{12}/r_{12} = 0.89$) найдем: для азота 5.38, для кислорода 6.38.

Таким образом, получили, что для разных атомов второго периода и для разных по кратности связей весовой множитель для π -электрона приблизительно равен 1.4 (при условии, что в связях не участвуют электроны K -оболочки; если же участвуют все электроны, то $v_\pi = 1$).

Результаты проведенного исследования можно наглядно продемонстрировать. На рисунке дан график функции $y(x)$:

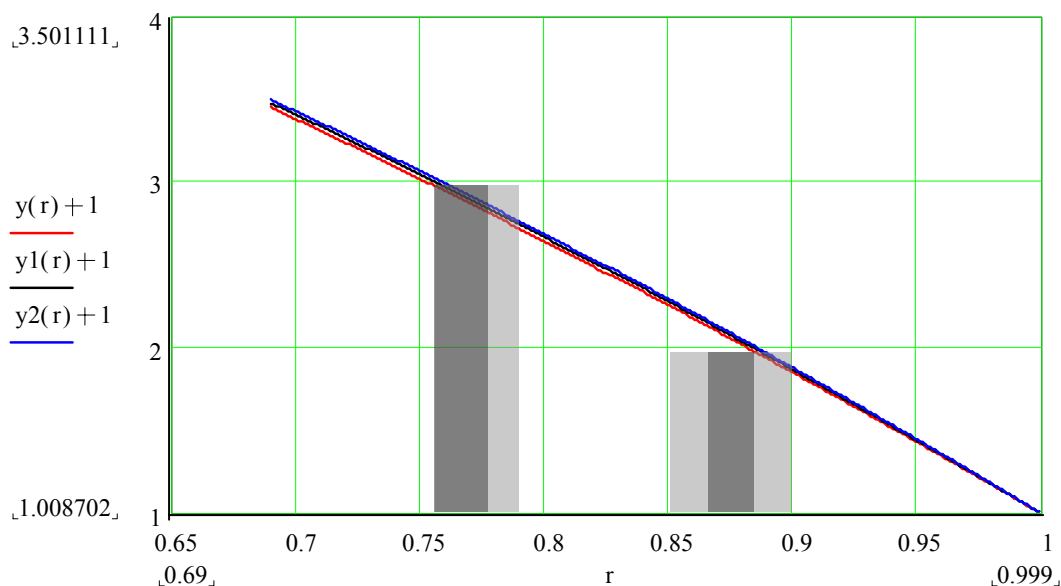


Рис. График функции (16). Если величину y интерпретировать как кратность связи, то получим соответствующие отношения длин кратной и простой связей x . Матовыми прямоугольниками показаны области экспериментальных данных; более темными участками выделены данные по гомоядерным соединениям (СС, NN).

$$y = 1 + \frac{2 - Z_a \sin^2 \left(x \cdot \arccos \sqrt{\frac{Z_a - 2}{Z_a}} \right)}{0.4}, \quad x = \frac{r'_{12}}{r_{12}} \quad (16)$$

для $Z_a = 6, 7, 8$. Функция получена из (13) путем подстановки

$$V_a = Z_a - 2 \text{ в выражение } y = \frac{V'_a - V_a}{0.4} + 1.$$

Величину y можно интерпретировать как кратность связи. Тогда получим соответствующие отношения длин кратных и простых связей x , с удовлетворительной точностью согласующиеся с экспериментальными данными [9] (расхождение около 3%). Для двойных связей углерода, азота и кислорода теоретически получены отношения соответственно: 0.882, 0.884, 0.885; для тройных связей углерода и азота: 0.753 и 0.757.

Вычисления по формуле (14) точнее, хотя и более кропотливые. С помощью формулы (14) значение v_π получается с меньшим разбросом и приближается к 1.41 (кривые, построенные с учетом указанной

величины и в согласии с (15): $y = 1 + \frac{2 - Z \left[1 - \cos \left(x \cdot \arccos \frac{Z - 2}{Z} \right) \right]}{0.41}$,

совпадают в масштабе графика с уже имеющимися).

Близость полученной величины к $\sqrt{2}$ наводит на мысль о ее связи с различной симметрией, характерной для σ - и π - электронов. Покажем, что такое значение вытекает из двукратной вырожденности состояния электронов π -связи.

Вернемся к соотношению (1) и раскроем суммы:

$$V_1 V_2 = \sum_{i(1)} v_i \sum_{j(2)} v_j = \frac{1}{2} \left(\sum_{ij} v_i v_j - \sum_{ij(1)} v_i v_j - \sum_{ij(2)} v_i v_j \right) \quad (17)$$

где $v_i = v_j = 1$. Суммирование производится по всевозможным парам электронов. Коэффициент 1/2 появился из-за отсутствия ограничения на последовательность индексов при суммировании.

Применим формулу (17) для пар электронов σ - и π - связей.

Для σ -связи проекция орбитального момента ее электронов на межъядерную ось принимает единственное (нулевое) значение, поэтому у пары σ -электронов реализуется одно состояние:

$$v_\sigma^2 \equiv \frac{1}{2} (v_{i(1)} v_{j(2)} + v_{j(1)} v_{i(2)}) = 1.$$

Для электронов π -связи проекция орбитального момента на ту же ось принимает одинаковое значение, равное либо +1, либо -1 (в зависимости от того, правовинтовая или зеркальная ей система координат используется), поэтому на электроны π -связи приходится четыре члена:

$$v_{\pi}^2 \equiv \frac{1}{2} [v_{i(1)}v_{j(2)}(m = +1) + v_{j(1)}v_{i(2)}(m = -1) + v_{i(1)}v_{j(2)}(m = -1) + v_{j(1)}v_{i(2)}(m = +1)] = 2,$$

откуда следует: $v_{\pi} = \sqrt{2}$. Таким образом, n -кратное вырождение состояния соответствует увеличению суммы парных электронных произведений в n раз, что придает паре электронов связи повышенный электронный «объем»: $v_e = \sqrt{n}$. Надо иметь в виду, что электронный баланс диктует следующее условие: если $\sum V_a = \sum Z_a$, то $v_e \equiv 1$; и наоборот: если хотя бы одно значение $v_e > 1$, то $\sum V_a < \sum Z_a$.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33096).

Список литературы

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975. 384 с.
2. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., Высш. шк., 1986. 360 с.
3. Долгоносов А.М.// *Доклады АН*. 1998. т.358, №3. с. 355-359.
4. Dolgonosov A.M.// *J.Phys.Chem.B*. 1998.V. 102, No.24. P. 4715-4730.
5. Долгоносов А.М.// *Журн. физ. химии*. 2001. т.75, №3. с.391-399.
6. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., Наука, 1982. 312 с.
7. Долгоносов А.М.// *Журн. физ. химии*. 2001. т.75, №10. с.1811-1818.
8. Долгоносов А.М.// *Журн. физ. химии*. 2002. т.76, №12.- с.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика /Пер.с англ. Е.Л.Розенберга, С.И.Коппель. М., Мир, 1976. 541 с.