

Природа и механизм формирования химической связи

© Потапов Алексей Алексеевич

Институт динамики систем и теории управления СО РАН. Ул. Лермонтова, 133. г. Иркутск, 664033.
Россия. Тел.: (3952) 51-17-79. E-mail: matrimm@yandex.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: атом, молекула, химическая связь, взаимодействие.

Аннотация

Дается краткий анализ состояния исследований в области химической связи. Предлагается для обсуждения электростатическая модель формирования химической связи, основанная на представлениях о диполь-оболочечном строении атомов.

Введение

Все многообразие окружающего нас материального мира в конечном итоге обязано удивительному свойству атомов образовывать молекулы, химические соединения и вещества в целом. В основе сегодняшних представлений о формировании вещества лежит понятие химической связи. Количественной мерой химической связи является энергия связи атомов, образующих молекулу или вещество. Именно химическая связь лежит в основе понимания явления самоорганизации вещества. Данное обстоятельство предопределяет цели и задачи теоретической химии, направленные на установление природы и механизмов формирования химической связи атомов и молекул [1-5].

Сегодняшнее состояние в области изучения химической связи можно охарактеризовать цитатой, взятой из одной из последних обобщающих работ [5, с.129]: «Общая теория химической связи нуждается не просто в уточнении тех или иных конкретных своих положений. Необходима новая идеология, новая концепция, базирующаяся на реально новом принципе и обеспечивающая не только более правильный, но и более полезный способ описания электронного строения молекул. Целесообразно полностью пересмотреть с учетом теоремы вириала упрощенный вариант теории возмущений в духе Гайтлера-Лондона. Ведь сейчас, по сути дела, нет верного во всех случаях и простого объяснения явления химической связи». Здесь же приводится характерное высказывание с одного из международных теоретических симпозиумов: «Мы сейчас так же далеки от решения проблемы химической связи, как и несколько десятилетий назад, во времена начального развития квантовой механики молекул». К аналогичному выводу приходят многие ученые, непредвзято рассматривающие проблему химической связи [6-8].

В настоящей работе предлагается альтернативный к известным теориями химической связи подход, основанный на обусловленности свойств и структуры молекул и веществ электронным строением атомов [9].

Результаты и их обсуждение

1. Состояние исследований

Трудности построения теории химической связи обусловлены отсутствием приемлемого понимания характера и механизмов структурообразования вещества в процессах его самоорганизации. Речь идет об основополагающих закономерностях формирования различных классов веществ, существенно различающихся по своим физико-химическим свойствам. Сегодня можно выделить два генеральных направления теоретических исследований в этой области: 1) квантовомеханическое, основанное на решении уравнения Шредингера в том или ином приближении; 2) классическое, основанное на решении уравнения движения микрочастиц и применении законов электростатики.

1.1. Квантовомеханическое описание

Методологическим основанием квантовомеханического описания химической связи выступает волновая функция ψ атомов, которая является решением уравнения Шредингера [3]

$$H\psi = \mathcal{E}\psi, \quad (1)$$

где H – гамильтониан системы, $\mathcal{E}$ – собственные значения энергии системы.

Считается, что волновая функция ψ системы содержит всю необходимую информацию о ее состоянии. И вся проблема сводится лишь к установлению связи молекулярной волновой функции с волновыми функциями атомов, составляющими данную молекулу.

1.1.1. Метод валентных связей

Предложен в 1927 г. Гайтлером В. И Лондоном Ф. В основе данного метода лежит гипотеза о том, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной мере сохраняют свою электронную конфигурацию, а связывание атомов достигается в результате обмена электронов между ними в результате спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбитах [10, с.30]. Это предполагает возможность построения волновой функции молекулы на основе волновых функций отдельных атомов.

Образование молекулы (в простейшем случае молекулы водорода) состоит в сближении двух атомов (атомов водорода) $a(1)$ и $b(2)$; описываемых волновыми функциями $\varphi_a(1)$ и $\varphi_b(2)$. На больших расстояниях R , соответствующих условию малости взаимодействий между атомами, волновая функция системы атомов равняется произведению

$$\psi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2). \quad (2)$$

Поскольку электроны 1 и 2 неразличимы, то для них правомерно записать волновую функцию

$$\psi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (3)$$

На основании ψ_1 и ψ_2 может быть сконструирована пробная функция

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = c_1\varphi_a(1)\varphi_b(2) + c_2\varphi_a(2)\varphi_b(1), \quad (4)$$

где коэффициенты c_1 и c_2 могут быть определены с помощью вариационной процедуры [3, 10].

Гамильтониан молекулы водорода должен учитывать возможные вклады в энергию взаимодействия атомов, так что

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{a_1}} - \frac{e^2}{R_{b_2}} - \frac{e^2}{R_{a_2}} - \frac{e^2}{R_{b_1}}, \quad (5)$$

Где первые два слагаемые представляют кинетическую энергию электронов 1 и 2, где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h – постоянная Планка, m_e – масса электронов e , ∇^2 – оператор Лапласа; третье и четвертое слагаемое представляет энергию взаимного отталкивания ядер a и b и электронов 1 и 2, находящихся на расстоянии R_{ab} и r_{12} соответственно; оставшиеся слагаемые

представляют энергию взаимного притяжения ядер a и b и электронов 1 и 2, находящихся на расстояниях R_{a_1} , R_{b_2} , R_{a_2} и R_{b_1} соответственно.

Решение уравнения Шредингера (1) для молекулы водорода приводит к выражению для энергии [10]

$$\mathcal{E} = 2\mathcal{E}_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S_{ab}^2}, \quad (6)$$

где K – обменный интеграл, равный

$$K = \iint \varphi_a(2)\varphi_b(1)H_{ab}(1)\varphi_a(1)\varphi_b(2)d\tau_1d\tau_2, \quad (7)$$

J – кулоновский интеграл, равный

$$J = \iint \varphi_a(1)\varphi_b(2)H_{ab}\varphi_a(1)\varphi_b(2)d\tau_1d\tau_2, \quad (8)$$

S_{ab} – интеграл перекрывания, равный

$$S_{ab} = \int \varphi_a(1)\varphi_b(1)d\tau. \quad (9)$$

Знак «+» в (6) соответствует энергии притяжения атомов, а «–» – энергии отталкивания.

Зависимость (6) предсказывает минимум энергии в синглетном состоянии системы, соответствующий равновесному расстоянию молекулы R_{ab} .

Анализ составляющих вкладов в энергию по (6) [6, 10] показывает, что определяющим из них является обменный интеграл K , который обеспечивает наилучшее согласование данного расчета с экспериментом. Этот результат нетрудно понять, если учесть то, что гамильтониан взаимодействия H_{ab} определяется перекрестными слагаемыми в (5)

$$H_{ab} = -\frac{e^2}{R_{a_2}} - \frac{e^2}{R_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}. \quad (10)$$

Первые два слагаемых в (10) представляют энергию взаимного притяжения ядер a и b , и электронов 1 и 2, обеспечивающих условие связывания атомов. Они играют решающую роль в образовании молекулы. Это может означать то, что для некоторого распределения зарядов, энергия притяжения (1-е и 2-е слагаемые) по модулю превышает энергию отталкивания ядер (3-е и 4-е слагаемые). Таким образом, в рамках метода Гайтлера-Лондона можно дать качественное объяснение химической связи, по сути опираясь на классические законы электростатических взаимодействий.

Метод валентных связей не нашел широкого распространения в теоретической химии из-за трудности распространения его на описание многоатомных молекул. Значительно большее распространение нашел метод молекулярных орбиталей.

1.1.2. Метод молекулярных орбиталей

Является основным методом расчета структуры молекул. Метод молекулярных орбиталей основывается на трех основополагающих положениях – одноэлектронного приближения, метода самосогласованного поля и гипотезы о возможности представления молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей. В методе молекулярных орбиталей полная волновая функция строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми

Полная исследовательская публикация _____ Потапов А.А.
 атомными ядрами, образующими молекулу. В этом отношении метод молекулярных орбиталей примыкает к методу атомных орбиталей, но в отличие от последних молекулярные орбитали являются многоцентровыми.

Ядра как и в методе валентных связей в соответствии с адиабатическим приближением считаются неподвижными. Полный гамильтониан H молекулы представляется как сумма одноэлектронных гамильтонианов $H = \sum H_i$, где H_i соответствует одноэлектронному уравнению Шредингера [3, 10]

$$H_i \psi_i = \mathcal{E}_i \psi_i, \quad (11)$$

где ψ_i – молекулярные орбитали, $\mathcal{E}_i$ – собственные значения энергии.

При решении уравнения (11) молекулярные орбитали находят в виде разложения в ряд по атомным волновым функциям φ_i , так что

$$\psi_i = \sum_{n=1}^N C_{in} \varphi_n, \quad (12)$$

где элементы матрицы C_{in} представляют коэффициенты разложения.

Полная энергия молекулы согласно теории Хартри-Фока имеет вид [3, 10]

$$\mathcal{E} = 2 \sum_{i=1}^n \mathcal{E}_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha>\beta}^N \sum_{\alpha>\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}, \quad (13)$$

где J_{ij} – кулоновский интеграл, соответствующий средней энергии электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях ψ_i и ψ_j ; K_{ij} – обменный интеграл, наподобие (7); последний член в (13) представляет энергию кулоновского отталкивания ядер атомов α и β . Интегралы J_{ij} и K_{ij} зависят от номера волновой функции. Минимизация (13) по отношению к φ ведет к уравнениям Хартри-Фока [6, 10, 11]

$$F \varphi_i = \mathcal{E}_i \varphi_i, \quad (14)$$

где F – оператор Фока, имеющий вид

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j), \quad (15)$$

где J_{ij} и K_{ij} – кулоновский и обменный операторы, действующие на φ .

Уравнение (14) означает, что орбитали φ_i , которые образуют лучшую функцию ψ (в результате вариационной процедуры), являются собственными функциями эрмитового оператора F , который, в свою очередь, определяется этими орбиталями φ_i . В этом заключается самосогласование орбиталей φ_i , которые могут быть найдены с помощью итерационной процедуры [11, 12].

Коэффициенты C_i в разложении (12) находятся из условия минимума полной энергии молекулы. Это приводит к уравнению Хартри-Фока-Рутана [6, 10, 11]

$$\sum_{q=1}^m F_{pq} C_{qi} = \sum_{q=1}^m S_{pq} C_{qi} \mathcal{E}_i \text{ или } F \bar{C}_i = \mathcal{E}_i S \bar{C}_i, \quad (16)$$

где F_{pq} – оператор Фока, $\bar{C}_i$ – вектор.

Уравнение (16) имеет вид линейных уравнений для определения собственных векторов матрицы F , так что

$$C^+ S C = I,$$

где C – матрица составлена из собственных векторов.

Но уравнение (16) не является линейным по сути, поскольку оператор F определяется через посредство искоемых коэффициентов C_{pi} . Поэтому уравнение (16) решают также как и (14). Уравнения (16) составляют основу метода молекулярных орбиталей.

Из изложенного выше следует, что для установления электронной структуры молекулы необходимо определить следующие молекулярные интегралы: одноэлектронные интегралы, а именно интегралы перекрывания S_{pq} , интегралы кинетической энергии и энергии притяжения к ядрам, а также двухэлектронные интегралы, входящие в состав уравнения (16).

На основании приведенных выкладок можно предложить рецепт получения хартри-фоковского решения квантомеханической задачи [6, с.36]: «Рассмотрим полную систему функций вокруг каждого ядра системы. Возьмем ортогональные линейные комбинации этих функций и образуем из них, после комбинирования со спиновыми функциями, последовательность детерминантов Слэтера. Рассчитаем энергии с помощью линейной комбинации этих детерминантов с варьируемыми коэффициентами. Выберем эти коэффициенты и начальные параметры ортогональных функций так, чтобы минимизировать энергию. Если число функций растет, то это энергия стремится к энергии основного состояния системы. Альтернативно, минимизируя более высокое собственное значение вариационного уравнения, будем приближаться к энергии возбужденного состояния».

При всей невероятной сложности получения информации методом валентных связей, нельзя не отметить, что в таком виде теория практически не применима, если не считать простейших систем [6]. Приходится смириться с приближением хартри-фоковского предела. Но собственно метод Хартри-Фока – это всего лишь приближение; он не учитывает корреляции в движении электронов с разными спинами. В этой связи нельзя не согласиться с высказыванием одного из теоретиков-квантовиков: «... квантовая химия находится сейчас в тупике своего развития – теория написана, а практические результаты недоступны» [6, с.39]. Это, так сказать, взгляд на проблему изнутри. И к этому выводу приходит все большее число ученых [5, 6-8].

1.1.3. Концептуальные основания квантовомеханического описания

Входящие в основополагающие уравнения (1) и (11) квантовомеханического описания волновые функции многоэлектронных атомов в свою очередь определяются через посредство волновой функции атома водорода, для которого известно точное решение уравнения Шредингера [13, с.374]. Обоснованием для данной связи служит гипотеза, предложенная Паули: электронные орбитали многоэлектронных атомов подобны орбиталам атома водорода. Это предположение (не имеющее ни теоретического, ни экспериментального обоснования) затем переросло в так называемый принцип заполнения (ауф бау-принцип), согласно которому строение многоэлектронных атомов уподобляется строению атома водорода. Это означает, что атому в его основном состоянии приписывается некоторая конфигурация атома водорода в возбужденном состоянии, соответствующая корням решения уравнения

Шредингера n, l, m . Это и есть орбиталь $\psi_{n,l,m}$, представляющая функцию

пространственных координат. Корни n , l , m определяют ряд стандартных конфигураций s^- , p^- , d^- , f^- орбиталей, которые отождествляются с действительными электронными конфигурациями атомов в виде сферических конфигураций (s^- элементы), в виде гантелеобразных конфигураций (p^- элементы), конфигураций в виде 4-х лепестковых розеток и т.д. [10, 13].

В процедурном отношении перенос волновых функций $\psi_{n,l,m}$ атома водорода на многоэлектронные атомы осуществляется с помощью так называемых слэтеровских функций, которые с целью согласования их с экспериментом включают в себя подгоночные параметры, типа эффективных зарядов и/или эффективных квантовых чисел [6, 11].

Таким образом, все здание теоретической химии построено на вере в то, что вся информация о свойствах и структуре веществ содержится в волновой функции атомов и молекул, составляющих вещество. При этом сами волновые функции находятся путем конструирования их из «элементарных» волновых функций атома водорода, являющихся решением уравнения Шредингера. Но смысл волновой функции, также как гипотезы волновой природы микрочастиц, остаются совершенно неопределенными, не имеющими ни теоретического ни экспериментального обоснования. Волновая функция – это лишь абстрактное математическое понятие и все теоретические построения на ее основе в принципе не могут приближать нас к пониманию электронного строения вещества.

1.2. Классическое описание

1.2.1. Электронная теория валентности

Физические представления о природе химической связи восходят к электронной теории валентности. Начало этой теории было положено Г.Н. Льюисом и В. Косселем (1916 г). Согласно электронной теории валентности, атомы в своем стремлении к объединению приобретают более устойчивую конфигурацию. Можно выделить два характерных способа образования устойчивых структур. Первый связан с переносом электронов одного атома на внешнюю оболочку другого атома; при этом возникает так называемая ионная связь, имеющая чисто кулоновскую природу. Второй способ образования химической связи является результатом обобществления пары электронов разных атомов; такого рода химическая связь называется ковалентной [1, 2].

Важным для электронной теории валентности является правило октета. Смысл этого правила заключается в том, что при образовании химической связи атомы, теряя или приобретая электроны, их электронная конфигурация становится как у благородных газов, равной восьми. Причина связывания атомов в свете классических представлений кроется в способности атомов к так называемому сродству к другим атомам. Важным аспектом современных классических воззрений остается идея Льюиса о том, что химическая связь – это результат обобществления пары электронов. Развитием классического направления исследований является теория отталкивания электронных пар Р. Гиллеспи [14]. Эти представления опираются на экспериментальные данные и не утратили своего эвристического значения и до настоящего времени [4, 13].

Одной из попыток количественного описания химической связи была модель, предложенная Н. Бором [15]. Согласно его модели молекулы водорода электроны составляющих ее атомов образуют вращающееся кольцо; плоскость кольца перпендикулярна оси молекулы и равноудалена от ядер. Динамическое равновесие системы достигается за счет баланса сил между силами притяжения ядер к плоскости электронов и силами взаимного отталкивания ядер. Данная модель приводит лишь к качественному согласию ее с экспериментом. Попытки ее усовершенствовать предпринимались неоднократно, в том числе и в недавних работах [7, 8].

Принципиальный недостаток модели кольца на оси молекулы заключается в том, что данная модель не отражает присущий молекулам, типа молекулы водорода H_2 эффект насыщения связи, проявляющийся в предельно низкой химической активности. У

предложенной модели Бора геометрия молекулы такова, что внешние поверхности ядер остаются открытыми, что предполагает у молекулы высокую электронную активность и соответственно химическую активность. Наиболее существенным для современного классического описания химической связи несомненно остается гипотеза Льюиса о том, что электроны на валентной оболочке атома следует рассматривать как прочно связанные пары. К сожалению эта гипотеза не вышла за рамки эмпирического обобщения и не получила корректного теоретического обоснования.

1.2.2. Электромагнитные взаимодействия микрочастиц

К собственно «химическим» исследованиям химической связи самым непосредственным образом примыкают «физические» исследования, связанные с изучением электромагнитных взаимодействий микрочастиц.

Представления об электромагнитной природе вещества были заложены в конце 19 века Лорентцем в его классической электронной теории [16], согласно которой вещество представляется как совокупность заряженных микрочастиц (электронов и ядер). В основании его теории лежит предположение о том, что уравнения Максвелла позволяют дать достоверное описание поля в любой точке пространства и в любой момент времени. Электромагнитное поле Лорентца задается двумя векторами – напряженностями электрического $\mathbf{e}$ и магнитного $\mathbf{h}$ полей. С помощью этих полей записывается система уравнений Лорентца-Максвелла, представляющая основу классической электродинамики. Микроскопические поля $\mathbf{e}$ и $\mathbf{h}$ представляют собой «изначальные» поля, порождаемые движением электронов и ядер микрочастиц. Именно эти поля являются носителями сил межатомного взаимодействия [16, 17]. Выстраивается цепь причинно обусловленных звеньев: атомы и/или молекулы – электромагнитное поле – силы межатомного взаимодействия – надатомная и/или надмолекулярная структура. Концептуальным основанием теории Лорентца выступает электрон и его динамическое поведение. Данное обстоятельство предопределило в последующем логическую линию исследований вещества от микро к макро в виде теории электронного строения вещества.

По характеру передачи силового поля обычно выделяют статические и флуктуационные взаимодействия. В первом случае рассматривается энергия электростатического взаимодействия между i -ми электронами выделенной молекулы с распределением окружающих j -х зарядов. При относительно больших расстояниях между микрочастицами энергию электростатического взаимодействия можно представить в виде суммы нескольких членов разложения энергии $u_{эл}$ [17, 18]

$$u_{эл} = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ji}} = \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_j} \sum_{L=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^L P_L(\cos \omega_{ij}) \quad (17)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ и $\mathbf{r}_i$ – расстояния до точечных зарядов относительно выделенного центра, $r_{ij}^2 = r_j^2 + r_i^2 - 2r_i r_j \cos \omega_{ij}$, где ω_{ij} – угол между расстояниями r_j и r_i , $P_L(\cos \omega_{ij})$ – полином Лежандра, первые два члена которого – $P_1(\cos \omega_{ij}) = \cos \omega_{ij}$, $P_2(\cos \omega_{ij}) = \frac{2 \cos \omega_{ij} - 1}{2}$.

В свою очередь функцию $P_L(\cos \omega_{ij})$ можно выразить через сферические функции Y_{LM} ,

так что $P_L = \frac{4\pi}{L+1} \sum_{M=-L}^L Y_{LM}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{LM}(\theta_j, \varphi_j)$, тогда уравнение (11) после соответствующих преобразований можно записать в виде [10]

$$u_{el} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \frac{4\pi}{2L+1} \sum e_i(r_i)^L Y_{LM}^*(\theta_i, \varphi_i) \sum \frac{e_j}{r_j^{L+1}} Y_{LM}(\theta_j, \varphi_j) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L T_{LM}^*(i) T_{LM}(j) \quad (18)$$

Оператор $T_{LM}^*(j)$ относится к центральной молекуле, а оператор $T_{LM}(j)$ к окружающим ее зарядам. Выражение (18) представляет собой формулу мультипольного разложения, включающего в себя члены с монополем ($L=0$), диполем ($L=1$), квадруполем ($L=2$), октуполем ($L=3$), гексадекаполем ($L=4$) и т.д. Это означает, что любую систему распределения зарядов в веществе можно представить как совокупность электрических моментов, отвечающих за различную пространственную протяженность – точечную (монополь), линейную (диполь), поверхностную (квадруполь), объемную (октуполь) и т.д. Мультипольные моменты представляют строение микрочастиц и тем самым в принципе обеспечивают количественное описание веществ на атомно-молекулярном уровне. Для этого необходимо иметь данные по мультипольным (дипольным, квадрупольным, октупольным и т.д.) моментам, которые непосредственно связаны с электронным строением атомов и молекул. К сожалению, достоверные данные по высшим (квадрупольным, октупольным и т.д.) моментам практически отсутствуют, что существенно ограничивает возможности электростатического подхода к описанию веществ методом разложения электронной плотности по мультипольным моментам микрочастиц согласно (18).

Обычно область приложений метода разложения по мультипольным моментам ограничивается большими расстояниями между микрочастицами. Это область межмолекулярных взаимодействий (область физического связывания микрочастиц, когда электронные оболочки атомов и молекул не перекрываются). Сегодня представляется возможным распространить данный метод и на малые расстояния между микрочастицами (см. раздел 2).

Таким образом, с одной стороны, имеем интуитивное понимание электростатической природы химической связи, подкрепленное многолетним опытом исследований строения и динамики молекул, и, с другой стороны, претензии квантово-волновой парадигмы на ее исключительную роль в теоретической химии. Как сейчас выясняется, надежды на решение центральной проблемы химии – проблемы химической связи, не оправдались. Причиной тому является отход от эмпирического пути исследования вещества и переход к абстрактным математическим построениям. Потребовалось почти столетие, чтобы окончательно осознать этот печальный для науки о веществе факт.

Осознание этого факта шло по пути понимания причинной обусловленности молекулярного строения электронным строением атомов, образующих молекулу. Появились новые данные по потенциалам ионизации и поляризуемостям, которые позволили совершенно по-новому взглянуть на строение атомов, и объяснить их способность к связыванию в более устойчивые структуры. Анализ этих данных позволил в конечном итоге разработать непротиворечивую модель электронного строения атомов, которая, в свою очередь, стала ключом и естественным фундаментом для построения модели электронного строения молекул. Сегодня выстраивается цепь логически обусловленных звеньев: электронное строение атомов → природа химической связи → электронное строение молекул. Следуя этой логике, обратимся к рассмотрению модели электронного строения атомов.

2. Диполь-оболочечная модель атома

Исходной для последующего рассмотрения нами принята основополагающая и всесторонне апробированная оболочечная модель Н. Бора, которая в последующем нашла свое логическое развитие в виде диполь-оболочечной модели атома [9, 19,20].

Согласно данной модели атом представляет собой многослойную структуру вложенных друг в друга электронных сферических оболочек. Устойчивость атомов достигается благодаря динамическому равновесию сил кулоновского притяжения электронов в центральном поле ядра и центробежных сил отталкивания вращающихся электронов. Радикальный шаг в

усовершенствовании оболочечной модели атомов был сделан в результате введения в описание модели количественных критериев на основе ряда измеряемых энергетических и геометрических величин. В рамках диполь-оболочечной модели многочастичную (много-электронную) систему удалось свести к двухчастичной (двухзарядовой) системе, состоящей из остова, имеющего положительный заряд $+eN_n$ (N_n – число электронов на внешней n -й оболочке), и заряда внешней оболочки как системы взаимосвязанных между собой N_n электронов. Энергия связи $\mathcal{E}$ электронов внешней оболочки обусловлена совокупным действием сил кулоновского притяжения валентных электронов к остову атома и сил взаимного отталкивания электронов внешней оболочки. Электроны каждой оболочки образуют одну из правильных конфигураций с равноудаленными электронами, так что: атомы I группы таблицы Менделеева приобретают точечную конфигурацию, атомы II группы – линейную (зеркально-симметричную относительно ядра), атомы III группы – тригональную, атомы IV группы – тетраэдрическую и т.д. вплоть до атомов VIII группы, которым соответствует гексаэдрическая (кубическая) конфигурация. Согласно данной модели электроны локализованы в положении вершин перечисленных фигур. Электроны каждой отдельной оболочки тождественны, а их энергии вырождены. Для описания данной модели необходимо и достаточно иметь два параметра: n – номер оболочки (или номер периода) и N_n – число электронов на n -й оболочке. Данная статическая модель атома совместима с динамическим поведением электронов в предположении, что каждый электрон вращается вокруг ядра (остова атома) либо по круговой (для одно- и двухэлектронных оболочек), либо на независимой эллиптической орбите (для многоэлектронных оболочек), фокус которой совпадает с центром (ядром) данного атома. При этом каждая электронная оболочка сохраняет свою конфигурацию за счет самосогласованного движения электронов в центральном поле ядра (остова) и взаимного кулоновского отталкивания электронов одной оболочки. Эллиптические орбиты образуют розетку с числом электронов, равным числу валентных электронов. В результате у атома формируются выделенные направления с повышенной электронной плотностью, которые обеспечивают направленность связей в процессе организации структуры молекул и плотных веществ.

Существенным признаком диполь-оболочечной модели является дипольное строение электронных оболочек атома. Каждая оболочка атома представляет совокупность локальных дипольных моментов, образуемых каждым из электронов данной оболочки и остовом атома. Понятие локальный дипольный момент соответствует общему определению дипольного момента как системы связанных между собой положительного $+e$ и отрицательного $-e$ зарядов, находящихся на расстоянии d , так что $p = ed$ [17]. Каждый из локальных дипольных моментов P_n атома представляет собой жестко связанные между собой заряды одного из электронов выделенной оболочки и остова, т.е. $P_n = ea$, где a – радиус данной оболочки. Мерой жесткости диполя P_n выступает энергия связи электрона с остовом (или атомом). Локальные дипольные моменты представляют собой векторы, исходящие из центра атома в виде веера направленных лучей. Результирующий дипольный момент атома представляет собой векторную сумму локальных диполей P_n , а его величина всецело определяется степенью симметрии конфигурации электронных оболочек.

У атомов I группы таблицы Менделеева по одному электрону на внешней оболочке, которые образуют с остовом по одному локальному дипольному моменту P_n . Он и определяет результирующий дипольный момент атома, т.е. $P = P_n = ea$. Наличие у атомов I группы дипольного момента P объясняет их чрезвычайно высокую химическую активность.

Атомы II группы имеют по 2 электрона на своих внешних оболочках, расположенных симметрично относительно ядра атома, и соответственно два локальных дипольных момента, равных по величине и обратных по направлению. Поэтому результирующий момент равен

нулю $\bar{P}_l + \bar{P}_l = P = 0$. Электрическая нейтральность атомов II группы объясняет их относительно невысокую химическую активность. В силу симметричной конфигурации электронов атомов III и IV группы, их результирующие дипольные моменты также равны нулю $\sum P_l = 0$.

Для последующего рассмотрения материала важно отметить то, что образование атомов идет по пути повышения размерности геометрических фигур: атомам I группы соответствует нуль-мерная (точечная) конфигурация, атомам II группы – одномерная (линейная), атомам III группы – двумерная (плоскостная), атомам IV группы – трехмерная (объемная). В соответствии с принципом минимума потенциальной энергии, оболочки атомов принимают симметричные конфигурации, а именно: точечная, зеркально симметричная, тригональная и тетраэдрическая. Т.е. последовательность формирования электронных оболочек атомов идет в строгом соответствии с повышением пространственной размерности.

У атомов V группы на их внешних оболочках размещаются по 5 электронов. Строение молекул типа NH_3 позволяет предположить, что из 5 эллиптических орбит четыре из них занимают вершины динамического тетраэдра (как у атомов IV группы), а пятый электрон-орбита занимает одну из четырех свободных вершин куба, в который вписан тетраэдр. В результате две орбиты выстраиваются вдоль одной из диагоналей куба, так что соответствующие им локальные дипольные моменты P_l нейтрализуют друг друга и дают в результате нулевой дипольный момент. По принятой в химии терминологии – это так называемая неподеленная пара электронов. В диполь-оболочечной модели – это два равных и разнонаправленных диполя P_l , нейтрализующие активность друг друга, объясняя естественным образом физический смысл и химические свойства «неподдельной пары». Оставшиеся три «свободных» электрона-орбиты образуют тригонально-пирамидальную конфигурацию с характерными тетраэдрическими углами, сохранившимися от своей тетраэдрической структуры. Соответствующие им 3 локальных диполя дают результирующий дипольный момент $P = 3P_l \cos \varphi = P_l$ (2φ – тетраэдрический угол между локальными диполями).

Таким образом, у атомов V группы диполь-оболочечная модель предсказывает наличие у них собственного дипольного момента $P \approx P_l$. Этот вывод находит свое подтверждение в факте высокой химической активности атомов V группы, которые стремятся к образованию молекул с насыщенными связями (типа N_2), а также строением молекул, типа NH_3 , PH_3 , AsH_3 с группой симметрии C_{3v} .

У атомов VI группы с шестью валентными электронами 2 пары электронов – орбит выстраиваются вдоль 2-х диагоналей куба в результате дозаполнения двух вершин куба, в который первоначально был вписан тетраэдр. В результате образуются две пары взаимнокомпенсированных локальных дипольных момента, дающих попарно нулевые дипольные моменты (две «неподеленные пары»). Оставшиеся два электрона образуют два локально дипольных момента P_l , которые дают результирующий дипольный момент $P = P_l \cos \varphi$ (φ – угол между диполями P_l). Таким образом, атомы VI группы также обладают собственным дипольным моментом $P \approx 1.4P_l$. Данный вывод подтверждается высокой химической активностью атомов VI группы, которые стремятся образовывать молекулы с насыщенными связями (типа O_2), а также строением молекул типа H_2O , H_2S , SeH_2 , имеющих конфигурацию изогнутой молекулы группы симметрии C_{2v} .

У атомов VII группы таблицы Менделеева из общего числа 7 валентных электронов 3 пары электронов выстраиваются вдоль трех диагоналей куба и один электрон встраивается в одну из оставшихся вершин данного куба. Тем самым три пары локальных дипольных

момента образуют нулевые дипольные моменты вдоль 3-х диагоналей куба и один локальный дипольный момент, образованный остовом атома и седьмым электроном, так что результирующий дипольный момент атомов VII групп отличен от нуля и равен $P = P_A$. Данный вывод подтверждается высокой химической активностью атомов VII группы, стремящихся образовать молекулы с насыщенными связями, типа F_2 , а также дипольным строением молекул, типа HF , HCl , HBr .

У атомов VIII группы 8 валентных электронов образуют 4 пары локальных дипольных момента, выстроенные вдоль 4-х диагоналей куба и дающих нулевой результирующий дипольный момент. Данный вывод подтверждается химической инертностью атомов благородных газов и их октаэдрической конфигурацией.

Таким образом, атомы I, V, VI и VII групп имеют собственные дипольные моменты, которые выступают причиной возникновения сильных диполь-дипольных взаимодействий и объясняют тем самым механизм взаимного притяжения атомов.

Атомы остальных групп в силу симметричных конфигураций их внешних оболочек не имеют собственных дипольных моментов и в целом они электрически нейтральны. Тем не менее их химическая активность достаточно высока для того, чтобы обеспечить условия для связывания атомов в более устойчивые соединения.

Механизм связывания атомов можно объяснить наличием у них локальных дипольных моментов. На малых межатомных расстояниях локальные диполи атомов стремятся расположиться таким образом, чтобы нейтрализовать заряды друг друга. То есть они стремятся расположиться так чтобы положительный заряд диполя одного атома находился вблизи отрицательного заряда диполя другого атома и наоборот. В результате возникают силы диполь-дипольного взаимодействия, обеспечивающие связывание атомов. Интенсивность этих сил существенно меньше аналогичных сил между атомами, которые имеют собственные дипольные моменты, и данное обстоятельство следует учитывать при анализе химической связи атомов II, III, IV и VIII групп таблицы Менделеева.

Кроме электростатических сил, которые преобладают в формировании химической связи атомов, также всегда присутствуют дисперсионные и поляризационные силы взаимодействия, природа которых обусловлена нежесткостью электронных оболочек атомов [21].

3. Природа и механизмы образования химической связи

Обратимся к анализу химической связи, руководствуясь логикой причинной обусловленности строения молекул электронным строением атомов.

3.1. Молекула водорода

Предельно простое строение имеет атом водорода. Можно ожидать, что и строение молекулы водорода будет также наипростейшим. На рис. 1а показаны атомы, соответствующие модели Резерфорда-Бора. Пунктиром показаны круговые орбиты атомов в их невозмущенном состоянии. Ядро и электрон жестко связаны между собой (энергия связи $\mathcal{E}_H = 13.6 \text{ эВ}$) и образуют дипольный момент (показаны стрелками).

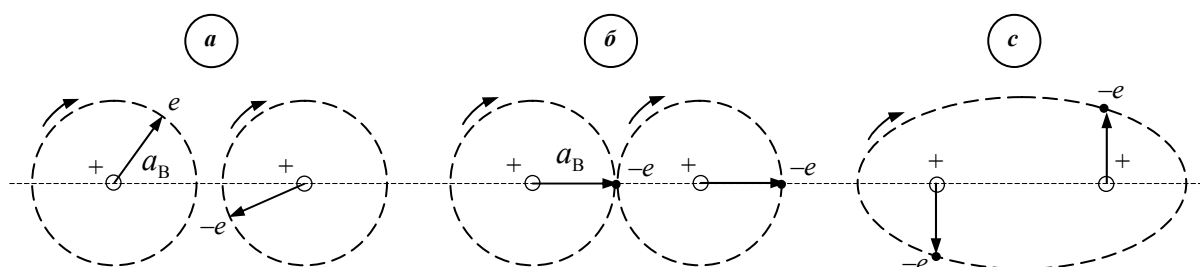


Рис. 1. Схема формирования химической связи

На относительно больших расстояниях между атомами действуют преимущественно электростатические силы притяжения, возникающие между двумя диполями, так что

$$u = -\frac{2p^2}{r^3} \cos \varphi, \text{ где } r - \text{межатомное расстояние, } \cos \varphi - \text{угол между осями диполей } P \text{ [21].}$$

По мере сближения атомов диполи стремятся к взаимной ориентации типа «голова – хвост» (см. рис. 1б). На расстояниях порядка $r \approx 1\text{Е}$ энергия притяжения атомов водорода достигает величины $u \approx (6-8) \text{ эВ}$. Этой энергии достаточно для того, чтобы обеспечить взаимное проникновение атомов. На расстояниях между ядрами $r < 2a_{\text{Б}}$, при которых электронные оболочки перекрываются, взаимодействия приобретают характер заряд – зарядовых. Электрон одного атома попадает в поле притяжения ядра другого атома и наоборот; при дальнейшем сближении атомов возникают силы отталкивания между ядрами и электронами, принадлежащими разным атомам (рис. 1в). При этом для того, чтобы обеспечить устойчивость вновь образуемой системы, электроны обоих атомов должны сохранить вращательное движение. Это возможно осуществить, если электроны обоих атомов перейдут на одну общую для них траекторию как показано на рис. 1в. Устойчивость образованной таким образом молекулы достигается благодаря балансу сил центробежного вращения электронов в кулоновском поле ядер, сил кулоновского притяжения каждого ядра электронами и кулоновского отталкивания ядер и электронов. В результате совокупного действия этих сил в системе устанавливается динамическое равновесие между ядрами и электронами, соответствующее минимальному расстоянию между ядрами и максимально удаленными друг от друга электронами, находящимися предположительно на эллиптической орбите.

Правомерность предлагаемой модели молекулы водорода с общей эллиптической орбитой может быть подтверждена следующими доводами: 1) атомы в составе молекулы (их внешние полусферы) сохраняют свою исходную электронную конфигурацию, что подтверждается, в частности, приблизительным равенством потенциалов ионизации атомов водорода и образуемых из них молекулы; 2) ядра и электроны атомов, образующие молекулу, представляют два одинаковых и разнонаправленных дипольных момента, которые дают результирующий нулевой дипольный момент, обеспечивая молекуле электрическую нейтральность и соответственно присущую молекулам водорода предельно высокую инертность; 3) устойчивость 2-х электронных орбит подтверждается электронным строением гелийподобных атомов [9]; круговые орбиты можно рассматривать как частный случай эллиптических орбит.

Исходя из данной модели молекулы, рассмотрим две характерные конфигурации электронов (рис. 2). Конфигурация с максимально разнесенными друг от друга электронами расположенными вдоль оси молекулы, приведена на рис. 2а. Устойчивость данной конфигурации достигается благодаря балансу внутримолекулярных сил: с одной стороны, сил кулоновского притяжения ядер к дальним электронам, т.е. притяжения ядра 1 к электрону 2 и ядра 2 к электрону 1, с другой стороны, – сил взаимного отталкивания ядер. В первом приближении энергию связи между атомами можно представить в виде

$$u_{\parallel} = \frac{-2e^2}{l+a} + \frac{e^2}{l}, \quad (19)$$

где l – равновесное расстояние между ядрами, a – радиус атомов, составляющих молекулу водорода, e – элементарный заряд.

Первый член данного уравнения представляет собой энергию притяжению каждого из ядер 1(2) электроном 2(1) в соответствии законом Кулона. Здесь коэффициент 2 учитывает одновременное действие сил со стороны обоих электронов, стремящихся удержать ядра в положении равновесия. Второй член представляет энергию кулоновского отталкивания ядер,

находящихся на расстоянии l . Вклады кинетической энергии электронов центробежного отталкивания в этой схеме разнонаправлены и взаимно компенсируются.

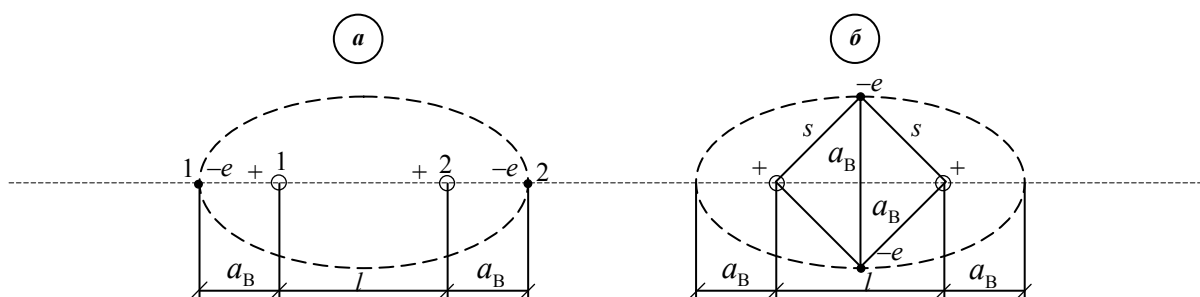


Рис. 2. Схема двухатомной молекулы с

а) максимально удаленными друг от друга электронами;

б) минимально удаленными друг от друга электронами

Аналогичное уравнение можно записать для конфигурации с минимальным расстоянием между электронами (рис. 2б).

$$u_{\perp} = -\frac{4e^2}{s} \cos \varphi + \frac{e^2}{l}, \quad (20)$$

где s – расстояние между каждым из электронов и ядрами, φ – угол между осью молекулы и направлением связи ядро – электрон.

Здесь первый член представляет результирующую энергию кулоновского притяжения

ядра вдоль оси молекулы, обусловливаемую действием электронов. Замена $\cos \varphi = \frac{l}{2s}$ в (20) дает

$$u_{\perp} = \frac{-2e^2 l}{(a_B)^2 + (l/2)^2} + \frac{e^2}{l}. \quad (21)$$

Подстановка в (21) известных величин $l = 0.74 \text{ \AA}$, $a_B = 0.53 \text{ \AA}$ дает $u_{\parallel} = 3.2 \text{ эВ}$, $u_{\perp} = 6.2 \text{ эВ}$. Этот результат отличается от экспериментально определяемой энергии диссоциации $\Delta = 4.74 \text{ эВ}$ [2, 11].

Однако при расчете энергии связи u не было учтено то, что в отличие от электрона на круговой орбите атома водорода каждый из электронов на эллиптической орбите испытывает дополнительное притяжение со стороны второго ядра. Следуя принятой выше модели, можно рассчитать энергии связи электрона в молекуле водорода. В соответствии с рис. 2а запишем энергию связи электрона как сумму потенциальной энергии в поле обоих ядер с учетом их кинетической энергии, так что

$$\mathcal{E} = -\frac{e^2}{2a_B} - \frac{e^2}{2(a_B + l)} + \frac{e^2}{l + 2a_B}, \quad (22)$$

где первый член – энергия связи электрона 1 с ядром 1, второй член – энергия связи электрона 1 с ядром 2 и электроном 2 с ядром 1, третий член – энергия взаимного отталкивания электронов друг от друга.

Энергия связи электрона на эллиптической орбите является постоянной величиной, поэтому в принятом здесь приближении можно ограничиться одним уравнением. Подстановка известных величин a_B и l в (22) дает $\mathcal{E} = 15.3 \text{ эВ}$, что в пределах погрешности измерения

соответствует потенциалу ионизации молекулы водорода $I = 15.4$ эВ. Увеличение энергии связи электрона должно сопровождаться соответствующим уменьшением расстояния между ядром и электроном. Расстояние между ядром и электроном в точке наибольшего удаления (точка 1 на рис. 2) можно определить по формуле

$$\mathcal{E}_m = -\frac{e^2}{2a_m}, \quad (23)$$

где a_m – радиус атома, соответствующий расстоянию между ядром и электроном в точке наибольшего удаления от ядра.

Скорректированная величина a_m по (23) равна $a_m = 0.47E$. Подстановка ее в (19) дает для энергии связи $u_{||} = 4.3$ эВ.

Если сравнивать рассчитываемую энергию связи u с экспериментальной энергией диссоциации (являющейся энергией разрыва молекулы), то из двух энергий $u_{||}$ и $u_{\perp}$ следует принять меньшую из них, т.е. $u_{||} = 4.3$ эВ. Эта величина отличается от энергии диссоциации $\Delta = 4.74$ эВ приблизительно на 10%. Такое согласие можно считать вполне удовлетворительным, поскольку при сравнении величины u и Δ надо учитывать то, что кроме инструментальной погрешности измерения энергии диссоциации Δ значительную погрешность вносит неопределенность конечного состояния молекулы, обусловленного внутримолекулярной перестройкой в процессе диссоциации молекулы. Причем энергия диссоциации Δ по своему физическому смыслу должна превышать энергию связи u , поскольку в процессе диссоциации электроны с эллиптической орбиты переходят на круговые орбиты атомов и неизбежно попадают в межатомное пространство и тем самым увеличивают энергию, требуемую для разрыва молекулы.

Настоящая модель естественным образом объясняет эффект насыщаемости связи молекул водорода и связанную с этим эффектом их химическую инертность. Согласно принятой здесь модели электроны в молекуле располагаются на эллиптической орбите симметрично относительно центра масс. Электроны жестко связаны с ядрами и образуют диполи, равные по величине и обратные по направлению. В результате молекула оказывается электрически нейтральной и химически неактивной. Подтверждением эллиптической модели молекулы водорода может служить равенство величин $2b \approx 1.3E$, $a + l \approx 1.27E$, представляющее одно из замечательных свойств эллипса: сумма расстояний от выделенной (любой) точки эллипса до фокусов есть величина постоянная. Таким образом, предлагаемая модель молекулы водорода позволяет объяснить всю совокупность экспериментальных данных. Ее описание достигается исключительно на основании классических законов электростатики и привносит физический смысл в такие понятия как «перекрывание электронных оболочек», «корреляция электронных спинов» (в методе валентных связей), «образование общей пары электронов» (в теории Льюиса) и т.д. Достаточность электростатического описания химической связи молекулы водорода подтверждается существованием устойчивой конфигурации молекулярного иона водорода H_2^+ ($\Delta = 2.65$ эВ), у которого химическая связь «по определению» может быть только электростатической.

3.2. Атомы щелочных металлов

Атомы I группы таблицы Менделеева структурно подобны атому водорода. Согласно диполь-оболочечной модели атома (см. раздел 2) и в приближении недеформируемых оболочек они могут быть сведены к двухзарядовой системе, образуемой положительно заряженным остовом с зарядом $+e$ и электроном с зарядом $-e$. В этом случае полученные

для молекулы водорода уравнения могут быть применены к молекулам, образуемым из атомов щелочных металлов. Их объединяет признак принадлежности к одноэлектронным системам, т.е. в приближении недеформируемых оболочек атомы щелочных металлов могут быть отнесены к классу водородоподобных атомов. Другим общим для них признаком является дипольное строение электрона: жестко связанные между собой заряды остова атома (и электрона) представляют дипольный момент. Дипольное строение атомов I группы предопределяет и объясняет их чрезвычайно высокую активность, а также объясняет тот факт, что время жизни атомов в их индивидуальном состоянии очень мало, и они стремятся объединиться в устойчивые молекулярные структуры.

Для оценки величины u обратимся к уравнению (19). Рассчитанные по (19) энергии связи атомов приведены в табл. 1. Все они систематически завышены по сравнению с экспериментальными данными по энергиям диссоциации Δ и различие между ними увеличивается с увеличением порядкового номера элемента в таблице Менделеева. Этого можно было ожидать, поскольку принятая в исходном пункте модель не учитывает ряд факторов в последующем приближении к описанию действительного объекта.

Во-первых, следует учесть эффект экранирования. Ранее [9] было установлено, что именно у атомов I группы таблицы Менделеева эффект экранирования проявляется в наибольшей степени. В таблице приведены полученные в работе [9] константы экранирования σ . Эта величина характеризует прозрачность оболочки остова атома и позволяет определить заряд остова $+e\sqrt{\sigma}$, соответствующий заданному радиусу a атома. Для этого в уравнения (4) и (3) следует ввести поправку на эффективный заряд остова $+e\sqrt{\sigma}$, так что

$$u_{\parallel} = -\frac{2e^2\sqrt{\sigma}}{l+a} + \frac{e^2\sigma}{l} \quad (24)$$

Рассчитанные по (24) энергии $u_{\parallel}$ приведены в таблице. Величины $u_{\parallel}$ систематически завышены по сравнению с энергиями диссоциации Δ . Наблюдаемое различие связано с несовершенством принятой выше модели эллиптической орбиты молекулы.

Табл. 1. Данные для расчета энергии химической связи между атомами в составе молекул и энергии диссоциации

Молекула	l , Е [22]	a , Е [9]	a_{oc} , Å	σ^2 [9]	$u_{\parallel}$, эВ по (19)	u_{p-p} , эВ	u_{q-p} , эВ	u , эВ	Δ , эВ [20]
H ₂	0.74	1.53	—	1	4.3	—	—	—	-4.74
Li ₂	2.67	0.53	0.1	1.31	-0.65	+0.06	-0.03	-0.6	-1.1
Na ₂	3.08	1.58	0.15	1.25	-1.05	+0.1	-0.04	-1.0	-0.7
K ₂	3.9	1.88	0.22	1.29	-0.9	+0.15	-0.05	-0.8	-0.5
Rb ₂	4.1	1.93	0.25	1.27	-0.9	+0.15	-0.05	-0.8	-0.45
Cs ₂	4.3	2.1	0.29	1.28	-0.8	+0.25	-0.05	-0.6	-0.4

Согласно диполь оболочечной модели переход к атомам III и последующим группам сопровождается формированием независимых эллиптических орбит [9]. Известно, что энергия связи электрона на эллиптической орбите зависит от эксцентриситета эллипса, так что [23]

$$\mathcal{E}_{эл} = \mathcal{E}_{кр} (1 - \varepsilon^2) \quad (25)$$

Отличительной особенностью атомов I группы (по сравнению с атомом водорода) является наличие у них внутренних оболочек. Данное обстоятельство приводит к появлению дополнительных вкладов в энергию внутримолекулярных взаимодействий, которые обусловлены дипольной структурой оболочек остовов атомов, а также конечной упругостью их оболочек.

Поправку на нежесткость (упругость) остова атомов в составе молекулы можно оценить

по известному выражению для так называемой дисперсионной энергии $u_d = -\frac{\alpha_{oc}e^2}{2r^4}$, где e – заряд электрона, α_{oc} – поляризуемость остова, r – расстояние между электроном и остовом. В приложении к молекуле это выражение принимает вид

$$u_d = \frac{2\alpha_{oc}e^2}{2(l+a)^4}, \quad (26)$$

где α_{oc} – поляризуемость остова каждого из атомов молекулы, $(l+a)$ – эффективное расстояние между одним из электронов и остовом второго атома, коэффициент 2 в числителе учитывает вклад в энергию u обоих электронов.

Оценка вклада u_d в общую энергию u дает численные значения величины u_d , не превышающие 0.1 эВ, что позволяет на данном этапе исследований пренебречь данной поправкой.

Другая вновь появившаяся поправка связана с дипольным строением электронных оболочек атомов, в том числе их остовов. Согласно диполь-оболочечной модели атомов их оболочки представляют собой совокупность локальных дипольных моментов P_l . В целом остовы атомов в составе молекулы нейтральны и в силу симметричной конфигурации их оболочек суммарный дипольный момент каждого остова равен нулю. Однако на относительно малых расстояниях между остовами необходимо учитывать то, что центры локальных диполей остовов, имеющих разное направление по отношению к его центру, не совпадают. Этот эффект приводит к возникновению «остаточных» дипольных моментов остовов, которые дают соответствующие вклады в результирующее внутримолекулярное взаимодействие. В первом приближении можно выделить два вклада – энергию диполь-зарядового взаимо-

действия, в общем случае определяемую как $u_{q-p} = -\frac{pq}{r^2}$ [21], и энергию диполь-дипольного

взаимодействия $u_{p-p} = -\frac{2p^2}{r^2}$ [21]. В приложении к рассматриваемой проблеме химической связи

$$u_{q-p} = -\frac{2pq}{(l+a_{oc}/2)^2} - \frac{2pq}{(l-a_{oc}/2)^2} = -\frac{4e^2a_{oc}}{(l+a_{oc}/2)^2} - \frac{4e^2a_{oc}}{(l-a_{oc}/2)^2}, \quad (27)$$

где $p = 2p_l$, $q \approx e$, a_{oc} – радиус остова, $p_l = qa_{oc}$.

Здесь первое слагаемое представляет энергию взаимодействия заряда остова q с диполем P остова, имеющим направление вовне связи, а второе слагаемое – энергию взаимодействия заряда q с диполем P , направленным вовнутрь связи. Подстановка в (27) известных величин дает величины u_{q-p} , которые приведены в табл. 1.

Энергию диполь-дипольного взаимодействия остовов атомов можно определить по формуле

$$u_{p-p} = -\frac{2p^2}{(l+a_{oc})^3} - \frac{2p^2}{(l-a_{oc})^3} = -16e^2a_{oc}^2 \left(\frac{1}{(l+a_{oc})^3} + \frac{1}{(l-a_{oc})^3} \right), \quad (28)$$

где l – расстояние между остовами, $p = 2p_l$, $p_l = a_{oc}e$, a_{oc} – радиус остовов; первое слагаемое представляет энергию диполь-дипольного взаимодействия, соответствующую однонаправленным локальным дипольным моментам остовов; второе слагаемое также представляет энергию диполь-дипольного взаимодействия, но разнонаправленных локальных дипольных моментов.

Рассчитанные по (28) величины приведены в табл. 1. Видно, что рассчитанные энергии связи u систематически завышены по сравнению с энергиями диссоциации Δ атомов. Конечно, на данном этапе исследований трудно было бы ожидать лучшего согласия между величинами u и Δ , если учесть что сами величины энергии относительно невелики и погрешности определения входящих в расчетные уравнения величин оказываются весьма значительными. Важно другое. Между рассчитываемыми и измеряемыми величинами наблюдается явная корреляция. Существенным представляется и то, что вводимые поправки «работают» и отражают характерные особенности электронного строения атомов.

Таким образом, для гомоядерных молекул, образованных из атомов I группы таблицы Менделеева, приемлема двухцентровая модель, согласно которой оба электрона вращаются на общей эллиптической орбите; такая система удерживается в устойчивом состоянии в поле ядер, которые располагаются в фокусах воображаемого эллипса. Энергия связи между атомами, представляющая химическую связь, определяется исключительно электростатическими взаимодействиями между зарядами ядер и электронов. Тем самым продемонстрирована принципиальная возможность на основе простых выражений выполнять инженерные расчеты для гомоядерных молекул и давать количественную оценку прочности таких молекул. Очевидно, что аналогичные модели и теоретические построения могут быть разработаны и для более сложных атомно-молекулярных систем.

3.3. Гидриды элементов таблицы Менделеева

В структурном отношении удобными для изучения химической связи являются гидриды простых элементов (НЭ). При изучении химической связи гидридов элементов будем исходить из общепринятых представлений об их электрической природе [7], а также руководствоваться принципом причинной обусловленности свойств химической связи свойствами и электронным строением атомов, вступающих в химическую связь.

В разделе 3.2 была предложена модель химической связи, основанная на обобществлении пары электронов, предоставляемых атомами, которые образуют молекулу. В приложении к молекулам НЭ эта модель предполагает обобществление электрона атома водорода Н с одним из электронов элемента Э на общей квазиэллиптической орбите (рис. 3).

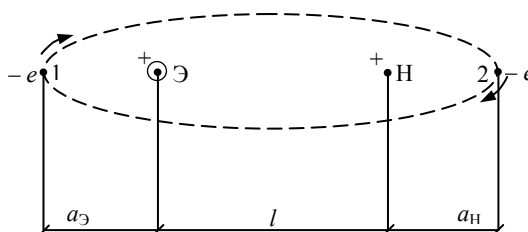


Рис. 3. Схематическое изображение молекул гидридов элементов

Устойчивость молекул НЭ достигается в результате баланса сил притяжения между остовом атома Э и электроном 2 плюс между протоном водорода Н и электроном 1, — с одной стороны, и сил отталкивания между остовом атома Э и протоном. Согласно диполь-оболочечной модели остов атома Э имеет единичный положительный заряд $+e$. На основании уравнения баланса сил на линии связи имеем

$$u = \frac{-e^2}{a_{\text{Н}} + l} - \frac{e^2}{a_{\text{Э}} + l} + \frac{e^2}{l}, \quad (29)$$

где l — расстояние между остовом атома Э и протоном Н, $a_{\text{Э}}$ — радиус атома Э, $a_{\text{Н}}$ — радиус атома водорода Н.

Данные расчета энергии связи атомов Э и Н сведены в табл. 2. На основании этих данных построены графики зависимостей энергии связи u от номера атома в периодах (рис. 4а) и в группах (рис. 4б). Получено вполне приемлемое согласие с данными по энергиям диссо-

циации Δ , подтверждающее правомерность уравнения (29) и принятой при его выводе электростатической модели. Уровень согласования рассчитываемых и экспериментальных данных ограничивается на сегодняшний день погрешностью измерения величины Δ , которая может достигать 20% и более [24].

Табл. 2. Рассчитанные и экспериментальные данные по энергиям связи атомов в молекулах гидридов элементов

Период	Элемент	l , Е	a , Е	Δ , эВ	u , эВ
1	H	0.74	0.53	4.74	4.3
	Li	1.59	1.75	2.4	2.1
2	Be	1.30	0.89	2.1	3.3
	B	1.34	0.70	3.5	4.0
	C	1.12	0.58	3.5	4.4
	N	1.04	0.49	3.3	4.7
	O	0.97	0.43	4.4	5.0
	F	0.92	0.38	5.9	5.4
3	Na	1.89	1.35	2.0	2.2
	Mg	1.73	0.88	1.4	3.5
	Al	1.65	0.75	3.0	3.9
	Si	1.52	0.66	3.0	4.1
	P	1.43	0.58	3.2	4.5
	S	1.34	0.52	3.6	4.7
	Cl	1.27	0.48	4.5	4.9
4	K	2.24	2.14	1.8	2.1
	Ca	2.0	1.07	1.7	3.2
	Ga	1.66	1.2	2.8	2.9
	Ge	1.54	0.35	3.2	3.4
	As	1.52	0.77	2.3	3.8
	Sc	1.46	0.65	3.2	4.2
	Br	1.41	0.57	3.7	4.3
5	Rb	2.37	2.19	1.8	2.0
	Sr	2.15	1.09	1.7	3.1
	In	1.84	1.95	2.5	3.0
	Sn	1.77	1.0	2.6	3.3
	Sb	1.70	0.85	2.7	3.6
	Te	1.66	0.75	2.4	3.8
	I	1.61	0.7	3.1	3.9
6	Cs	2.49	2.38	1.8	1.9
	Ba	2.23	1.19	1.8	2.9

В принципиальном отношении уравнение (29) может быть уточнено введением поправок на эффект экранирования и на дипольное строение атомов в составе молекул (разд. 3.2). Для гидридов атомов эти поправки оказываются меньшими по сравнению с гомоядерными молекулами рассмотренными в разделе 3.2. Тем более, что на данном этапе исследований важным представляется установление общих закономерностей в формировании химической связи молекул.

Из представленных на рис. 4а графиков видно, что поведение энергии связи атомов в зависимости от порядкового номера N атома в каждом из периодов таблицы Менделеева имеет вполне регулярный и предсказуемый характер. Их величины u закономерно увеличиваются по мере увеличения порядкового номера N атома в периоде, отражая тем самым результат увеличения заряда остова атома и соответствующее ему уменьшение межатомного расстояния в молекулах гидридов. Крутизна зависимостей $u(N)$ снижается при переходе от 2-го периода к последующим периодам, что объясняется увеличением соответствующих межатомных расстояний и как следствие этого – уменьшением энергии

связи молекул. Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости $u(N)$ 2-го и 3-го периодов почти совпадают, отражая тем самым структурную идентичность этих периодов. Приблизительно такое же поведение наблюдается и у зависимостей $u(N)$ 4-го и 5-го периодов. Отличие в том, что при $N = 2$ у этих зависимостей имеет место характерный излом, обусловленный дополнительным заполнением внутренних оболочек [9]. Наклон зависимости $u(N)$ для $N = 1-2$ у всех молекул приблизительно одинаков, что свидетельствует о структурной идентичности химической связи. С увеличением порядкового номера N атома Э линейность зависимости $u(N)$ нарушается в связи с переходом от круговых орбит электронов к эллиптическим [9].

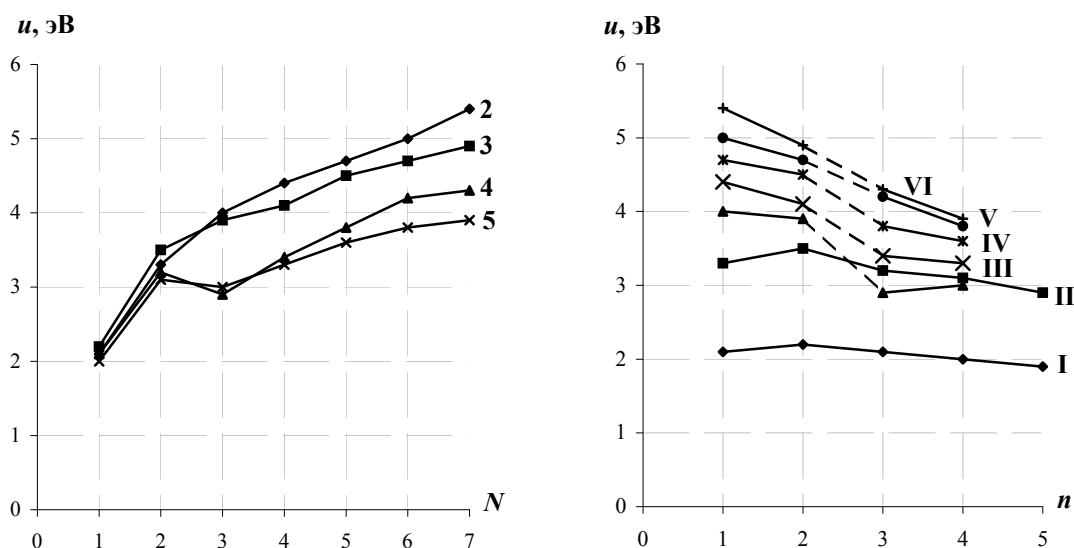


Рис. 4. Зависимость энергии связи $u(N)$ от порядкового номера в каждом из периодов и зависимость энергии связи $u(n)$ от порядкового номера n атома Э в N -й группе таблицы Менделеева

На рис. 4б приведены зависимости энергии связи молекул от порядкового номера n атома Э в N -й группе. Относительно гладкие зависимости $u(n)$ наблюдаются у молекул НЭ, образуемых атомами I и II групп, что, по-видимому, связано со спецификой круговых орбит этих атомов. Остальные зависимости носят существенно нерегулярный характер, связанный с тем, что при переходе к 4-му и последующим периодам начиная с III группы изменяется способ формирования атомов. Сначала идет заполнение внутренних оболочек так называемыми d - и f -электронами при фиксированном числе валентных электронов; и только после завершения внутренних оболочек восстанавливается процесс заполнения внешних оболочек атомов. Такой характер формирования электронных оболочек неизбежно приводит к нарушению аддитивности энергий u в ряду n . На рис. 4б данное обстоятельство проявляется в скачках энергии u на участке $n = 2-3$ (показано пунктирными линиями).

В целом зависимости $u(N, n)$ на рис. 4 иллюстрируют характер формирования химической связи гидридов элементов. Интенсивность связи (прочность) всецело определяется параметрами исходных атомов – зарядами их остовов и их геометрией. Общая тенденция такова, что прочность сцепления атомов возрастает по мере уменьшения радиуса атомов Э.

Анализ полученных данных по энергиям связи u простейших 2-х атомных гидридов элементов показывает, что формирование химической связи имеет единообразный характер, соответствующий принятой для них 2-х центральной электростатической модели. Данный вывод подтверждается корректностью описания данной модели по (29) для всех 2-х атомных гидридов элементов. Химическая связь молекулярных гидридов различается только

количественно, оставаясь по механизму своего формирования чисто ковалентной. Гидриды атомов могут служить наглядным примером генетической обусловленности свойств и строения молекул структурой составляющих их атомов. И главное: предлагаемая модель подтверждает электростатическую природу химической связи и объясняет механизм формирования химической связи на основании гипотезы дипольного строения атомов.

Выводы

Предложена и обсуждается двухцентровая модель химической связи, основанная на законах электростатики. Формирование химической связи достигается благодаря дипольной структуре атомов, обеспечивающей притягивающий характер взаимодействия атомов. Химическая связь представляет собой молекулярную орбиту в виде эллипса (квазиэллипса) в фокусах которого находятся остовы атомов, а синхронно вращающиеся электроны на орбите находятся на максимальном удалении друг от друга. Устойчивость молекулы является следствием баланса сил притяжения между электронами и остовами атомов, с одной стороны, и сил отталкивания между электронами на молекулярной орбите и сил отталкивания положительно заряженных остовов (ядер) атомов. Число химических связей в молекуле определяется числом валентных электронов у структурообразующего атома.

Литература

- [1] Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. С.234-236.
- [2] Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. школа. 1997. 280с.
- [3] Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир. 2001. 519с.
- [4] Бейдер З. Атомы в молекулах. М.: Мир. 2001. 532с.
- [5] Корольков Д.В. Теоретическая химия. Т. 1. М.: Академия. 2007.
- [6] Долгушин М.Д. Эвристические методы квантовой химии. М.: Эдиториал УРСС. 2001. 208с.
- [7] Голубев А.Н. Динамика химической связи. Кирово-Чепецк.: изд-во ОАО Кирово-Чепецкий химический комбинат, 2004. 202с.
- [8] Ганкин В.Ю., Ганкин Ю.В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции. М.: Изд-во Граница. 2007. 320с.
- [9] Потапов А.А. Электронное строение атомов. Регулярная и хаотическая динамика. Москва-Ижевск. 2009. 264с.
- [10] Минкин В.Н., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высш. школа. 1979. 407с.
- [11] Флайгер У. Строение и динамика молекул. М.: Мир. 1982. Т.2. 872с.
- [12] Эткинс П. Кванты. М.: Мир. 1977. 496с.
- [13] Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. Т.1. М.: Мир. 1982. 652с.
- [14] Гиллеспи Р., Харгиттай И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. 296с.
- [15] Бор Н. Избранные научные труды. М.: Наука. 1970. Т.1. С.318-375.
- [16] Губкин А.Н. Физика диэлектриков. М.: Высш. Школа. 1971. 272с.
- [17] Потапов А.А. Деформационная поляризация. Новосибирск: Наука. 2004. 511с.
- [18] Флайгер У. Строение и динамика молекул. Т.1. М.: Мир. 1982. 408с.
- [19] Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. 1982. 312с.
- [20] Потапов А.А. Электронное строение атома: основа периодической системы элементов. Бутлеровские сообщения. 2008. Т.13. №1. С.12-37.
- [21] Потапов А.А. Оболочечная модель атомов и периодическая система элементов. Бутлеровские сообщения. 2006. Т.10. №7. С.1-23.
- [22] Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог МГУ. 2000. 292с.
- [23] Киттель Ч., Найт В., Рудерман М. Механика. М.: Наука. 1983. 448с.
- [24] Свойства неорганических соединений. Справочник. М.: Химия. 1983. 392с.