

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ И ЭНЕРГИИ ГЕТЕРОПОЛЯРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТЕРМИНАХ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ¹

© 2001 В.М. Яковлев,² В.А. Терентьев³

Дан обзор работ, посвященный основным итогам использования термохимического метода Лайнуса Полинга в исследованиях энергетики химических связей. Показано, что электроотрицательность (ЭО) — функция, зависящая от координат элемента в периодической системе и валентного состояния атома, — является определяющей характеристикой при оценках значений степени ионности i и энергии диссоциации D_{AB} гетерополярной связи $A - B$ (без дополнительного притяжения каких-либо геометрических параметров). Уточнены процедура вычисления i и аддитивно-мультипликативное выражение D_{AB} , в котором в качестве ионных мультипликативных составляющих фигурируют величины ЭО.

1. Полярность и ионность химической связи

Важнейшими характеристиками межатомной химической связи являются полярность p и ионность i . С этими свойствами веществ непосредственно связаны параметры взаимодействия, а, следовательно, как объемные, так и поверхностные явления. Параметр p показывает, насколько взаимно смещены центры тяжести отрицательного и положительного зарядов в связи, т.е. выражает асимметрию распределения электронной плотности при перекрывании атомных орбиталей, а также при последующем кулоновском взаимодействии за счет частичного разделения зарядов. Согласно критерию, предложенному в 1928 г. Фаянсом, а затем широко использованному Полингом, величина p выражается отношением дипольного момента связи μ_{AB} к произведению элементарного заряда e на межъядерное расстояние R [1]. Из этого приближения следует [2], что

$$p = R_d/R, \quad (1.1)$$

где R_d — плечо диполя.

Таким образом, при $R_d = R$, когда противоположные по знаку заряды двухатомной молекулы будут раздвинуты на расстояние, равное R , такая молекула будет

¹Представлена доктором химических наук профессором Л.А. Онучак.

²Яковлев Виктор Михайлович, кафедра безопасности жизнедеятельности и химии Самарского института инженеров железнодорожного транспорта, 443066, г. Самара, 1-й Безымянный пер., 18.

³Терентьев Валерий Алексеевич, кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

чисто ионной. Величина степени ионности связи определяет эффективный заряд e^* на атоме в молекуле согласно выражению

$$e^* = \rho i e,$$

в котором учтен порядок связи ρ . Хотя на практике величина p часто служила мерой процента ионности химической связи, в общем случае эти характеристики не могут быть отождествлены. Поскольку структуру реальной полярной молекулы нельзя свести к системе точечных зарядов, сосредоточенных в центрах заряженных атомов — ионов, то определение величин e^* через μ_{AB} имеет сугубо условный характер [3]. Действительно, во многих случаях обнаруживаются значительные расхождения между величинами p , оцененными из дипольных моментов и данными по e^* , полученными при использовании методов инфракрасной и рентгеновской спектроскопии, а также расчетными способами. Различие между параметрами p и i следует уже из анализа формулы (1.1), которая предусматривает пропорциональную связь величины полярности с отношением R_a/R , что в реальности не наблюдается [2]. Как известно [3], чем более ионной является химическая связь, тем труднее осуществить дальнейшее сжатие электронных оболочек. Кроме того, при переходе от полярной молекулы к чисто ионной структуре силы притяжения резко возрастают, что соответствует более сильному, чем линейное, укорачиванию межъядерного расстояния. Величины i и μ_{AB}/eR в общем случае могут различаться между собой потому, что измеряемый на опыте дипольный момент зависит не только от ионного момента $\mu_i = \pm e^* R$, но также содержит вклад μ_c , обусловленный различиями электронных плотностей сочетаемых атомов без какого-либо переноса заряда. К тому же, как показал в 1942 г. Коулсон, выражение для μ_{AB} должно дополнительно включать члены, связанные с гибридизацией атомных орбиталей μ_h и влиянием изолированных электронных пар на форму и заполнение молекулярных орбиталей μ_e . Из перечисленных составляющих μ_{AB} наиболее значительны по величине вклады μ_i и μ_c , тогда как μ_e сравнительно невелик. При этом следует отметить, что наблюдаемая в некоторых случаях близость или даже совпадение значений μ_{AB}/eR и i , например среди молекул галогеноводородов, обусловлена противоположностью знаков μ_c и μ_h и в результате взаимной компенсации всех вкладов в μ_{AB} , кроме μ_i [4]. В работе [5], где при теоретическом анализе дипольных моментов ионных молекул были учтены не только эффективные заряды и поляризуемости атомов, но также моменты перекрывания орбиталей и отталкивания электронных оболочек, была установлена связь между i и p в виде следующей формулы:

$$i \approx p \left(1 - \frac{\alpha_A^{(i)} + \alpha_B^{(i)}}{R^3} \right)^{-1}, \quad (1.2)$$

где $\alpha^{(i)}$ — статическая поляризуемость иона.

Соотношение (1.2) позволяет объяснить наличие заметных расхождений между численными величинами i и $p = \mu_{AB}/eR$ в некоторых полярных молекулах. Например, для CsF $i \approx 0.82 - 0.85$ [6, 7], а $p = 0.70$, причем полярность фторидов спадает в ряду: $p_{NaF} > p_{KF} > p_{RbF} > p_{CsF}$.

Однако величина i изменяется в противоположном направлении, что объяснено монотонным увеличением поляризуемости катиона при переходе от NaF к CsF [8].

Позднее тем же автором предлагалось также еще более простое соотношение между i и p [9], учитывающее лишь зависимость от длины межатомной связи:

$$\frac{i}{p} \approx \frac{3}{2} \frac{R_0}{R}. \quad (1.3)$$

Здесь $R_0 = 0.1$ нм — размерный коэффициент.

Соотношение (1.3) удовлетворительно выполняется для умеренно полярных связей, однако в случае соединений ионного типа оно приводит, как правило, к неадекватным результатам.

Строгое квантовохимическое определение степени ионности осуществляется путем анализа волновых функций, полученных при решении геометрической оптимизационной задачи. Однако на практике в большинстве случаев такой путь оказывается нерациональным и в итоге неприемлемым [10]. В рамках приближенной квантовохимической трактовки параметр i аппроксимирует соотношение между интегралами перекрывания реальной и ковалентной связей [11]. Аналогичный смысл имеет также отношение квадратов весовых множителей гомеополярной и ионной волновых функций в методе валентных связей [16]. Чаще всего для оценок i используются термодимические расчеты (см., например, [12–15]). Так, автор работы [9], используя соотношение (1.3), получил выражение, согласно которому величина i пропорциональна разности между D_{AB} и $\bar{D}_{AB} = (D_{AA}D_{BB})^{1/2}$, т.е. ионному дополнению Δ_i в рамках мультипликативного приближения Полинга для энергий связей:

$$i \approx \Delta_i / \zeta, \quad (1.4)$$

где $\zeta = 4.90$ эВ.

Проверка этой формулы показывает занижение вычисленных величин i для йодидов, бромидов и хлоридов щелочных металлов (ЩМ) и, наоборот, некоторое завышение результатов для CsF и RbF . Более адекватные результаты могут быть получены, если в (1.4) вместо постоянного множителя ζ подставлять опытные энергии диссоциации. Тогда

$$i \cong \Delta'_i / D_{AB}. \quad (1.5)$$

В формуле (1.5) параметр i отождествлен с относительным значением Δ'_i , которое в общем случае, охватывающем любые моногалогениды металлов, равно $[D_{AB} - c\bar{D}_{AB}] / D_{AB}$. Здесь коэффициент c принимает значения 1 и 2 соответственно для моновалентных и поливалентных металлов.

Роль ионности в образовании химической связи может быть продемонстрирована также в результате сопоставления энергетических характеристик гетерополярных молекул AB и соответствующих им молекулярных ионов AB^+ [14]. Облегчение ионизации с ростом полярности связей AB указывает на то, что электрон удаляется от неметалла B , вызывая при этом исчезновение первоначально доминировавшей кулоновской составляющей энергии связи. Поэтому опыт свидетельствует о резком ослаблении рассматриваемых гетероатомных связей при ионизации молекул. Учитывая, что в приближении двухэлектронной связи для случая описываемого процесса примерно вдвое убывает и гомеополярная компонента, С.С. Бацанов [16] представил параметр ионности в виде

$$i \approx 1 - 2D_{AB^+} / D_{AB}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) является частным случаем формулы (1.5) при $c = 1$: $D_{AB^+} = \eta(D_{AA}D_{BB})^{1/2}$ и $\eta = 1/2$. Однако в реальности множитель $\eta < 1/2$ и изменяется антибатно i . Поэтому оценки i из (1.6) всегда больше фактических значений, и это отклонение тем сильнее, чем более полярно рассматриваемое соединение.

Таким образом, учета изложенных выше структурно-химических и термодимических подходов недостаточно для количественного описания полярности и ионности химических связей. В связи с этим по-прежнему актуальным является дополнительный учет электрохимических характеристик взаимодействующих атомов. В

качестве таких характеристик Полинг в 1932 г. предложил использовать электроотрицательности (χ) [1], т.е. свойства, выражающие способность атома в молекуле или кристалле удерживать валентные электроны. Существующие в настоящее время аппроксимации $p(x_A, x_B)$ и $i(x_A, x_B)$ нельзя считать удовлетворительными. Хотя первоначально χ были введены так, чтобы представить Δ_i через квадрат их разности, т.е. с целью элиминации ковалентного вклада, проблема корректного вычисления электростатической компоненты энергии химической связи остается "ахиллесовой пятой" известных подходов (см., например, [15, 17]). Целью настоящей работы является рационализация способов оценки полярности и ионности, а также энергии гетерополярной химической связи в зависимости от χ .

2. Электроотрицательность как индивидуальная характеристика связанного атома

В настоящее время известно много различных подходов к определению электроотрицательности, которые можно классифицировать в рамках трех основных систем: термохимической, ионизационной и геометрической [15]. Поскольку χ определяется средней энергией внешних электронов связанного атома, то она зависит от его валентного состояния и гибридизации с участием различных типов состояний электронов. Поэтому наиболее физически обоснованной представляется ионизационная шкала χ Бацанова [14], а также ее последующие аналогичные модификации [15], [18–23]. Несмотря на усовершенствование методик нахождения χ , в отдельных случаях по-прежнему сохраняются значительные расхождения между численными значениями их оценок, полученных в рамках различных способов представления χ . В первую очередь это относится к согласованию значений χ ионизационной и термохимической систем [15, 17]. Учитывая предложение [18, 19] считать электроотрицательность третьим измерением периодической таблицы и мнение [24] о необходимости унификации рассматриваемого параметра как фундаментального неизменного свойства химического элемента, целесообразно проиллюстрировать на простом примере возможность установления зависимости χ от атомных характеристик. Для этого в работе [25] за основу взят геометрический способ определения χ , а именно формула Вильямса (см. [14]), связывающая параметр x с номером группы ν элемента и его ковалентным радиусом r :

$$x \approx 0.76(\nu/r)^{0.7}. \quad (2.1)$$

Принимая во внимание результаты работ [26, 27], можно заключить, что зависимость χ от r в выражении потенциала (2.1) должна быть опущена, но зато в неявном виде учтена в корректировочном множителе f — некоторой функции экранирования валентного электрона внутренними оболочками и "соседними" электронами внешнего слоя. Согласно существующим представлениям, коэффициент f зависит от главного квантового числа n [27, 28] и числа ν типов энергетически вероятных одноэлектронных состояний связанного атома [29], а также от отношения ν/n . Предлагаемое выражение для χ имеет следующий вид [25]:

$$x \simeq b f \nu^{0.66}, \quad (2.2)$$

где $b = 1 \text{ эВ}^{1/2}$, $f = [1 + 0.036(\nu/n)]/[1 + 0.1(n + \nu - 3)]$.

В формуле (2.2) за основу аппроксимации f взята форма ее зависимости от ν [28], в которой принят во внимание эффект ослабления $f(\nu)$ при увеличении числа

квантовых слоев. Кроме того, учитывается, что энергия электрона в многоэлектронном атоме зависит не только от n , но и от наличия в валентной оболочке атома электронов различных типов состояний. При возрастании ν , т.е. с появлением новых "подготовленных" состояний, туннелирование электронов на соседние вакантные орбитали с близкими по величине уровнями энергии уменьшает их "проникающую" способность, а, следовательно, и притяжение к ядру атома.

Соотношение (2.2) удовлетворительно описывает числовые значения ЭО всего массива элементов основных групп (кроме H и He) для характерных валентностей атомов. При вычислениях x согласно предлагаемой методике, в отличие от ряда известных подходов [15, 17, 24, 30, 31], не требуется знание размеров атомов или длин химических связей. В случае элементов, проявляющих переменные степени окисления, формула (2.2) оценивает средние величины x , соответствующие набору проявляемых валентностей. При повышении валентности, когда внутренние электроны становятся внешними, как известно [4], увеличивается эффективный заряд ядра, а, следовательно, возрастает электроотрицательность. Этот эффект, связанный с ослаблением экранирования внешних электронов внутренними, может быть приближенно учтен добавлением инкремента $(0.40 - 0.11x)/x$ к исходному значению ЭО для низшей валентности при повышении последней на единицу [32]. Аналогичный результат достигается, если снизить соответствующее значение параметра ν в формуле (2.2) на $3/2$. Известны и другие способы учета влияния валентности атома на его ЭО (см., например, [15, 17]). В табл. 1 приведены примеры оценок ЭО, относящиеся к типичным металлам — щелочным и щелочноземельным (ЩЗМ), а также галоидам, которые будут использованы ниже при вычислениях p , i и D_{AB} гетерополярных связей.

Таблица 1

Результаты вычислений электроотрицательностей атомов щелочных, щелочноземельных металлов и галоидов в сопоставлении с известными данными об этой характеристике

Элемент	Тип гибридизации	ν	n	ν	$x, \text{эВ}^{1/2}$	
					расчет по (2.2)	известные значения
<i>Li</i>	<i>s</i>	1	2	1	1.02	1.03 [28]
<i>Na</i>	<i>s</i>	1	3	1	0.92	0.86 [33]
<i>K</i>	<i>ds</i>	1	4	2	0.78	0.78 [28]
<i>Rb</i>	<i>s</i>	1	5	1	0.77	0.77 [28]
<i>Cs</i>	<i>s</i>	1	6	1	0.72	0.76 [15]
<i>Ca</i>	<i>dsp</i>	2	4	3	1.15	1.08 [15]
<i>Sr</i>	<i>dsp</i>	2	5	3	1.07	1.03 [15]
<i>Ba</i>	<i>dsp</i>	2	6	3	1.00	1.00 [14]
<i>F</i>	<i>sp</i>	7	2	2	3.70	3.70 [15, 17]
<i>Cl</i>	<i>sp</i>	7	3	2	3.26	3.13* [15, 17, 34]
<i>Br</i>	<i>sp</i>	7	4	2	2.95	2.96* [15, 17, 34]
<i>I</i>	<i>sp</i>	7	5	2	2.71	2.74* [15, 17, 34]

* Среднее значение из результатов термохимического и ионизационного методов.

Как видно, согласие полученных оценок с рекомендуемыми значениями ЭО хорошее.

3. Зависимость полярности и ионности химической связи от электроотрицательностей взаимодействующих атомов

Известно, что в случае полярной ковалентной связи смещение синглетной пары электронов в сторону одного из атомов и возникающий при этом эффективный заряд возрастают симбатно увеличению разности ЭО $\Delta x = |x_A - x_B|$. Количественно этот эффект обычно трактуется на основе зависимости между полярностью p , определяемой из экспериментальных моментов связей μ_{AB} и Δx . Было установлено, что зависимость $p(\Delta x)$ не является общей для любых гетероатомных систем, а представляет собой семейство S -образных кривых, каждая из которых справедлива отдельно для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов [35, 36].

Следует отметить, что ход указанных кривых существенно изменяется при переходе к соединениям ионного типа. Сопоставление данных, свидетельствующих о немонотонности зависимостей $p(\mu_{AB})$ [8, 36], с ЭО атомов (см. [14–16], а также табл. 1) показывает, что при сравнительно больших Δx наблюдается даже некоторая тенденция антибатности p и Δx . Это касается не только упомянутого выше примера с фторидами ЩМ, но и изменений полярности в рядах $KCl - RbCl - CsCl$, $NaBr - KBr - RbBr - CsBr$ и $RbI - CsI$ [8]. Из этих примеров ясно, почему принимавшиеся ранее попытки [9, 37–40] описать μ_{AB} с помощью аналитических зависимостей от Δx носят ограниченный характер.

Поскольку разность ЭО выражает лишь ионный момент связи, рассмотрим, насколько пригодны известные способы для количественной аппроксимации $i(\Delta x)$. Согласно Некрасову [29, 41],

$$i \approx \frac{\Delta x}{x_A + x_B}. \quad (3.1)$$

Формула (3.1) была получена исходя из представлений метода BC , согласно которым число заполнения n_A пропорционально относительной электроотрицательности атома A , откуда $i = |n_A - 1|$ и следует соотношение (3.1). В основе этого определения лежит известное положение о пропорциональности "избыточного" заряда на атоме кулоновскому интегралу, мерой которого может служить ЭО [12]. Однако из анализа простой модели двухатомной молекулы в приближении Хюккеля следует, что такой вывод справедлив только при малой разности Δx , когда связи слабополярны [42]. Данное обстоятельство является причиной сильного занижения значений i , вычисленных из (3.1), для умереннополярных и сильнополярных соединений (при $\Delta x \gtrsim 1$ эВ^{1/2}). Более адекватное описание n_A предусматривает дополнительный учет в выражении (3.1) "жесткости" связи $A - B$ по отношению к рассматриваемому атому [38, 43]. Аналитическое выражение i , учитывающее указанный эффект путем добавления поправки на сродство к электрону F^v , было получено Урусовым [12] в рамках приближенной трактовки метода МО ЛКАО:

$$i \approx \frac{\Delta x}{(x_A + x_B) - (f_A^v + f_B^v)}. \quad (3.2)$$

Здесь, в соответствии с корреляцией Маллика, принимается, что $x = 0.35X^v$ (X^v — орбитальная электроотрицательность (эВ)) [44]; $f^v = 0.35F^v$; согласно [45] для грубых оценок в (3.2), наряду с энергиями F^v в валентном состоянии атома, могут быть использованы также значения F для основного состояния.

Вычисления по формуле (3.2) оказываются завышенными по сравнению с экспериментом при сравнительно малых и больших различиях в ЭО взаимодействующих атомов. В промежуточном интервале изменений Δx , т.е. при $1.2 - 1.8 \text{ эВ}^{1/2}$, выражение (3.2), напротив, заметно занижает величину оценок i . Улучшение результатов расчета параметра ионности двухатомных молекул в диапазоне $\Delta x \approx 1.2 - 2.0 \text{ (эВ}^{1/2})$ достигается при использовании другого аналога соотношения (3.1) [46]:

$$i \approx \frac{3}{2} \frac{\Delta x}{x_A + x_B}. \quad (3.3)$$

Следует отметить, что формула (3.3) пригодна и для нахождения i в гетерополярных хемосорбционных связях на поверхности переходных металлов, если принять, что $x = 0.35\Phi$ (Φ — работа выхода электрона) [47–49]. Менее обоснованным и точным является допущение простой линейной зависимости i от Δx при описании взаимодействия атомов с металлическими адсорбентами [50–52].

Согласно Полингу [1], ионность связи может быть представлена в виде единого для всех молекул AB выражения, описываемого S -образной кривой:

$$i \approx 1 - \exp(-a\Delta x^2), \quad (3.4)$$

где $a = 0.22 \text{ эВ}^{-1}$ [14]. Формула (3.4), первоначально проверенная на галогеноводородах (они рассматривались в качестве реперных точек графика $i(\Delta x)$), впоследствии нашла широкое применение в структурной химии [4, 8, 14] и в настоящее время принимается в качестве канонической [15]. Однако выяснилось, что и уравнение (3.4) недостаточно адекватно описывает значения i [9, 35, 36, 38]. Во многих случаях наблюдаются большие отклонения опытных величин i от подсчетов согласно (3.4). Например, из данных, указанных в [12, 16] следует, что эффективные заряды e^*/e атомов во взаимных соединениях галоидов, а также йодидах, бромидов и хлоридах ЦМ заметно выше, чем оценки i по формуле (3.4). С целью получения более приемлемых результатов предлагалось увеличить множитель a в (3.4) до 0.25 эВ^{-1} [1] и даже до 0.29 эВ^{-1} [9]. Но такая мера приводит к сильному преувеличению оценок ионностей галогеноводородов и фторидов ЦМ. Таким образом, добиться кардинального улучшения результатов для любых классов полярных соединений путем соответствующего варьирования параметра a в показателе экспоненты (3.4) невозможно. Обнаруживаемая неточность оценок степени ценности по формуле Полинга объясняется тем, что корреляционная зависимость $i = f(\Delta x)$ не может быть единой, т.к. величина i — относительная, а разность Δx — абсолютная характеристика, имеющая неодинаковый масштаб для различных типов молекул [35, 36].

Незбекот в работе [39] привел убедительные аргументы в пользу применения вместо Δx нормированной разности ЭО $\overline{\Delta x} = \Delta x / \langle x \rangle$ ($\langle x \rangle$ — среднее значение между x_A и x_B). При этом выяснилось, что лучшие результаты корреляции получаются, если в качестве $\langle x \rangle$ принять не среднее арифметическое $x_A + x_B / 2$, как в функции (3.1), а среднее геометрическое $(x_A x_B)^{1/2}$. Однако использование аналитической зависимости вида (3.4) с $\langle x \rangle$, взятыми в мультипликативной форме, не привело, в целом, к удовлетворительным итогам при количественном описании ионного характера связи [40]. В этом случае указанная зависимость, описываемая очень слабо изогнутой S -образной кривой, дает неплохие результаты для галогенидов ЦМ с максимальными Δx . В случае связей с малой и умеренно-большой полярностью она приводит к сильно заниженным оценкам параметра i . При этом попытка улучшения методики [40] путем замены $\langle x \rangle = (x_A x_B)^{1/2}$ на константу $1.5 \text{ эВ}^{1/2}$ также оказалась неэффективной [16].

В работе Барбе [32] было предложено аппроксимировать степень ионности отношением Δx к x_B ($x_B > x_A$). Такой подход позволил сформулировать правило, согласно которому соединение будет обладать ионным характером связи, если Δx превысит половину ЭО более электроотрицательного элемента в данной паре. Автором показано [2], что соотношение $\Delta x = \Delta x/x_B$ выражает не степень ионности, а истинную полярность p_* , определяемую "конкурентной борьбой" между A и B за связывающие электроны.

В формуле

$$p_* = \frac{\Delta x}{x_B} = 1 - \frac{x_A}{x_B} \quad (3.5)$$

величины x_A и x_B количественно характеризуют способность каждого из атомов A и B обладать парой валентных электронов, а значение x_B , кроме того, характеризует максимальную разность Δx , необходимую для превращения полярной связи в чисто ионную ($A^+ B^-$). Поэтому через p_* оцениваются долевые коэффициенты ковалентной и ионной канонических структур. Применение относительной величины Δx дало возможность свести семейство кривых $p(\Delta x)$ в одну общую зависимость $p(\Delta x)$ (рис. 1) [35, 36]. Хотя величины p_* и p не тождественны [36], указанная монотонная

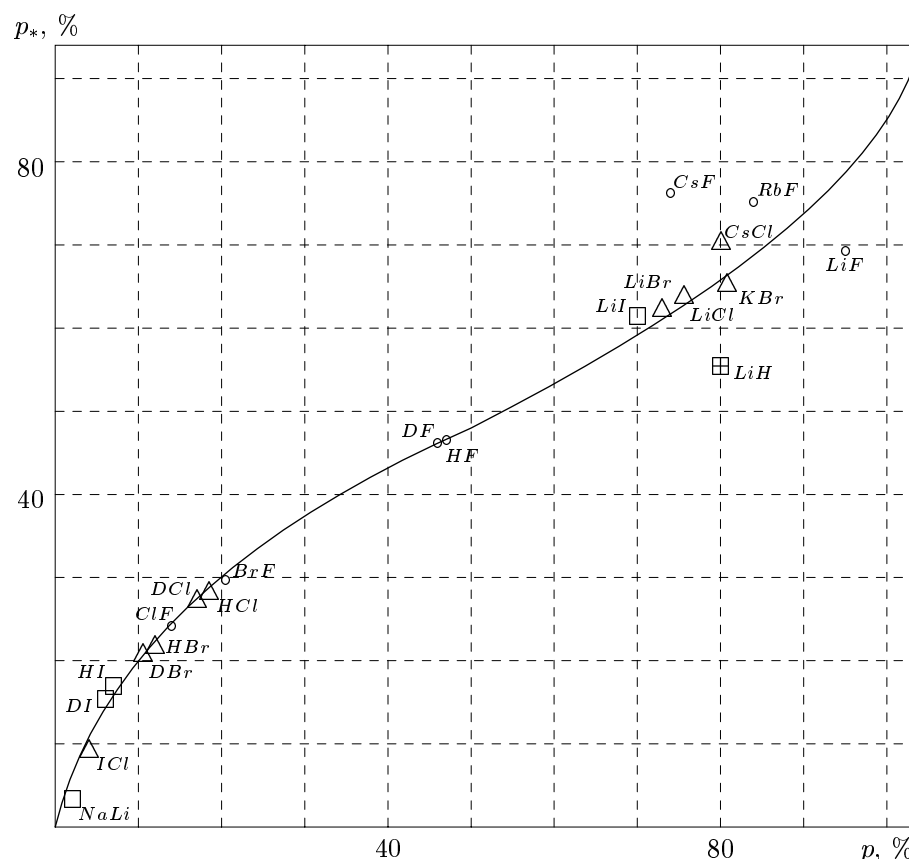


Рис. 1. Единая зависимость экспериментальных p от параметров p_* (в рамках ионизационной шкалы ЭО) [36]

зависимость является общей линией регрессии для всех галогенидов. Использование уточненной шкалы ЭО показывает, что $p_* \leq p$ в интервале $0.4 \lesssim p_* < 0.74 - 0.76$,

тогда как в диапазонах $p_* < 0.4$ и $p_* > 0.74 - 0.76$, $p_* > p$. Величина p_* может быть аппроксимирована зависимостью, аналогичной формуле Полинга:

$$p_* \approx 1 - \exp(-\overline{\Delta x}). \quad (3.6)$$

От выражения, использованного в работе [40], это соотношение отличается вхождением $\overline{\Delta x} = \Delta x / (x_A x_B)^{1/2}$ не в квадрате, а в первой степени. Несмотря на различный вид зависимостей $p_*(\Delta x)$ в формулах (3.5) и (3.6), они приводят к близким показателям. Для бинарных соединений с $p_* \lesssim 0.5$ оба выражения дают идентичные результаты. При $p_* \gtrsim 0.5$ оценки по (3.6) немного выше по величине, чем соответствующие результаты из (3.5) (максимальное относительное отклонение p_* от (3.5), достигаемое в случае CsF , равно 4%).

Полученные значения p_* могут быть использованы для нахождения ионностей. Действительно, если предположить, что отклонения найденных из эксперимента точек зависимости $p(p_*)$ от регрессионной кривой на рис. 1 обусловлены суммарным вкладом всех компонентов μ_{AB} , кроме μ_i , то указанная кривая и должна описывать величины $i(p_*)$. Поскольку надежных опытных данных об ионностях связей $A - B$ недостаточно для заключения об адекватности такого подхода, необходимо располагать также аналитическим способом представления $i(p_*)$. Оказалось, что для этой цели может быть применена функция (3.4) с $\overline{\Delta x}$:

$$i \simeq 1 - \exp(-a_* p_*^2). \quad (3.7)$$

При определении коэффициента a_* в выражении (3.7) учтем, что исходная формула Полинга лучше всего описывает значения i фторидов [36]. Тогда из формул (3.4) и (3.7), с учетом x_F (табл. 1), получим $a_* = a x_B^2 = 3.0$. На рис. 2 сопоставлены величины p_* и i фторидов: при $\Delta x \lesssim 1.6 \text{ эВ}^{1/2}$ $i < p_*$, тогда как при $\Delta x \gtrsim 1.6 \text{ эВ}^{1/2}$ $i > p_*$.

В табл. 2 указаны полярности, вычисленные по формуле (3.5), и дана сводка итогов привлечения рассмотренных расчетных способов, пригодных для нахождения степени ионности. Из приведенных данных следует, что оценки по формуле (3.7) удовлетворительно согласуются с результатами [7, 36] графической аппроксимации $i(p_*)$. Наблюдается также близость оценок из (3.7) к усредненным литературным данным об i (табл. 2 и рис. 2). Соотношения (1.5), (3.3) и (3.4) дают более значительные расхождения с известными сведениями об эффективных зарядах атомов в различных бинарных соединениях.

Хотя ионности химических связей могут быть грубо оценены в рамках термохимического метода из выражения (1.5), сравнение различных способов представления i убеждает в целесообразности привлечения электроотрицательностей для уточнения получаемых результатов. Наилучшее соответствие с накопленными в литературе данными об i обнаруживают оценки по формуле (3.7). Отметим, что ионности, близкие к найденным в настоящей работе значениям, могут быть получены также при более громоздких вычислениях в рамках известной процедуры на основе принципа выравнивания ЭО [53–58].

4. Зависимость энергий диссоциации связей от электроотрицательностей

Согласно исходной дефиниции Полинга (1932 г.), в которой постулировалось равенство Δx^2 тепловому эффекту реакции $\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = AB$, величина D_{AB} является

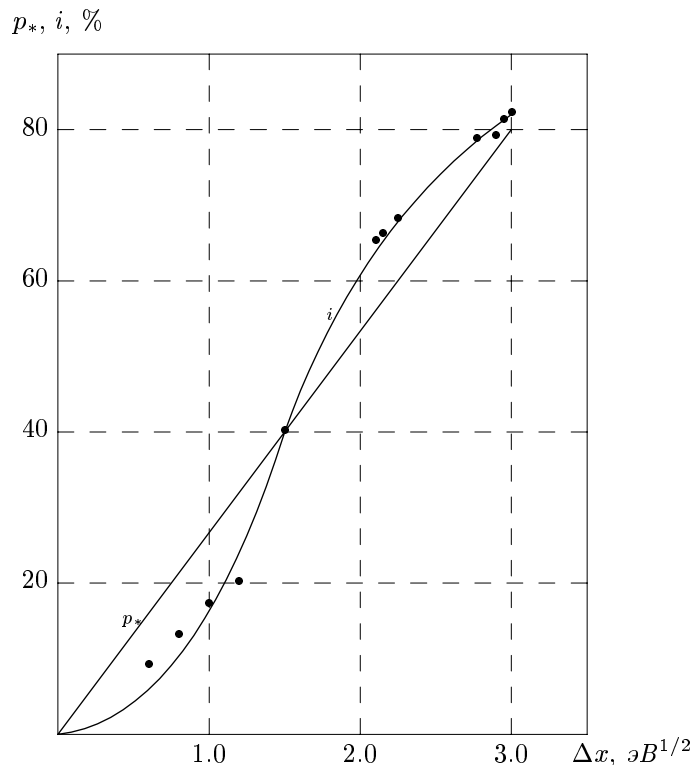


Рис. 2. Сопоставление значений параметра p_* с вычисленными из (3.7) и известными (точки) величинами ионностей i связей в двухатомных молекулах фторидов элементов, указанных в табл. 1 (а также HF), с различными разностями электроотрицательностей

функцией энергий гомоатомных связей и электроотрицательностей, т.е. в заданной гетероатомной системе AB она зависит только от ее полярности [1]. В дальнейшем этот подход был усовершенствован Полингом и Шерманом [1, 59] в результате замены среднеарифметического на среднегеометрическое значение от D_{AA} и D_{BB} , т.е. $\overline{D}_{AB}$ в выражении гомеополярной составляющей энергии диссоциации:

$$D_{AB} = \overline{D}_{AB} + 1.30 \Delta x^2 (\text{эВ}). \quad (4.1)$$

Такая замена аддитивной процедуры усреднения на мультипликативную схему позволила снизить среднюю абсолютную погрешность расчета относительно экспериментальных данных в разнообразных полярных ковалентных связях до ± 0.27 эВ [60] и привести выражение D_{AB} в соответствие с принципом выравнивания ЭО [53, 54]. Соотношение (4.1) явилось основой для последующих модификаций расчетных схем $D_{AB}(\Delta x)$, в которых использовались не только энергетические, но и геометрические характеристики атомов или их связей. В некоторых работах предлагалось даже изменить саму структуру формулы (4.1) [30, 31, 61]. Однако все попытки уточнения или полной замены этого уравнения, при дополнительном учете атомных радиусов, длин связей, поляризуемостей и валентностей, не привели к установлению универсальных зависимостей $D_{AB}(\Delta x)$ [9, 15–17, 56, 58, 60–62]. Поэтому ниже рассмотрено, насколько формула (4.1) и ее последующие термодинамические аналоги приложимы к задаче нахождения D_{AB} исходя из рекомендуемых величин ЭО (табл. 1).

Таблица 2

Полярность и результаты оценок степени ионности по рассмотренным формулам для различных моногалогенидов

Молекула	p_* , %	i , %					Литературные данные
		(1.5)	(3.3)	(3.4)	(3.7)	[7, 36]	
<i>LiF</i>	72.2	77	85	79	79	80	78 ± 4
<i>LiCl</i>	67.1	66	76	62	74	72	74 ± 5
<i>LiBr</i>	65.2	65	73	56	72	70	73 ± 4
<i>LiI</i>	62.4	63	68	47	69	67	67 ± 5
<i>NaF</i>	76.8	78	93	83	83	82	81 ± 2
<i>NaCl</i>	72.5	68	85	68	79	74	77 ± 5
<i>NaBr</i>	70.9	68	82	62	78	72	76 ± 5
<i>NaI</i>	68.6	64	78	54	76	70	72 ± 4
<i>KF</i>	78.9	82	98	85	85	83	86 ± 3
<i>KCl</i>	75.1	73	90	70	82	76	82 ± 3
<i>KBr</i>	73.6	73	87	65	80	75	79 ± 3
<i>KI</i>	71.5	72	83	57	78	73	78 ± 4
<i>RbF</i>	79.2	83	98	85	85	84	86 ± 3
<i>RbCl</i>	75.4	75	91	71	82	78	80 ± 5
<i>RbBr</i>	74.0	75	88	65	81	76	77 ± 6
<i>RbI</i>	71.9	73	84	57	79	75	76 ± 6
<i>CsF</i>	79.5	84	99	85	85	85	83 ± 3
<i>CsCl</i>	75.7	77	91	71	82	79	81 ± 5
<i>CsBr</i>	74.3	77	89	66	81	77	78 ± 5
<i>CsI</i>	72.3	76	85	58	79	76	77 ± 6
<i>CaF</i>	70.8	83	82	78	78	75*	—
<i>CaCl</i>	65.5	72	73	60	72	70*	—
<i>CaBr</i>	63.5	69	70	54	70	68*	—
<i>CaI</i>	60.6	69	65	45	67	64*	—
<i>SrF</i>	72.2	82	85	79	79	76*	—
<i>SrCl</i>	67.1	76	76	62	74	72*	—
<i>SrBr</i>	65.2	68	73	56	72	70*	—
<i>SrI</i>	62.4	72	68	47	69	66*	—
<i>BaF</i>	73.0	87	86	80	80	77*	—
<i>BaCl</i>	68.0	79	77	63	75	73*	—
<i>BaBr</i>	66.2	78	74	57	73	71*	—
<i>BaI</i>	63.5	77	70	49	70	68*	—
<i>HF**</i>	40.5	54	38	39	39	41	39 ± 1
<i>HCl**</i>	29.7	25	18	18	24	17	20 ± 2
<i>HBr**</i>	25.7	21	22	12	18	12	15 ± 3
<i>HI**</i>	19.7	14	16	6	11	8	8 ± 2
<i>IF</i>	25.9	43	22	18	18	25	20 ± 3
<i>ICl</i>	12.5	9	10	3	5	5	7 ± 3
<i>IBr</i>	7.4	5	6	1	2	2	4 ± 2
<i>BrF</i>	20.0	29	17	11	11	20	16 ± 4
<i>BrCl</i>	5.7	0	4	1	1	2	—
<i>ClF</i>	15.4	23	12	7	7	14	11 ± 4

Определены исходя из значений p_ по графику на рис. 1.

**При вычислениях принято, что $x_H = 2.20 \text{ эВ}^{1/2}$ [17].

Хигучи, Рии и Эйринг [63], основываясь на классических и квантовохимических представлениях, дали заключение о пригодности метода Полинга для описания энергий хемосорбционных связей (см. также [47, 64]) и пришли к выводу о необходимости учета долевых вкладов не только ковалентной и ионной, но и "смешанной" компонент. При этом они установили, что чисто ковалентная составляющая D_{AB} в полярных соединениях значительно меньше, чем предполагалось первоначально. С учетом этого обстоятельства уравнение (4.1) позже было представлено в другой форме [1]:

$$D_{AB} = (1 - p)\overline{D}_{AB} + p\overline{D}_{AB} + 1.30 \Delta x^2 \text{ (эВ)}. \quad (4.2)$$

Подобное подразделение D_{AB} на гомеополярную и две полярные составляющие было подтверждено на основе метода ВС [65]. Оно объясняется тем, что электроны не могут одновременно участвовать как в чисто ковалентной связи $A - B$, так и в частично ионной связи $A^+ B^-$, и всякое увеличение ковалентной компоненты энергии, т.е. первого слагаемого в (4.2), компенсирует ее уменьшение за счет перехода части электронов на ионные орбиты [14]. Поскольку при $\Delta x \geq 1.8 \text{ эВ}^{1/2}$ уравнение (4.1) приводит к сильному завышению оценок D_{AB} по сравнению с соответствующими опытными данными [66], то основное внимание в дальнейших исследованиях было сосредоточено на разработках подходов, приложимых к гетерополярным связям. Ферейра [67] показал, что в случае связей с умеренной полярностью инкремент $1.30 \Delta x^2$ в уравнении (4.1) описывает энергию $E_{\text{ст}}$, выделенную при частичном переносе заряда в результате выравнивания ЭО, тогда как применительно к соединениям ионного типа, диссоциирующим гетеролитически, энергия $E_{\text{ст}}$ равна $p(I_A - F_B)$ (I_A — первая энергия ионизации) и отвечает эндотермическому процессу. В последнем случае условие $D_{\text{cov}} + D_{\text{ion}} = \text{idem}$ нарушается, поскольку закон возрастания $D_{\text{ion}}(\Delta x)$ становится более резким. Отмеченное изменение механизма перераспределения заряда при образовании ионной связи было более строго обосновано Матча [9] в рамках разработанной этим автором неявной теории возмущений. Применив ряд допущений, он объединил D_{ion} и $E_{\text{ст}}$ в одно выражение и получил в конечном итоге, что

$$D_{AB} \approx \overline{D}_{AB} + 4.47 [1 - \exp(-0.29 \Delta x^2)] \text{ (эВ)}. \quad (4.3)$$

Ранее предполагалось, что формула (4.3) универсальна по смыслу, так как она позволяет количественно аппроксимировать значения не только основного массива слабополярных соединений, но и (в отличие от уравнения Полинга) связей ионного типа [9, 14–16].

Использование соотношения (4.3) привело к удовлетворительному согласию между расчетом и опытом при вычислении теплот образования ряда интерметаллических соединений, характеризующихся невысокой полярностью [68]. Оценки из (4.3) для ионных соединений с умеренно большой Δx выше, чем опытные данные по D_{AB} (табл. 3). Как видно, при очень больших разностях ЭО, например в случае фторидов Cs , Rb и K , аналогичные оценки значительно ниже экспериментальных энергий диссоциации. Выяснилось также (см. табл. 5), что и в случае слабополярных двухатомных молекул галогеноводородов и взаимных соединений галоидов соотношение (4.3) выполняется менее точно по сравнению с базовой формулой (4.1). При этом отклонение вычислений по (4.3) от опыта оказывается тем значительней, чем выше степень ионности рассматриваемого соединения.

Таблица 3

Результаты вычислений согласно рассмотренным выражениям энергий диссоциации гетерополярных двухатомных молекул (моногоалогенидов ЩМ и ЩЗМ),⁴ а также соответствующие им опытные значения

Соединение	$D_{AB}, \text{эВ}$					
	(4.3)	(4.4)	(4.5)	(5.5)	[69]	[15]
<i>LiF</i>	5.27	5.02	5.63	5.98	5.98	5.98
<i>LiCl</i>	4.91	4.66	4.86	4.94	4.94	4.86
<i>LiBr</i>	4.46	4.30	4.38	4.34	4.38	4.34
<i>LiI</i>	3.89	3.91	3.70	3.59	3.66	3.58
<i>NaF</i>	5.14	4.99	4.94	5.09	4.98	5.38
<i>NaCl</i>	4.83	4.53	4.29	4.26	4.26	4.27
<i>NaBr</i>	4.44	4.19	4.04	3.90	3.84	3.80
<i>NaI</i>	3.94	3.74	3.23	3.07	3.00	3.15
<i>KF</i>	5.04	4.95	5.12	5.16	5.15	5.16
<i>KCl</i>	4.74	4.43	4.52	4.40	4.41	4.49
<i>KBr</i>	4.39	4.11	4.09	3.89	3.96	3.94
<i>KI</i>	3.93	3.75	3.48	3.26	3.36	3.37
<i>RbF</i>	5.01	4.93	5.16	5.21	5.24	5.12
<i>RbCl</i>	4.71	4.39	4.55	4.46	4.45	4.44
<i>RbBr</i>	4.36	4.08	4.14	3.95	4.01	3.95
<i>RbI</i>	3.91	3.72	3.53	3.33	3.49	3.31
<i>CsF</i>	4.97	4.90	5.18	5.36	5.33	5.38
<i>CsCl</i>	4.66	4.35	4.59	4.61	4.59	4.64
<i>CsBr</i>	4.32	4.03	4.18	4.10	4.10	4.03
<i>CsI</i>	3.88	3.69	3.58	3.48	3.48	3.49
<i>CaF</i>	4.33	4.06	5.04*	5.47	5.54	5.46
<i>CaCl</i>	3.73	3.50	4.14*	4.28	4.12	4.12
<i>CaBr</i>	3.39	3.26	3.69*	3.68	3.34	3.22
<i>CaI</i>	2.92	2.99	3.03*	2.94	2.95	2.95
<i>SrF</i>	4.41	4.16	5.12*	5.52	5.62	5.62
<i>SrCl</i>	3.72	3.47	4.22*	4.35	4.16	4.20
<i>SrBr</i>	3.51	3.35	3.82*	3.81	3.43	3.45
<i>SrI</i>	2.94	2.97	3.12*	3.04	2.72	2.80
<i>BaF</i>	4.32	4.09	5.30*	5.68	6.10	5.98
<i>BaCl</i>	3.75	3.49	4.44*	4.55	4.64	4.53
<i>BaBr</i>	3.43	3.26	3.99*	3.98	3.86	3.92
<i>BaI</i>	2.99	2.99	3.33*	3.26	2.85	3.31

* Оценки D_{AB} ЩЗМ при использовании формулы $J_A^+ \approx 10.2x_A/x_H$ ($\text{эВ}^{1/2}$), вытекающей из обнаруживаемой корреляции между J_A^+ и ЭО (см. предпоследний раздел настоящего обзора). Соответственно для галоидов $J_B^- \approx 1.02x_B/x_H$ ($\text{эВ}^{1/2}$).

В работе Редди [70] предпринята попытка усовершенствования формулы (4.3) путем упрощения структуры используемого уравнения и предложено следующее вы-

⁴Здесь и ниже результаты расчетов относятся к стандартным условиям. При вычислениях использованы рекомендуемые известные значения ЭО элементов (табл. 1 и сноска к табл. 2), а также величины D_{AA} , D_{BB} , I_A и F_B (табл. 4).

ражение:

$$D_{AB} = \overline{D}_{AB} + 1.39 \exp(0.36 \Delta x) (\text{эВ}). \quad (4.4)$$

Таблица 4

Экспериментальные данные [15] по энергиям диссоциации гомоатомных связей, первым потенциалам ионизации и сродству к электрону (эВ) элементов IА и УПА подгрупп периодической системы, а также ШЗМ

Элемент	D	I	F	Элемент	D	I	F
H	4.52	13.60	0.754	Ca	0.136	6.11	0.005
Li	1.14	5.39	0.618	Sr	0.100[3]	5.69	0.020
Na	0.745	5.14	0.548	Ba	0.093[3]	5.21	0.108
K	0.55	4.34	0.501	F	1.65	17.42	3.401
Rb	0.51	4.18	0.486	Cl	2.51	12.97	3.613
Cs	0.455	3.89	0.472	Br	2.00	11.81	3.364
				I	1.565	10.45	3.059

Таблица 5

Примеры вычислений энергий диссоциации слабополярных химических связей по формулам (4.1) и (4.3), а также соответствующие опытные данные

Соединение	$D_{AB}, \text{эВ}$				Соединение	$D_{AB}, \text{эВ}$			
	(4.1)	(4.3)	[69]	[15]		(4.1)	(4.3)	[69]	[15]
$H-F$	5.66	4.87	5.86	5.91	$I-Cl$	2.18	2.18	2.15	2.19
$H-Cl$	4.49	4.36	4.47	4.48	$I-Br$	1.83	1.83	1.82	1.85
$H-Br$	3.76	3.70	3.76	3.79	$Br-F$	2.53	2.47	2.42	2.55
$H-I$	3.04	3.02	3.09	3.09	$Br-Cl$	2.28	2.47	2.23	2.25
$I-F$	2.80	2.65	2.87	2.82	$Cl-F$	2.46	2.44	2.60	2.65

Соотношение (4.4) дает возможность лишь незначительно улучшить результаты описания частично ионных связей (кроме наиболее полярных молекул), однако, как показывает сравнение вычисленных и опытных D_{AB} (табл. 3) с соответствующими полярностями (табл. 2), оно совершенно непригодно при $p_* \leq 1/2$.

Для получения более адекватных результатов во всем возможном диапазоне полярностей Терентьев [71] разработал подход, в котором используется уравнение, сходное внешне с (4.2). В основу расчетной схемы было положено аддитивно-мультипликативное выражение (АМВ) для энергии химической связи, в котором $D_{\text{ion}} \sim J_A J_B$ (J_A и J_B — ионные мультипликативные составляющие взаимодействующих атомов). Подобная аппроксимация использовалась ранее и в работе Драго [72], однако без выделения и учета долевого коэффициента ионной энергии. Такое представление D_{ion} , как и мультипликативность $\overline{D}_{AB}$, нашло дополнительное обоснование в результате привлечения квантовохимических соображений и теории вероятности [73, 74]. В рамках гетеролитического механизма разрыва связи при $x_A < x_B$ справедливо АМВ [7]

$$D_{AB} = (1 - p) \overline{D}_{AB} + p J_A J_B - p (I_A - F_B), \quad (4.5)$$

в котором в качестве полярности p использован параметр p_* (см. формулу (3.5) и табл. 2).

В указанной схеме допускается двойственность поведения произвольного атома A в соединениях и как донора ($x_A < x_B$), и как акцептора ($x_A > x_B$) электронов, поэтому условно он наделяется соответствующими значениями J_A^+ и J_A^- . При этом для цезия и фтора предусматриваются только донорная (J_A^+) и акцепторная (J_B^-) функции. Раздельный расчет указанных компонент для различных элементов осуществлялся с учетом опытных данных по D_{AA} , D_{BB} , D_{AB} , I_A , F_B [15, 69] (для интересующих систем см. табл. 3 и 4). При нормировке уравнения (4.5) по водороду условно принималось, что $J_H^+ = 100 \text{ кДж}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} = 10.2 \text{ эВ}^{1/2}$ [7]. Подобная процедура позволила с точностью $\pm 3.7\%$ отн. аппроксимировать усредненные значения J_A^+ и J_B^- (табл. 6), а также с высокой надежностью определить энергии D_{AB} в различных бинарных молекулах.⁵ Величины J , рассчитанные для одного и того же иона, но в разных молекулах практически совпали, т.е. они оказались независимы от партнера по связи, что явилось критерием справедливости АМВ [2, 7].

Таблица 6

Ионные мультипликативные составляющие ($\text{эВ}^{1/2}$) атомов ЩМ, галоидов [2], а также ЦЗМ

Элемент	J_A^+	J_B^-	Элемент	J_A^+	J_B^-
<i>Li</i>	4.81	1.33	<i>Sr</i>	4.78*	—
<i>Na</i>	4.07	1.24	<i>Ba</i>	4.64*	—
<i>K</i>	3.73	—	<i>F</i>	—	1.92
<i>Rb</i>	3.67	—	<i>Cl</i>	7.21	1.70
<i>Cs</i>	3.53	—	<i>Br</i>	6.43	1.65
<i>Ca</i>	5.01*	—	<i>I</i>	6.21	1.55

*Оценка способом, указанным в сноске к табл. 3.

5. О смысле ионных мультипликативных составляющих

В записи АМВ (4.5) предусмотрено, что при диссоциации химической связи $A-B$ первоначально образуются ионы $A^+ + B^-$, а уж затем осуществляется диспропорционирование зарядов до появления нейтральных атомов [7]. Такая схема справедлива лишь в случае типично ионных соединений [75], особенности которых отмечены в предыдущем разделе. Поэтому в случае слабой или умеренной полярности связей указанное выражение теряет физический смысл и сохраняет значение только как удобный способ количественной аппроксимации D_{AB} . Отсюда вытекает также, что в действительности каждый элемент характеризуется единственной величиной ионной мультипликативной составляющей, отражающей его донорно-акцепторные свойства.

Для выяснения факторов, определяющих параметр J , проанализируем известные соотношения для $D_{\text{ион}}$. Согласно Сандерсону [56]

⁵К еще более точным результатам приводит использование в качестве эталона сравнения значения J_{Li}^+ .

$$D_{\text{ion}} \approx 14.4 iR^{-1} (\text{эВ}), \quad (5.1)$$

где R — равновесное расстояние $A - B$.

Величины R , как известно, могут быть приближенно оценены путем суммирования постоянных значений радиусов r^* взаимодействующих атомов. Это положение оказывается справедливым и в случае гетерополярных связей. Действительно, если зафиксировать только одно значение r_B^* для типичного неметалла, например ковалентный радиус фтора $r_F = 0.71 \text{ \AA}$, то, с учетом экспериментальных длин связей [15], могут быть получены параметры $r^* \approx \text{const}$ для других галогенов и атомов ЩМ.⁶ Однако фактически в формуле (5.1) вместо R должно входить плечо диполя R_d , которое меньше, чем межъядерное расстояние [2]. Указанное обстоятельство является причиной некоторого занижения оценок D_{ion} из (5.1) по сравнению с реальными величинами ионного инкремента. Следуя принципу выравнивания электроотрицательностей и учитывая геометрический способ определения ЭО [28], аппроксимируем R_d как $2(r_A^* r_B^*)^{1/2}$. Поскольку соотношение результатов аддитивного и мультипликативного усреднений радиусов в 20-ти атомных парах "ЩМ-галоген" (исходя из данных [15]) приводит в среднем к коэффициенту 1.06 ± 0.02 , то для рассматриваемых случаев

$$D_{\text{ion}} \approx 15.26 iR^{-1} (\text{эВ}). \quad (5.2)$$

Формулу (5.2) следует сопоставить с классическим кулоновским выражением ионного взаимодействия, которое используется для аналогичных целей в процедуре атом-атомных потенциалов [79] и в различных структурно-термохимических схемах [46, 67]. Принимая во внимание, что $x = \alpha(e^*/r^*)^{1/2}$ (α — корректировочный множитель [28]), величину D_{ion} можно представить в иной форме:

$$D_{\text{ion}} = A i x_A x_B. \quad (5.3)$$

Существование зависимости (5.3) обосновывается примерной пропорциональностью между произведениями $J_A J_B$ и $x_A x_B$ (рис. 3). Таким образом, значения J атомов фактически определяются их электроотрицательностями. Хотя формулы (5.2) и (5.3) различны по своему виду, они должны в принципе дать сходные результаты. Из сравнения этих выражений вытекает, что

$$x_A x_B R \approx 15.26 A^{-1}. \quad (5.4)$$

Проверка условия (5.4) подтвердила его адекватность, поскольку опытные значения $R = f(x_A, x_B)$ (по данным о R [5] и ЭО из табл.1) удовлетворительно укладываются на одну кривую, описываемую гиперболической зависимостью (рис. 4). Тогда, с учетом (5.4), формулу (4.5) можно переписать в ином виде

$$D_{AB} \approx (1 - p_*) \overline{D}_{AB} + 2.335 i x_A x_B - p_*(I_A - F_B) (\text{эВ}), \quad (5.5)$$

в котором среднее значение числового коэффициента A найдено из соотношения (5.4). Значения энергий D_{AB} по АМВ (5.5) (табл. 3) получены аналогично вычислениям из

⁶В первом приближении сокращение длин связей $A - B$ следует отнести на счет металлов, радиусы r_A^* которых в ионных соединениях значительно ниже, чем в ковалентных связях, но несколько превышают по величине соответствующие ионные радиусы [15, 76]. Поэтому для интерпретации опытных значений R , даже в случае сильнополярных связей, отпадает необходимость использования известных уравнений Шомакера-Стивенсона [77] или Блома-Хааланда [78], учитывающих поправку на Δx .

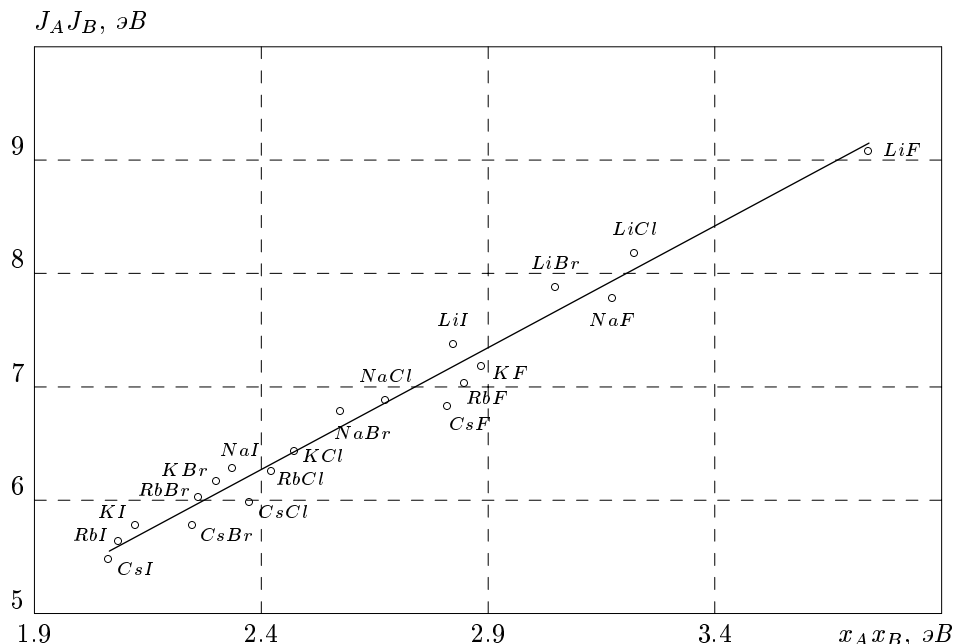


Рис. 3. Зависимость произведений ионных мультипликативных составляющих атомов, образующих молекулы галогенидов щелочных металлов, от соответствующих им произведений электроотрицательностей

формулы (4.5) с учетом рекомендуемых оценок параметра ионности по соотношению (3.7) (см. табл. 2). При этом для всего рассмотренного перечня гетерополярных соединений удается снизить среднюю погрешность вычислений с ± 4.3 отн. % до ± 2.4 отн. %.⁷

В связи с отсутствием в литературе надежных данных по ЭО большинства лантаноидов, также образующих гетерополярные связи с галоидами, формула (5.5) была привлечена для определения параметра x элементов этой подгруппы. В табл. 7 приведены соответствующие оценки, полученные при учете характеристик металлов и моногалогенидов [14, 15, 69].

Таблица 7
Оценки электроотрицательностей ($\varepsilon B^{1/2}$) лантана и лантаноидов

Эл-т	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>
ЭО	1.06	1.03	1.01	1.02	1.05	1.05	1.05	1.13
Эл-т	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>	
ЭО	1.05	1.07	1.07	1.10	1.13	1.14	1.01	

Как видно из табл. 7, найденная величина x лантана близка к известной (1.1 $\varepsilon B^{1/2}$ [15]). Следует отметить также, что полученные значения ЭО лантаноидов находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими оценками электроотрицательностей из стандартных электродных потенциалов [80].

⁷Точность совпадения расчетных и экспериментальных величин D_{AB} в случае моногалогенидов ЩЗМ примерно в 4 раза ниже, чем в случае галогенидов ЩМ.

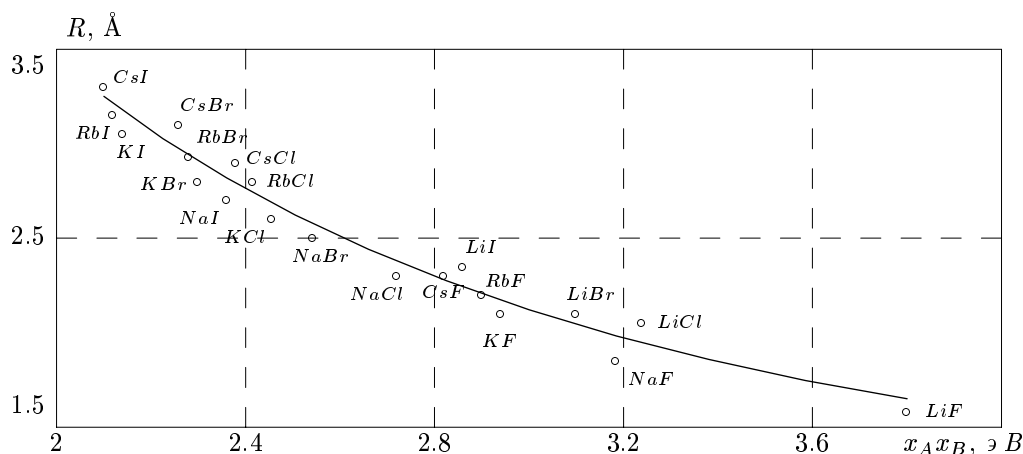


Рис. 4. Зависимость равновесного расстояния в молекулах галогенидов щелочных металлов от произведения электроотрицательностей взаимодействующих атомов

Заключение

Согласно выражению (5.3), D_{ion} зависит не только от Δx , но и от величин электроотрицательностей каждого из партнеров по связи. Используя такой подход, можно объяснить эффект насыщения при большой разнице в ЭО атомов [62], когда дальнейшее увеличение Δx приведет как к росту величины перенесенного заряда и степени ионности, так и к некоторой дестабилизации связи. В самом деле, с ростом Δx произведение $x_A x_B$ из-за убыли x_A падает сильнее, чем при этом возрастает параметр i . В работе [81] рассмотрена возможность адекватного учета этого эффекта в терминах исходного термохимического метода путем умножения полярного инкремента Δ_i в формуле (4.1) на фактор $(1 - i)^{1/2}$ при некотором увеличении первоначального числового коэффициента. Модифицированное выражение Полинга

$$D_{AB} \cong \overline{D}_{AB} + 1.40 (1 - i)^{1/2} \Delta x^2,$$

в котором использовано соотношение (3.7) для параметра ионности, позволяет получить удовлетворительные результаты по D_{AB} в любом диапазоне полярностей связей [81].

Следует отметить, что как предлагаемые схемы, так и все известные термохимические приближения непригодны для описания значений D_{AB} в гидридах ЩМ. Аномальное поведение этого типа молекул и взаимных соединений ЩМ связано со сходством электронного строения составляющих элементов и спецификой природы их химического взаимодействия [82]. К указанным особенностям относятся, в частности, очень слабое изменение электронного состояния взаимодействующих атомов, склонность к делокализации связующих электронов и, как следствие, наблюдаемая тенденция теплот образования соединений к эндоэффектам [83]. В подобных молекулах определяющим параметром различия элементов выступает сродство к электрону (СЭ) [15]. Поэтому можно предположить, что применительно к ним стабилизационная добавка в (4.1) будет равна $|F_A - F_B|$. Вычисленные по такой схеме величины D_{AB} , с учетом справочных данных из табл. 4, для LiH , NaH , KH , RbH и CsH составляют соответственно 2.40, 2.04, 1.83, 1.78 и 1.72 (эВ), что очень близко к опыту

и вычислениям *ab initio* [60]. Аналогичная оценка для $CsLi$ (0.87 эВ) практически совпадает с усредненным значением по данным из работ [7, 9].

Кроме выделенных исключений в подавляющем большинстве других случаев электроотрицательность может служить определяющим параметром при нахождении ионности и энергии химической связи. Таким образом, по крайней мере для взаимных соединений элементов основных подгрупп осуществимо прогнозирование интенсивности химического взаимодействия исходя из атомных характеристик.

Выражаем признательность профессору С.С. Бацанову за конструктивные замечания.

Литература

- [1] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
- [2] Терентьев В.А. Концепция полярности химической связи как относительной разности электроотрицательностей атомов// Журн. структур. химии. 1993. Т.34. № 5. С. 181–183.
- [3] Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высш. шк., 1984. 295 с.
- [4] Бацанов С.С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М.: Знание, 1971. 48 с.
- [5] Matcha R.L., King S.C. Theory of the chemical bond// J. Amer. Chem. Soc. 1976. V.98. No. 12: 1. Implicit perturbation theory and dipole moment model for diatomic molecules. P. 3415–3420; 2. Dipole moments of alkali halide molecules, bond polarity, and differential charge affinity. P. 3420–3432.
- [6] Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1962. 196 с.
- [7] Терентьев В.А. Аддитивно-мультипликативное соотношение для энергии химического взаимодействия и расчет энергии разрыва химической связи на нейтральные атомы// Журн. структур. химии. 1992. Т.33. № 5. С. 137–140.
- [8] Бацанов С.С. Диэлектрические методы изучения химической связи и концепция электроотрицательности// Успехи химии. 1982. Т.51. № 7. С. 1201–1224.
- [9] Matcha R.L. Theory of the chemical bond. 6. Accurate relationship between bond energies and electronegativity differences// J. Amer. Chem. Soc. 1983. V.105. No. 15. P. 4859–4862.
- [10] Олиференко А.А., Палюлин В.А., Зефилов Н.С. Метод расчета частичных зарядов на атомах в молекуле, основанный на новом принципе выравнивания электроотрицательности// Докл. РАН. 1999. Т.368. № 1. С. 63–67.
- [11] Бацанов С.С., Звягина Р.А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Т.1. Новосибирск: Наука, 1966. 386 с.
- [12] Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
- [13] Баянов А.П. Параметры химической связи лантаноидов в соединениях с мышьяком, сурьмой и висмутом// Неорган. матер. 1982. Т.18. № 3. С. 355–359.
- [14] Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. М.: Изд-во стандартов, 1986. 240 с.
- [15] Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
- [16] Batsanov S.S. The concept of electronegativity and structural chemistry// Sov. Sci. Rev. B. Chem. Rev. 1990. V.15. Pt.4. P. 3–79.

- [17] Бацанов С.С. Термохимические электроотрицательности металлов// Журн. физ. химии. 2000. Т.74. № 2. С. 331–334.
- [18] Allen L.C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms// J. Amer. Chem. Soc. 2000. V.111. No. 25. P. 9003–9014.
- [19] Allen L.C. Electronegativity scales// Accounts Chem. Res. 1990. V.23. No. 6. P. 175–176.
- [20] Spencer J.N., Moog R.S., Gillespie R.J. Demystifying introductory chemistry: Part 3. Ionization energies, electronegativity, polar bonds and partial charges// J. Chem. Educ. 1996. V.73. No. 7. P. 627–631.
- [21] Murphy L.R., Meek T.L., Allred A.L., Allen L.C. Evaluation and test of Pauling's electronegativity scale// J. Phys. Chem. A. 2000. V.104. No. 24. P. 5867–5871.
- [22] Mann J.B., Meek T.L., Allen L.C. Configuration energies of the main group elements// J. Amer. Chem. Soc. 2000. V.122. No. 12. P. 2780–2783.
- [23] Mann J.B., Meek T.L., Knight E.T., Capitani J.F., Allen L.C. Configuration energies of the d-block elements// J. Amer. Chem. Soc. 2000. V.122. No. 21. P. 5132–5137.
- [24] Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы// Успехи химии. 1998. Т.67. № 5. С. 423–441.
- [25] Яковлев В.М. Об оценке термохимических электроотрицательностей по атомным свойствам// Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы). Нальчик: КБГУ, 2001. С. 68.
- [26] Дидык Ю.К., Астафьева Э.М. Теоретическое обоснование концепции электроотрицательности// Журн. физ. химии. 1979. Т.53. № 4. С. 1017–1019.
- [27] Ohwada K. On the Pauling electronegativity scales — II// Polyhedron. 1984. V.3. No. 7. P. 853–859.
- [28] Бацанов С.С. Новая шкала электроотрицательностей элементов// Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 32–37.
- [29] Некрасов Б.В. Общее уравнение электросродства// Докл. АН СССР. 1969. Т.185. № 5. С. 1062–1064.
- [30] Ионов С.П., Алиханян А.С., Орловский В.П. Об определении электроотрицательности химической связи и атома в молекуле// Докл. РАН. 1992. Т.325. № 5. С. 979–982.
- [31] Ионов С.П., Алиханян А.С. Относительный химический потенциал (ОХП) и его структурно-термохимическое определение// Докл. РАН. 1993. Т.333. № 2. С. 186–188.
- [32] Barbe J. Convenient relations for the estimation bond ionicity in $A - B$ type compounds// J. Chem. Educ. 1983. V.60. No. 8. P. 640–642.
- [33] Bergmann D., Hinze J.// Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V.35. No. 3. P. 150 (цит. по [15, 17]).
- [34] Черкасов А.Р., Йонссон М., Галкин В.И., Черкасов Р.А. Корреляционный анализ в химии свободных радикалов// Успехи химии. 2001. Т.70. № 1. С. 3–27.
- [35] Терентьев В.А. Уточнение корреляции Полинга между разностью электроотрицательностей в двухатомной молекуле и величиной ее ионности// Журн. общ. химии. 1990. Т.60. № 1. С. 212–213.
- [36] Терентьев В.А. Относительные электроотрицательности и полярность двухатомных молекул// Журн. структур. химии. 1991. Т.32. № 5. С. 142–145.
- [37] Pauling L.// J. Phys. Chem. V.56. No. 3. 1952. P. 361 (цит. по [1]).

- [38] Ferreira R. Principle of electronegativity equalization. Part 1. Bond moments and force constants// Trans. Faraday Soc. 1963. V.59. No. 5. P. 1064–1074.
- [39] Nethercot A.H. Molecular dipole moments and electronegativity// Chem. Phys. Lett. 1978. V.59. No. 2. P. 346–350.
- [40] Nethercot A.H. Electronegativity and a model hamiltonian for chemical applications// Chem. Phys. 1981. V.59. No. 3. P. 297–313.
- [41] Некрасов Б.В. Электросродство химических элементов// Журн. общ. химии. 1946. Т.16. № 11. С. 1797–1804.
- [42] Блок В.Р., Леонидов Н.Б. Квантовохимическая интерпретация электроотрицательности по Малликену// Журн. физ. химии. 1979. Т.53. № 5. С. 1184–1187.
- [43] Parr R.G., Pearson R.G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity// J. Amer. Chem. Soc. 1983. V.105. No. 26. P. 7512–7516.
- [44] Nethercot A.H. Prediction of Fermi energies and photoelectronic thresholds based on electronegativity concepts// Phys. Rev. Lett. 1974. V.33. No. 18. P. 1088–1091.
- [45] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
- [46] Яковлев В.М., Перцов Н.В. Выявление избирательности при оценке энергий химической связи адсорбата с поверхностью металла// Докл. АН УССР. 1986. Сер. "Б". № 3. С. 47–50.
- [47] Stevenson D.P. Heat of chemisorption of hydrogen in metals// J. Chem. Phys. 1955. V.23. No. 1. P. 203.
- [48] Poole R.T., Williams D.R., Riley J.D., Jenkin J.G., Liesegang J., Leckey R.C. Electronegativity as a unifying concept in the determination of Fermi energies and photoelectronic thresholds// Chem. Phys. Lett. 1975. V.36. No. 3. P. 401–403.
- [49] Chen E.C.M., Wentworth W.E., Ayala J.A. The relationship between the Mulliken electronegativities of the elements and the work function of metals and nonmetals// J. Chem. Phys. 1977. V.67. No. 6. P. 2642–2647.
- [50] Albano E.V. Charge transfer on alkali adsorption on transition metal surfaces// Surface Sci. 1984. V.141. No. 1. P. 191–198.
- [51] Яковлев В.М., Волокитин А.И., Перцов Н.В., Бекренев А.Н. Метод оценки энергий химической связи адатомов с поверхностью металлов// Докл. АН СССР. 1985. Т.282. № 2. С. 400–403.
- [52] Volokitin A.I., Braun O.M., Yakovlev V.M. Shift and broadening of adsorbate vibrational modes// Surface Sci. 1986. V.172. No. 1. P. 31–46.
- [53] Sanderson R.T.// Science. 1951. V.114. P. 670 (цит. по [15]).
- [54] Sanderson R.T. Bond energies// J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V.28. No. 8. P. 1553–1565.
- [55] Gasteiger J., Marsili M. Iterative partial equalization of orbital electronegativity — a rapid access to atomic charges// Tetrahedron. 1980. V.36. No. 22. P. 3219–3228.
- [56] Sanderson R.T. Electronegativity and bond energy// J. Amer. Chem. Soc. 1983. V.105. No. 8. P. 2259–2261.
- [57] Mortier W.J., Van Genechten K., Gasteiger J. Electronegativity equalization: application and parametrization// J. Amer. Chem. Soc. 1985. V.107. No. 4. P. 829–835.
- [58] Sanderson R.T. Principles of electronegativity. II. Applications// J. Chem. Educ. 1988. V.65. No. 3. P. 227–231.
- [59] Pauling L., Sherman J.// J. Amer. Chem. Soc. 1937. V.59. P. 1454 (цит. по [1]).
- [60] Ochterski J.W., Petersson G.A., Wiberg K.B. A comparison of model chemistries// J. Amer. Chem. Soc. 1995. V.117. No. 45. P. 11299–11308.
- [61] Ohashi H.// Thermochim. Acta. 1988. V.132. No. 1. P. 187 (цит. по [17]).

- [62] Bratsch S.G. Calculation of heteronuclear single bond enthalpies from Pauling electronegativities// Polyhedron. 1988. V.7. No. 18. P. 1677–1685.
- [63] Higuchi J., Ree T., Eyring H. Adsorption kinetics. I. The system of alkali atoms on tungsten// J. Amer. Chem. Soc. 1955. V.77. P. 4969–4975; II. Nature of the adsorption bond// Ibid. 1957. V.79. No. 6. P. 1330–1337.
- [64] Eley D.D.// Discuss. Faraday Soc. 1950. V.8. No. 1. P. 34 (цит. по [47]).
- [65] Levine J.D., Gyftopoulos E.P. Adsorption physics of mettalic surfaces partially covered by metallic particles. I. Atom and ion desorption energies// Surface Sci. 1964. V.1. No. 2. P. 171–193.
- [66] Allred A.L.// J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V.17. No. 3/4. P. 215 (цит. по [21]).
- [67] Ferreira R. Principle of electronegativity equalization. Part 2. Bond-dissociation energies// Trans. Faraday Soc. 1963. V.59. No. 5. P. 1075–1079.
- [68] Глыбин В.П., Куликов И.С. Использование электроотрицательности для расчета энергии связей в конденсированных металлических системах// Изв. АН СССР. Металлы. 1990. № 1. С. 199–203.
- [69] Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [70] Reddy R.R., Reddy A.S.R., Reddy V. K. Bond dissociation energies and bond orders of diatomic alkali-earth halides// Can. J. Chem. 1985. V.63. No. 11. P. 3174–3176.
- [71] Терентьев В.А. Правило мультипликативности для энергии химического и межмолекулярного взаимодействия// Строение и свойства молекул. Куйбышев: Изд-во Куйбышев. ун-та, 1976. С. 5–64.
- [72] Drago R.S., Wayland B.B. A double-scale equation for correlating enthalpies of lewis acid-base interactions// J. Amer. Chem. Soc. 1965. V.87. P. 3571–3577.
- [73] Терентьев В.А. Аддитивно-мультипликативное соотношение для энергии химического и межмолекулярного взаимодействия// Строение и свойства молекул. Вып. 2. Куйбышев: Изд-во Куйбышев. ун-та, 1977. С. 3–42.
- [74] Терентьев В.А. Термодинамика донорно-акцепторного взаимодействия. Изд-во Саратов. ун-та, 1981. 278 с.
- [75] Ахиезер А.И. Атомная физика. Киев: Наук. думка, 1988. 265 с.
- [76] Бацанов С.С. Ковалентные радиусы металлов// Журн. неорг. химии. 1998. Т.43. № 3. С. 501–503.
- [77] Schomaker V., Stevenson D.P.// J. Amer. Chem. Soc. 1941. V.63. No. 1. P. 37 (цит. по [76, 78]).
- [78] Blom R., Haaland A. A modification of the Schomaker–Stevenson rule for prediction of single bond distances// J. Mol. Struct. 1985. V.128. No. 1. P. 21–27.
- [79] Gupta R.K., Kaur A.J., Bakhshi P.S., Shanker J. Evaluation of molecular properties of diatomic alkali halides// Indian J. Phys. 1982. V. B56. No. 6. P. 344–352.
- [80] Яковлев В.М., Алчагиров Б.Б., Анфилофьев Б.А. Электроотрицательность и электрохимические свойства поверхности металлов // Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы). Нальчик: КБГУ, 2001. С. 56.
- [81] Yakovlev V.M., Anphilofiev B.A. On the possibility of implying. Pauling's method describing dissociation energy of polar bonds// Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы). Нальчик: КБГУ, 2001. С. 71.
- [82] Zhu M.J., Bylander D.M., Kleinman L. Multiatom covalent bonding and the formation enthalpy of Na_2K // Phys. Rev. B. 1996. V.53. No. 21. P. 14058–14062.

- [83] Яковлев В.М., Лекомцева Т.В., Алчагиров Б.Б. Новый подход для аппроксимации энергий взаимообмена в бинарных жидкометаллических системах с подобием и слабым взаимодействием компонентов // Докл. РАН. 1998. Т.358. № 3. Р. 364–366.

DETERMINATION OF THE IONICITY DEGREE AND ENERGY OF HETEROPOLAR CHEMICAL BOND IN TERMS OF ELECTRONEGATIVITY⁸

© 2001 V.M. Yakovlev,⁹ V.A. Terentyev¹⁰

The review of the main results on the application of Lainus Pauling's thermochemical methods of investigation of the chemical bonds is presented. It is shown that electronegativity (EN), i.e. function of the element's coordinates in the periodic table and atom valence state, is the principal character in evaluation of the ionicity degree i and dissociation energy D_{AB} of the heteropolar bonds $A - B$ (avoiding in addition utilisation of an geometric parameters).

The procedure of i calculation and additive-multiplicative expression D_{AB} with EN presented as ion multiplier components are defined more precisely.

Поступила в редакцию 5/IX/2001;
в окончательном варианте — 7/XII/2001.

⁸Communicated by Dr. Sci. (Chemistry) Prof. L.A. Onuchak.

⁹Yakovlev Victor Michaylovich, Dept. of Chemistry and Safety of Lifeactivity, Samara Railway Engineering Institute, Samara, 443066, Russia.

¹⁰Terentyev Valeriy Alexeevich, Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.