

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛА ГАУССА В СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

Перфильев Михаил Сергеевич

научный сотрудник, Восточно-Сибирский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»,
РФ, Иркутск

E-mail: perfmihserg18011985@mail.ru

APPLICATION OF THE GAUSS INTEGRAL IN STRUCTURAL CHEMISTRY

Michael Perfiliev

math research specialist East-Siberian branch of FSUE «VNIIFTRI»,
Russia, Irkutsk

АННОТАЦИЯ

Данная работа относится к области математической химии. В работе продемонстрированы представляющие научный интерес особенности шкалы электроотрицательности химических элементов Лайнуса Полинга. Обнаружены численные закономерности для органогенных химических элементов водорода, углерода, азота, кислорода, серы и фосфора, связанные с выражением π/e . Приведена попытка физического объяснения этих закономерностей и проведено их математическое моделирование

ABSTRACT

This work relates to the field of mathematical chemistry. The paper demonstrates the regularities of the Linus Pauling electronegativity scale. Some numerical patterns for the organogenic chemical elements of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur, and phosphorus, associated with the expression π/e , have been found in the process of writing. The author made an attempt to explain physically these patterns and their mathematical modeling is carried out here

Ключевые слова: электроотрицательность, органогенные химические элементы, орбитальный радиус, шкала Лайнуса Полинга, степень ионности связи, интеграл Гаусса.

Keywords: electronegativity, organogenic chemical elements, orbital radius, Linus Pauling scale, degree of bond ionicity, Gauss integral.

Введение

Существуют более двадцати различных шкал электроотрицательности химических элементов. Имея принципиальные отличия и подходы к определению электроотрицательности, все шкалы согласуются между собой. Понятие об электроотрицательности атомов было введено американским химиком Л. Полингом [1], определение электроотрицательности было предложено американским физиком Р. Малликоном [2]. Покажем, что в шкале Лайнуса Полинга (основанной на энергии связи при образовании сложного вещества из простых) имеются представляющие научный интерес закономерности.

Среднее арифметическое самого низкого значения электроотрицательности (для франция $\chi_{Fr} = 0,7$) и самого высокого значения электроотрицательности (для гелия $\chi_{He} = 4,5$) $\bar{\chi} = \frac{1}{2}(\chi_{Fr} + \chi_{He}) = 2,6$ примерно соответствует электроотрицательности элементов углерода ($\chi_C = 2,55$), серы ($\chi_S = 2,58$) и селена ($\chi_{Se} = 2,55$), имеющих изобилие аллотропных модификаций (у углерода – алмаз, графит, карбин, графен, лонсдейлит, фуллерены, углеродные нанотрубки; у

серы – ромбическая, моноклинная, пластическая и множество других; у селена – серый селен, оранжево-красный α -Se, темно-красный β -Se, красный γ -Se, красный аморфный селен, черный стекловидный селен [3]). Таким образом, среднее арифметическое электроотрицательностей франция и гелия (наряду с другими факторами) является оптимальным значением для образования ковалентной неполярной связи со множеством различных аллотропных модификаций.

Среднее геометрическое электроотрицательностей франция и гелия $\bar{\chi} = \sqrt{\chi_{Fr} \cdot \chi_{He}} \approx 1,775$ близко по значению к электроотрицательностям железа ($\chi_{Fe} = 1,83$) и кобальта ($\chi_{Co} = 1,88$), являющихся магнитными материалами (сохраняющими намагниченность в течение длительного времени при отсутствии внешнего магнитного поля [4]). Таким образом, среднее геометрическое электроотрицательностей франция и гелия $\bar{\chi}$ (наряду с другими факторами) является оптимальным для проявления у вещества магнитных свойств. Также примечателен факт, что химические элементы со средними значениями (средним арифме-

тическим и средним геометрическим) электроотрицательности по шкале Полинга лежат на линии углерод-сера-железо (для короткой формы периодической системы Менделеева), то есть линии 6–16–26 (по порядковым номерам элементов).

Среди элементов, способных образовывать химические связи при обычных условиях, фтор имеет наибольшее значение электроотрицательности $\chi_F = 3,98 \approx 4$. Среднее арифметическое электроотрицательностей франция и фтора $\bar{\chi} = \frac{1}{2}(\chi_{Fr} + \chi_F) = 2,35$ приблизительно соответствует электроотрицательности свинца ($\chi_{Pb} = 2,33$), среднее геометрическое электроотрицательностей франция и фтора $\bar{\chi} = \sqrt{\chi_{Fr} \cdot \chi_F} \approx 1,673$ приблизительно соответствует хромю и кадмию ($\chi_{Cr} = 1,66$; $\chi_{Cd} = 1,69$), то есть средние значения (среднее арифметическое и среднее геометрическое) электроотрицательностей франция и фтора соответствуют амфотерным металлам, проявляющим двойственные свойства [5].

Проявление частного чисел Пифагора и Эйлера в химии органогенных элементов

Эмпирическим путем установлены закономерности отношений электроотрицательностей и орбитальных радиусов шести органогенных

химических элементов, связанные с частным двух важнейших математических констант – числа Пифагора π и числа Леонарда Эйлера e [6]:

$\frac{\chi_C}{\chi_H} \approx \frac{\chi_N}{\chi_C} \approx \frac{\chi_O}{\chi_N} \approx \frac{\chi_S}{\chi_P} \approx \frac{\pi}{e}$, где $\chi_H = 2,1$; $\chi_C = 2,55$; $\chi_N = 3,04$; $\chi_O = 3,44$; $\chi_P = 2,19$; $\chi_S = 2,58$ – электроотрицательности химических элементов водорода, углерода, азота, кислорода, фосфора и серы соответственно по шкале Лайнуса Полинга. Отклонения от точных значений

$\frac{\chi_C}{\chi_H} = \frac{\pi}{e} + 0,058$; $\frac{\chi_N}{\chi_C} = \frac{\pi}{e} + 0,036$; $\frac{\chi_O}{\chi_N} = \frac{\pi}{e} - 0,024$; $\frac{\chi_S}{\chi_P} = \frac{\pi}{e} + 0,022$;

отклонение среднего арифметического частных $\frac{\chi_C}{\chi_H}, \frac{\chi_N}{\chi_C}, \frac{\chi_O}{\chi_N}, \frac{\chi_S}{\chi_P}$ от значения $\frac{\pi}{e}$ составляет $0,023: \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\chi_C}{\chi_H} + \frac{\chi_N}{\chi_C} + \frac{\chi_O}{\chi_N} + \frac{\chi_S}{\chi_P} \right) = \frac{\pi}{e} + 0,023$ (то есть 2% в большую сторону от величины $\frac{\pi}{e}$).

Причиной данной закономерности, возможно, является оптимальное соотношение электроотрицательностей, то есть тонкий баланс способности принимать и отдавать электроны. За счет такого баланса в природе наблюдается избыток органических веществ.

Также имеет место похожая закономерность $\frac{R_C}{R_H} \approx \frac{R_N}{R_O} \approx \frac{R_P}{R_S} \approx \frac{\pi}{e}$, где $R_H = 0,053$ нм; $R_C = 0,062$ нм; $R_N = 0,052$ нм; $R_O = 0,045$ нм; $R_P = 0,092$ нм; $R_S = 0,081$ нм – орбитальные радиусы атомов водорода, углерода, азота, кислорода, фосфора и серы соответственно (под орбитальным радиусом атома следует понимать рассчитанные методами квантовой физики радиусы главных максимумов радиальной плотности электронов на орбиталях) [7]. Отклонения от точных значений

$$\frac{R_C}{R_H} = \frac{\pi}{e} + 0,014; \frac{R_C}{R_N} = \frac{\pi}{e} + 0,036; \frac{R_N}{R_O} = \frac{\pi}{e} - 0,00017; \frac{R_P}{R_S} = \frac{\pi}{e} - 0,02;$$

отклонение среднего арифметического частных $\frac{R_C}{R_H}, \frac{R_C}{R_N}, \frac{R_N}{R_O}, \frac{R_P}{R_S}$ от значения $\frac{\pi}{e}$ составляет $0,008: \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{R_C}{R_H} + \frac{R_C}{R_N} + \frac{R_N}{R_O} + \frac{R_P}{R_S} \right) = \frac{\pi}{e} - 0,008$ (то есть 0,7% в меньшую сторону от величины $\frac{\pi}{e}$).

Возможной причиной закономерности является тонкий баланс кулоновских сил (обратно пропорциональных квадрату расстояния согласно закону Кулона), действующих со стороны ядер атомов на электроны и приводящий к оптимальной способности отдавать и принимать электроны в ходе образования химических связей.

То есть отношения электроотрицательностей (по шкале Полинга) и орбитальных радиусов органогенных химических элементов с высокой точностью подчиняется выражению

$$\frac{\pi}{e} = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4} - \frac{y^2}{4} - 1} dx dy \quad (1)$$

(тривиальным образом следует из интеграла

$$\text{Гаусса } \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \dots \int_0^{+\infty} e^{-\frac{x_1^2}{\beta_1^2} - \frac{x_2^2}{\beta_2^2} - \dots - \frac{x_n^2}{\beta_n^2}} dx_1 dx_2 \dots dx_n = \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n \sqrt{\pi^n}}{2^n} [8]).$$

Это выражение имеет некоторое сходство с канонической формулой Лайнуса Полинга для определения степени ионности химической связи [1]

$$\omega = 1 - e^{-a(\Delta\chi)^2} = 1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2} \approx 1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}}, \quad (2)$$

где ω – степень ионности связи, $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ – разность электроотрицательностей двух химических элементов, $a = 0,22 \approx \frac{1}{4}$ (эВ)⁻¹ – поправочный коэффициент. [9]

Можно предположить, что в выражении (1) подинтегральное выражение имеет смысл плотности оптимального соотношения (не следует путать с плотностью распределения вероятности)

$$\rho(x, y) = e^{-\frac{x^2}{4} - \frac{y^2}{4} - 1}, \quad (3)$$

где x и y – безразмерные (балльные) величины наподобие электроотрицательностей. В этом случае они должны варьироваться от нуля до бесконечности, что является не совсем корректным. При варьировании этих величин от 0,7 (электроотрицательность франция) до 4 (электроотрицательность фтора), что находится в соответствии с реальной химической задачей, можно получить выражение

$$\frac{\pi}{e} = \int_{0,7}^{3,98} \int_{0,7}^{3,98} e^{-\frac{x^2}{4} - \frac{y^2}{4}} dx dy = 1,19104891420326\dots \quad (4)$$

(значение двойного интеграла рассчитано численными методами при помощи классического компьютера и на 3% в большую сторону отличается от величины $\frac{\pi}{e}$). Для правомерности применения аппарата математического анализа примем, что электроотрицательности меняются непрерывным, а не дискретным образом.

Тогда плотность оптимального распределения можно представить как

$$\rho(x, y) = e^{-\frac{x^2}{4} - \frac{y^2}{4}}, \quad (5)$$

где x и y – безразмерные (балльные) значения электроотрицательностей химических элементов по шкале Полинга.

Также формулу (5) можно записать в форме

$$\rho(x, y) = e^{-\frac{x^2}{4} - \frac{y^2}{4}} = e^{-\frac{(x-y)^2}{4} - \frac{xy}{2}} =$$

$$= e^{-\frac{(x-y)^2}{4}} \cdot e^{-\frac{xy}{2}} = (1 - \omega) \cdot e^{-\frac{xy}{2}} \quad (6)$$

$$\text{или более точно } \rho(x, y) = e^{-2a \cdot \varepsilon^2} = e^{-0,44 \cdot \varepsilon^2}, \quad (7)$$

где $\varepsilon = \frac{\chi_1}{\chi_2}$ – отношение электроотрицательностей двух химических элементов, $a = 0,22$ – поправочный коэффициент, как и в формуле (2), но не имеющий размерности.

$$\text{Тогда } \frac{\pi}{e} = \int_{0,176}^{5,686} e^{-0,44 \cdot \varepsilon^2} d\varepsilon \approx 1,1608 \quad (8)$$

(отличается от точного значения $\frac{\pi}{e}$ на величину 0,005, то есть на 0,4% в большую сторону). Нижним пределом в интеграле (8) является отношение электроотрицательностей фтора и фтора $\frac{\chi_{Fr}}{\chi_{Fr}} \approx 0,176$, а верхним пределом отношение электроотрицательностей фтора и франция $\frac{\chi_{Fr}}{\chi_{Fr}} \approx 5,686$.

Список литературы:

1. Pauling L. The Nature of the chemical Bond. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1960. – 644 p.
2. Sanderson R.T. Chemical Bonds and Bond Energy. N.Y., Acad. Press, 1976. – 218 p.
3. Эддисон У. Аллотропия химических элементов. Москва, Мир, 1966. – 207 с.
4. Савельев И.В. Курс общей физики. Том 2. Электричество. Москва, Наука, 1970. – 442 с.
5. Николай Глинка. Общая химия. Учебное пособие. Москва, Кнорус, 2018. – 750 с.
6. Steven R. Finch. Mathematical constants. Cambridge, 2003. – 601 p.
7. Матвеев А.Н. Атомная физика. Москва, Оникс, 2007. – 432 с.
8. Тактаров Н.Г. Справочник по высшей математике для студентов. Москва, Либроком, 2008. – 880 с.
9. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. Москва, Издательство стандартов, 1986. – 240 с.