

И. Б. БЕРСУКЕР, член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП НА ВЕРОЯТНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ π -МЕЗОНОВ ВОДОРОДОМ

Интерес, проявляемый в последние годы к измерениям вероятности захвата мезонов разными атомами и ядрами (см. (1)), в большой степени связан с предполагаемой возможностью использования таких измерений, как основы нового метода исследования химической связи в молекулярных системах.

В настоящем сообщении получены некоторые общие соотношения между вероятностью поглощения мезонов водородом и параметрами химической связи ряда систем и более подробно рассмотрен один из характерных аспектов модели «больших мезомолекул» Л. И. Пономарева (1, 2), а именно случай мезомолекул, содержащих несколько эквивалентных водородсодержащих групп (3) (вопрос о зависимости вероятности поглощения мезонов от числа таких групп). Анализ этого случая позволяет выявить отдельные общие черты и наметить некоторые возможности мезомолекулярной химии.

При исследовании вероятности поглощения мезона атомами водорода W_H в ряде систем типа MX_q с q -эквивалентными водородсодержащими поглощающими группами X было замечено, что W_H убывает с ростом q таким образом, как если бы вероятность пребывания мезона на данной группе была обратно пропорциональна q (3). Для объяснения этого явления была выдвинута идея «резонанса» мезона между эквивалентными группами (1), благодаря которому его Ψ -функция «размазывается» равномерно по q группам.

Обратимся, однако, к более строгим соотношениям. Предположим сначала, что эквивалентные группы в системе не взаимодействуют между собой и обозначим волновую функцию основного состояния мезона в i -ой группе посредством Ψ_i . Очевидно, что это состояние q -кратно вырождено, так как из-за эквивалентности групп имеется q состояний мезона Ψ_i , $i = 1, 2, \dots, q$, с одинаковой энергией. С учетом взаимодействия между группами («резонанса») вырождение снимается. Если это взаимодействие достаточно мало, задача решается непосредственно методами теории возмущений. Правильные функции нулевого приближения являются линейными комбинациями Ψ_i ,

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^q C_{ij} \Psi_i, \quad \sum_{i=1}^q C_{ij}^2 = 1, \quad j = 1, 2, \dots, q, \quad (1)$$

преобразующимися по неприводимым представлениям точечной группы симметрии системы. Вид этих линейных комбинаций для случая конкретных систем находится непосредственно (4), однако он нам здесь не понадобится. Действительно, вероятность захвата мезона из j -го состояния протоном i -ой группы пропорциональна $|\Phi_j(i)|^2$, где $\Phi_j(i)$ — значение волновой функции π -мезона на протоне i -ой группы (при наличии нескольких протонов в данной группе по ним проводится соответствующее суммирование), а вероятность его захвата всеми группами

$$W_H^j \sim \sum_{i=1}^q |\Phi_j(i)|^2. \quad (2)$$

Учитывая, что из-за эквивалентности групп $|\Psi_i(i)|^2 = |\Psi_k(k)|^2$ $i = 1, 2, \dots, q$ и отбрасывая малые $\Psi_i(k)$ по сравнению с $\Psi_k(k)$, имеем:

$$W_{\text{H}}^j \sim \sum_{i=1}^q C_{ij}^2 |\Psi_i(i)|^2 = |\Psi_k(k)|^2. \quad (3)$$

Отсюда видно, что вероятность захвата мезона в рассматриваемом приближении слабого взаимодействия между группами определяется его волновой функцией на одной группе и не зависит ни от числа эквивалентных групп, ни от коллективизированного (резонансного) состояния j мезона.

Ниже будет показано, что уменьшение вероятности W_{H} с ростом q , наблюдаемое в ряде случаев, имея совершенно иную природу, чем резонанс не является общим явлением для таких систем, а зависит от характера химических связей в них. Для этого мы сначала выведем некоторые соотношения для W_{H} в водородсодержащих системах типа MX_q , учитывающие распределение электронного облака между M и X и могущие служить основой для анализа экспериментальных данных по поглощению мезонов водородом и определения параметров химической связи $\text{M}-\text{X}$.

Следуя (1, 2), мы используем представления о том, что отрицательный мезонный заряд в системе в молекулярном состоянии имеет примерно то же распределение, что и соответствующий электронный заряд. Можно показать, что в общем случае такое представление необосновано*, однако в рассматриваемом случае связей $\text{M}-\text{X}$ оно вполне допустимо (особенно при ионном характере $\text{M}-\text{X}$ -связей).

Предположим сначала, что связи $\text{M}-\text{X}$ в рассматриваемой системе MX_q носят преимущественно ионный характер (как, например, в гидроксидных металлов $\text{Me}(\text{OH})_q$). В чисто ионном соединении $\text{M}^{q+}\text{X}_q^-$ молекулярное состояние, охватывающее атомы водорода, окажется локализованным только на ионе X^- . С учетом ковалентности связи $\text{M}-\text{X}$ это состояние делокализуется на M , что уменьшает вероятность пребывания мезона (или электрона) на поглощающей группе X . Волновую функцию системы с учетом частичной ковалентности можно записать в виде

$$\Psi_q = N_q(\Psi_{\text{X}} + \lambda_q \Psi_{\text{M}}), \quad (4)$$

где Ψ_{X} и Ψ_{M} — волновые функции мезона на ионах X и M соответственно, а λ_q — параметр ковалентности. Константа нормировки дается выражением

$$N_q^2 \approx (1 + \lambda_q^2)^{-1}, \quad (5)$$

в котором для простоты опущен член, содержащий малый в случае ионных соединений интеграл перекрывания $S = \int \Psi_{\text{X}}^* \Psi_{\text{M}} d\tau$. При таком описании доля мезонного заряда на группе X в состоянии (4) окажется равной N_q^2 , а на M — $N_q^2 \lambda_q^2$.

С учетом такого частично ковалентного распределения зарядовой плотности формулы вероятности поглощения мезонов водородом группы X меняются существенно. Действительно, пусть группа X представима в виде $Z_m \text{H}_n$ и, следуя (1), доля a мезонов, захваченных на молекулярную орбиталь с участием водородных состояний, пропорциональна отношению числа валентных электронов водорода к общему числу электронов в системе:

$$a = a_L \frac{nq}{Z_M + q(Z_m + n)}, \quad (6)$$

где Z_M — заряд ядра M , а a_L — коэффициент пропорциональности. Этот коэффициент существенно зависит от структуры поглощающей группы X и, вообще говоря, должен меняться при переходе от одной группы к другой. При этом переходе можно ожидать наибольшего проявления отличия состояния мезона от выбитого им электрона.

* Обсуждение этого вопроса будет дано в другой публикации.

С учетом (6) вероятность пребывания мезона на группе X пропорциональна aN_q^2 , что вместе с дающим множителем z^{-2} учетом вероятности каскадных переходов на $1s$ -состояния мезоатома водорода с последующим захватом (1) позволяет получить:

$$W_H = aN_q^2 Z^{-2} = a_L n N_q^2 Z^{-2} \left(\frac{Z_M}{q} + mZ + n \right). \quad (7)$$

В случае положительного заряда на поглощающей группе X (и отрицательного на M) формула для W_H формально аналогична (7), однако в этом случае Ψ_X есть волновая функция иона X^+ и N_q^2 представляет долю положительного заряда на X, а a_L в формуле (6) — константа поглощения для иона X^+ .

Таблица 1
Эффективные заряды в некоторых ионных и ковалентных соединениях по данным поглощения мезонов ($a_L = 1,3$)

Вещество	$W_H \cdot 10^4$ (1)	δ_X	δ_M
KOH	$6,7 \pm 2,1$	$-0,91$	$+0,91$
Ca(OH) ₂	$5,7 \pm 1,4$	$-0,53$	$+1,06$
Cd(OH) ₂	$3,3 \pm 1,2$	$-0,53$	$+1,06$
Ba(OH) ₂	$2,5 \pm 0,7$	$-0,48$	$+0,92$
Al(OH) ₃	$6,3 \pm 1,8$	$-0,42$	$+1,26$
NH ₄ F	46 ± 7	$+0,13$	$-0,13$
NH ₄ Cl	32 ± 6	$+0,15$	$-0,15$
NH ₄ Br	16 ± 2	$+0,30$	$-0,30$
NH ₄ I	12 ± 2	$+0,28$	$-0,28$
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	$6,0 \pm 1,1$	$+0,64$	$-1,28$
(NH ₄) ₂ TiF ₆	$7,0 \pm 1,4$	$+0,68$	$-1,36$

Из формулы (7) видно, что вероятность поглощения мезонов водородом W_H существенно зависит не только и не столько от числа эквивалентных поглощающих групп q , сколько от степени отклонения связей X—M от чисто ионных, даваемой множителем N_q^2 (при $N_q^2 = 1$, $\lambda_q = 0$, и связь полностью ионная). Зная W_H , можно легко определить N_q^2 — одну из наиболее важных характеристик химической связи. В табл. 1 приведено несколько примеров таких определений (во всех случаях было принято $a_L = 1,3$ (1)), из которых видно, что значения эффективных зарядов $\delta_X = -N_q^2$ и $\delta_M = -q\delta_X = qN_q^2$ получаются вполне разумными. Однако из-за неточности в определении W_H данные по величинам δ столь же неточны (относительные ошибки для W_H и δ одинаковы).

Из табл. 1 видно, что в ряду сходных соединений заряд на M в пределах одного периода меняется очень мало, даже с изменением числа групп X (ср. KOH и Ca(OH)₂, для которых в случае чисто ионного соединения значения δ_M различались бы в 2 раза, или аналогичные случаи у аммонийных солей). Этот результат не является неожиданным. Из анализа теоретических и экспериментальных данных по распределению заряда в химических соединениях (4) следует, что даже в сильно ионных соединениях эффективные заряды на атомах не достигают больших величин и что при изменении степени окисления атома эффективный заряд на нем меняется очень мало (ср., например, с принципом электронейтральности Полинга (5)). Воспользуемся этим обстоятельством для выявления закономерностей в зависимости вероятности поглощения мезонов W_H от числа поглощающих групп q , предположив, что в ряду соединений типа MX_q (в которых M — атомы из одного и того же периода или группы атомов с близкими свойствами) изменением δ_M с изменением q можно пренебречь.

Таким образом, в соответствии со введенным выше обозначением

$$N_q^2 = \delta_M/q, \quad (8)$$

а на основании (5)

$$q(1 - N_q^2 \lambda_q^2) = \delta_M, \quad (9)$$

что после подстановки в (7) дает:

$$W_H = a_L n \delta_M Z^{-2} / (Z_M + q(mZ + n)). \quad (10)$$

Из этой формулы видно, что для ионных соединений и в предположении постоянства δ_M — положительного эффективного заряда на M, закономерность убывания W_H с ростом q подобна полученной в (1) на основе со-

ображений резонанса, но с существенным отличием — множителем δ_M , который если и зависит слабо от q в пределах одного периода, то меняется существенно от периода к периоду.

Если заряд δ_M отрицателен, то в качестве Ψ_X и Ψ_M в (4) удобно брать волновые функции на нейтральных атомах X и M. В этом случае N_q^2 есть доля мезонного заряда на нейтральной группе X (и a_L — константа для такой группы), так что заряд $\delta_X = 1 - N_q^2$, $|\delta_M| = qN_q^2\lambda^2$ и

$$N_q^2 = 1 - |\delta_M|/q, \quad (11)$$

$$W_H = a_L \left(n \left(1 - \frac{|\delta_M|}{q} \right) Z^{-2} \right) / \left(\frac{Z_M}{q} + mZ + n \right). \quad (12)$$

Отсюда видно, что при неизменном отрицательно заряженном M и прочих равных условиях W_H возрастало бы с ростом q . Аналогичные соотношения можно получить для ковалентных соединений*. В этом случае Ψ_q — молекулярная орбиталь связывающего типа, так что доля двухэлектронного заряда на X равна $2N_q^2$ (а на M — $2N_q^2\lambda_q^2$). Она определяется по той же формуле (7) (с подстановкой $N_q^2 \rightarrow 2N_q^2$), если считать в ней, что константа a_L соответствует поглощению мезонов нейтральной группы X. Для определения явной зависимости W_H от q и в этом случае, имеем

$$q(1 - 2N_q^2\lambda_q^2) = \delta_M, \quad (13)$$

откуда, с учетом (5),

$$2N_q^2 = 1 + \delta_M/q; \quad (14)$$

$$W_H = a_L \left(n \left(1 + \frac{\delta_M}{q} \right) Z^{-2} \right) / \left(\frac{Z_M}{q} + mZ + n \right). \quad (15)$$

Отсюда видно, что при неизменном отрицательном эффективном заряде на M ($\delta_M < 0$), W_H , как и в ионном случае (12), возрастал бы с ростом q . В случае $\delta_M > 0$, W_H в принципе может как расти, так и убывать с ростом q в зависимости от соотношения вкладов δ_M/q в числителе и Z_M/q в знаменателе. Для большинства органических и ряда других соединений эффективные заряды δ довольно малы, так что значением δ_M/q по сравнению с единицей можно пренебречь. В этих случаях W_H растет с ростом q .

Формулу (15) следует, в частности, применить для анализа данных о влиянии электроотрицательности групп M в органических соединениях $M(C_mH_n)_q$ на вероятность поглощения мезонов водородом, т. е. на свойства радикалов C_mH_n .

Совокупность формул (7), (10), (12), (15) может служить основой для анализа экспериментальных данных по поглощению мезонов водородом в разных классах водородсодержащих веществ и для определения в первом приближении эффективных зарядов компонент по этим данным.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 XII 1971

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Герштейн, В. И. Петрухин и др., УФН, 97, 3 (1969). ² Л. И. Пономарев, Ядерная физика, 2, 223 (1965); 6, 338 (1967). ³ Э. В. Крумштейн, В. И. Петрухин и др., ЖЭТФ, 55, 1640 (1968). ⁴ И. Б. Берсукер, Строение и свойства координационных соединений, Введение в теорию, Химия, Л., 1971. ⁵ L. Pauling, J. Chem. Soc., 1948, 1461; Proc. Symp. Coord. Chem., Copenhagen, 1953, p. 25; в кн.: И. Б. Берсукер, А. В. Аблоу, Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, 1962, стр. 31.

* Как уже отмечалось, для ковалентных связей концепция в целом менее обоснована, что будет обсуждено подробнее в другой публикации. Кроме того, пренебрежение интегралами перекрывания вносит здесь большую, чем в ионном случае (хотя столь же непринципиальную), ошибку.