

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.036>

УДК [539.6:544.353.21:544.142.4]:546.2124

І.В. Жиганюк

ДУ “Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”, Київ
E-mail: zhyganiuk@gmail.com

Природа хімічного зв’язку з точки зору степеня перекриття електронних оболонок іонів, атомів і молекул

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю.Л. Забулоновим)

Побудовано фізичний критерій ковалентних, іонних та водневих зв’язків. Аналізуються величини ступеня перекриття Δ електронних оболонок у комплексах з ковалентними й іонними видами зв’язку. Показано, що густина e_{Δ} енергії взаємодії на одиничний відрізок для іонних сполук на порядок більша, ніж для ковалентних сполук. Це означає, що e_{Δ} може служити критерієм для опису типу зв’язків. Аналізуючи властивості димера води, показано, що значення e_{Δ} за порядком величини збігається з такою ж величиною для галогенідів лужних металів. Разом з тим, ступінь перекриття двох молекул води у розрідженій парі $\Delta = 0,01$ збігається зі ступенем перекриття в нестабільній штучній “молекулі” Ne_2 . Ці факти свідчать про електростатичний мультипольний характер взаємодії молекул води з головним внеском у вигляді диполь-дипольної взаємодії.

Ключові слова: фізичний критерій ковалентного і іонного зв’язку, ступінь перекриття електронних оболонок, водневий зв’язок, густина енергії взаємодії на одиничний відрізок.

Природа водневого зв’язку до сьогодні залишається суперечливою проблемою і об’єктом постійних дискусій [1, 2]. Вона викликає підвищений інтерес, перш за все, завдяки широкому використанню поняття водневого зв’язку у фізиці води та водних розчинів [2], а також у біофізиці [3]. Проф. Е. Арунан, член Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії (IUPAC) і створеної при ньому Міжнародної консультативної ради “Горизонт досліджень водневого зв’язку” на конференції IUPAC в 2011 р., звернув нашу увагу на публікації [4, 5] за результатами дискусій на цій конференції. Міжнародна консультативна рада IUPAC відслідковує всі деталі розвитку уявлень щодо визначення і властивостей водневого зв’язку. Виникнення такої ситуації є наслідком відносно низької величини енергії водневого зв’язку у порівнянні з тими, що властиві енергіям ковалентного та іонного зв’язків [4, 5]. Так, енергія водневого зв’язку у воді становить близько $10 k_B T_{tr}$, де k_B — стала Больцмана, а T_{tr} — температура потрійної точки води. Ця величина є майже на два порядки меншою за характерні значення енергії іонної та ковалентної взаємодії.

© І.В. Жиганюк, 2016

Коротко зупинимось на сучасному означенні водневого зв'язку, яке виходить з більш загального поняття хімічного зв'язку. У згоді з [4, 5] водневий зв'язок утворюється у вигляді містка за участю трьох атомів, розташованих на одній прямій. Складовими містка є оксигени, які розташовуються на кінцях містка, та водород, розташований між ними. Замість кожного з оксигенів можуть бути нітрогени, карбони чи флуори. Внаслідок електронегативності один з кінцевих атомів притягує до себе 1s електрон водороду, зменшуючи екранування його ядра — протону. В свою чергу електронегативний атом з другого кінця містка починає сильніше взаємодіяти з майже неекранованим протоном.

Таким чином, Н-зв'язок утворюється внаслідок перерозподілу заряду між донором і акцептором та електростатичної взаємодії між ними. Вважається, що міцність водневого зв'язку залежить від поляризованості електронних оболонок під дією полів електронегативних атомів. Звертається увага на те, що найважливішими ознаками водневого зв'язку є 1) степінь його лінійності та 2) величина енергії зв'язку обмежена своїм мінімальним і максимальним значеннями.

Разом з тим, у роботах [6–8] показано, що перерозподіл зарядів у двох взаємодіючих молекулах води, майже не змінює величини мультипольних моментів ізольованих молекул води. Тобто, характер міжмолекулярної взаємодії, фактично, зводиться до мультипольної взаємодії між молекулами, або взаємодії між їх моделями з ефективних зарядів [9].

Але коли відстані між молекулами води стають меншими від тих, що відповідають їх безпосередньому контакту, електронні оболонки починають деформуватись та слабо перекриваються. Внаслідок цього виникає незвідна складова взаємодії, яка не зводиться безпосередньо до електростатичної, і яку слід було б називати власне водневим зв'язком. Аналіз цієї складової в [9] показує, що енергія незвідного водневого зв'язку не перевищує 20 % енергії електростатичної взаємодії між молекулами. Виходячи з подібних міркувань, М.Д. Соколов ще 60 років тому підкреслював електростатичну природу водневих зв'язків. Важливі аргументи на користь переважно електростатичної природи водневих зв'язків наведено в роботах [1, 6, 7, 9, 10].

Представлена нами робота присвячена подальшому дослідженню незвідної складової водневого зв'язку. Виходячи з геометричних міркувань, в ній аналізується степінь перекриття електронних оболонок молекул води, які утворюють димер, а на основі цього робляться певні висновки про якісну природу та відносну величину власне водневого зв'язку.

На основі аналізу степеня перекриття електронних оболонок іонів та атомів в молекулах і комплексах зроблено висновок про існування числової грані між іонним і ковалентним типом зв'язку в цих з'єднаннях.

Міра перекриття електронних оболонок атомів та молекул. Міру перекриття електронних оболонок атомів, які входять до гантелеподібних молекул типу N_2 , будемо визначати за формулою:

$$\Delta = 1 - l / \sigma . \quad (1)$$

Якщо перекриття електронних оболонок є відсутнім, то $\Delta = 0$, як це і повинно бути. Чисельні значення всіх наведених параметрів для кількох двоатомних гантелеподібних молекул наведені в табл. 1 і 2.

Додамо також кілька слів відносно визначення ефективного діаметра гантелеподібних молекул. Оскільки вони знаходяться в неперервному обертанні як у пароподібному, так і рідкому станах, то їх рівняння стану визначаються усередненими потенціалами [9]. Останні

мають структуру потенціалів Ленарда–Джонса [10], параметри яких ϵ і σ визначаються за допомогою рівняння стану системи. Визначені у такий спосіб значення ϵ , σ наведені у довіднику [12]. Зазначимо, що значні значення Δ також наближують форми молекули до сферичної. Параметр $d_{eff} = \sigma + l$ має смисл ефективного діаметра молекул, тобто ϵ радіусом сфери, яка повністю охоплює гантелеподібну молекулу при будь-якій її орієнтації.

Оскільки молекули N_2 , O_2 та F_2 утворюються ковалентними зв'язками, то відповідні значення мір перекриття електронних оболонок атомів Δ слід вважати характерними для ковалентних зв'язків. У випадку атомів сульфуру та флуору також пов'язані ковалентними зв'язками, які є помітно слабшими через істотну перебудову атома сульфуру. Ситуація помітно змінюється при переході до двоатомних галогенідів лужних металів, які утворюються іонними зв'язками (табл. 3).

Степінь перекриття електронних оболонок для сполук з іонним типом зв'язку є помітно меншим. Порівняння значень параметра Δ з табл. 1–3 показує, що його розмежувальна границя Δ між ковалентним та іонним типами зв'язку лежить наближено на позначці $\Delta_* = 0,28$.

Таблиця 1. Геометричні параметри та енергії зв'язку між атомами першої групи за роботами [8, 11]

Параметр	H_2	Li_2	Na_2	R_2	Rb_2	Cs_2
$l, \text{Å}$	0,74	2,67	3,079	3,92	4,17	4,66
$\sigma, \text{Å}$	1,84	4,4	4,8	5,6	5,8	6,1
Δ	0,59	0,39	0,36	0,30	0,28	0,24
$E/k_B T_{tr}$	175,92	41,16	29,49	19,57	18,56	17,83
e_Δ	2,982	1,0554	0,8192	0,6523	0,6628	0,7429

Таблиця 2. Геометричні параметри та енергії зв'язку між атомами другого періоду за роботами [8, 11]

Параметр	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
$l, \text{Å}$	1,59	1,24	1,10	1,21	1,41	3,09
$\sigma, \text{Å}$	3,60	3,4	3,3	3,1	3,1	3,16
Δ	0,56	0,64	0,67	0,61	0,54	0,02
$E/k_B T_{tr}$	117,01	241,69	199,33	62,54	64,07	0,12
e_Δ	2,089	3,776	2,975	1,058	1,186	0,06

Таблиця 3. Відстань між центрами мас атомів l , діаметр молекулярного комплексу σ , степінь перекриття Δ та енергії зв'язку між іонами у з'єднаннях лужних металів з галогенами [6]

Параметр	LiF	LiCl	LiI	NaF	NaCl	KF	KCl	CsF	CsCl
$l, \text{Å}$	1,56	2,02	2,39	1,93	2,36	2,17	2,67	2,35	2,91
$\sigma, \text{Å}$	1,96	2,41	2,76	2,31	2,76	2,69	3,14	3,05	3,50
Δ	0,20	0,16	0,13	0,16	0,14	0,19	0,15	0,23	0,17
$E/k_B T_{tr}$	242,2	176,9	118,5	192,7	151,7	194,8	159,0	195,2	161,1
e_Δ	12,11	11,056	9,115	12,043	10,836	10,253	10,6	8,487	9,476

Таким чином, параметр Δ змінюється безперервно при переході від сполук з ковалентним типом зв'язку до сполук з іонним типом зв'язку. Ознайомившись з цим результатом, хімік С.О. Зайцев вдало підвів підсумок: “В більшості з'єднань з ковалентним типом зв'язку є частина іонного, і в більшості з'єднань з іонним типом зв'язку міститься частина ковалентного зв'язку”.

В роботі [8] запропоновано позначення: Ψ_{ion} та $\Psi_{covalen}$ — нормовані хвильові функції іонної та ковалентної структур. Коулсон пропонує повну хвильову функцію представляти у вигляді суми:

$$\Psi = \Psi_{ion} + \lambda \Psi_{covalen}, \quad (2)$$

де λ — константа, значення якої характеризує асиметрію зарядового розподілу. Цю константу Коулсон в монографії [8] називає ступенем іонності. Ваги ковалентної і іонної структур відносяться між собою: $1/\lambda^2$. Навпаки, іонна частина зв'язку, як вказано в роботі [8], визначається співвідношенням: $\lambda^2/(1 + \lambda^2)$.

Коулсон відмічає, що оцінка константи λ асиметрії розподілу заряду неможлива без застосування експериментально визначених величин мультипольних моментів молекул. Наведені в роботі [8] λ для гідридів галогенів розраховані із експериментальних даних про дипольні моменти цих молекул.

Оцінка ступеня перекриття електронних оболонок двох молекул води в димері. Ступінь перекриття електронних оболонок двох молекул води в димері води визначимо за тим самим співвідношенням (2), що використовувалось для оцінки ступеня перекриття в молекулах різних сполук.

Будемо вважати, що відстань між центрами оксигенів l збігається з відстанню між оксигенами у рівноважному стані ізолюваного димеру: $l = 2,98 \text{ \AA}$. Значення l , як і вище, буде ідентифікуватись з тим, що відповідає рівнянню стану розрідженої водної пари.

Значення σ візьмемо з робіт Стілінджера і Рахмана, Йоргенсена та Берендсена, де вони розглядаються як діаметри молекул води і знайдені шляхом моделювання методами молекулярної динаміки другого віріального коефіцієнта водної пари і відтворення першого і другого максимумів радіальної функції розподілу молекул води. Потенціали Стілінджера і Рахмана та SSD призводять до значень діаметра молекули води $\sigma = 3,016 \div 3,100$. Підкреслимо, що ці потенціали були побудовані для моделювання ізолюваних молекул та для молекул води в розрідженій парі. Значення діаметрів молекул води, отримані Йоргенсоном і Берендсеном за допомогою потенціалів TIP3P, TIP4P/2005, SPC/E, які створювались для моделювання властивостей рідинної води, є помітно більшими: 3,150 і навіть 3,166. Таке збільшення величини діаметра σ молекули води природно пояснюється впливом її сусідів.

При $l = 2,98 \text{ \AA}$ і $\sigma = 3,016$ ступінь перекриття електронних оболонок двох сусідніх молекул $\Delta = 0,01$.

З наведених результатів слідує, що взаємодія між двома молекулами води в розрідженій парі має електростатичний характер і моделюється подібно взаємодії між іонами в молекулах з іонним типом зв'язку. Але величина енергії міжмолекулярної взаємодії є на порядок нижчою від величини енергії внутрішньомолекулярного іонного зв'язку. Це обумовлено тим, що молекула води в цілому електронейтральна і взаємодія між двома молекулами води відтворюється відрізком мультипольного електростатичного розкладу.

Обговорення отриманих результатів. Коулсон і Полінг наголошували на необхідності розрізняти іонні та ковалентні внески в енергію хімічних зв'язків. У своїх роботах [10] Полінг

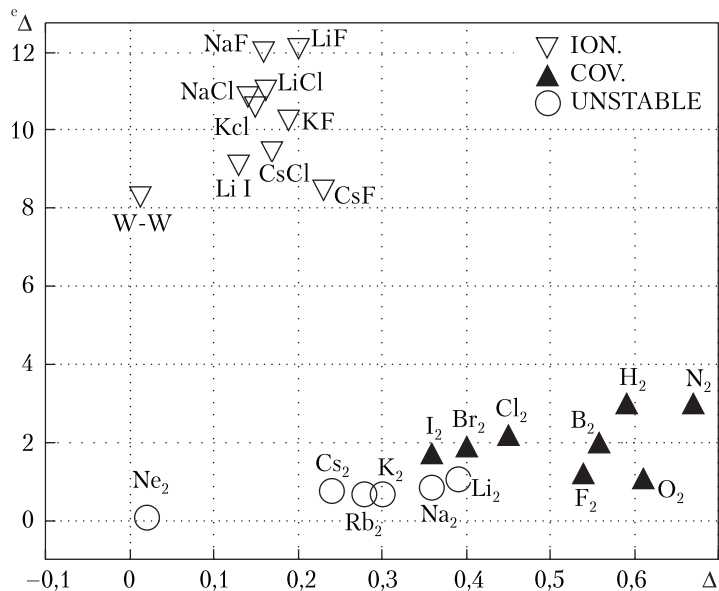


Рис. 1. Іонний електростатичний та ковалентний характер зв'язків відзеркалений залежністю середньої густини e_{Δ} розподілу енергії зв'язку від степеня перекриття електронних оболонок іонів, атомів та молекул

і Коулсон вказали на електростатичний характер водневого зв'язку. Означимо частку енергії зв'язку між атомами та іонами, що утворюють молекулу, яка припадає на певний інтервал значень параметра перекриття їх електронних оболонок. Більш точно, введемо величину

$$e_{\Delta} = 0,01 \left(\frac{E_D}{\Delta} \right), \quad (3)$$

де E_D — енергія дисоціації молекули. Очевидно, що таку ж саму характеристику можна використовувати для характеризування зв'язку між молекулами, що утворюють надмолекулярні комплекси типу димера води.

Зрозуміло, що середня густина e_{Δ} розподілу енергії на інтервалі значень параметра перекриття їх електронних оболонок буде помітно різною як у групі молекул з іонним характером зв'язку, так і в групі молекул, утворених за рахунок ковалентних зв'язків. Але тут важливо інше: середні значення e_{Δ} в цих двох групах значно відрізняються одне від одного. Тобто, e_{Δ} є фізично значимою характеристикою типу зв'язку. При цьому, чим більшим є це відношення, тим більшим є електростатичний внесок в енергію взаємодії між атомами, іонами або молекулами. Навпаки, відносно невелике значення e_{Δ} вказуватиме на ковалентну природу зв'язку завдяки внеску, обумовленому об'єднанням і перебудовою спільних електронних оболонок.

Величини e_{Δ} для двоатомних молекул розраховано в цій роботі і вміщено в останніх рядках табл. 1–3.

В роботі Холанда А. [11] наведені значення енергії взаємодії між двома атомами Ne в молекулі, що утворюється при наднизьких температурах. Степінь перекриття атомів в такій екзотичній молекулі $\Delta = 0,02$, а енергія взаємодії не перевищує $0,12 k_B T_{\text{tr}}$.

Двоатомна молекула благородного газу Ne є нестійкою і розпадається при звичайних температурах на атоми. Величина середньої густини e_{Δ} розподілу енергії між нейтральними

атомами в молекулі Ne_2 є низькою внаслідок близьких до 0 значень модулів мультипольних моментів цих атомів. Степінь перекриття електронних оболонок у молекулі Ne_2 на чотири порядки нижча, ніж степінь перекриття електронних оболонок галогенідів лужних металів (див. табл. 2 і 3).

Значення e_{Δ} для різних молекул і комплексів показані на рис. 1. Високі значення середньої густини e_{Δ} розподілу енергії дисоціації характерні для іонних з'єднань галогенідів лужних металів і низькими значеннями e_{Δ} визначається область з молекулами, з'єднаними ковалентним зв'язком. Особливо необхідно підкреслити, що двоатомні комплекси лужних металів, молекули галогенів та молекули, утворені атомами елементів другого періоду, утворюють компактні групи на рис. 1. Ці дві групи з домінуючим електростатичним зв'язком і домінуючим ковалентним зв'язком відрізняються і величинами e_{Δ} і степенями перекриття електронних оболонок.

На рис. 1 відмічено значення e_{Δ} для димера молекул води, яке за порядком величини збігається із величинами e_{Δ} для з'єднань галогенідів лужних металів. Степінь перекриття електронних оболонок двох молекул води в димері збігається із ступенем перекриття в дуже нестабільній штучній "молекулі" Ne_2 . Ці факти свідчать про електростатичну мультипольну природу зв'язку між молекулами води в димері.

На рис. 2 показано, що величина області екранування енергії взаємодії двох молекул води, яку можна інтерпретувати як діаметр молекули у розрідженій парі, $\sigma \approx 3,0 \text{ \AA}$.

При $l = 2,98 \text{ \AA}$ та $\sigma = 3,0 \text{ \AA}$ ступінь перекриття електронних оболонок двох сусідніх молекул $\Delta = 0,007$.

Такий результат можна пояснити тільки відсутністю перекриття електронних оболонок двох молекул води в димері.

Означення водневого зв'язку Міжнародним союзом фундаментальної та прикладної хімії (ІЮПАК) акцентує увагу на прямолінійному характері водневого зв'язку. Однак визначені експериментально конфігурації димера молекул води порушують цю вимогу "лінійності" зв'язку між молекулами димера. Для визначення конфігурації димера достатньо електростатичних точкових моделей молекул води і додаткових припущень, або визначень не потрібно. Значення енергії димера молекул води, отримані за допомогою найбільш поширених потенціалів Йоргенсена, Беренсена, Маленкова – Полтева, Стілінджера і Девіда та узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда, відрізняються між собою не більше ніж на $1,5 k_B T_{\text{тр}}$. Відмінності між значеннями енергій взаємодії молекул води в димері обумовлені різницею у взаємному розташуванні точкових модельних зарядів в цих потенціалах. Чим точніше конфігурація точкових модельних зарядів відтворює розподіл зарядів в молекулі води, тим більш точно відтворюються відповідні мультипольні моменти і тим менша різниця в отриманих значеннях енергії взаємодії між молекулами в димері.

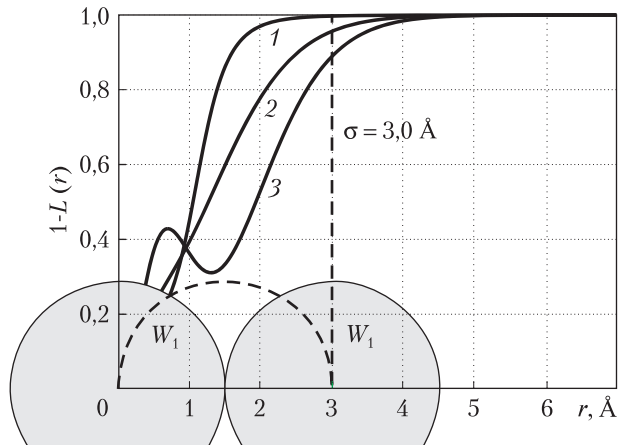


Рис. 2. Діаметр області екранування σ в димері з молекул води за потенціалами: 1 – SD, 2 – GSD, 3 – MPM

Оцінка параметра Δ приводить до висновку, що в загально визнаній інтерпретації водневий зв'язок не можна віднести ні до ковалентного, ні до іонного типу зв'язку. Природа водневого зв'язку — електростатична.

Ідея цієї роботи була сформульована проф. М.П. Маломужем. Автор висловлює глибоку вдячність проф. М.П. Маломужу за пропозицію ввести та дослідити параметр перекриття електронних оболонок атомів та молекул та плідні тривалі обговорення всіх проблем і питань, яких торкається ця робота.

Сформульовані в роботі ідеї були підтримані акад. НАН України Л.А. Булавіним. Ми йому також вдячні за надану можливість обговорення цих проблем на семінарі кафедри молекулярної фізики Київського національного університету. Автор висловлює глибоку подяку чл.-кор. НАН України Ю.Л. Забулонову за постійні обговорення проблем утворення хімічних зв'язків і дієву підтримку роботі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Жиганюк І.В., Маломуж М. П. Фізична природа водневого зв'язку // Укр. фіз. журн. — 2015. — **60**, № 9. — С. 964–978.
2. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. — Киев: Наук. думка, 1991. — 672 с.
3. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. Hydration of Nucleic Acid Bases Studied Using Novel Atom-Atom Potential Functions // J. Biomolec. Struct. Dynam. — 1984. — **2**, No 2. — P. 413–429.
4. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. — 2011. — **83**, No 8. — P. 1619–1636.
5. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) // Pure Appl. Chem. — 2011. — **83**, No 8. — P. 1637–1641.
6. Fulton R.L., Perhacs P. Sharing of Electrons in Molecules: Characterization of Hydrogen Bonds // J. Phys. Chem. A. — 1998. — **102**, No 45. — P. 9001–9020.
7. Dolgushin M.D., Pinchuk V.M. A Study of the Hydrogen Bond by Means of Comparative Calculations // Theoret. Chim. Acta — 1977. — **45**, No 3. — P. 157–165.
8. Lide D.R., Haynes W.M. CRC handbook of chemistry and physics. — Boca Raton, FL: CRC, 2009. — 2804 p.
9. Makhlaichuk P.V., Malomuzh M.P., Zhyganiuk I.V. Dimerization of water molecules. The modeling of the attractive part for interparticle potential with the help of multipole approximation // Ukr. J. Phys. — 2013. — **58**, No 3. — P. 278–288.
10. Коулсон Ч. Валентность. — Москва: Мир, 1965. — 426 с.
11. Холанд А. Молекулы и модели: Молекулярная структура соединений элементов главных групп. — Москва: Крассанд, 2011. — 384 с.
12. House J.E. Inorganic chemistry. — San Diego: Academic Press, 2012. — 848 p.

REFERENCES

1. Zhyganiuk I.V., Malomuzh M.P. Ukr. J. Phys. 2015, **60**, No 9: 960-974 (in Ukrainian).
2. Antonchenko V.Ya., Davydov A.S., Il'in V.V. Fundamentals of Physics of Water, Kiev: Naukova Dumka, 1991 (in Russian).
3. Poltev V.I., Grokhlina T.A., Malenkov G.G. J. Biomolec. Struct. Dynam., 1984, **2**, No 2: 413-429.
4. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. Pure Appl. Chem., 2011, **83**, No 8: 1619-1636.
5. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A., Sadlej J., Scheiner S., Alkorta I., Clary D.C., Crabtree R.H., Dannenberg J.J., Hobza P., Kjaergaard H.G., Legon A.C., Mennucci B., Nesbitt D.J. Pure Appl. Chem., 2011, **83**, No 8: 1637-1641.

6. Fulton R.L., Perhacs P.J. Phys. Chem. A., 1998, **102**, No 45: 9001-9020.
7. Dolgushin M.D., Pinchuk V.M. Theoret. Chim. Acta, 1977, **45**, No 3: 157-165.
8. Lide D.R., Haynes W.M. CRC handbook of chemistry and physics, Boca Raton, FL: CRC, 2009.
9. Makhlaichuk P.V., Malomuzh M.P., Zhyganiuk I.V. Ukr. J. Phys., 2013, **58**, No 3: 278-288.
10. Coulson C.A. Valence, London: Oxford Univ. Press, 1961.
11. Haaland A. Molecules and Models : The molecular structures of main group element compounds, Oxford : Oxford University Press, 2008.
12. House J.E. Inorganic chemistry, San Diego: Academic Press, 2012.

Надійшло до редакції 21.07.2016

И.В. Жиганюк

ГУ “Институт геохимии окружающей среды” НАН Украины, Киев

E-mail: zhyganiuk@gmail.com

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ
СТЕПЕНИ ПЕРЕКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК
ИОНОВ, АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Построен физический критерий ковалентных, ионных и водородных связей. Анализируются величины степени перекрытия Δ электронных оболочек в комплексах с ковалентными и ионными видами связи. Показано, что плотность e_{Δ} энергии взаимодействия на единичный отрезок для ионных соединений на порядок больше, чем для ковалентных соединений. Это означает, что e_{Δ} может служить критерием для описания типа связи. Анализируя свойства димера воды, показано, что значение e_{Δ} по порядку величины совпадает с такой же величиной для галогенидов щелочных металлов. Вместе с тем, степень перекрытия двух молекул воды в разреженном паре $\Delta = 0,01$ совпадает со степенью перекрытия в нестабильной искусственной “молекуле” Ne_2 . Эти факты свидетельствуют об электростатическом мультипольном характере взаимодействия молекул воды с главным вкладом в виде диполь-дипольного взаимодействия.

Ключевые слова: физический критерий ковалентной и ионной связи, степень перекрытия электронных оболочек, водородная связь, плотность энергии взаимодействия на единичный отрезок.

I.V. Zhyganiuk

Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: zhyganiuk@gmail.com

NATURE OF THE CHEMICAL BOND FROM THE POINT
OF VIEW OF THE DEGREE OF OVERLAPPING OF ELECTRON SHELLS
FOR IONS, ATOMS, AND MOLECULES

A physical criterion for covalent, ionic, and hydrogen bonds is constructed. The overlapping degree Δ for electron shells in compounds and complexes with covalent and ionic bonds is analyzed. It is shown that the density e_{Δ} of the interaction energy per unit interval for ionic compounds is approximately more by the order of magnitude in comparison with that for covalent ones. This means that e_{Δ} can serve as an adequate criterion for the description of the bond type. Analyzing the water dimer properties, it is shown that the value of e_{Δ} for them takes the same order of magnitude as for halogenides of alkaline metals. At the same time, the overlapping degree for electron shells of water molecules forming a dimer in rarefied water vapor, $\Delta = 0.01$, is close to that for an artificial unstable molecule Ne_2 . These facts testify to the electrostatic character of the intermolecular interaction between water molecules belonging to a dimer with the main contribution given by the dipole-dipole forces.

Keywords: physical criterion for covalent and ionic bonds, overlapping degree for electron shells, hydrogen bonds, density of the interaction energy per unit interval.