

УДК 548.3

АПРОКСИМАЦІЯ КОРЕЛЯЦІЙНОЇ КРИВОЇ "ПОРЯДОК — ДОВЖИНА" ВОДНЕВОГО ЗВ'ЯЗКУ Н—О

Сідей В.І., Штейфан А.Я.

Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Протягом тривалого часу особливості водневого хімічного зв'язку викликають стійкий інтерес у представників різних напрямків хімічної науки. Зокрема, науковці, що працюють у галузі т.з. *моделі зв'язкової валентності* (МЗВ; the bond valence model, BVM) [1,2], з початку 1970-х років намагаються представити кореляційну криву "порядок (зв'язкова валентність) — довжина" хімічного зв'язку Н—О в аналітичній формі.

Зв'язкова валентність (ЗВ; bond valence, BV) визначається як частина "класичної" валентності, що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом координаційної сфери та лігандом. Числове значення ЗВ, s_{ij} (виражене у т.з. валентних одиницях, valence units, v.u.), для даного хімічного зв'язку між атомами i та j розглядається як функція довжини r_{ij} цього зв'язку; аналітична функція, що найчастіше застосовується для опису кореляції між s_{ij} і r_{ij} має вигляд $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b]$ (1), де r_0 та b — емпірично встановлені для даної пари атомів (іонів) константи (r_0 відповідає міжатомній відстані з одинарним зв'язком; b часто розглядається як "універсальна константа" рівна 0.37 Å) [1-4].

Найбільш широко застосовується МЗВ для перевірки коректності визначених кристалічних структур [у якісно визначених стійких структурах сума ЗВ навколо кожного з атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення — відхилення, як правило, не перевищує 10%] та для передбачення міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією.

У двох фундаментальних роботах [3,4] константи r_0 та b (параметри ЗВ) були

визначені для близько тисячі пар атомів (в обох роботах використано "універсальну константу" $b = 0.37$ Å); однак визначення параметрів ЗВ для нових пар атомів та уточнення вже опублікованих параметрів ЗВ продовжується (див. огляд наукової літератури з МЗВ за останні роки [2]).

На відміну від інших пар атомів, для пар за участю атому (катиону) Гідрогену спроби апроксимації кореляційних кривих $s_{ij} = f(r_{ij})$ за допомогою формули (1) у діапазоні спостережуваних міжатомних відстаней були невдалими. Головною причиною особливості вищезгаданих кореляційних кривих $s_{ij} = f(r_{ij})$ [1] є малий розмір протону H^+ , що не дозволяє утворюватись координаційним сферам $[HX_n]$ без значних стеричних напружень, викликаних взаємним відштовхуванням лігандів. Іншими словами, міжатомні відстані Н—Х значною мірою визначаються не лише величинами ЗВ, але й силами відштовхування аніонів.

Враховуючи особливості водневого зв'язку Н—О, Brown [1] запропонував розбити кореляційну криву $s_{ij} = f(r_{ij})$ для пари атомів Н/О на три сегменти і для кожного з сегментів використовувати окремий набір параметрів ЗВ r_0 та b . Так, для $r_{HO} \leq 1.05$ Å рекомендовано величини $r_0 = 0.907$ Å та $b = 0.28$ Å; для $1.05 \leq r_{HO} \leq 1.70$ Å — $r_0 = 0.569$ Å та $b = 0.94$ Å; для $r_{HO} \geq 1.70$ Å — $r_0 = 0.990$ Å та $b = 0.59$ Å. Сумарна крива $s_{ij} = f(r_{ij})$, розрахована із запропонованих параметрів ЗВ, зображена на Рис. 1 пунктирною лінією. Комбіноване використання вищезгаданих величин r_0 та b дозволяє успішно застосовувати МЗВ для аналізу відповідних кристалічних структур. Однак, для пошуку фізично обґрунтованої

моделі для даної кореляційної залежності бажано було б знайти функції, що дають хороше наближення сумарної кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ (Рис. 1) у *всьому* діапазоні спостережуваних міжатомних відстаней, а не лише на окремих відрізках зазначеної кривої.

Враховуючи вищезгадане, ми вирішили знайти функціональні залежності, здатні дати хороше наближення сумарної кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ для водневого зв'язку Н—О в діапазоні спостережуваних міжатомних відстаней від 0.9 до 3.1 Å.

Для апроксимації згаданої сумарної кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О випробовувався цілий ряд функцій, котрі (через своє широке застосування в науці й техніці) входять у вигляді внутрішніх бібліотек до складу відомих сучасних

математичних і графічних програмних пакетів. Розрахунок вільних параметрів проводився методом найменших квадратів; якість наближення визначалась за т.з. скоректованим коефіцієнтом детермінації (adjusted coefficient of determination, \bar{R}^2), величина котрого лежить у межах від 0 (повна відсутність наближення) до 1 (ідеальне наближення) [5]. На відміну від ряду інших статистичних показників, \bar{R}^2 не можна штучно покращити за рахунок введення в математичну модель додаткових (статистично надлишкових) уточнюваних параметрів [5].

Таблиця 1. Запропоновані формули для апроксимації сумарної кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О та одержані величини уточнюваних параметрів

| Формула | Параметри | \bar{R}^2 | Δ_{\max} (v.u.) |
|---|--|-------------|------------------------|
| $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b]$ | $r_0 = 0.78734 \text{ Å};$ $b = 0.69 \text{ Å} \dagger$ | 0.981330 | ~0.09 |
| $s_{ij} = a - b \ln(r_{ij} + c)$ | $a = 0.23124;$ $b = 0.27598;$ $c = -0.84029$ | 0.992888 | ~0.07 |
| $s_{ij} = A_0 + A_1 \exp(-r_{ij}/t_1) + A_2 \exp(-r_{ij}/t_2)$ | $A_0 = -0.07802;$ $A_1 = 648671.0; \dagger$ $t_1 = 0.06235;$ $A_2 = 1.93; \dagger$ $t_2 = 1.01148$ | 0.997341 | ~0.04 |
| $s_{ij} = A_0 + A_1 r_{ij} + A_2 r_{ij}^2 + \dots + A_9 r_{ij}^9$ | $A_0 = 194.95581;$ $A_1 = -914.41488;$ $A_2 = 1891.61771;$ $A_3 = -2256.68178;$ $A_4 = 1710.25442;$ $A_5 = -853.87063;$ $A_6 = 280.82482;$ $A_7 = -58.66181;$ $A_8 = 7.06210;$ $A_9 = -0.37333$ | 0.999529 | ~0.03 |

\dagger – для уникнення надлишкової й невиправданої прецизійності параметрів з високим ступенем кореляції, на останньому етапі уточнення їх величини були заокруглені й зафіксовані.

На підставі проведених розрахунків і графічного аналізу залежностей $y = f(x)$, для апроксимації кореляційної кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О були відібрані наступні функції:

(1) $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/b]$ [власне базова формула МЗВ – для одержання моделі кореляційної залежності в першому наближенні];

(2) $s_{ij} = a - b \ln(r_{ij} + c)$ [трьохпараметрична логарифмічна функція, де a , b і c – уточнювані параметри];

(3) $s_{ij} = A_0 + A_1 \exp(-r_{ij}/t_1) + A_2 \exp(-r_{ij}/t_2)$ [функція експоненціального розпаду 2-го порядку, де A_0 , A_1 , A_2 , t_1 , t_2 – уточнювані параметри];

(4) $s_{ij} = A_0 + A_1 r_{ij} + A_2 r_{ij}^2 + \dots + A_9 r_{ij}^9$ [поліном 9-го ступеня, де $A_0, A_1 \dots A_9$ – уточнювані параметри].

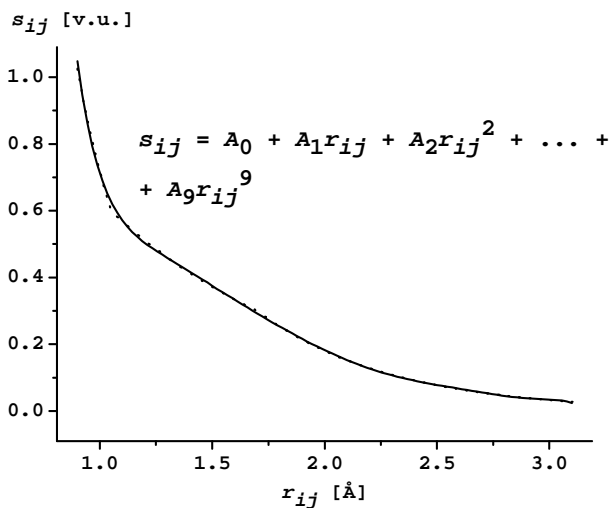
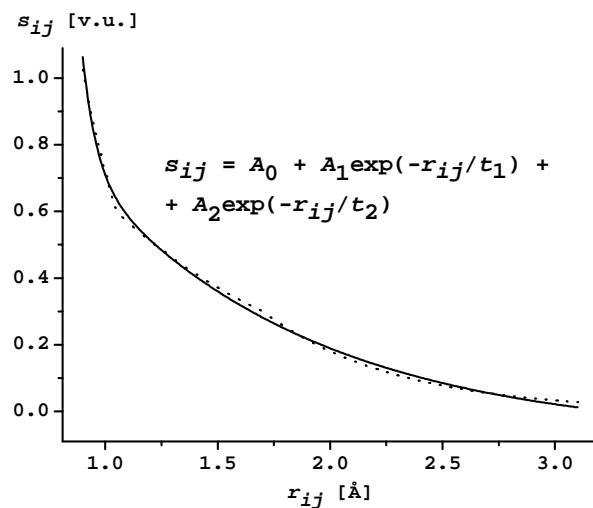
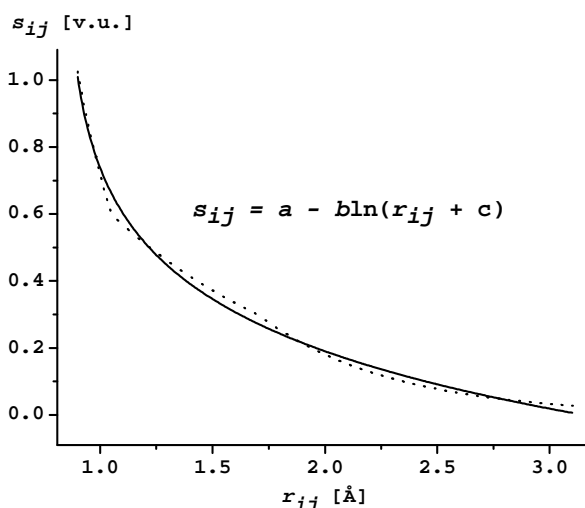
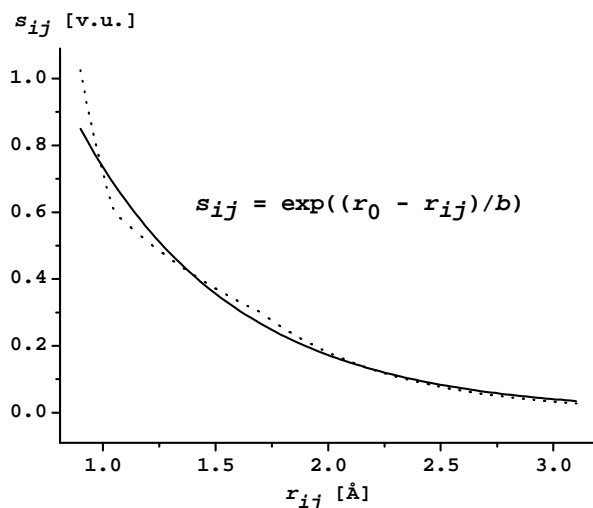


Рис. 1. Апроксимація кореляційної кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О (пунктирна лінія) за допомогою запропонованих формул.

Одержані числові значення вільних параметрів запропонованих функцій, а також показники якості апроксимації окремих функцій подано в Таблиці 1. Якість апроксимації монотонно зростає від першої

згаданої функції до останньої. Слід зауважити, що кожна із трьох нових запропонованих функцій була відібрана зі списку споріднених (логарифмічних, експоненціальних, поліноміальних) за принципом

оптимального співвідношення вільних параметрів і якості наближення. Так, зокрема, логарифмічні й поліноміальні функції з меншим числом вільних параметрів не могли дати задовільного наближення кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О; у свою чергу, використання додаткових параметрів A_n і t_n (де $n > 2$) не давало суттєвого покращення апроксимації з використанням експоненціальної функції.

Формула (1) із зазначеними в Таблиці 1 параметрами r_0 та b може використовуватись лише для грубої оцінки величин s_{ij} зв'язків Н—О у відповідних структурах (найгірша апроксимація кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ спостерігається в діапазоні малих міжатомних відстаней).

Формули (2) і (3) з уточненими параметрами (Таблиця 1) забезпечують прийнятну якість апроксимації кривої $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О і можуть бути рекомендовані для рутинних структурних досліджень. Загалом, обидві ці формули нам видаються найбільш перспективними для подальшого застосування в МЗВ. Незважаючи на мінімальне збільшення уточнюваних параметрів [у порівнянні з базовою формулою (1)], трьохпараметрична формула (2) демонструє значно вищу гнучкість, ніж (1) (див. Рис. 1). Крім цього, формулу (2) можна легко трансформувати в математично коректну *обернену* залежність $r_{ij} = \varphi(s_{ij})$, що може використовуватись для розрахунку міжатомних відстаней в структурах з відомими хімічним складом та кристалохімічною топологією. Формула (3) описує низку *природних* явищ (зокрема, радіоактивний розпад) і через це може бути рекомендована для пробного використання в МЗВ. До недоліків (3) слід віднести, в першу чергу, порівняно велике число уточнюваних

параметрів (п'ять), величини яких сильно корелюють одна з одною, що призводить до серйозних ускладнень в процесі їх визначення методом найменших квадратів. Ще один недолік формули (3) полягає у відсутності для неї коректної оберненої залежності $r_{ij} = \varphi(s_{ij})$.

Цілком очевидно, що застосовувати на практиці десятипараметричну формулу (4) є сенс лише у тих випадках, коли вимагається *прецизійна* апроксимація складної кривої лінії, одержаної з найвищою надійністю (що для кривих $s_{ij} = f(r_{ij})$ неможливо *в принципі* через експериментальну похибку $\sim 0.01 \text{ \AA}$ у визначенні міжатомних відстаней). Тим не менше, запропонована формула (4) з уточненими параметрами (Таблиця 1) дозволяє практично ідеально відтворити сумарну криву $s_{ij} = f(r_{ij})$ водневого зв'язку Н—О у всьому діапазоні спостережуваних міжатомних відстаней (Рис. 1) [1].

Література

1. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. – New York: Oxford University Press, 2002. – 288 p.
2. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem. Rev. – 2009. – V.109. – P.6858–6919.
3. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // Acta Crystallogr. – 1985. – V.B41. – P.244–247.
4. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallogr. – 1991. – V.B47. – P.192–197.
5. Rawlings J.O., Pantula S.G., Dickey D.A. Applied Regression Analysis – A Research Tool (2nd ed.). – New York: Springer-Verlag, 1998. – 675 p.

APPROXIMATION OF THE "BOND ORDER — BOND LENGTH" CORRELATION FOR H—O BONDS

Sidey V.I., Shteyfan A.Ya.

Some functions have been proposed for close approximation of the experimental "bond order (bond valence) — bond length" correlation for H—O bonds; the performances of the functions have been illustrated and discussed.