

О. В. Михайлов, Д. В. Чачков

О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПОЛИАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ЭЛЕМЕНТНОГО АЗОТА

Ключевые слова: азот, полиатомная молекула, молекулярная структура.

С использованием квантово-химических расчетных методов **QCISD** и **G3** обсуждена возможность существования молекул с четным числом атомов азота состава N_4 , N_6 , N_8 и N_{10} . На основании полученных данных сделан вывод о существовании лишь трех разновидностей молекул азота с четным числом атомов более 2, а именно N_4 с формами правильного тетраэдра и прямоугольника и N_6 в форме, напоминающей «раскрытую книгу». Приведены значения длин связей, валентных и торсионных углов в каждой из поименованных форм элементарного азота.

Key words: nitrogen, polyatomic molecule, molecular structure, QCISD, G3.

By using **QCISD** and **G3** quantum-chemical calculation methods, the possibility of the existence of molecules with an even number of nitrogen atoms, N_4 , N_6 , N_8 and N_{10} , has been discussed. On the basis of the data obtained, the conclusion on the existence of only three species of nitrogen molecules with an even number of atoms of more than 2, namely N_4 with the forms of a regular tetrahedron and a rectangle and N_6 in a form resembling "open book" has been made. The values of bond lengths, valence and torsion angles in each of the named forms of elemental nitrogen have been presented.

Как хорошо известно любому химику, да и не одним только химикам, молекула азота двухатомна, а атомы азота связаны в ней между собой тройной связью с длиной 110 пм и очень высокой энергией диссоциации (941.64 кДж/моль), в силу чего молекулярный азот обладает весьма резко выраженной химической инертностью [1]. Для него, однако, ныне известны три кристаллические модификации, две из которых, а именно α -форма с кубической решеткой и β -форма с гексагональной решеткой существуют при нормальном давлении (101325 Па), третья же (γ -форма) с тетрагональной решеткой – лишь при давлении выше 350 МПа. При этом в узлах кристаллической решетки каждой из этих трех модификаций находятся молекулы N_2 [1]. До настоящего времени нет никаких сведений о существовании каких-либо простых веществ помимо N_2 , содержащих атомы указанного химического элемента; насколько нам известно, до сих пор никем не предпринималось и попыток с помощью современных квантово-химических методов расчета подтвердить или опровергнуть возможность существования достаточно устойчивых молекул азота с числом атомов более 2. В связи с этим в настоящем сообщении нами будет рассмотрена возможность существования полиатомных молекул азота с четным числом атомов, а именно N_4 , N_6 , N_8 и N_{10} , исходные структуры которых представлены в Таблице 1.

Расчет молекулярных структур указанных в Таблице 1 полиатомных молекул азота был проведен посредством метода **QCISD**, описанного в работе [2] в сочетании с программным пакетом **Gaussian09** [3], апробированным нами ранее в целом ряде работ, в частности [4,5]. Как и в только что процитированных работах, соответствие найденных стационарных точек минимумам энергии во всех случаях доказывалось вычислением вторых производных энергии по координатам атомов; при этом все частоты имели действительные и положительные значения. Квантово-химические расчеты были осуществлены в Казанском Филиале Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (<http://kbjssc.knc.ru>).

Таблица 1 – Некоторые теоретически возможные структуры полиатомных молекул азота с четным числом атомов от 4 до 10

Валовая формула	Структурная формула
N_4	
N_4	
N_6	
N_6	
N_8	
N_8	
N_{10}	

Результаты

Согласно результатам проведенных нами расчетов, устойчивыми являются только три из семи приведенных в Таблице 1 структур полиатомных молекул азота, а именно обе структуры N_4 и структура N_6 в

виде «открытой книги»; все они показаны на Рис. 1. Значения стандартных термодинамических характеристик изучаемых соединений, рассчитанные с использованием метода G3, описанного в работе [6], представлены в Таблице 2; данные о геометрических параметрах вышеуказанных устойчивых структур представлены в Таблице 3.

Таблица 2 – Стандартные термодинамические параметры образования молекул N₄, N₆, N₈ и N₁₀

Структура	$\Delta H^0_{f, 298}$, kJ/mole	$S^0_{f, 298}$, J/mole·K	$\Delta G^0_{f, 298}$, kJ/mole
	771.6	248.6	810.8
	771.0	230.9	815.6
	Устойчивой структуры не образуется		
	1009.5	278.2	1096.7
	Устойчивой структуры не образуется		
	Устойчивой структуры не образуется		

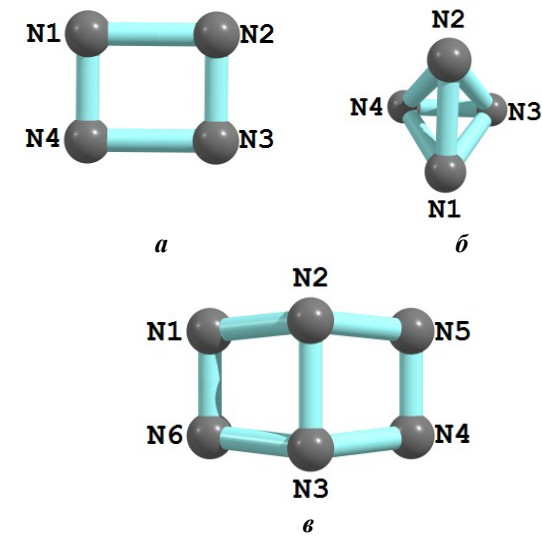


Рис. 1 – Структуры устойчивых полиатомных молекул азота согласно данным метода QCISD: а– N₄ с конфигурацией прямоугольника, б– N₄ с конфигурацией правильного тетраэдра, в– N₆ с конфигурацией в виде «открытой книги»

Таблица 3 – Параметры молекулярной структуры четырех- и шестиатомных молекул азота

Молекула N ₄ (прямоугольник)			
Длины связей N–N, пм		Валентные углы, град	
(N1N2)	154.6	(N1N2N3)	90.0
(N2N3)	127.1	(N2N3N4)	90.0
(N3N4)	154.6	(N3N4N1)	90.0
(N4N1)	127.1	(N4N1N2)	90.0
Торсионные (диэдрические) углы, град			
(N1N2N3N4)	0.0	(N2N3N4N1)	0.0
(N3N4N1N2)	0.0	(N4N1N2N3)	0.0
Молекула N ₄ (тетраэдр)			
Длины связей N–N, пм		Валентные углы, град	
(N1N2)	146.7	(N1N2N3)	60.0
(N1N3)	146.7	(N1N2N4)	60.0
(N1N4)	146.7	(N1N3N2)	60.0
(N2N3)	146.7	(N1N3N4)	60.0
(N2N4)	146.7	(N1N4N2)	60.0
(N3N4)	146.7	(N1N4N3)	60.0
Торсионные (диэдрические) углы, град			
(N1N2N3N4)	70.6	(N2N3N4N1)	- 70.5
(N3N4N1N2)	- 70.6	(N4N1N2N3)	- 70.5
Молекула N ₆ («открытая книга»)			
Длины связей N–N, пм		Валентные углы, град	
(N1N2)	147.8	(N1N2N5)	109.1
(N2N3)	153.0	(N2N5N4)	95.3
(N3N6)	147.7	(N5N4N3)	95.3
(N6N1)	125.8	(N4N3N6)	109.1
(N2N5)	147.7	(N3N6N1)	95.3
(N5N4)	125.8	(N6N1N2)	95.3
(N4N3)	147.7	(N2N3N4)	84.7
		(N2N3N6)	84.7
		(N3N2N1)	84.7
		(N3N2N5)	84.7
Торсионные (диэдрические) углы, град			
(N1N2N5N4)	- 82.5	(N6N3N4N5)	82.5
(N1N6N3N4)	- 82.6	(N6N1N2N5)	82.5
(N1N2N3N6)	0.0	(N5N2N3N4)	0.0
(N2N3N6N1)	0.0	(N2N3N4N5)	0.0
(N3N6N1N2)	0.0	(N3N4N5N2)	0.0
(N6N1N2N3)	0.0	(N4N5N2N3)	0.0
(N5N2N3N6)	- 109.8	(N1N2N3N4)	109.8

Как можно видеть из данных, приведенных в Таблицах 2 и 3, в рассматриваемых здесь полиатомных молекулах азота длины связей азот-азот существенно больше, нежели чем в таковые в молекуле N₂, что, впрочем, вполне естественно, если учесть, что ожидаемая теоретически кратность связей в них меньше, нежели в диазоте. В связи с этим интересно, что согласно данным нашего расчета для «плоскостного» варианта молекулы тетразота N₄ реализуется не квадратная или ромбическая, как можно было бы ожидать, а прямоугольная структура с весьма значительно различающимися длинами связей (127.1 и 154.6 пм соответственно), в то время как для «тетраэдрического» варианта – структура правильного тетраэдра. Что же касается их стандартных термодинамических параметров образования, то, как следует из данных Таблицы 2, все они имеют положительные значения, и нетрудно показать, что образовываться

непосредственно из N₂ в рамках какого-либо *изобразного процесса* не могут (хотя из одноатомных частиц азота это вполне возможно).

Литература

1. Химическая Энциклопедия, Т.1. М., Советская Энциклопедия, 1988. С. 91-92.
2. J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5968-5975 (1987)
3. **Gaussian09, Revision A.01**, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, **Gaussian, Inc.**, Wallingford CT, 2009
4. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **15**, 22, 7-9 (2012)
5. О.В. Михайлов, Д.В. Чачков, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **16**, 7, 42-43 (2012)
6. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7764-7776 (1998)

© **О. В. Михайлов** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ovm@kstu.ru; **Д. В. Чачков** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Казанского филиала Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН, de2005c@gmail.com.

© **O. V. Mihailov** – Prof., KNRTU, ovm@kstu.ru; **D. V. Chachkov** - Kazan' branch of the interdepartmental super-computer centerRAS, de2005c@gmail.com.