

Динамический баланс и распределение энергии в двухъядерных молекулах с одноэлектронной связью

При обсуждении преимуществ и перспектив полуколичественного подхода к определению зависимости¹ электро- и, возможно, в будущем, теплопроводности в металлах и неметаллах от их потенциалов ионизации были использованы некоторые результаты наших предыдущих фундаментальных расчётных исследований энергии и конфигурации двухъядерных молекул с одним и двумя связывающими электронами. Данная статья дает более полный и последовательный обзор этих результатов по одноэлектронной связи.

В то же время, данные исследования продолжают изучение асимметричных молекул, описанных в статье [2] и дают новые критерии для нахождения более полного и универсального объяснения этого явления.

Мы рассматриваем следующую базовую конфигурацию молекулы (рис. 1), аналогичную структурам, рассмотренным в статьях [1], [2] и [3]:

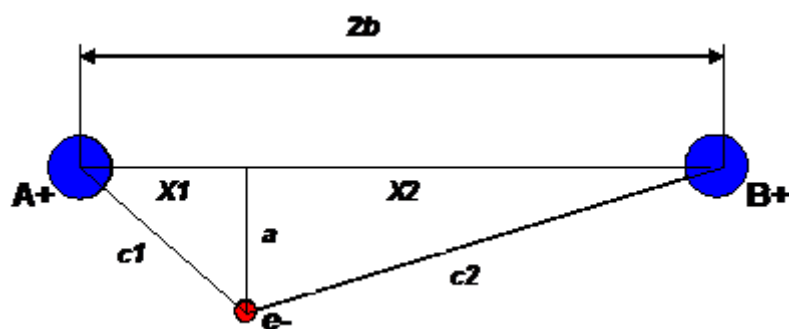


Рисунок 1

Как показано в статье [2], существует определенный диапазон зарядов N_1 и N_2 , таких, что даже при $N_1 = N_2$ молекула может иметь асимметричную конфигурацию. В единицах радиуса электронной орбиты a , такие конфигурации определяются равновесием электростатических сил, приложенных вдоль оси x .

Абсолютные размеры молекулы, в единицах радиуса Бора, были определены значением a , которое, в свою очередь, определяется уравнением (1):

$$a = 1 / (N_1 / ((x_1 / a)^2 + 1)^{-3/2} + N_2 / ((x_2 / a)^2 + 1)^{-3/2} - S_n) \quad \text{Уравнение (1)}$$

¹ указана в работе [1]

где $S_n=0$, если число валентных электронов $n=1$, $S_n=0.5$, если $n=2$, и $S_n=0.5773$, если $n=3$.

Ранее, в статье [2], рассматривались только молекулы со сбалансированной конфигурацией.

Теперь мы будем рассматривать все возможные конфигурации, в том числе несбалансированные, путем изменения расстояния x_1 от 0 до $2b$.

При использовании формул из статьи [2] можно показать, что при любом заряде N_1 и определенном N_2 наибольшее расстояние x_1 не может быть больше длины молекулы $2b$ и определяется уравнением (2):

$$(x_1/a)_{\max} = (N_2/n)^{1/3} / \sqrt{1 - (N_2/n)^{2/3}} \quad \text{Уравнение (2)}$$

По сути, когда показатель x_1 произвольно изменен, молекула становится несбалансированной. Это означает, что электрические силы не находятся в равновесии. Используя уравнение (8) из статьи [1], удобно рассмотреть разницу между левой и правой частями этого уравнения в качестве критерия этого дисбаланса, или отклонения от баланса сил Df .

$$Df = \frac{((x_1/a)^2 + 1)^{3/2} [\sqrt{(N_2/n)((x_1/a)^2 + 1)^{3/4} - (x_1/a)^{3/2}}]}{\{[\sqrt{(N_2/n)((x_1/a)^2 + 1)^{3/4} - (x_1/a)^{3/2}}]^2 + (x_1/a)\}^{3/2}} - N_1/N_2 \quad \text{Уравнение (3)}$$

Когда молекула является сбалансированной, $Df = 0$. Для каждого конкретного значения x_1/a , значение радиуса ' a ' рассчитывается из уравнения (3) статьи (1) в качестве первого шага. После этого, конфигурация и ее энергетические параметры оцениваются с помощью такой же формулы, как для сбалансированной молекулы.

Результаты таких расчетов для энергии связи (E_{bond}) показаны на рисунке 2 для гомоатомных молекул с первой энергией ионизации FIE = 9, 10, 11 и 12 эВ, а также с одним валентным электроном ($n = 1$).

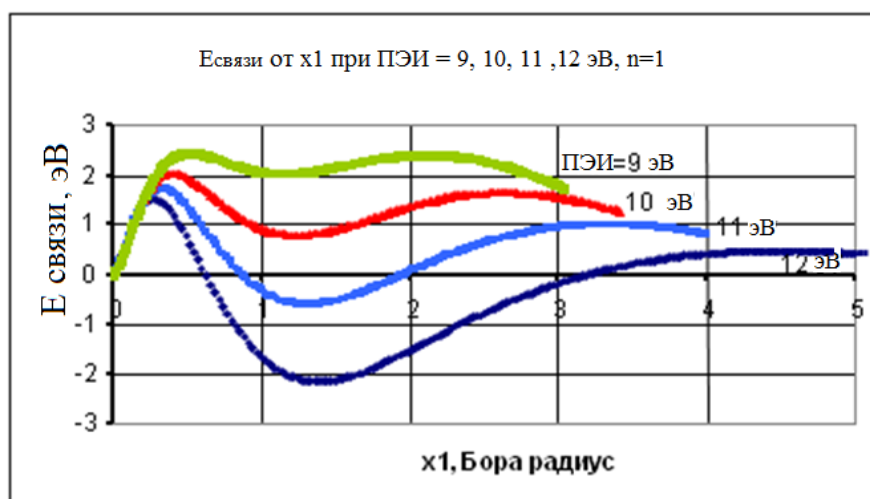


Рисунок 2

Диаграмма показывает ярко выраженные максимумы и минимумы энергии связи E_{bond} , как и должно быть в S-зоне - и на первый взгляд, все выглядит нормально. Однако, изучение тех же

графиков энергии связи E_{bond} вместе с параметром D_f (рис. 3, 4 и 5) показывает, что максимумы E_{bond} нигде не совпадают с точками баланса при $D_f = 0$.

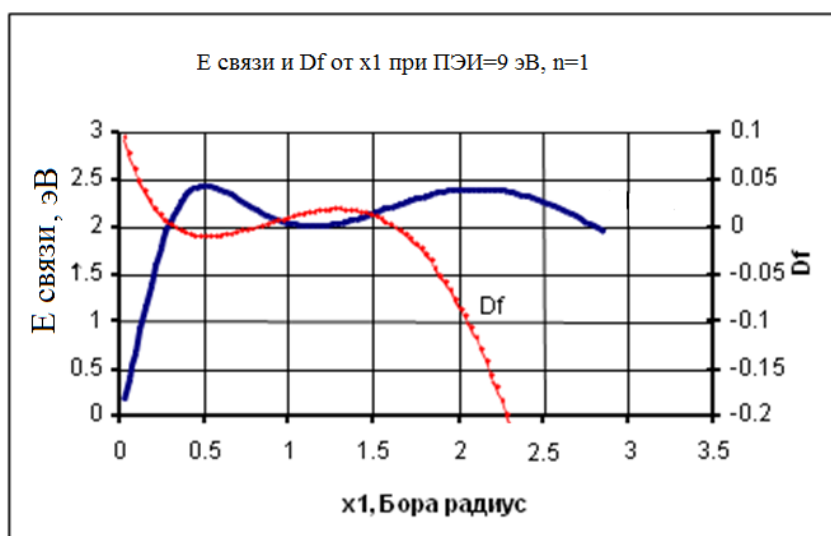


Рисунок 3

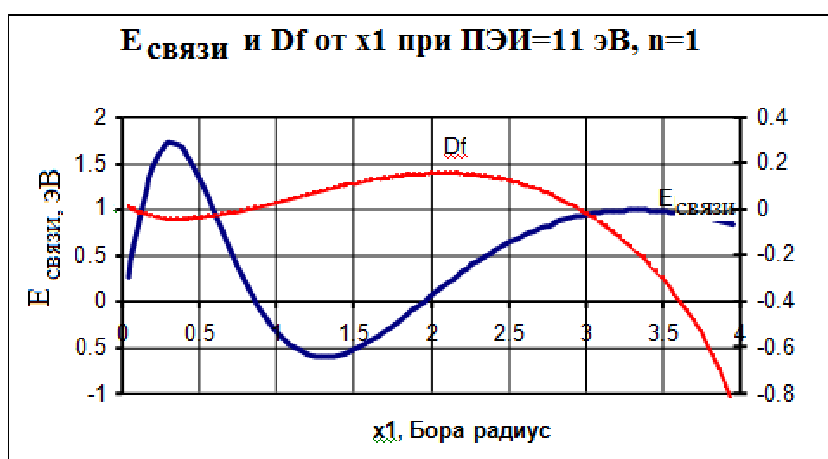


Рисунок 4



Рисунок 5

Таким образом, энергия связи, определенная с помощью формул, используемых в статье [2], не имеет максимума в точке динамического баланса молекулы. Этот неожиданный результат требует поиска иного энергетического соотношения, связанного с данной точкой. Такое соотношение может быть найдено в результате рассмотрения потенциальной и кинетической энергии в молекуле.

Для молекулы с одним электроном, показанной на рисунке 1, электростатическая потенциальная энергия PE равна:

$$PE = K_e e^2 (N_1 N_2 / (2b) - N_1 / c_1 - N_2 / c_2), \quad \text{уравнение (4)}$$

где: $K_e = 8.9876 \times 10^9 \text{ Nm}^2 / \text{C}^2$ - постоянная Кулона;

$e = 1.6022 \times 10^{-27} \text{ C}$ - элементарный заряд.

Формула для кинетической энергии электрона может быть выведена из баланса между поперечными компонентами сил притяжения, приложенных к электронам от атомов до центробежной силы электрона:

$$K_e e^2 a (N_1 / c_1^3 + N_2 / c_2^3) = mv^2 / a \quad \text{Уравнение (5)}$$

Согласно данному уравнению, кинетическая энергия KE равна:

$$KE = mv^2 / 2 = K_e e^2 a^2 (N_1 / c_1^3 + N_2 / c_2^3) / 2 \quad \text{Уравнение (6)}$$

Значение потенциальной энергии PE является отрицательным, значение кинетической энергии KE - положительным, их сумма (E_{net}) равна:

$$E_{net} = K_e e^2 (N_1 N_2 / (2b) - N_1 / c_1 - N_2 / c_2 + \frac{1}{2} a^2 (N_1 / c_1^3 + N_2 / c_2^3)) \quad \text{Уравнение (7)}$$

При использовании радиуса Бора в качестве единицы длины, данная формула дает:

$$E_{net} = 27.115 (N_1 N_2 / (2b) - N_1 / c_1 - N_2 / c_2 + \frac{1}{2} a^2 (N_1 / c_1^3 + N_2 / c_2^3)) \quad \text{Уравнение (7a)}$$

Для молекулы с двумя электронами аналогичным образом может быть показано, что:

$$E_{net} = 27.115 (N_1 N_2 / (2b) - 2N_1 / c_1 - 2N_2 / c_2 + 1 / (2a) + a^2 (N_1 / c_1^3 + N_2 / c_2^3) - 1 / (4a)) \quad \text{Уравнение (7b)}$$

Значение суммарной энергии E_{net} показывает превосходство потенциальной энергии над кинетической. Очевидно, что данное отклонение непосредственно связано с энергией связи молекулы и поэтому может быть использовано в качестве критерия ее стабильности. Диаграмма на рисунке 6 показывает зависимость E_{net} от x_1 при тех же четырех значениях FIE в S-зоне, как на рисунке 2.

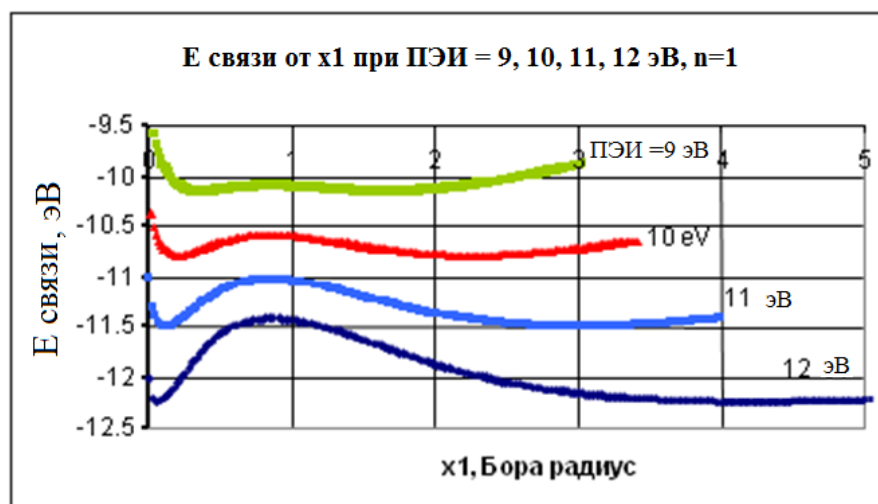


Рисунок 6

По общим закономерностям данные диаграммы аналогичны диаграммам, показывающим зависимость энергии связи (E_{bond}) от x_1 (рисунок 2). Но действительно характерным и существенным для E_{net} является точное совпадение локальных экстремумов с точками, где $Df = 0$. Об этом свидетельствуют рисунки 7 и 8.

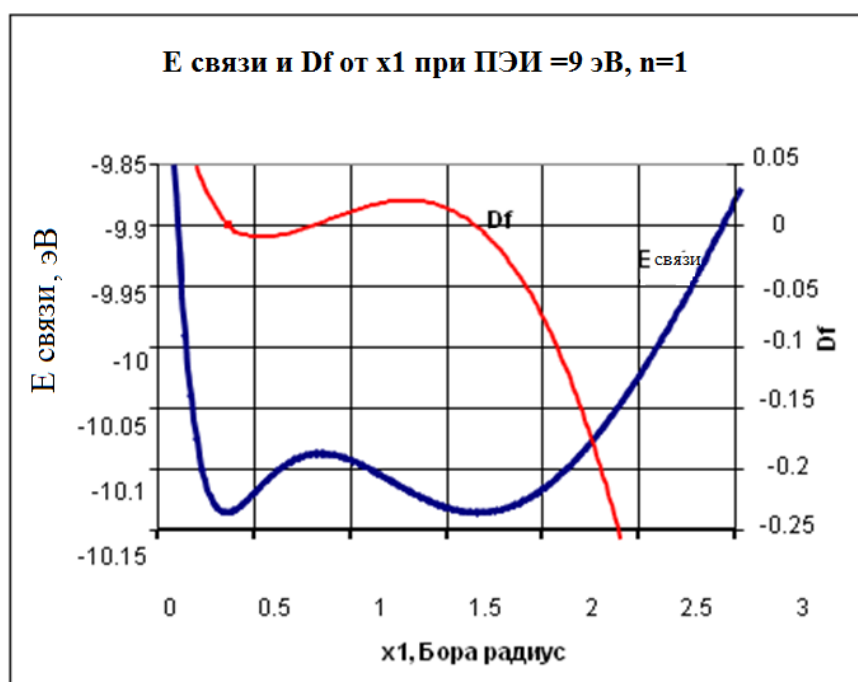


Рисунок 7

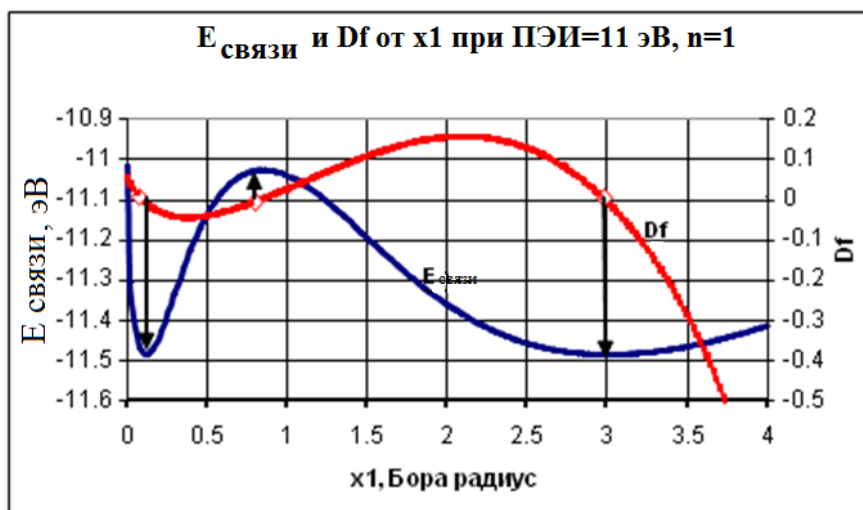


Рисунок 8

Четкие потенциальные ямы кривой E_{net} по обе стороны от симметричной конфигурации подтвердили, что асимметричные конфигурации должны быть более стабильными. По теореме вириала, для устойчивой молекулы (то есть для молекулы в состоянии равновесия) должен выполняться следующий критерий: $|PE/E_{\text{net}}| = 2$. Таким образом, переменная величина $Dv = 2 - |PE/E_{\text{net}}|$ может служить критерием отклонения от теоремы вириала, или, другими словами, «невириальности» молекулы и мерой ее нестабильности. Как, например, показывает рисунок 9, Dv и Df являются взаимозаменяемыми в качестве меры стабильности молекулы.

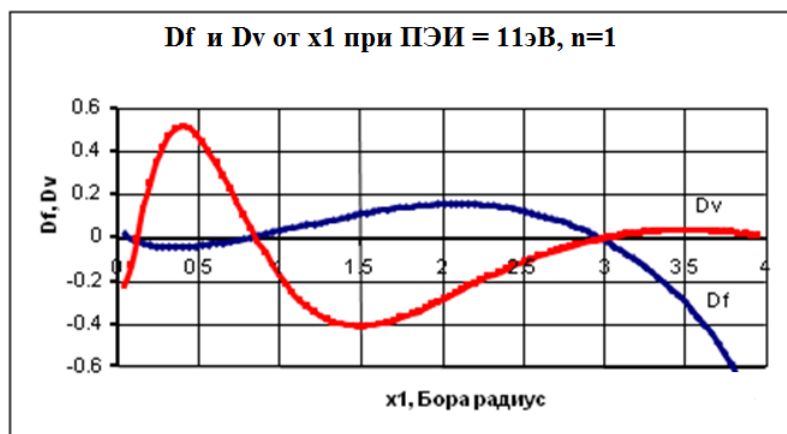


Рисунок 9

Формы кривых суммарной энергии E_{net} выглядят довольно странно, поскольку они не являются симметричными по отношению к средней вертикальной оси при $x1/b = 1$. Причиной этого является то, что для каждого значения $x1$ геометрия молекулы (определяемая значениями b и a) различна.

Данные кривые выглядят более естественно, если они представлены как E_{net} от $x1/b$ вместо E_{net} от $x1$. Это показано на рисунке 10 при широком диапазоне значений FIE , от 4 до 12 эВ.

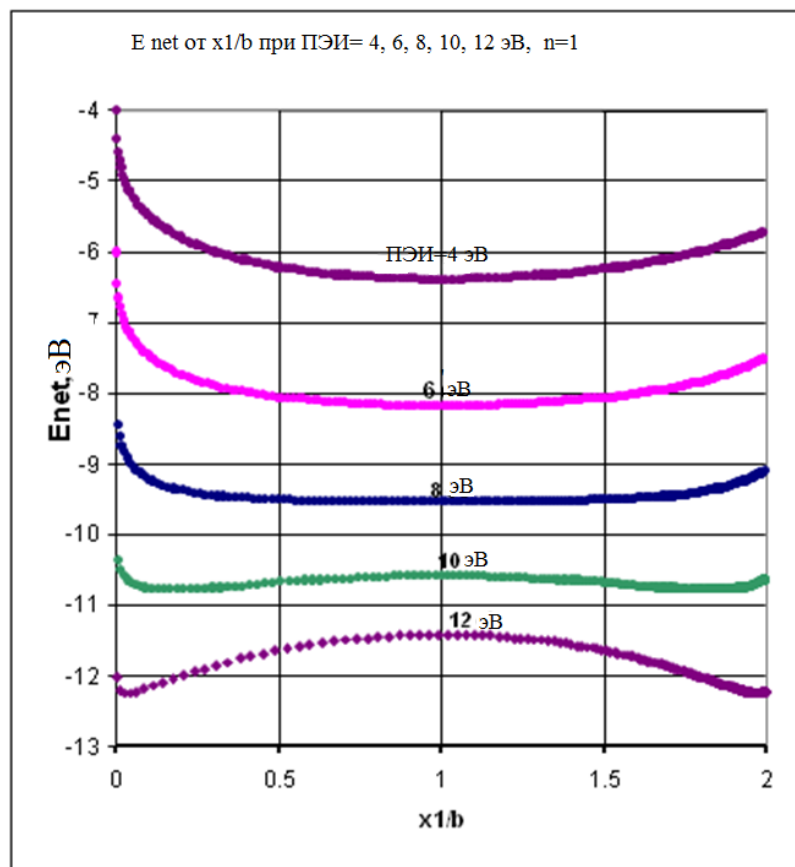


Рисунок 10

Как и можно было ожидать, такие кривые являются практически симметричными относительно вертикальной линии $x1/b=1$. Энергетические ямы также хорошо видны при значении ПЭ больше 8 эВ (вернее, 8,056 эВ). Этот вид зависимостей очень удобен для обобщенного анализа и будет использоваться в будущих исследованиях.

До настоящего момента во всех расчетах данной статьи электроны и ядра рассматривались как частицы, обладающие одинаковой мобильностью, как если бы они передвигались мгновенно и одновременно из одной позиции в другую. Однако в действительности, из-за очень большой разницы в их массах, их скорость **также** должна быть разной. Количественное представление об этом можно получить путем разработки и решения системы дифференциальных уравнений, описывающих движение частиц в своем собственном электростатическом поле. Такая задача представляется довольно сложной, и нам ничего не известно о каких-либо попытках, предпринятых в этом направлении.

Здесь был использован иной подход для приблизительной оценки движущей силы конфигурации молекулы и энергетического состояния. Поскольку массы ядер в тысячи раз больше, чем массы электронов, то разумно предположить, в качестве предельной ситуации, что ядра не двигаются в то время, как это делают электроны. Мы можем также предположить, что таковой ситуация может оставаться очень недолго, примерно в течение процесса химической реакции, то есть в течение 10^{-15} с. (фемтосекунда). Мы будем называть эту гипотетическую ситуацию моделью с «замороженными» ядрами, в противовес модели со «свободными» ядрами,

рассмотренной ранее. Мы будем также использовать для них обозначение «схемы с замороженной «b»».

Динамическую иллюстрацию о концепциях «свободных» и «замороженных» молекул можно найти по адресу http://itchem.ru/dinamicheskaya_model_odnoelektronno. Оценка основных размеров и энергетических параметров для «замороженных» моделей схожа с оценкой «свободных» моделей за исключением межъядерного расстояния b , остающегося неизменным. Результаты таких расчетов, а также результаты расчетов для «свободных» моделей, показаны на рисунке 11.

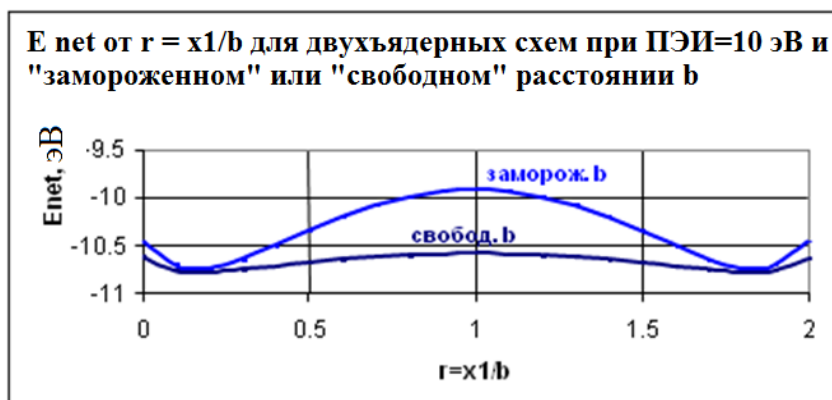


Рисунок 11

Как видно, «замороженные» схемы имеют более значительную потенциальную энергию, т.е. их устойчивость ниже, чем у «свободных». Расчеты также показали, что численные значения Dv - и Df -критериев для «замороженных» схем существенно больше, чем для «свободных» - это качественно подтверждает, что «замороженные» схемы менее стабильны.

В действительности, следует ожидать неких промежуточных моделей взаимодействия ядер и электронов.

Заключение

1. Конфигурации стабильной молекулы, в том числе асимметричные, соответствуют равновесию осевых сил, т.е. сбалансированы. Данные сбалансированные конфигурации молекулы равняются ее минимальной чистой (суммарной) энергии, являющейся суммой потенциальной и кинетической энергий. Крайние значения энергии связи (E_{bond}), используемые в работе [1], не совпадают со стабильными асимметричными конфигурациями.
2. Критерии отклонения Df и Dv являются полезными для оценки состояния молекулы с точки зрения силового и энергетического равновесия соответственно.
3. Существование асимметричной зоны для двухъядерной молекулы с одним валентным электроном было подтверждено расчетами по изменению энергии молекулы в то время, когда электронное кольцо движется вдоль продольной оси.
4. Для общего анализа энергии молекулы, удобно построить графики чистой энергии как функции параметра $x1/b$.

5. Концепция «замороженных» ядер, в отличие от концепции ядер «свободных», могла бы быть полезной для исследования и анализа распределения энергии молекулы.

Список литературы:

1. «Полуколичественное моделирование электропроводности в металлах и неметаллах». Виктор Ю. Ганкин, Юрий В. Ганкин, Александр Л. Санин
Институт теоретической химии (ИТХ), Шрусбери, МА 01545
(Работа опубликована в рамках 232-го Национального собрания Американского Химического Общества, Сан-Франциско, Калифорния, 10-14 сентября 2006 года.)
2. «Зона асимметрии для двухатомных молекул с одним связывающим электроном». Виктор Ганкин, Александр Санин
Институт теоретической химии, Шрусбери, М., 2004
3. «Как образуется химическая связь и протекают химические реакции». Виктор Ю. Ганкин и Юрий В. Ганкин, ИТХ, 1998.