

ОБ ОДНОЙ ОСОБЕННОСТИ СВЯЗИ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Александру Русу
Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий „Д. Гицу”
Академии Наук Молдовы
MD-2028, Кишинэу, ул. Академией 3/3

Abstract. *Based on the reference data on the ionization potentials and affinity of atoms and molecules, we show the high quantum mechanical efficiency of formation of molecules with covalent chemical bonding. The presented calculations prove the key role of the structure of atoms and the fundamental significance of the notions of both electronegativity and rigidity of free atoms and molecules (according to Mulliken) for analyzing the efficiency of formation of molecules on the basis of the relationship of O.G. Ramer.*

Ключевые слова: потенциал ионизации, сродство атомов и молекул, электроотрицательность, жесткость, квантово-механический процесс образования молекул.

I. Основные результаты

Рассматривая эффективность связи между оптическим волноводом и лучом лазерного излучения на основе полупроводника LiNbO_3 и, предполагая идеальную юстировку каналов, О.Г. Рамер [1] получил следующее соотношение

$$e_p = \frac{4}{\left(\frac{w_x}{a} + \frac{a}{w_x}\right)\left(\frac{w_y}{a} + \frac{a}{w_y}\right)}, \quad (1)$$

где w_x , w_y и a параметры эллиптического гауссового пучка и кругового гауссового пучка соответственно.

Отталкиваясь от этого соотношения, мы предполагаем что атомы являются материально-волновым пакетом со сферической симметрией и гауссовым распределением и при взаимодействии образуют молекулы, которые представляют собой также материально-волновой пакет, но с эллиптической симметрией и гауссовым распределением. Большая полуось эллипсоида вращения равна половине эффективного межъядерного расстояния. Первоначальное состояние атома характеризуется потенциалом ионизации I_A и эффективной протяженностью, описываемой орбитальным радиусом r_o [2] или характеристическим радиусом r_c [3].

После взаимодействия конечное состояние описывается потенциалом ионизации I_{A_2} и эффективным равновесным межъядерным расстоянием R_{A_2} эллипсоида вращения. На этой основе была рассмотрена эффективность квантового механического процесса образования около 21 гомоядерной молекулы, используя соотношение подобное выражению (1), но придавая абсолютно другой смысл переменным и включая характеристики начального и конечного состояний как основополагающих:

$$e_{I_A I_{A_2}} = \frac{4I_A^2 I_{A_2}^2}{(I_A^2 + I_{A_2}^2)^2}, \quad (2)$$

Использовали потенциалы ионизации атомов, приведенные в [4], а потенциалы ионизации гомоядерных молекул из [5,6] и составили таблицу.

Таблица

Молекула	С потенциалами ионизации		С электроотрицательностями		С жесткостями	
	$C_{I_A, I_{A_2}}$	$e_{I_A, I_{A_2}}$	$C_{C_A, C_{A_2}}$	$e_{C_A, C_{A_2}}$	$C_{h_A, h_{A_2}}$	$e_{h_A, h_{A_2}}$
F ₂	0,2473	0,9892	0,2473	0,9893	0,2472	0,9887
I ₂	0,2467	0,9968	0,2459	0,9836	0,2479	0,9916
N ₂	0,2488	0,9952	0,2485	0,9940	0,2405	0,9620
C ₂	0,2486	0,9944	0,2378	0,9512	0,2445	0,9780
Li ₂	0,2486	0,9944	0,2469	0,9876	0,2494	0,9976
Cs ₂	0,2492	0,9968	0,247	0,988	0,25	0,9999
Ga ₂	0,2489	0,9956	0,2493	0,9972	0,2384	0,9536
As ₂	0,25	0,9999	0,2498	0,9992	0,2494	0,9976
Se ₂	0,2478	0,9912	0,2455	0,9820	0,2497	0,9988
Si ₂	0,2477	0,9908	0,25	0,9999	0,2384	0,9536

В первом столбце таблицы представлены значения квадрата критериального коэффициента.

$$C_{I_A I_{A_2}} = \left[\frac{1}{\left(\frac{I_A}{I_{A_2}} + \frac{I_{A_2}}{I_A} \right)} \right]^2 = \frac{I_A^2 I_{A_2}^2}{(I_A^2 + I_{A_2}^2)^2}, \quad (3)$$

Во втором столбце приведены значения коэффициента эффективности $e_{I_A I_{A_2}}$ квантово-механического процесса образования молекул при использовании в качестве начальных и конечных состояний потенциалы ионизации атомов и молекул соответственно формуле (2).

Ввиду важности для теоретической кристаллохимии таких понятий как электроотрицательность атомов и молекул [7,8] и жесткость атомов и молекул для кинетики реакций [7,9], также была определена эффективность образования молекул, используя в качестве параметров электроотрицательность C_{A, A_2} и жесткость h_{A, A_2} свободных атомов и молекул. Была использована малликенновская шкала, так как в ней четко определены начальное состояние атомов и начальное равновесное состояние молекул и, самое главное, однозначность параметров как атомов, так и молекул, т.е. без усреднения. Электроотрицательность C_A и жесткость h_A атомов определили по формулам:

$$C_A = \frac{I_A + A_A}{2}; \quad h_A = \frac{I_A - A_A}{2}, \quad (4)$$

где A_A – сродство атомов, т.е. потенциалы ионизации отрицательных атомов. Электроотрицательность c_{A_2} и жесткость h_{A_2} образованных молекул определили по подобным формулам:

$$c_{A_2} = \frac{I_{A_2} + A_{A_2}}{2}; \quad h_{A_2} = \frac{I_{A_2} - A_{A_2}}{2}, \quad (5)$$

Значения потенциалов ионизации атомов, так и потенциалов ионизации молекул взяты самые низкие, т.е. первые потенциалы ионизации валентных электронов. То же самое относится и к сродствам A_A атомов и сродствам молекул A_2 . В третьем столбце представлены значения $C_{c_A, c_{A_2}}$ – квадрата критериального коэффициента, определенного посредством значений электроотрицательностей атомов и молекул. В четвертом столбце даны значения коэффициентов эффективности образования молекул из взаимодействующих атомов:

$$e_{c_A, c_{A_2}} = \frac{4c_A^2 c_{A_2}^2}{(c_A^2 + c_{A_2}^2)^2}, \quad (6)$$

В пятом столбце представлены значения $C_{h_A, h_{A_2}}$ – квадрата критериального коэффициента атома-молекулы, принимая в качестве переменных жесткости:

$$C_{h_A, h_{A_2}} = \left[\frac{1}{\frac{h_A}{h_{A_2}} + \frac{h_{A_2}}{h_A}} \right]^2 = \frac{h_A^2 h_{A_2}^2}{(h_A^2 + h_{A_2}^2)^2}, \quad (7)$$

В шестом столбце представлены значения коэффициентов эффективности:

$$e_{h_A, h_{A_2}} = \frac{4h_A^2 h_{A_2}^2}{(h_A^2 + h_{A_2}^2)^2}, \quad (8)$$

Как видно из приведенных данных, квантово-механический процесс образования гомоядерных молекул отличается весьма высокой эффективностью, более 0,95 и чуть меньше единицы. Также видно, что процесс можно описывать как посредством потенциалов ионизации, так и посредством электроотрицательностей и жесткостей. Близкие значения $e_{I_A, I_{A_2}}$, $e_{c_A, c_{A_2}}$, $e_{h_A, h_{A_2}}$ практически совпадающие в пределах точности начальных и конечных значений экспериментальных параметров, подтверждают подобие состояний отрицательных и положительных ионов с нейтральным состоянием атомов и молекул, но неравноценных [10]. Поэтому выражения (2), (6), и (8) целесообразнее представить в виде:

$$e_{x_A, x_{A_2}} = \frac{a * x_A^2 x_{A_2}^2}{(x_A^2 + x_{A_2}^2)^2} * F(x_A, x_{A_2}), \quad (9)$$

где для простоты во всех случаях считали что $F(I_A, I_{A_2})=1$; $F(c_A, c_{A_2})=1$; $F(h_A, h_{A_2})=1$
Постоянная α в данном случае равна 4 и видимо зависит от количества взаимодействующих атомов или групп атомов и стеричностью молекул или радикалов.

Самое главное, что несмотря на большие различия параметров атомов и молекул не наблюдается, чтобы эффективность образования молекул зависела от их значений. Это говорит о том, что не энергетическое состояние атомов, а может быть и не протяженность квантово-механических систем, какими являются атомы и молекулы, а структура атомов определяет высокую эффективность образования гомоядерных молекул и не только. Незначительно отличаются и величины:

$$\sqrt{C_{I_A, I_{A_2}}} \approx \sqrt{C_{c_A, c_{A_2}}} \approx \sqrt{C_{h_A, h_{A_2}}} \leq 0,5, \quad (10)$$

которые выражают роль структурного фактора при образовании химической связи и для ковалентной связи находится в пределах 0,465 (Al_2) и 0,5. Почти равные значения коэффициентов эффективности $e_{I_A, I_{A_2}} \approx e_{c_A, c_{A_2}} \approx e_{h_A, h_{A_2}}$ подтверждают фундаментальность понятий электроотрицательности и жесткости атомов, молекул, радикалов наряду с потенциалами ионизации и сродства. В последующих публикациях покажем, что структура атомов определяет эффективность образования не только гомоядерных, но и гетероядерных молекул.

Библиография

1. Ramer O.G. Single-mode fiber to channel waveguide coupling. Journal of Optical Communication, Volume 2, Issue 4, 1981, pp.122–127.
2. Waber J.T and Cromer Don T. Orbital Radii of Atoms and Ions. J.of Chem. Physics, Volume 42, Issue12, 1965, pp.4116–4123.
3. Deb B.M., Ranbir Singh and Sucumar N. A universal density criterion for correlation the radii and other properties of atoms and ions, J. of Molecular Structure, Volume 259, 1992, pp.121–139.
4. Физические величины. Справочник под ред. Григорьева И.С. и Мейлихова Е.З.-М: Энергоатомиздат, 1991,–1232 с.
5. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. – М.: Мир. Часть I, 1984, – 408 с.; Часть II, 1984, – 368 с.
6. Радциг А.А., Смирнов Б.М., Справочник по атомной и молекулярной физике. –М. Атомиздат, 1980, – 240 с.
7. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. Концепция электроотрицательности. Современное состояние проблемы, Успехи Химии, том 65, №5, 1998, с. 423–441.
8. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М. Наука, 1975, – 335 с.
9. Robert G. Parr and Ralph G. Pearson. Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity, J. Am. Chem. Soc., Volume 105, 1983, pp. 7512–7516.
10. Robert G. Parr and Libero J. Bartolotti. On the geometric mean principle for electronegativity equalization, J. Am. Chem. Soc., Volume 104, 1982, pp. 3801–3803.