

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.32743/UniChem.2021.82.4.53-56

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОКОЛЕБАНИЙ СТЕПЕНИ ИОННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В БИНАРНОЙ МОЛЕКУЛЕ

Перфильев Михаил Сергеевич

научный сотрудник,
Восточно-Сибирский филиал ФГУП «ВНИИФТРИ»,
РФ, г. Иркутск
E-mail: perfmihserg18011985@mail.ru
ORCID: 0000-0002-9776-3666

MATHEMATICAL MODELLING FOR MICRO-OSCILLATIONS OF IONICITY DEGREE OF A CHEMICAL BOND IN A BINARY MOLECULE

Michael Perfileev

Math research specialist East-Siberian branch of FSUE «VNIIFTRI»,
Russia, Irkutsk
ORCID: 0000-0002-9776-3666

АННОТАЦИЯ

В данной работе, посвященной математической и квантовой химии, рассматриваются микроколебания степени ионности химической связи. Математическое моделирование таких микроколебаний проведено для молекулы, состоящей из двух одинаковых или различных атомов. Показано, что наиболее сильные микроколебания соответствуют случаю выраженной ковалентной полярной связи. Проведена численная оценка микроколебаний разности электроотрицательностей и степени ионности для бинарной молекулы с ковалентной неполярной связью. Также приведено соотношение для неопределенности степени ионности δi в некотором процессе длительностью δt .

ABSTRACT

In this paper, devoted to mathematical and quantum chemistry, micro-oscillations of ionicity degree of a chemical bond are considered. Mathematical modelling of such micro-oscillations has been carried out for a molecule, that consists of two identical or different atoms. It is shown here, that the strongest micro-oscillations correspond to the case of a pronounced covalent polar bond. Numerical estimation has been completed for micro-oscillations of electronegativities difference and for ionicity degree in a binary molecule with covalent non-polar bond. Also the article depicts the relation for the uncertainty of ionicity degree δi in a certain process with duration δt .

Ключевые слова: электроотрицательность, шкала Лайнуса Полинга, степень ионности связи, полярность химической связи, электрический дипольный момент, кубическая кривая, ковалентная полярная связь, ковалентная неполярная связь, молекула водорода, лэмбовский сдвиг, принцип неопределенности Гейзенберга

Keywords: electronegativity, Linus Pauling scale, degree of bond ionicity, chemical polarity, electric dipole moment, cubic curve, covalent polar bond, covalent non-polar bond, hydrogen molecule, lamb shift, Heisenberg's uncertainty principle

Введение

Одной из задач квантовой химии является описание свойств химической связи на основе квантовой механики. Целью данной работы является выявление новых закономерностей, касающихся микроколебаний степени ионности химической связи, вызванных микроколебаниями полярности и имеющих квантово-механическую природу. В качестве методов в работе использованы аппарат математического анализа, теория приближений, постулаты и эффекты квантовой физики.

Рассмотрим формулу Лайнуса Полинга для определения степени ионности химической связи

$$i = 1 - e^{-a(\Delta\chi)^2} = 1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2}, \quad (1)$$

где i – степень ионности связи (характеризующая меру смещения центра симметрии электронного облака от середины межатомного расстояния к одному из соседних атомов), $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ – разность электроотрицательностей двух химических элементов по шкале Лайнуса Полинга, $a = 0,22$ (эВ)⁻¹ – поправочный коэффициент (в различных научных трудах встречаются значения поправочного коэффициента от 0,18 до 0,25 [3; 13; 17]).

Функцию зависимости степени ионности связи i от разностей электроотрицательностей $\Delta\chi$ на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$ ($\chi_F - \chi_{Fr} = 4,0 - 0,7 = 3,3$) можно аппроксимировать кубической кривой

$$i = a(\Delta\chi)^3 + b(\Delta\chi)^2 + c\Delta\chi + d,$$

где $a = -0,045$ (эВ) $^{-3/2}$; $b = 0,225$ (эВ) $^{-1}$;
 $c = 0,019$ (эВ) $^{-1/2}$; $d = 0$, т.е.

$$i = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,019\Delta\chi \quad [12] \quad (2)$$

(при аппроксимации для удобства принято $\Delta\chi > 0$, т.е. $\chi_2 > \chi_1$).

Данная аппроксимация является очень точной, на графике зависимости степени ионности связи от разности электроотрицательностей, построенном на отрезке $0 \leq \Delta\chi \leq 3,3$, функции (1) и (2) практически полностью совпадают, максимальный модуль отклонения функции (2) от функции (1) на данном отрезке имеет порядок 10^{-2} (равен 0,013).

Любая молекула представляет собой динамическую систему, в которой непрерывно происходят колебание ядер, движение электронов, взаимодействие атомов с нулевыми флуктуациями электромагнитного поля. Поэтому распределение зарядов в ней подвержено непрерывным колебаниям. Основной причиной этого явления является испускание и поглощение связанными электронами виртуальных фотонов (любое физическое взаимодействие можно представить как обмен виртуальными частицами [10]), что приводит к изменению эффективной массы электрона и возникновению у него аномального магнитного момента. Меньшую роль играют рождение и аннигиляция в вакууме электронно-позитронных пар (что искажает кулоновский потенциал ядра на очень малых расстояниях) и эффекты движения и внутренней структуры ядра атома. В результате электрические заряды оказываются как бы "размазанными" [14]. Вышеуказанные факторы приводят к тому, что в любой данный момент времени происходит временное смещение общей электронной пары к одному из соседних атомов с образованием мгновенных микродиполей. То есть в результате микроколебаний полярности химической связи (полярность связи является величиной, не тождественной степени ионности связи; полярность характеризует изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг ядер по сравнению с ее распределением в нейтральных атомах) возникают дипольные моменты (дипольный момент является векторной величиной, характеризующей симметрию молекулы, модуль дипольного момента равен произведению эффективного заряда на длину диполя [8]). Но среднее распределение зарядов в молекуле соответствует нулевому значению дипольного момента, так как такие смещения равновероятны. Для полярных молекул значение дипольного момента непрерывно колеблется около некоторого среднего значения. Таким образом, молекулу можно рассматривать как совокупность очень быстро меняющихся по величине и направлению микродиполей [1].

Микроколебания степени ионности связи в бинарной молекуле

При увеличении разности электроотрицательностей на малое положительное значение $\delta\chi$ произойдет увеличение степени ионности связи на малое значение δi . В соответствии с формулой (2)

$$i + \delta i = -0,045(\Delta\chi + \delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi + \delta\chi)^2 + 0,019(\Delta\chi + \delta\chi) = -0,045(\Delta\chi)^3 - 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,135\Delta\chi(\delta\chi)^2 + 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi - 0,045(\delta\chi)^3 + 0,225(\delta\chi)^2 + 0,019\delta\chi. \quad (3)$$

Слагаемые $-0,135\Delta\chi(\delta\chi)^2$, $-0,045(\delta\chi)^3$, $-0,045(\delta\chi)^3$ и $0,019\delta\chi$ можно отбросить как незначительные, так как значение микроколебания степени ионности $\delta\chi$ очень мало. Тогда выражение (3) можно записать в виде

$$i + \delta i = -0,045(\Delta\chi)^3 - 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 + 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi. \quad (4)$$

При уменьшении разности электроотрицательностей на малое положительное значение $\delta\chi$ (при $\Delta\chi \neq 0$) произойдет уменьшение степени ионности связи на малое значение δi . Применив формулу (2), получим

$$i - \delta i = -0,045(\Delta\chi - \delta\chi)^3 + 0,225(\Delta\chi - \delta\chi)^2 + 0,019(\Delta\chi - \delta\chi) = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 - 0,135\Delta\chi(\delta\chi)^2 - 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi + 0,045(\delta\chi)^3 + 0,225(\delta\chi)^2 - 0,019\delta\chi. \quad (5)$$

Так же отбросим незначительные слагаемые, тогда выражение (5) примет форму

$$i - \delta i = -0,045(\Delta\chi)^3 + 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,225(\Delta\chi)^2 - 0,45\Delta\chi\delta\chi + 0,019\Delta\chi. \quad (6)$$

Вычитая выражение (6) из выражения (4), получим

$$2\delta i = -0,27(\Delta\chi)^2\delta\chi + 0,9\Delta\chi\delta\chi, \text{ откуда} \\ \delta i = 0,45\Delta\chi\delta\chi - 0,135(\Delta\chi)^2\delta\chi. \quad (7)$$

Исследовав функцию (7) на экстремум [6], получим точку максимума функции $\delta i(\Delta\chi)$ $\Delta\chi_{max} = \frac{5}{3} \approx 1,67$. Тогда наибольшее значение δi равно

$$\delta i_{max} = 0,75\delta\chi - 0,375\delta\chi = 0,375\delta\chi. \quad (8)$$

Значение разности электроотрицательностей двух химических элементов, равное 1,67, соответствует случаю ковалентной сильнополярной связи [16].

Таким образом, при равных значениях микроколебаний разности электроотрицательностей $\delta\chi$ микроколебания степени ионности для ярко выраженной ковалентной связи превышают микроколебания степени ионности для случая ионной связи [7].

Чтобы получить выражение для микроколебаний степени ионности для случая ковалентной неполярной

связи [2], разложим функцию степени ионности (1) в ряд Маклорена (частный случай ряда Тейлора) [9]:

$$i = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1 - e^{-0,22(\Delta\chi)^2})^{(n)}(0)}{n!} (\Delta\chi)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{50^{n \cdot n!}} (\Delta\chi)^{2n} \\ = \frac{11(\Delta\chi)^2}{50} - \frac{121(\Delta\chi)^4}{5000} + \frac{1331(\Delta\chi)^6}{750000} - \frac{14641(\Delta\chi)^8}{150000000} \\ + \frac{161051(\Delta\chi)^{10}}{37500000000} + \dots \quad (9)$$

Для ковалентной неполярной связи $\Delta\chi = 0$, поэтому микроколебанию разности электроотрицательностей $\delta\chi$, согласно выражению (9), будет соответствовать значение δi , равное

$$\delta i = \frac{11(\delta\chi)^2}{50} - \frac{121(\delta\chi)^4}{5000} + \frac{1331(\delta\chi)^6}{750000} - \frac{14641(\delta\chi)^8}{150000000} \\ + \frac{161051(\delta\chi)^{10}}{37500000000} + \dots \quad (10)$$

Ввиду малости величины $\delta\chi$, в бесконечной сумме (10) значение имеет лишь первое слагаемое, поэтому выражение (10) может быть записано в форме

$$\delta i = \frac{11(\delta\chi)^2}{50} = 0,22(\delta\chi)^2. \quad (11)$$

Проведем оценку нижней границы микроколебаний разности электроотрицательностей составляющих молекулу атомов и степени ионности химической связи для простейшего случая – ковалентной неполярной связи в молекуле водорода. За основу оценки возьмем лэмбовский сдвиг – различие между энергиями стационарных состояний атома водорода, вызванное взаимодействием атома с нулевыми флуктуациями электромагнитного поля [4]. Величине частоты этого сдвига $\delta\nu = 1058$ МГц соответствует сдвиг энергии $\delta E_{Lamb} = h\delta\nu = 7,01 \cdot 10^{-25}$ Дж = $4,4 \cdot 10^{-6}$ эВ (где h – постоянная Планка). Примем за значение нижней границы микроколебания электроотрицательности значение, равное квадратному корню из сдвига энергии (значение имеет не точное число, а порядок величины):

$$\delta\chi \approx \sqrt{\delta E_{Lamb}} = 0,002 \sqrt{\text{эВ}}.$$

Тогда в соответствии с формулой (10) значение микроколебания степени ионности составит

$$\delta i = 0,22(\delta\chi)^2 = 0,22(\sqrt{\delta E_{Lamb}})^2 = 0,22\delta E_{Lamb} \approx \\ \frac{3\delta E_{Lamb}}{R_y} \approx 10^{-6}. \quad (12)$$

Список литературы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 99–100.
2. Барковский Е.В., Ткачев С.В., Петрушенко Л.Г. Общая химия. – Минск : Вышэйшая школа, 2013. – С. 58.
3. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М. : Диалог-МГУ, 2000. – С. 272.
4. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. – М. : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1989. – С. 605–613.
5. Волков А.Г., Повзнер А.А. Курс физики. Квантовая физика. – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 34–40.
6. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. – М. : АСТ, 2019. – С. 304.
7. Киселев А.П., Крашенинников А.А. Основы общей химии. – СПб. : Балт. гос. техн. ун-т, 2012. – С. 106–109.
8. Коровин Н.В. Общая химия. – М. : Высшая школа, 1998. – С. 40.

(поправочный коэффициент в формуле (1) $a = 0,22$ (эВ) $^{-1}$ приближенно равен величине $\frac{3}{R_y}$, где $R_y = 13,6057$ эВ – энергетическая единица Ридберг [18]).

Выразив $(\delta\chi)^2$ из формулы $\delta i = 0,22(\delta\chi)^2 \approx \frac{3(\delta\chi)^2}{R_y}$, получим $(\delta\chi)^2 = \frac{\delta i R_y}{3}$.

Тогда одно из положений принципа неопределенности Гейзенберга, которое обычно записывают в форме $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ [5] (также записывается формах

$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$; $\Delta E \Delta t \geq h$, так как важно не конкретное число, а порядок [15]), можно записать в виде

$$\delta E \delta t \geq \hbar \Rightarrow (\delta\chi)^2 \delta t \geq \hbar \Rightarrow \frac{\delta i R_y}{3} \delta t \geq \hbar \Rightarrow \\ \delta i \delta t \geq \frac{3\hbar}{R_y} = \frac{3h}{2\pi R_y} \approx \frac{h}{2R_y} \quad (13)$$

где h – постоянная Планка, для согласования единиц измерения выраженная в эВ·с, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ – постоянная Дирака (приведенная постоянная Планка, равная $1,0545718 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $6,582119514 \cdot 10^{-16}$ эВ·с). [15]

Также выражение (13) можно записать в виде

$$\delta i \delta t \geq \frac{h}{E_h}, \quad (14)$$

где $E_h = 2R_y$ – энергия Хартри, равная абсолютному значению электрической потенциальной энергии атома водорода (в основном состоянии) [19].

Заключение

В данной работе при помощи аппроксимации функции степени ионности химической связи кубической кривой проведено математическое моделирование микроколебаний степени ионности для бинарной молекулы. Рассмотрены случаи нулевой и не равной нулю разности электроотрицательностей составляющих молекулу атомов. Показано, что наиболее сильные микроколебания степени ионности соответствуют случаю ярко выраженной ковалентной полярной связи, оценена нижняя граница микроколебаний разности электроотрицательностей и степени ионности связи. Получено соотношение для неопределенности степени ионности связи δi в процессе, длительность которого равна δt .

9. Никольский С.М. Курс математического анализа. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. – С. 151–155.
10. Окунь Л.Б. Физика элементарных частиц. – М. : Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1988. – С. 160.
11. Паршаков А.Н. Курс лекций по квантовой физике. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2006. – С. 9–16.
12. Перфильев М.С. Аппроксимация функции степени ионности химической связи кубической кривой // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. – 2020. – № 1 (79) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11024>.
13. Савельев Г.Г., Смолова Л.М. Общая химия. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2006. – С. 80.
14. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Атомная физика. Т.V. Ч. 1. – М. : Наука, 1986. – С. 277–280.
15. Томилин К.А. Фундаментальные физические постоянные в историческом и методологическом аспектах. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. – С. 81–82.
16. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. – М. : Высшая школа, 1987. – С. 87–89.
17. Яковлев В.М., Терентьев В.А. Определение степени ионности и энергии гетерополярной химической связи в терминах электроотрицательности // Вестник СамГУ: Естественнонаучная серия. – Самара, 2001. – № 4 (22). – С. 158.
18. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.wolframalpha.com/input/?i=Rydberg+energy&assumption=\"ClashPrefs\"+->+\"](https://www.wolframalpha.com/input/?i=Rydberg+energy&assumption=\).
19. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.wolframalpha.com/input/?i=hartree+>.