

Тематический раздел: Теоретическая химия.

Подраздел: Теория строения вещества.

Редакционный комментарий: Публикуемый материал продолжает дискуссионную серию статей автора по изучению применимости парадигмы классической физики к описанию природы электронного строения вещества, в данном случае металлических кристаллов. Рецензенты статьи считают, что данный подход является по многим вопросам нетрадиционным и спорным и требует еще своего глубокого осмысления, но системное расширение автором применимости его концепции на различные типы химической связи, дает право на "жизнь" новым воззрениям, как минимум, в дискуссионной рубрике.

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции "Бутлеровские чтения". <http://butlerov.com/readings/>

Поступила в редакцию 20 марта 2014 г. УДК 537.9;539.2.

Дискуссионная рубрика

Регистрационный код публикации: 14-37-1-131

Молекулярное строение металлов

© Потапов Алексей Алексеевич

Учреждение Российской Академии наук Институт динамики систем и теории управления
Сибирского отделения РАН (ИДСТУ СО РАН). Ул. Лермонтова, 134. г. Иркутск, 664033. Россия.
Тел: (3952) 46-30-09. E-mail: aleksey.potapov.icc@gmail.com

Ключевые слова: металлические кристаллы, молекулярная модель, ковалентная связь, межмолекулярные взаимодействия.

Аннотация

Обсуждается проблема описания металлических кристаллов, исходя из новых представлений о молекулярном строении вещества, согласно которым структурообразующими элементами выступают не ионы, как это принято в известных моделях, а двухатомные молекул в узлах кристаллической решетки. Дается обоснование молекулярного строения металлов и объяснение свойств и эффектов, наблюдаемых в эксперименте.

Введение

Наблюдаемые свойства вещества при заданном составе определяются его надмолекулярной структурой, которая в свою очередь определяется электронным строением составляющих данное вещество атомов и молекул. При нормальных условиях металлы в большинстве случаев кристаллизуются в плотноупакованные кубическую или гексагональную структуры. В настоящее время описание свойств металлов осуществляется в рамках теорий Друде и Зоммерфельда, в основании которых лежит модель свободных и независимых электронов. Согласно данной модели, получившей название модели "желе", ионный каркас металла погружен в электрон-газовую среду. В последующем данная модель легла в основу и зонной теории. Она смогла удовлетворительным образом описать основные электрические и тепловые свойства металлов, хотя недостатки ее хорошо известны и отражают внутреннюю противоречивость модели свободных и независимых электронов и физическую несостоятельность зонной теории металлов [1, 2].

Во-первых, в модели "желе" приняты нефизические допущения, согласно которым кристаллы металлов представлены в виде жесткой решетки, узлами которой выступают положительно заряженные ионы и отрицательные электроны, свободно перемещающиеся в межионном пространстве. Но противоположно заряженные частицы в соответствии с законом Кулона всегда стремятся к максимально возможному сближению. Именно этот принцип заложен в основополагающей теореме Ирншоу, согласно которому система статических зарядов не может быть устойчивой. Данное положение подтверждается тем фактом, что время жизни атомов металлов в свободном состоянии очень мало и в газовой фазе они образуют двухатомные молекулы, типа Li_2 , Al_2 , Ag_2 , Fe_2 и т.п. Физических оснований для их ионизации или диссоциации в процессе образования конденсированной фазы вещества нет. Надо полагать, что в процессе кристаллизации металлов молекулы сохраняют свою индивидуальность. Во-вторых, кристаллическая структура металлов предполагает наличие в системе направленных сил. Но согласно закону Кулона силы притяжения, возникающие между катионами и электронами, не являются направленными и не объясняют полиморфизм и многообразие кристаллических и аморфных структур металлов [3, 4]. В-третьих, объяснение плотноупа-

г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © Бутлеровские сообщения. 2014. Т.37. №1. _____ 131

кованной структуры металлов строится на основе геометрического принципа заполнения пространства сферами равного размера (равновеликими шарами) [3, 4]. Но радиусы катионов атомов металлов много меньше постоянной кристаллической решетки и при таком соотношении их размеров реальные кристаллы не могут рассматриваться как плотноупакованные структуры. Кроме этого, модель плотнейшей упаковки равновеликими шарами допускает физически невозможный механический контакт между одноименными зарядами катионов. В-четвертых, в модели "желе" приняты приближение свободных электронов, которое заключается в пренебрежении роли ионов, и приближение независимых электронов, которое заключается в предположении малости сил взаимодействия между электронами. Оба эти приближения физически не обоснованы. При характерных размерах элементарных ячеек металлов энергия кулоновских взаимодействий между зарядами катионов и электронов оценивается величинами порядка (5-10) эВ, что соизмеримо с энергией ионизации исходных атомов металлов и энергией связи самих кристаллов. Более того, именно эти взаимодействия играют решающую роль в формировании структуры металлов. В-пятых, структура кристаллов устанавливается на основании данных рентгеноструктурного анализа.

При этом считается, что рефлексы в рентгеновских спектрах металлов обязаны упругому рассеянию рентгеновских волн на электронных оболочках ионов в узлах решетки. Но механизм упругого рассеяния однозначно определяется поляризуемостью микрочастиц [5, 6], которая у катионов атомов металлов очень мала и не может объяснить наблюдаемые у металлов рентгеновские спектры.

Создалось недопустимое противоречие между принятой в настоящее время моделью свободных электронов в металлах и фундаментальными законами взаимодействия зарядов микрочастиц, составляющих кристалл. Противоречие снимается в предлагаемой автором модели молекулярного строения металлов.

В основе модели молекулярного строения металлов лежит гипотеза [7], которая заключается в том, что решетка металлов состоит не из ионов (как в модели "желе"), а из двухатомных молекул. Двухатомные молекулы выступают в роли структурообразующих единиц кристалла, так что они, а точнее – их двухэлектронные орбиты, формируют узлы кристаллической решетки металлов. Обоснованием этой модели может служить тот факт, что в газовой фазе щелочные металлы находятся в молекулярном состоянии. В процессе конденсации (при фазовом переходе) молекулы в твердом состоянии сохраняют свою индивидуальность, то есть не диссоциируют и не ионизируются. Подтверждением тому может служить наличие устойчивых структур, типа димеров Me_2 , тримеров Me_3 , тетрамеров Me_4 и тому подобное. Существенным представляется и то, что энергия связи атомов в многочастичных кластерах металлов и в веществе остается приблизительно на одном уровне, что свидетельствует об отсутствии каких-либо структурных переходов в процессе кристаллизации металлов [8].

Подтверждением молекулярной структуры металлов могут служить их термодинамические параметры [9]. Для металлов общая энергия кристаллов складывается из следующих составляющих вкладов

$$i = i_{ep} + i_{kp} + i_{pac} + i_{isp}, \quad (1)$$

где i_{ep} – энергия межмолекулярных электростатических (заряд-дипольных) взаимодействий, i_{kp} – энергия кристаллизации, равная энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ кристалла; i_{pac} – энергия межмолекулярных взаимодействий в расплаве металла, i_{isp} – энергия испарения, равная энтальпии испарения при температуре кипения. Сумма величин ($i_{ep} + i_{kp}$) представляет энергию связи $i_{св}$ кристалла, где $i_{ep} = p k T_{пл}$ (p – координационное число, равное числу межмолекулярных связей, $T_{пл}$ – температура плавления, $k T_{пл}$ – тепловая энергия); и $i_{kp} = \Delta H_{пл}$; энергию i_{pac} можно выразить в соответствии с известным соотношением $i_{pac} = i_{вяз} \approx i_{св}/4$, где $i_{вяз}$ – энергия вязкости расплава.

Количественный анализ составляющих вкладов в общую энергию и приводит к выводу, что энергия i_{isp} численно совпадает с энергией диссоциации структурообразующих молекул, то есть представляет собой энергию ковалентной связи этих молекул. Отсюда следует вывод, что состав кристаллических металлов является не ионным, а молекулярным.

Таким образом, есть все основания для утверждения, что структурными элементами металлических кристаллов выступают не ионы, как это принято полагать в существующих теориях, а двухатомные молекулы.

Исходным пунктом для аналитического описания молекулярного строения металлов являются кольцевая модель ковалентной связи молекул и идея связевой проводимости [10, 8]. Характерные особенности кольцевой ковалентной связи можно установить на примере молекул, образованных атомами щелочных металлов [8].

Атомы щелочных металлов имеют на своих внешних оболочках по одному валентному электрону. Они жестко связаны с остовом атома и образуют дипольный момент. Наличие у атомов металлов дипольного момента объясняет высокую электрическую и, соответственно, химическую активность атомов [11, 12]. Поэтому атомы щелочных металлов при обычных условиях стремятся к объединению в молекулы или соединения с насыщенными связями.

Примером могут служить димеры Me_2 , устойчивость которых обязана ковалентной двухэлектронной связи между атомами $Me=Me$ [8]. Согласно кольцевой модели молекулы щелочных металлов Me_2 представляют пару ковалентно связанных между собой катионов Me^+ атомов щелочного металла [8]. Ковалентная связь образуется в результате переноса валентных электронов атомов и их обобществления на молекулярной двухэлектронной орбите. Плоскость орбиты располагается между катионами атомов металла перпендикулярно линии связи между катионами. Устойчивость молекул достигается благодаря балансу кулоновских сил притяжения между электронами молекулярной орбиты с каждым из катионов, с одной стороны, и сил взаимного отталкивания катионов, – с другой. Механизм образования ковалентной связи молекул Me_2 такой же, как и у гомоатомных молекул (типа молекул водорода, азота, кислорода) [4, 8]. Электроны на молекулярной круговой орбите делокализованы (радиус молекулярной орбиты намного превышает радиусы катионов) и, находясь между катионами Me^+ , определяют положение максимума в распределении электронной плотности молекул [8]. Такое электронное строение молекул Me_2 обеспечивает все необходимые условия для формирования молекулярных металлических кристаллов, структурообразующими единицами которых выступают двухатомные молекулы.

В молекулярной модели вещества металлические кристаллы, как было отмечено выше, представляют пространственную решетку, узлы которой составляют двухэлектронные орбиты молекул.

Формирование кристаллической структуры обязано направленным электростатическим силам взаимодействия между зарядами остовов атомов, с одной стороны, и зарядами электронов на молекулярных орбитах, – с другой [6, 8]. В этом отношении металлические кристаллы подобны молекулярным кристаллам, типа азота, кислорода, галогенов, у которых узлами решетки выступают двухатомные молекулы N_2 , O_2 , Hal_2 [4].

Различие между структурными типами кристаллов объясняется различием электронных конфигураций молекул и в первую очередь степенью перекрытия молекулярных орбит. У металлов молекулярные орбиты перекрываются, а у молекулярных кристаллов – нет. В обоих случаях формирование кристаллической решетки осуществляется благодаря межмолекулярным взаимодействиям, имеющим невалентную электростатическую природу.

Различие между ними чисто количественное. У молекул металлов потенциалы ионизации относительно небольшие и электроны на связях делокализованы, что обуславливает возможность перекрытия молекулярных орбит и что объясняет высокую проводимость по связям. У молекулярных кристаллов напротив, потенциалы ионизации достаточно большие, чтобы обеспечить локализацию электронов на связях. Поэтому их молекулярные орбиты не перекрываются и перенос электронов по связям оказывается ограниченным.

Для иллюстрации характера распределения электронной плотности на рис. 1 приведена ОЦК-структура щелочного металла, узлы решетки которого образованы молекулами. Каждая из молекул представляют собой кольцо (показаны пунктиром) на оси молекулы. Особенность двухатомных молекул (кружками показаны остовы атомов) в том, что их круговые двухэлектронные (электроны показаны точками) орбиты формируют объемное распределение электронной плотности в кристалле.

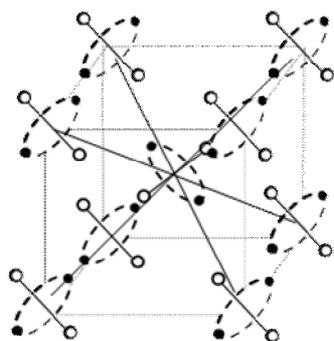


Рис. 1. Схематическое изображение ОЦК-структуры щелочного металла в модели молекулярной кристаллической решетки. Пунктиром изображены молекулярные орбиты. Точками на орбитах показаны электроны. Светлыми кружками показаны остовы-катионы атомов щелочных металлов.

нальной ориентации молекул система приобретает минимальную потенциальную энергию [6]. Надо полагать, что такая взаимная ориентация молекул предопределяет образование упорядоченной плотноупакованной кристаллической структуры металла. В аморфном состоянии металлов трансляционная периодичность нарушается, но характер и интенсивность межмолекулярных взаимодействий остаются практически неизменными.

С учетом симметричного распределения молекул в кристалле и взаимно перпендикулярной ориентации их дипольных моментов, в первом приближении можно записать уравнение баланса парных взаимодействий [6, 8]

$$u = -\frac{q_c q_e}{l_1} + \frac{2p_d^2 \cos \varphi}{l_2^3}, \quad (2)$$

где первое слагаемое представляет энергию взаимного притяжения эффективных зарядов каждого из катионов q_c и электронов q_e на молекулярной орбите, находящихся на расстоянии l_1 ; второе слагаемое в (2) представляет энергию взаимного отталкивания локальных дипольных моментов p_d , принадлежащих разным молекулам как показано на рис. 2, l_2 – расстояние между этими диполями; φ – угол между направлениями диполей, принадлежащих разным молекулам.

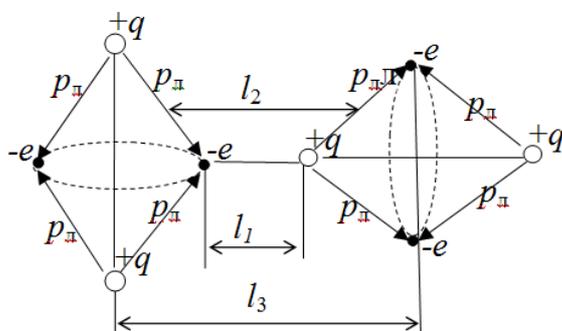


Рис. 2. Схематическое изображение молекул в модели парного взаимодействия по (2). Точками показаны электроны, светлыми кружками – остовы-катионы, пунктиром – двухэлектронные молекулярные орбиты.

На рис. 2 приведена схема парного взаимодействия молекул по (2). Здесь точками показаны электроны, светлыми кружками – остовы-катионы, пунктиром – двухэлектронные молекулярные орбиты связи. В равновесном состоянии система имеет минимум потенциальной энергии, который обязан тому обстоятельству, что энергии притяжения и отталкивания молекул по (2) зависят от расстояния между ними по разным степенным законам. Направленный характер заряд-дипольных взаимодействий является необходимым и достаточным условием для формирования жестко связанной кристаллической структуры.

Формирование молекулярной структуры металлов в целом определяется кооперативным характером взаимодействия молекул, которое в

уравнении (2) может быть учтено дополнительным слагаемым, которое представляет энергию взаимодействия эффективных зарядов q_e электронов на связи с дипольными моментами p окружающих молекул, определяемых координационным числом k и находящихся на расстоянии l_3 , так что

$$u = -\frac{q_c q_e}{l_1} + \frac{2p^2 \cos \varphi}{l_2^3} + \frac{q_e p}{l_3^2} k. \quad (3)$$

Этим слагаемым раскрывается механизм формирования кристаллической структуры, который обязан высокой направленностью электростатических взаимодействий между открытыми зарядами катионов и электронов на связи [6]. Благодаря совместным заряд-дипольным взаимодействиям молекулы стремятся развернуться по отношению друг другу так, чтобы расстояние l_1 между катионами молекул и электронами молекулярной орбиты было бы минимальным, и система приняла бы состояние с минимальной потенциальной энергией (рис. 2). При этом энергия межмолекулярной связи и служит количественной мерой устойчивости кристалла.

Вместе с этим межмолекулярные взаимодействия зарядов катионов и электронов на связи приводят к значительному изменению потенциала ионизации электронов на молекулярных орбитах. Если уменьшение энергии ковалентной связи каждой из молекул проявляется в растягивающем действии со стороны электронов молекулярных орбит, находящихся на одной линии с осью выделенной молекулы, то на электроны молекулярной орбиты действуют как минимум четыре катиона (рис. 1). Их действие приводит к снижению потенциала ионизации электронов на связи и соответственно к увеличению радиуса молекулярной орбиты до уровня, при котором молекулярные орбиты становятся перекрывающимися. Именно перекрывание молекулярных орбит является необходимым условием переноса электронов по связям. В первом приближении энергию ионизации представить по аналогии с(3)

$$\varepsilon = -\frac{q_c q_e}{l_1} + \frac{2p^2 \cos \varphi}{l_2^3} + \frac{q_e p}{l_3^2} \eta.$$

где третье слагаемое представляет энергию взаимодействия эффективных зарядов q_e электронов на связи с дипольными моментами p окружающих молекул с координационным числом η и находящихся на эффективном расстоянии l_3 (рис. 2).

Другим примером организации молекулярного строения металлов могут служить атомы III группы таблицы Менделеева (Al, Ga, In, Tl). Согласно диполь-оболочечной модели у атомов III группы три валентных электрона образуют три локальных дипольных момента, которые обеспечивают атомам высокую химическую активность [8, 12]. Поэтому в нормальных условиях атомы стремятся объединиться в более устойчивые структуры. Примером могут служить димеры атомов III группы, устойчивость которых обеспечивает двухэлектронная ковалентная связь [8]. При этом из трех валентных электронов на образование ковалентной связи идут по одному валентному электрону от каждого атома. Оставшиеся два валентных электрона атома образуют относительно устойчивую пару связанных между собой эллиптических орбит [12]. В результате переноса электронов на молекулярную двухэлектронную орбиту атомы ионизируются, приобретая положительные заряды; образуется система взаимосвязанных зарядов, которые создают двухэлектронную ковалентную связь наподобие связи молекул, образуемых атомами щелочных металлов [8]. В этом отношении механизм образования димеров и строение ковалентной связи между атомами III группы такой же, как у димеров атомов щелочных металлов. Различия в строении катионов в составе молекулы: у атомов I группы – это остовы с зарядом Me^+ , а у атомов III группы – валентная оболочка ионизированного атома, также имеющая единичный заряд катиона (типа Al^+).

Другие металлы имеют аналогичную молекулярную структуру.

Модель молекулярного строения металлических кристаллов согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Рефлексы рентгеновских спектров соответствуют максимумам в распределении электронной плотности кристалла, которым в предлагаемой модели соответствуют двухэлектронные молекулярные орбиты, являющиеся узлами кристаллической решетки.

Молекулярная модель металлических кристаллов позволяет объяснить и физически обосновать их наблюдаемые свойства и эффекты.

- Зависимость коэффициента Холла и наличие у ряда металлов положительного коэффициента Холла [1]. В каждый момент времени электроны на ковалентных связях имеют разные направления движения, поэтому силы Лоренца, действующие на эти электроны в магнитном поле, также должны иметь разные направления. В зависимости от конфигурации и типа симметрии кристалла, проекции разнонаправленных сил Лоренца будут давать коэффициенты Холла одного или другого знака.
- Нарушение закона Видемана-Франца [1], который утверждает, что отношение соответствующих параметров теплопроводности и электропроводности дает постоянную величину. В молекулярной модели вещества перенос тепла и электрических зарядов осуществляется по разным каналам. Тепло передается по межмолекулярным связям, а электрические заряды – по молекулярным орбитам. Закон Видемана-Франца выполняется в системах с перекрывающимися молекулярными оболочками, степень перекрывания которых пропорциональна энергии межмолекулярных невалентных связей. В этом случае каналы тепло- и электропроводности оказываются тесно взаимосвязанными и коррелированными. Для систем с ковалентными связями, перенос тепловой энергии осуществляется благодаря ковалентным связям между молекулами. Например, теплопроводность кристаллического углерода, благодаря наличию у него жестко связанной сетки молекулярных связей, оказывается даже выше чем у меди. Притом, что его электропроводность близка к абсолютному нулю, что находит свое объяснение в высокой локализации электронов на ковалентных связях.
- Температурная зависимость статической электропроводности [1, 13]. В рамках молекулярной модели эта зависимость заложена в самом механизме формирования переноса зарядов, который по своей сути является активационным, то есть связанным с преодолением активационного барьера. Проводимость металлического образца определяется числом электронов, преодолевших активационный барьер, разделяющий молекулярные орбиты близлежащих молекул. Такое поведение подтверждается имеющимися экспериментальными зависимостями удельного сопротивления типичных металлов от температуры, которые в области низких температур стремятся к нулю [13].
- Зависимость ширины спектральных линий рентгеновских спектров и независимость их пространственного положения от температуры [1, 13]. Такое поведение объясняется тем, что ширина спектральной линии определяется амплитудой колебаний молекул относительно центра масс, являясь функцией температуры, тогда как положение линий на спектральной шкале определяется электронами молекулярной орбиты, которые находятся в центре молекул, посередине между катионами, и не подвержены тепловым колебаниям. Поэтому их зависимость от температуры минимальна.
- Непредсказуемо большая длина пробега электронов [1, 13]. В молекулярной модели этот эффект объясняется тем, что движение электронов по перекрывающимся молекулярным орбитам происходит по бесстолкновительному и бездиссипационному механизму. Ограничивающим проводимость фактором являются только структурные дефекты, присущие реальным кристаллам, и энтропийная температура.
- Завышенная оценка теоретических расчетов прочности металлов. В своих расчетах обычно исходят из предположения, что энергия связи металлов равна энергии их образования [9]. Согласно молекулярной модели кристаллов энергия связи равна энергии межмолекулярных взаимодействий в соответствии с (1), то есть $i_{ep} + i_{кр} = i_{рас} - i_{исп}$. Энергия связи ($i_{ep} + i_{кр}$) металлов меньше суммарной энергии и приблизительно в три раза. Это объясняет причину несоответствия рассчитываемых и экспериментальных величин прочности материалов.
- Прозрачность щелочных металлов в ультрафиолетовой области частот [1, 13]. В молекулярной модели металлов поведение высокочастотной проводимости определяется поглощением, обусловленным электронной проводимостью вещества, и количественно

представляемым мнимой составляющей диэлектрической проницаемости $\epsilon'' = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$, где σ –

проводимость по постоянному току, ω – круговая частота внешнего электрического поля [6]. На частотах УФ-диапазона электроны в силу своей инерционности не успевают за изменениями электрического поля и величина ϵ'' стремится к нулю. Это означает, что энергия электрического поля не расходуется при прохождении через кристалл, и металл представляется как прозрачный.

- Магнетизм металлов в молекулярной модели сводится к магнетизму составляющих его молекул.

Выводы

Показано, что металлические кристаллы имеют молекулярное строение. В основе модели молекулярного строения лежит гипотеза, которая заключается в том, что структурными единицами вещества выступают исходные двухатомные молекулы. Молекулы являются строительными элементами металлических кристаллов, узлами решетки которых выступают молекулярные двухэлектронные орбиты. Формирование кристаллической структуры обязано направленным электростатическим силам, действующим между зарядами остовов атомов, образующих молекулы, с одной стороны, и зарядами электронов на молекулярных орбитах, – с другой. Настоящие исследования раскрывают механизм молекулярного структурообразования металлов. В рамках молекулярной модели стало возможным понять и объяснить наблюдаемые «экзотические» свойства металлов.

Литература

- [1] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир. 1979. Т.1. 400с.
- [2] Самсонов Г.В. и др. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука. 1976. 339с.
- [3] Мюллер У. Структурная неорганическая химия. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2010. 352с.
- [4] Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука. 1979. 184с.
- [5] Флайгер У. Строение и динамика молекул. М.: Мир. 1982. Т.1,2. 872с.
- [6] Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука. 2004. 511с.
- [7] Потапов А.А. Свидетельство на физическую модель "Молекулярное строение металлов". Регистрационный номер № А1В044 от 25.02.2014 в каталоге регистрации приоритета авторских прав на общедоступном сайте WWW.a-priority.ru.
- [8] Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов. М.: РИОР: ИНФРА-М. 2013. 295с.
- [9] Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир. 1982. Т.2. 620с.
- [10] Петров Э.Г. Физика переноса зарядов в биосистемах. Киев: Наукова думка. 1984. 368с.
- [11] Потапов А.А. Природа и механизм образования ковалентной связи. Бултеровские сообщения. 2012. Т.32. №10. С.1-17.
- [12] Потапов А.А. Ренессанс классического атома. М.: Издат. дом «Наука». 2011. 444с.; Ренессанс классического атома. Физические основы электронного строения атомов. LAPLAMBERTAcademicPublishing. 2011. 444с.
- [13] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 702с.