

## Фундаментальные основы строения вещества

© Потапов Алексей Алексеевич

г. Иркутск. Россия. Тел.: (395) 246-30-09. E-mail: [aleksey.potapov.icc@gmail.com](mailto:aleksey.potapov.icc@gmail.com)

**Ключевые слова:** вещество, атом, молекула, модель, ковалентная связь, надмолекулярная структура, кристаллы, межмолекулярные взаимодействия.

### Аннотация

Предложен новый подход к построению прогностической теории вещества в логико-генетической связи иерархических уровней в цепи: атом – молекула – вещество. Принципиальным отличием предлагаемого подхода является теория электронного строения атома, в основе которой лежит так называемая диполь-оболочечная модель многоэлектронных атомов, в рамках которой установлена природа и механизм формирования электронной структуры атомов. Понимание электронного строения атомов предопределило понимание природы и механизма формирования молекул как структурных элементов вещества. Основой формирования молекул является ковалентная связь, количественное описание которой нашло в универсальной модели кольца на оси молекулы.

### 1. Краткий исторический экскурс

Наука о веществе возникла приблизительно в середине XVII века, когда точность весовых измерений была доведена до уровня, при котором стало возможным экспериментирование с относительно небольшими количествами вещества. Впервые удалось реализовать возможность определения массы вещества (как присущего ему свойства) на основе данных весовых измерений. По сути, был разработан весовой метод исследования вещества, положивший начало эмпирическому подходу изучения вещества. У истоков науки о веществе стали корифеи науки Р. Бойль, И. Ньютон, Д. Дальтон, М. Ломоносов, А. Лавуазье, А. Авогадро и другие [1, 2]. Благодаря весовым измерениям удалось идентифицировать атомы как структурные единицы более сложных образований (молекул) и тем самым доказать атомистическое строение вещества.

Следующий шаг в становлении атомистического учения о веществе связан с открытием Д.И. Менделеевым (1869 г.) периодического закона элементов, который фактически положил начало новому этапу в развитии химии и естествознанию в целом. Менделеев представил периодический закон в виде периодической таблицы, которая явилась одним из выдающихся научных обобщений, отражающих объективную закономерность и органическую связь между химическими элементами. Периодическая таблица раскрыла внутренне присущие элементам связи и выстроила элементы в одну логическую линию развития от водорода до урана, продемонстрировала их единство и причинную обусловленность внутренним строением атомов. На этом этапе наука о веществе утвердилась как эмпирический метод познания окружающего мира [3, 4].

Последующий этап в становлении науки о веществе был связан с внутренней логикой исследований “от состава к структуре”. основополагающий вклад в учение о “химической структуре” (1861 г.) был сделан А.М. Бутлеровым и его учениками (А.М. Зайцевым, В.В. Морковниковым, А.Е. Фаворским и другие). Бутлеровская теория химического строения выдвинула на первый план представления о химической связи и о “химической энергии”, которая обеспечивает образование молекул и химических соединений. Надо отметить, что термин “химическая связь” был предложен (1863 г.) именно Бутлеровым [1, 2].

Следующий логический шаг в становлении науки о веществе был сделан по установлению связи “состава” и “структуры” с “организацией” (строением) вещества. На этом этапе были сформулированы основы стереохимии как синтез представлений о химическом строении и пространственном расположении атомов в молекулах. Вместе с этим были предложены

первые теории вещества, основанные на таких представлениях, как химическое сродство и валентность атомов (А. Кекуле, А. Купер, Г. Льюис), а также основополагающая теория Максвелла-Лорентца [5].

Доподлинно установлено, что ответственными за образование химической связи являются валентные электроны, а их перераспределение между взаимодействующими атомами обеспечивает формирование устойчивой конфигурации в виде октета. Сформулирована концепция электронных пар (Г. Льюис). Разработана оболочечная модель многоэлектронных атомов (Н. Бор, 1920 г.). Начаты исследования в области межатомных межмолекулярных взаимодействий (Ван-дер-Ваальс, М. Рейганум, П. Дебай, Ф. Лондон), которые в последующем стали основой математического аппарата классического описания вещества [1-4].

Эпохальным событием в истории науки о веществе стало открытие электрон-протон-нейтронного строения атомов (конец XIX века). Возникла необходимость в установлении электронного строения атомов. Было предложено ряд моделей, из которых наиболее значимой представляется планетарная модель Резерфорда-Бора (1913г.). Для атома водорода данная модель обеспечила полное согласие расчета с данными эксперимента. На основе данной модели Н. Бором разработана оболочечная модель многоэлектронных атомов. Она была далеко не совершенна в описании и представлении электронного строения атомов, но в концептуальном отношении направление исследований было выбрано правильно. К сожалению, этот рациональный подход к изучению строения атомов не нашел своего логического продолжения. Причиной тому послужило совершенно необоснованное опровержение планетарной модели атома, исходной для оболочечной модели [3-5].

Возобладала “революционная” на тот момент идея Де-Бройля о волновой природе микрочастиц, которая стала методологической платформой для квантово-волновых представлений о веществе. Для описания атомов была принята так называемая волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера [5, 6].

На этом этапе исследований наука о веществе, распалась на квантово-волновую (сюрреалистическую) и классическую (эмпирическую). Квантово-волновая доктрина стала методологической основой теоретической химии, а классические представления о веществе фактически была низведена в официальной науке до уровня маргинальной.

За истекшее с момента провозглашения квантово-волновой парадигмы время каких-либо существенных результатов в понимании строения вещества получено не было. Становится все более очевидным, что принятый квантово-волновой подход оказался несостоятельным и, по сути, тупиковым. Конечно же, исследования вещества, основанные на традиционных классических представлениях, на протяжении всего этого времени фактически не прекращались. Была разработана совершенная аппаратура, позволившая получить уникальную, недоступную ранее информацию о свойствах и строении атомов и молекул, такую как потенциалы ионизации, электрические моменты, поляризуемость. Именно эти экспериментальные данные стали основанием для переосмысления сложившихся на сегодняшний день представлений об электронном строении вещества. В этом отношении данный этап становления науки о веществе представляется исторически необходимым и обязательным, предвещающим завершающий этап – этап создания прогностической теории вещества.

## 2. Связь иерархических уровней вещества

Непротиворечивая теория вещества как основа понимания и единого описания организации вещества до настоящего времени не создана. Проблема построения такой теории вещества заключается в необходимости установления связи наблюдаемых свойств вещества с его структурными элементами. Сегодняшний этап исследований в области электронного строения вещества связан с надеждами на восстановление целостного учения о веществе, исходя из присущего веществу единства свойств, состава, строения и структурной организации вещества. Руководствуясь этой идеей, автором разработаны основы теории электронного строения вещества, в которой заложены причинно-следственные связи между электронным строением атомов и молекул (как структурных единиц) и строением вещества. С ее помощью дается описание связи между микро- и макроскопическими уровнями вещества, а

создаваемая теория вещества принимает статус прогностической теории, то есть теории, предсказывающей свойства вещества на основании данных о строении атомов и молекул. Она логически и методически выверена и может служить концептуальным основанием для последующего уточнения и более детальных проработок ее отдельных положений. Разрабатываемая теория опирается на законы электростатики и электродинамики и по своей сути является классической; по статусу она может быть отнесена к категории *ab initio*.

Методология исследований вещества в целом достаточно очевидна и сводится к изучению свойств веществ в зависимости от составляющих данное вещество микрочастиц, а также в зависимости от внешних условий и способов воздействия на вещество различными физическими полями (тепловыми, механическими, электромагнитными). Количественным выражением свойства выступает обобщенная восприимчивость  $\chi$  [7-9].

При заданных условиях эксперимента свойства вещества являются функцией их компонентного состава, то есть  $\chi = \chi(x_i, x_j, x_k, \dots)$ , где  $x_i, x_j, x_k$  – концентрация соответствующего  $i$ -го,  $j$ -го,  $k$ -го компонентов микрочастиц, образующих вещество. В предельном случае простых веществ, образованных из одного типа  $x$  микрочастиц, имеет место  $\chi = \chi(x)$ . В этом простейшем случае макроскопические свойства вещества однозначно определяются свойствами отдельных микрочастиц, так что в данном случае  $\chi = \alpha N$ , где  $N$  – плотность микрочастиц,  $\alpha$  – свойство отдельной микрочастицы, именуемой обобщенной поляризуемостью. Это соотношение справедливо в предельном случае невзаимодействующих микрочастиц. При рассмотрении реальных веществ взаимодействием между микрочастицами пренебрегать нельзя. Более того, именно эти взаимодействия обеспечивают необходимые условия для создания устойчивых атомно-молекулярных структур.

В общем случае вещество представляет сложную систему вложенных структур, из числа которых следует выделить надмолекулярный, молекулярный, атомный и внутриатомный (электронный) уровни. Относительную независимость каждого из иерархических уровней обеспечивает структурная устойчивость микрочастиц, представляющих данный уровень. С другой стороны, все уровни вещества причинно обусловлены электронным строением атомов, так что искомую величину  $\chi$  можно представить последовательностью зацепляющихся функций [7-9]:

$$\chi = f(N_K, S_{NM}, U_{MK}) \rightarrow S_{NM} = f(N_M, S_{MM}, U_{MM}) \rightarrow S_M = f(N_a, S_a, U_{Ma}) \rightarrow S_a = f(N_e, S_e, \epsilon_{ne}).$$

Здесь  $f(N_K, S_{NM}, U_{MK})$  – функция, представляющая зависимость свойства  $\chi$  вещества от числа  $N_K$  составляющих его молекулярных комплексов (ассоциатов), которые формируют надмолекулярную структуру  $S_{NM}$ , устойчивость которой характеризуется энергией взаимодействия  $U_{MK}$  между ними. В свою очередь, надмолекулярная структура  $S_{NM}$  является функцией числа  $N_K$  и структуры  $S_M$  молекул, устойчивость и стабильность которых определяется энергией межмолекулярных взаимодействий  $U_{MM}$ . Молекулярная структура  $S_M$  зависит от числа  $N_a$  составляющих ее атомов и их структуры  $S_a$ , связанных между собой совокупностью межатомных (ковалентных) связей  $U_{Ma}$ . Наконец, атомная структура  $S_a$  является функцией числа электронов  $N_e$  и внутриатомной структуры  $S_e$ , устойчивость которой характеризуется энергией связи  $\epsilon_{ne}$  электронов с атомом.

В конечном итоге свойства  $\chi$  молекулярных веществ обусловлены свойствами  $\alpha$  и строением  $S_e$  атомов. Генетическая информация структурообразования вещества “записана” в электронной структуре атомов и реализуется путем их самоорганизации по механизму межчастичных взаимодействий. Эта связь является универсальной для всех классов веществ (ионных, металлических, ковалентных, протонных), структурная организация которых причинно обусловлена электронным строением составляющих их атомов. Различия лишь в механизмах структурообразования вещества, которые определяются величиной и размерностью электрического момента исходных атомов и/или ионов и которые выступают первопричиной межатомных и межиионных взаимодействий.

В мультипольном представлении электронной плотности [5, 9, 10] заданному распределению зарядов в атоме отвечает электрический момент соответствующей пространственной размерности (монополь, диполь, квадруполь, октополь и так далее). Наличие у атома электрического момента делает его электрически активным, способным к взаимодействию с окружающими микрочастицами и как следствие этого способным к связыванию атомов и образованию молекул и химических соединений.

Таким образом, исходная информация об организации и структурообразовании вещества содержится в атомной структуре в виде электрического момента, размерность которого предопределяет характер и механизм межатомных взаимодействий, и способность к образованию химической связи. Тем самым электронное строение атомов предопределяет пространственную конфигурацию молекул, которые, в свою очередь, формируют архитектуру вещества в целом.

Предлагаемый подход к построению теории электронного строения вещества основан на установлении причинно-следственных связей между микро- и макроуровнями вещества. Это означает, что макроскопические свойства вещества могут быть выведены из свойств составляющих его атомов, а связь между микро- и макроскопическими уровнями вещества становится взаимнообратимой. В результате создаваемая теория вещества принимает статус прогностической теории, то есть теории, предсказывающей свойства проектируемой атомно-молекулярной конструкции на основании данных о строении атомов и молекул [7-9].

### 3. Атомный уровень

В рамках диполь-оболочечной модели атомы могут быть систематизированы по признаку их электронного строения. В этом случае таблицу Менделеева можно привести к короткопериодической форме, но уже не по форме, а по содержанию. Она представляет собой матрицу, состоящую из  $n$  строк (периодов) и  $N$  столбцов (групп). Номер оболочки  $n$  атома соответствует номеру периода, а число электронов  $N_n$  на оболочке соответствует номеру группы. Численные значения  $n$  и  $N_n$  однозначно определяют положение элемента в таблице. В таком «укороченном» варианте таблица отражает основные закономерности в формировании элементов и ее структурную организацию [4, 9].

Вопрос понимания электронного строения атомов является ключевым для построения всего здания теории вещества. Этот вопрос исторически носит дискуссионный характер и связан с проблемой, которая возникла в процессе создания волновой (квантовой) механики в отношении принципиальной постижимости атома. Дискуссия проходила по линии обсуждения полноты квантово-механического описания и концепции детерминизма и локальности процессов в микромире [9]. Сегодня мы располагаем огромной базой данных по свойствам атомов и молекул, анализ которых приводит к выводу о реальной возможности построения теории атома на основе классических законов механики и электростатики [5, 7, 9].

В своем анализе будем исходить из методологии эмпирического пути познания материального мира, реализуемого на практике с помощью метода «черного ящика» [5]. Он основан на вариации сигнала  $X$  на входе «черного ящика» и последующей регистрации сигнала  $x$  на его выходе. Эти величины связаны между собой коэффициентом  $\chi$ , так что  $x = \chi X$ , здесь  $\chi$  – обобщенная восприимчивость, являющаяся функцией отклика  $x$  и несущая исходную информацию о строении вещества. Обобщенная восприимчивость  $\chi$  как количественная мера обобщенного свойства представляет одно из главных свойств (по признаку воздействующего физического поля  $X$ ) из числа механических, тепловых, электрических, магнитных и оптических свойств. Данная классификация применима и к атомам.

Переход на атомный уровень рассмотрения достигается в результате постановки эксперимента, особенность которого заключается в том, что измерение величины  $\chi$  вещества выполняется в условиях малости межатомных взаимодействий, когда между восприимчивостью  $\chi$  и атомной плотностью  $N$  выполняется линейная связь, так что  $\chi = \alpha N$ . Входящий в него коэффициент  $\alpha$  называется поляризуемостью и представляет собой свойство собственно атома. Эта величина  $\alpha$  имеет статус атомной константы. Поляризуемость является фундаментальным свойством атомов и проявляется в способности их электронных оболочек к упругой деформации в электрических полях [5].

Как всякое «свойство», поляризуемость атома является функцией «состава», «структуры» и энергии внутриатомной связи. "Состав" атома априори определен порядковым номером элемента  $Z$  в таблице Менделеева. Что касается «структуры» атома, то под этим термином следует понимать его электронную конфигурацию  $s$  (то есть взаимное расположение электронов в атоме). При заданном «составе»  $N_e$  атома, поляризуемость атома  $\alpha = sN_e$  оказывается однозначной функцией его структуры  $s$ , то есть поляризуемость как свойство атома является источником первичной информации о внутриатомном устройстве.

Таким образом, в методическом отношении принципиальных ограничений на получение эмпирической информации о внутреннем строении атома нет. Надо также отметить, что поляризуемость атомов измеряется с высокой точностью (до 0.1% и лучше), а применяемые для этой цели метод и аппаратура позволяют исключить возмущение атома в процессе измерений и снять тем самым проблему влияния "прибора" на "объект" [5].

Основополагающая роль атомного уровня объясняется тем, что на этом уровне "состав" (число электронов в атоме) точно задан (порядковым номером атома в таблице Менделеева), а взаимодействие между внутриатомными зарядами (зарядами ядра и электронов) описывается фундаментальным законом Кулона. Данное обстоятельство открывает и обеспечивает принципиальную возможность установления электронной конфигурации атомов и, соответственно, возможность определения пространственного распределения зарядов. Сформировалась концепция своеобразного электроцентризма, которая сделала теоретические исследования вещества целенаправленными.

Утверждение о том, что свойства веществ обусловлены электронным строением составляющих их атомов, представляется сегодня тривиальным. Но за этим утверждением скрывается исключительно важный вывод о том, что ключом к построению прогностической теории вещества является *Атом*. Стали понятными причины ограниченности известных теорий вещества, у которых это основополагающее звено просто отсутствует.

Критический анализ исследований в области строения многоэлектронных атомов приведен в работах [9, 11].

В последующем изложении будем руководствоваться следующими основополагающими положениями:

- Заряды ядра и электронов атомов точно равны в соответствии с законом сохранения зарядов. Дискретность заряда атомов определяется единичным зарядом электрона.
- Заряд ядра атома соответствует порядковому номеру  $Z$  таблицы Менделеева. Заряд ядра  $+eZ$  атомов выступает в роли движущего потенциала химической эволюции, в результате которой создан ряд элементов, соответствующий натуральному ряду чисел  $Z = 1, 2, \dots, 118$ .
- Образование каждого нового элемента достигается в результате захвата электрона ядром или остовом атома. Атомы представляют структуру из  $n$  вложенных оболочек. Каждая из оболочек представляет одну из правильных геометрических фигур с электронами в вершинах этих фигур; емкость оболочек определяется числом электронов  $2n^2$ .
- Атомы подчиняются принципу тождественности, а электроны – принципу неразличимости. В силу центрального характера поля ядра и с учетом тождественности валентных электронов, их энергии связи вырождены (то есть каждый из валентных электронов находится под одинаковым потенциалом остова атома), а электроны энергетически неразличимы.
- Атомы подчиняются законам сохранения энергии, количества движения и момента количества движения.

Согласно *диполь-оболочечной модели* исходная информация об организации и структурообразовании вещества содержится в атомной структуре в виде электрического момента, размерность которого предопределяет характер и механизм межатомных взаимодействий и способность к образованию химической связи. Тем самым электронное строение атомов предопределяет пространственную конфигурацию молекул, которые в свою очередь формируют архитектуру вещества в целом.

Рассмотрение данного вопроса начнем с *атома водорода* как простейшего в ряду атомов. Для атома водорода известно уравнение движения, полученное в рамках планетарной модели Резерфорда-Бора. Описание атома ведется в рамках так называемой кеплеровой зада-

чи (задачи о движении планеты вокруг солнца) [7, 9], в основе решения которой лежат законы сохранения энергии  $\varepsilon$  и момента количества движения  $L$ .

В общем случае движения электронов по эллиптической орбите эти законы приводят к одноэлектронному уравнению

$$\varepsilon(r) = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{Ze^2}{r} \quad \text{и} \quad L = mr^2\dot{\varphi} \quad (1)$$

где  $eZ$  – заряд ядра атома. В предельном случае кругового движения  $\dot{r} = 0$  уравнение (1) можно представить в виде

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_K + \varepsilon_{\Pi} = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (2)$$

где  $r$  – действительное расстояние между ядром и электроном;  $L$  – момент количества движения, равный  $L = mvr$ ;  $v$  – орбитальная скорость движения электрона с массой  $m$ ;  $eZ$  – заряд ядра.

Первое слагаемое энергии  $\varepsilon(r)$  по (2) представляет кинетическую энергию движения электрона, а второе слагаемое – потенциальную энергию кулоновского взаимодействия заряда

$+eZ$  с электроном. Решением данного уравнения является энергия связи  $\varepsilon = -\frac{Ze^2}{2r}$ . При  $Z = 1$  получаем выражение для энергии связи атома водорода,  $\varepsilon_H = -\frac{e^2}{2a_B}$ , соответствующая боровскому радиусу  $a_B$ .

В общем случае многоэлектронных оболочек атомов наряду с азимутальной составляющей кинетической энергии следует учитывать и радиальную составляющую в соответствии с (1). Энергия связи  $\varepsilon$  многоэлектронных атомов является результатом совокупного действия внутриатомных сил – сил кулоновского притяжения  $\varepsilon_{ne}$  электронов со стороны ядра (остова атома), сил центробежного отталкивания и сил взаимного отталкивания  $\varepsilon_{ee}$  между электронами. Именно эти величины ответственны за формирование электронных оболочек и потому несут непосредственную информацию о внутриатомном строении  $s$ . Выстраивается логическая цепь причинно обусловленных звеньев в направлении от макро к микро:  $\chi \rightarrow \alpha \rightarrow \varepsilon \rightarrow \varepsilon_{ne}, \varepsilon_{ee} \rightarrow s$ . Она отражает основные стадии получения эмпирической информации о строении атомов. Для описания связей между отдельными звеньями данной цепи необходимо иметь теорию и соответствующую модель электронного строения атома.

При всем многообразии известных в настоящее время моделей электронного строения атомов в их основе лежит основополагающая и всесторонне апробированная оболочечная модель, в начальном варианте предложенная Н. Бором [12]. Развитием модели Бора является разработанная автором так называемая диполь-оболочечная модель многоэлектронных атомов [4, 9].

Согласно диполь-оболочечной модели атом представляет систему вложенных оболочек, каждая из которых представляет одну из правильных геометрических фигур с равноудалёнными электронами в вершинах этих фигур (таких как точка, отрезки линии, равносторонний треугольник, тетраэдр, гексаэдр, октаэдр и ряд пирамид). Каждый из электронов атома находится в центральном поле ядра (остова атома), которое обуславливает формирование эллиптических орбит. Все орбиты имеют общий фокус на ядре атома [7-9].

Существенным признаком диполь-оболочечной модели является дипольное строение электронных оболочек атома. Каждая оболочка атома представляет систему локальных дипольных моментов, образуемых каждым из электронов данной оболочки и остовом атома. Каждый из локальных дипольных моментов  $p_{\text{л}}$  атома представляет собой жестко связанные между собой заряды одного из электронов  $-q$  и положительного заряда  $+q$  остова, так что  $p_{\text{л}} = qa$ , где  $a$  – радиус данной оболочки. Локальные дипольные моменты представляют собой векторы, исходящие из центра атома в виде направленных лучей. Результирующий дипольный момент атома представляет собой векторную сумму локальных диполей  $p_{\text{л}}$ , а его величина всецело определяется степенью симметрии конфигурации электронных оболочек [9].

Устойчивость атомов достигается в результате баланса сил притяжения электронов к остову атома и сил взаимного отталкивания электронов внешней оболочки. Количественной мерой устойчивости атомов выступает энергия связи  $\varepsilon_n$  валентных электронов с остовом атома. Она закономерно возрастает в каждом периоде по мере увеличения заряда остова  $+eN_n$  (где  $N_n$  – порядковый номер элемента в  $n$ -ом периоде, равный числу электронов на  $n$ -й оболочке). Очевидно, что энергия связи  $\varepsilon_n$  и электронная структура внешних оболочек причинно взаимообусловлены. Это подтверждается наблюдаемыми зависимостями  $\varepsilon_n(N_n)$  [7-9].

Чрезвычайно важным для понимания сущности атома является так называемый эффект экранирования, который заключается в том, что заряд на остове атома оказывается отличным от ожидаемой согласно теореме Гаусса величины  $eN_e$ . Количественно этот эффект описывается константой экранирования  $\sigma$  как отношение реального заряда  $qN_e$  на остове атома к заряду гипотетического атома, удовлетворяющего теореме Гаусса (которая гласит о то, что заряд на внешней оболочке равен алгебраической сумме положительных и отрицательных зарядов внутри данной оболочки). В приближении отсутствия эффекта экранирования ( $\sigma = 1$ ) заряд на остове атома находится как разность зарядов ядра  $e_+Z$  и электронов всех внутренних электронов ( $e_-Z - e_-N_e$ ) (здесь  $Z$  – порядковый номер элемента в таблице Менделеева,  $e_+$  и  $e_-$  – заряды ядра и электрона соответственно, причем  $e_+ = e_-$ ), так что заряд на внешней оболочке остова определяется числом валентных электронов  $N_e$ , то есть  $eN_e$ . Эффект экранирования обнаруживается в том, что константа  $\sigma$  всех без исключения атомов отлична от единицы [9].

Важность константы экранирования  $\sigma$  заключается в том, что именно она определяет величину энергии связи валентных электронов с атомом (с остовом) и тем самым предопределяет характер формирования внешней оболочки атомов. У атомов I группы константа  $\sigma > 1$ , а у остальных атомов  $\sigma < 1$ . В периодах и группах таблицы Менделеева константа экранирования ведет себя регулярным образом, уменьшаясь по величине с увеличением порядкового номера элемента  $Z$ . Фактически константа экранирования является первопричиной различия энергетических и геометрических параметров атомов и как следствие этого – различия самих атомов.

Динамическое поведение электронов определяется их вращением на своих относительно независимых эллиптических орбитах. Согласно (1) и (2) эллиптические орбиты электронов формируются в потенциальном электрическом поле положительного заряда  $eN_e$  остова атома, выступающего в качестве притягивающего центра. Все эллиптические орбиты имеют общий фокус на ядре и образуют розетку с числом лепестков, равному числу валентных электронов. В результате у атома формируются выделенные направления с повышенной электронной плотностью, которые обеспечивают направленность связей в процессе формирования структуры молекул и плотных веществ. Это означает, что пространственное положение каждого электрона в подвижной системе координат по отношению к ядру строго задано.

Данное обстоятельство позволяет многочастичную задачу описания движения электронов свести к двухчастичной задаче о взаимодействии остова атома с каждым из валентных электронов в рамках полуклассической теории Бора. Следуя данному подходу, удалось определить основные параметры многоэлектронных атомов. Энергия связи атомов с числом валентных электронов  $N_e$  в приближение равенства  $\varepsilon_N = IN$  дается формулой [9]

$$\varepsilon_N = I_N = - \frac{Ne^2 \left( \sigma_N - \frac{N-1}{2N} \right)}{2a_N} \quad (3)$$

где  $I_N$  – потенциал ионизации атомов  $N$ -й группы таблицы Менделеева,  $\sigma_N$  –

константа экранирования,  $\sigma_N = \frac{I_N}{\varepsilon_N^g}$ , где  $\varepsilon_N^g$  – энергия связи гипотетического атома  $N$ -й группы. Рассчитанные по (3) энергии находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными по потенциалам ионизации.

Большая и малая полуоси эллиптической орбиты многоэлектронного атома рассчитывается по формулам [9]

$$a_N = \frac{Ne^2 \left( 1 - \frac{N-1}{2N} \right)}{2 I_N}, \quad b_N = a_N \sqrt{1 - \varepsilon_N^2} \quad (4)$$

где эксцентриситет эллиптической орбиты определяется из соотношения

$$z^2 = 1 - \frac{I_N}{\varepsilon_{Nkp}}, \text{ где } - \text{ энергия связи электрона на круговой орбите гипотетического атома (в приближении } \sigma = 1).$$

Характерным для атомного уровня является то, что формирование атомов осуществляется на уровне основополагающих *заряд-зарядовых взаимодействий* между электронами и ядрами. Электроны каждой отдельной оболочки тождественны, а их энергии вырождены. Поэтому энергетическое состояние атомов однозначно определяется числом валентных электронов  $N_e$  соответствующего  $n$ -го периода таблицы Менделеева. Для описания атомов необходимо и достаточно располагать данными по энергии связи  $\varepsilon$  (или потенциала ионизации) и размерам эллиптических орбит.

Данная статическая модель атома совместима с динамическим поведением электронов на круговой или эллиптической орбите, фокус которой находится в центре (на ядре) данного атома. При этом каждая электронная оболочка сохраняет свою конфигурацию благодаря самосогласованному движению электронов в центральном поле ядра (остова) и взаимному кулоновскому отталкиванию электронов одной оболочки [9].

У атомов I группы таблицы Менделеева по одному электрону на внешней оболочке, которые образуют с остовом по одному локальному дипольному моменту  $p_L$ . Он и определяет результирующий дипольный момент атома, то есть  $p = p_L = ea$ . Наличие у атомов I группы дипольного момента  $p$  объясняет их чрезвычайно высокую химическую активность. Атомы II группы имеют по 2 электрона на своих эллиптических орбитах, расположенных симметрично относительно ядра атома, и, соответственно, два локальных дипольных момента, равных по величине и обратных по направлению. Поэтому результирующий момент атомов II группы равен нулю. Электрическая нейтральность атомов II группы объясняет их относительно невысокую химическую активность. В силу симметричной конфигурации электронов атомов III и IV группы их результирующие дипольные моменты также равны нулю [9].

У атомов V группы на их внешних оболочках размещаются по 5 электронов. Строение молекул типа  $NH_3$  позволяет предположить, что из 5 эллиптических орбит четыре занимают вершины тетраэдра (как у атомов IV группы), а пятый электрон-орбита занимает одну из четырех свободных вершин куба, в который вписан тетраэдр. В результате две связанные между собой эллиптические орбиты выстраиваются вдоль одной из диагоналей куба, так что соответствующие им равные и разнонаправленные локальные дипольные моменты  $p_L$  в сумме дают нулевой дипольный момент. В диполь-оболочечной модели – это две эллиптические орбиты с общим фокусом на ядре естественным образом раскрывают физический смысл и химические свойства “неподеленной пары”. Оставшиеся три “свободных” электрона-орбиты образуют тригонально-пирамидальную конфигурацию с характерными тетраэдрическими углами, сохранившимися от своей тетраэдрической структуры. Соответствующие им 3 локальных диполя дают результирующий дипольный момент  $p = 3p_L \cos\varphi \approx p_L (2\varphi - \text{тетраэдрический угол между локальными диполями})$ . Наличие у атомов V группы собственного дипольного момента  $p \approx p_L$  подтверждает факт их высокой химической активности.

У атомов VI группы с шестью валентными электронами 2 пары электронов – орбит выстраиваются вдоль 2-х диагоналей куба в результате дозаполнения двух вершин куба, в который первоначально был вписан тетраэдр. В результате образуются две пары взаимно скомпенсированных локальных дипольных момента, дающих попарно нулевые дипольные моменты (две “неподеленные пары”). Оставшиеся два электрона образуют два локальных дипольных момента  $p_L$ , которые дают результирующий дипольный момент  $p = p_L \cos(\varphi - \text{угол между диполями } p_L)$ . Так что атомы VI группы также обладают собственным дипольным моментом  $p \approx 1.4 p_L$ , наличие которого объясняет их высокую химическую активность.

Конфигурация атомов VII группы представляет собой недостроенный куб (с одной незаполненной вершиной). У атомов VII группы таблицы Менделеева из общего числа 7 валентных 6 электронов образуют 3 пары связанных эллиптических орбит, которые выстраиваются вдоль трех диагоналей куба, и один электрон встраивается в одну из оставшихся

вершин данного куба. Три пары локальных дипольных момента вдоль 3-х диагоналей куба дают нулевые дипольные моменты, а седьмой электрон и остов атома образуют нескомпенсированный локальный дипольный момент, так что результирующий дипольный момент атомов VII группы отличен от нуля и равен  $p = p_{\text{л}}$ . Его наличие проявляется в высокой химической активности атомов VII группы.

У атомов VIII группы 8 валентных электронов образуют 4 пары локальных дипольных момента, выстроенных вдоль 4-х диагоналей куба и дающих в сумме нулевой результирующий дипольный момент. Данный вывод подтверждается химической инертностью атомов благородных газов.

Таким образом, атомы I, V, VI и VII групп таблицы Менделеева имеют собственные дипольные моменты, которые являются причиной возникновения сильных диполь-дипольных взаимодействий и тем самым объясняют механизм взаимного притяжения атомов в процессе образования молекул и химических соединений. У атомов других групп интенсивность взаимодействий атомов выражена в гораздо меньшей степени, а механизм связывания осуществляется через посредство локальных дипольных моментов, присущих всем атомам.

Наряду с локальными дипольными моментами всем атомам присуще свойство электрической поляризуемости, которое является причиной возникновения у атомов индуцированных дипольных моментов, которые вносят свой поляризационный вклад в межатомные взаимодействия.

В формировании электронных орбит атомов прослеживается определенная закономерность. Атом водорода – единственный из атомов, который имеет круговую орбиту. Он выступает отправным пунктом для анализа и построения моделей одноэлектронных эллиптических орбит атомов. Причина возникновения эллиптичности электронных орбит атомов в конечном итоге связана с эффектом экранирования. Дело в том, что, как уже было отмечено, эффективный заряд  $\sigma eN_e$  остова атомов оказывается отличным от гипотетического заряда  $eN_e$ , и это приводит к отклонению энергии связи электронов от ожидаемой величины, что в свою очередь приводит к изменению орбитальной скорости электронов и как следствие этого – возникновению эллиптичности электронных орбит. В уравнении (1) эллиптичность орбит представлена членом с радиальной составляющей скорости  $\dot{r}$  и соответствующим вкладом в кинетическую энергию. Энергию эллиптического движения можно записать в виде  $\varepsilon_N = \varepsilon_{N0}(1 - \varepsilon^2)$ , где  $\varepsilon_{N0}$  – энергия кругового движения электрона,  $\varepsilon$  – эксцентриситет эллиптической орбиты [9].

Атом гелия также как атом водорода не имеет внутренних оболочек, и взаимодействия между ядром и электронами носят сугубо кулоновский характер. Два электрона атома гелия образуют две эллиптические орбиты с общим фокусом на ядре; они связаны между собой благодаря тому, что электроны находятся в центральном поле общего для них потенциала ядра. Атом гелия является ключевым в понимании природы и механизма формирования многоэлектронных атомов с «неподеленными парами», которые представляют сопряженные пары эллиптических орбит, лежащих на одной линии связи с ядром [9].

При переходе к атомам III группы, имеющим 3-х электронные внешние оболочки, появляются новые особенности в строения внешней оболочки. Эти особенности связаны с тем, что плоские круговые орбиты с тремя электронами не устойчивы. Чтобы оболочка сохранила правильную геометрическую конфигурацию (в данном случае правильный треугольник) и не потеряла свою устойчивость, три валентных электрона вынуждены образовывать три независимые одноэлектронные эллиптические орбиты. Гипотеза независимых эллиптических орбит подтверждается строением молекул типа  $\text{BH}_3$ , у которых объяснить наличие независимых связей BH можно только в предположении независимых орбит у центрального атома B, предоставляющего свои электроны для формирования химических связей [7, 8].

Аналогичным образом можно установить электронную организацию атомов с еще большим числом валентных электронов, анализируя геометрию простейших молекул, у которых в качестве структурообразующих элементов выступают атомы соответствующей группы таблицы Менделеева. Атомы IV группы образуют тетраэдрические молекулы, типа  $\text{CH}_4$ ,

геометрия которых подтверждает высокую симметрию исходных 4-х электронных оболочек атомов. Атомы V группы образуют молекулы типа  $PCl_5$ , имеющие геометрию тригональной бипирамиды. Атомы VI группы образуют молекулы типа  $SF_6$  с октаэдрической конфигурацией атомов. Атомы VIII группы (атомы благородных газов) имеют наивысшую симметрию гексаэдрической (кубической) конфигурации. Молекулы с неподеленными парами электронов, такие как  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HF$ , также являются следствием правильной (гексаэдрической) конфигурации атомов N, O, F, «лишние» электроны которых «встраиваются» в свободные вершины куба [7, 8].

Таким образом, согласно диполь-оболочечной модели атом представляет собой систему эллиптических орбит в виде розетки с числом лепестков, равным числу валентных электронов. В результате у атомов формируются выделенные направления с повышенной электронной плотностью, которые обеспечивают направленность связей в процессе организации структуры молекул и плотных веществ. Электроны каждой из оболочек равноудалены и локализованы в положении вершин одной из правильных фигур, так что атомы I группы таблицы Менделеева имеют точечную конфигурацию, атомы II группы – линейную (зеркально-симметричную относительно ядра), атомы III группы – тригональную, атомы IV группы – тетраэдрическую и так далее вплоть до атомов VIII группы, которым соответствует гексаэдрическая (кубическая) конфигурация

Сегодня можно констатировать, что структура многоэлектронных атомов расшифрована. В электронном строении атомов заложена генетическая информация, которая предопределяет природу и механизм формирования молекулярного и надмолекулярного уровней вещества [7-9 11, 13]. Отсюда следует главный вывод: атом постижим, вопреки гейзенберговскому утверждению о непознаваемости микромира. Понимание внутреннего строения атома открывает путь к пониманию природы и механизмов образования молекул и вещества в целом.

#### 4. Молекулярный уровень

В основе сегодняшних представлений о формировании вещества лежит понятие химической связи. Именно химическая связь лежит в основе понимания явления самоорганизации вещества. Данное обстоятельство предопределяет цели и задачи теоретической химии, направленные на установление природы и механизмов формирования химической связи атомов и молекул.

При анализе природы и механизмов формирования химической связи будем руководствоваться логикой причинной обусловленности строения молекул электронным строением атомов.

Связующим звеном между атомом и молекулой выступает ковалентная связь, описание которой дается в рамках так называемой *модели кольца на оси молекулы* [7, 8, 12]. Ковалентная связь является естественным и логическим продолжением электронного строения атомов, когда молекулярная орбита образуется в результате обобществления электронных орбит пары атомов, образующих молекулу. В данной модели электрон на вновь образованной молекулярной орбите находится в центральном поле, создаваемым симметрично расположенными относительно центра масс зарядами катионов. Для такой системы уравнение движения электрона имеет водородоподобный вид [9]

$$\varepsilon(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{q^2}{r}, \quad (5)$$

где  $L$  – момент количества движения электрона,  $L = mva$ ,  $m$  – масса электрона,  $v$  – скорость обращения электрона по круговой орбите радиусом  $a$ ;  $q$  – эффективный заряд, создаваемый парой протонов. Здесь первое слагаемое представляет кинетическую энергию центробежного отталкивания от эффективного заряда  $q$ , и второе слагаемое – потенциальную энергию притяжения электрона к заряду  $q$ .

Обращает на себя внимание одинаковая структура и подобие уравнений (4) и (5). В этом подобии описания динамики электронов содержится присущая атомно-молекулярному уровню структурная преемственность. Атомные орбиты в процессе образования молекулы транс-

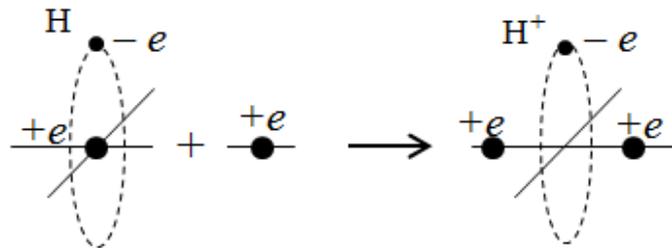
формируются в молекулярную орбиту. Тем самым присущая атомам устойчивость естественным образом передается молекуле.

Механизм формирования ковалентной связи можно проследить на примере простейшей молекулярной системы, каковой является молекулярный ион водорода  $H_2^+$ . Он представляет собой два протона и электрон, вращающийся по круговой орбите. Плоскость круговой орбиты перпендикулярна оси молекулы и располагается посередине между протонами. Устойчивость данной системы достигается благодаря балансу сил притяжения между электроном и каждым из протонов, с одной стороны, и сил отталкивания между протонами, – с другой стороны, так что [7, 8] где  $U$  – энергии притяжения и отталкивания,  $l$  – межядерное расстояние, равное  $l = 1,05 \text{ \AA}$ ,  $b$  – расстояние электроном и каждым из ядер,  $b^2 = a^2 + \frac{l^2}{4}$ ;  $a$  – радиус круговой орбиты. Первое слагаемое в (6) отвечает за притяжение электрона каждым ядром, второе слагаемое – за взаимное отталкивание ядер.

Образование иона  $H_2^+$  обусловлено взаимным притяжением заряда протона  $H^+$  и диполя  $p$  атома  $H$  в соответствии с законами электростатики. Энергия их притяжения задается урав-

нением  $u = -\frac{ep}{r^2} \cos\varphi$ , где  $\varphi$  – угол между направлением диполя  $p$  и линией связи между протонами. В результате плоскость круговой орбиты электрона смещается в направлении к протону  $H^+$  вплоть до достижения связанной двухцентровой структуры  $H_2^+$ . В данной модели электрон на круговой орбите находится в центральном поле, создаваемым симметричными относительно центра масс зарядами протонов (рис. 1).

Для такой системы движение электрона по молекулярной орбите принимает водородоподобный характер в полном соответствии с уравнением (6). Оно же дает описание одноэлектронной ковалентной связи, которая представляет механизм связывания протона  $H^+$  с атомом водорода  $H$  [7, 8].



**Рис. 1.** Схема формирования молекулярного иона водорода. Черными кружками показаны ядро и электрон. Пунктиром показаны электронные орбиты атома водорода (слева) и молекулярного иона водорода (справа)

Другим наглядным примером преемственности атомного и молекулярного уровней может служить *молекула водорода*. Согласно модели *кольца на оси молекулы* электроны вступающих во взаимодействие атомов обобществляются на круговой орбите, образуемой

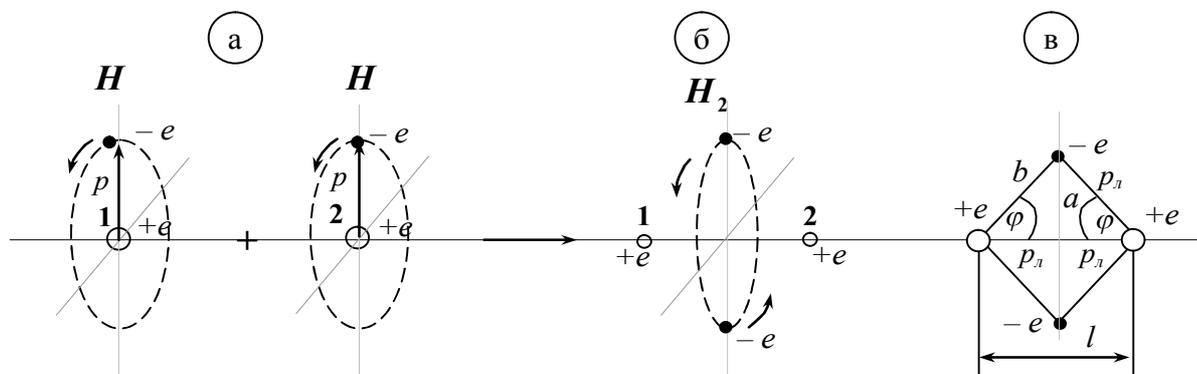
посередине между ядрами в плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Образование такой конфигурации возможно, если связывание атомов будет происходить по плоскостям их орбит, перпендикулярных линии связывания атомов (рис. 2). На рис. 2а показаны атомы, соответствующие модели Резерфорда-Бора.

Пунктиром показаны круговые орбиты атомов  $H$  в их невозмущенном состоянии. Ядро и электрон жестко связаны между собой (энергия связи  $\epsilon_H = 13,6 \text{ эВ}$ ), образуя дипольный момент (показаны стрелками).

На относительно больших расстояниях между атомами действуют преимущественно электростатические силы притяжения, возникающие между двумя диполями, так что

$u = -\frac{p^2}{r^2} \cos\varphi$ , где  $r$  – межатомное расстояние,  $\varphi$  – угол между осями диполей  $p$  [5, 9]. По мере сближения атомов диполи стремятся к антипараллельной ориентации  $\uparrow\downarrow$ , при которой энергия взаимодействия между ними достигает максимума. На расстояниях порядка  $r \approx 1 \text{ \AA}$  энергия притяжения атомов водорода достигает величины  $\epsilon \approx 6-8 \text{ эВ}$ . Этой энергии

достаточно для того, чтобы обеспечить взаимное “проникновение” атомов. На расстояниях между ядрами  $r < 2a_B$ , при которых электронные оболочки перекрываются”, взаимодействия приобретают характер заряд – зарядовых. Электрон одного атома попадает в поле притяжения ядра другого атома и, наоборот; при дальнейшем сближении атомов 1 и 2 возникают силы отталкивания между ядрами и электронами, принадлежащими разным атомам (рис. 2). При этом электроны обоих атомов сохраняют свое вращательное движение как необходимое условие обеспечения устойчивости вновь образуемой молекулярной системы.



**Рис. 2.** Схема формирования двухэлектронной ковалентной связи:  
 а – исходное состояние атомов водорода; б – молекула водорода  $H_2$ ;  
 в – эквивалентная схема молекулы водорода

На рис. 2в приведена схема распределения зарядов, соответствующая данной модели молекулы водорода. Для нее можно составить уравнение баланса де первое слагаемое представляет энергию притяжения каждого из ядер парой электронов, орбита которых лежит в плоскости, перпендикулярной оси молекулы; второе слагаемое отвечает за взаимное отталкивание ядер;  $l$  – межъядерное расстояние в состоянии равновесия;  $b^2 = a^2 + \frac{l^2}{4}$ ;  $a$  – радиус молекулярной орбиты.

Конфигурация молекулы водорода согласно модели кольца на оси молекулы (рис. 2) существенно отличается от общепринятого образа молекулы водорода в виде квазиэллипса с протонами в положении фокусов. Фактически молекула  $H_2$  не имеет электронной оболочки в смысле орбиты, охватывающей своим контуром ротонны. Ее габаритные размеры определяются межъядерным расстоянием ( $l = 0,74 \text{ \AA}$ ) и диаметром молекулярной орбиты (в поперечнике молекулы)  $\phi = 2a$ .

В принципиальном отношении механизм формирования двухэлектронной ковалентной связи такой же, как у одноэлектронной ковалентной связи молекулярного иона водорода. Добавление на молекулярной орбите второго электрона приводит к удвоению энергии притяжения между протонами. В результате этого сокращается межъядерное расстояние (до  $0,74 \text{ \AA}$ ), что, по сути, эквивалентно увеличению эффективного заряда  $q$  (создаваемого протонами), в центральном поле которого формируется молекулярная орбита [7, 8].

В формировании ковалентной связи электроны на молекулярной орбите вносят свой вклад независимым друг от друга образом, благодаря аддитивному характеру сложения зарядов в межпротонной области. Силы взаимодействия между электронами на молекулярной орбите ортогональны силам, действующим на связи между протонами, и поэтому не оказывают дестабилизирующего влияния на молекулу в целом. Устойчивость молекулярной орбиты определяется энергией связи каждого из электронов на молекулярной орбите с эффективным зарядом  $q$ , создаваемым обоими протонами.

Структура молекулы в модели кольца на оси молекулы симметрична относительно плоскости круговой орбиты, образованной вращением электронов в центральном поле эффективного заряда  $q$ , образованного протонами. В этом отношении конфигурация молекулы  $H_2$

такая же, как и у молекулярного иона  $H_2^+$ . Оба электрона молекулы находятся на общей круговой орбите и в силу электрон-электронного отталкивания располагаются на максимальном удалении друг от друга. Уравнение движения электронов для данной модели можно представить в виде [7, 8] в котором первое слагаемое представляет кинетическую энергию электронов, второе слагаемое – потенциальную энергию притяжения каждого электрона к эффективному заряду  $q$ , создаваемому протонами; третье слагаемое – энергию взаимного отталкивания электронов.

Данное уравнение имеет смысл потенциальной функции, образуемой отталкивательной ветвью (первое слагаемое) и притягивательной ветвью (как совокупность второго и третьего слагаемых).

$$\varepsilon(r) = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{qe}{r} + \frac{e^2}{r}, \quad (8)$$

Рассмотренный на примере молекулы водорода механизм формирования однократной (двухэлектронной) ковалентной связи является универсальным и лежит в основе образования как простейших двухатомных, так и многоатомных молекул [7, 8].

В рамках модели кольца на оси молекулы также удастся объяснить и описать механизм формирования *двойных и тройных химических (ковалентных) связей* [7].

В общем виде выражение для энергии связи имеет следующий вид [7]

$$u_M = -\frac{2k^2e^2l\sqrt{\sigma}}{b^2} + \frac{k^2e^2\sigma}{l} \quad (9)$$

где  $k$  – кратность связи,  $k = 1, 2, 3$ ;  $\sigma$  – константа экранирования,  $l$  – межатомное

расстояние,  $b^2 = a^2 + \frac{l^2}{4}$ ;  $a$  – радиус круговой орбиты.

К числу параметров, характеризующих энергетическое состояние молекул, также относится энергия ионизации  $\varepsilon_M$  молекулы, которая представляет собой энергию удержания электронов на молекулярной орбите в стационарном невозмущенном состоянии. В общем случае энергию ионизации молекул можно представить выражением [7, 9]

$$\varepsilon_M = -\frac{2\eta e^2 a_B}{a^2}, \quad (10)$$

где  $\eta$  – число электронов на круговой молекулярной орбите,  $a_B$  – боровский радиус,  $a$  – радиус круговой орбиты.

Энергию ионизации  $\varepsilon_M$  молекулы можно оценить по величине потенциала ионизации  $I_M$ , который определяются как энергия, необходимая для отрыва одного из электронов круговой орбиты молекулы.

В своем сочетании энергия связи  $u_M$  атомов и энергия ионизации  $\varepsilon_M$  молекулы обеспечивают описание энергетического состояния молекул; энергия  $u_M$  служит мерой прочности ковалентной связи, энергия  $\varepsilon_M$  – мерой прочности молекулярной орбиты.

Таким образом, модель ковалентной связи, основанная на модели кольца на оси молекулы, раскрывает механизм связывания атомов как результат захвата электронов зарядами катионов с последующим переносом их на более устойчивую молекулярную орбиту.

В качестве источника центрального поля в молекулах выступает эффективный заряд  $q$ , образуемый зарядами катионов вступающих в связь атомов. Это необходимое и достаточное условие для создания круговой орбиты, на которой может находиться от одного до шести электронов. В равновесном состоянии молекулы имеет место баланс сил притяжения между каждым из катионов атомов с зарядами электронов на круговой орбите, с одной стороны, и сил взаимного отталкивания зарядов катионов, – с другой. Характерным для молекулярного уровня вещества является то, что формирование молекул осуществляется благодаря преимущественно дипольным взаимодействиям.

Ковалентная связь выступает универсальным и единственным способом образования молекул. Можно утверждать, что *в природе нет других видов химической связи кроме ковалентных* [7, 8]. Основанием для данного утверждения является тот факт, что подавляющее большинство атомов в газовой фазе образуют молекулы и в процессе конденсации они

сохраняют свою индивидуальность. В дополнение к рассмотренным выше механизмам формирования одноэлектронных ковалентных связей (на примере молекулярного иона водорода) двухэлектронных связей (на примере молекулы водорода) приведем еще несколько наиболее характерных примеров.

*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 [7-9]. Поэтому атомы щелочных металлов в обычных условиях стремятся к объединению в молекулы или соединения с насыщенными связями.

Примером могут служить димеры  $M_2$ , устойчивость которых обязана ковалентной двухэлектронной связи между атомами  $M-M$  [7]. 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 также как у молекулы водорода (рис. 2) между катионами атомов металла перпендикулярно линии связи между катионами. Механизм образования ковалентной связи молекул  $Me_2$  такой же, как и у гомоатомных молекул (типа молекул водорода, азота, кислорода) [7, 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. Такое электронное строение молекул  $Me_2$  обеспечивает необходимые условия для формирования молекулярных металлических кристаллов, структурообразующими единицами которых выступают двухатомные молекулы.

*Атомы II группы* также имеют дипольное строение, хотя результирующий дипольный момент атомов II группы равен нулю. Данное обстоятельство приводит к тому, что атомы II группы электрически нейтральны не только по зарядам, но и по дипольным моментам, что объясняет их предельно низкую химическую активность. С точки зрения механизма образования ковалентной связи это означает, что при заданных размерах атомов II группы эффективные дипольные моменты атомов (как суммы пары локальных моментов) малы и не обеспечивают условий для осуществления взаимной ионизации атомов как обязательной стадии формирования ковалентной связи. В природных условиях такие молекулы крайне неустойчивы или не наблюдаются вовсе.

Согласно диполь-оболочечной модели конфигурация внешней оболочки *атомов III группы* представляет тригональную структуру из 3-х электронов, которые обращаются по своим независимым эллиптическим орбитам относительно общего для них остова-аттрактора. Относительная независимость орбит обеспечивает атомам III группы возможность проявлять себя во взаимодействии с другими атомами через посредство своих локальных дипольных моментов, образуемых каждым из электронов с зарядом остова. Механизм такого рода взаимодействия связан с тем, что на относительно небольших расстояниях между атомами начинает проявляться асимметрия пространственного распределения зарядов. Энергия притяжения между зарядами остовов и локальными моментами двух атомов превышает энергию отталкивания между встречно направленными локальными моментами, принадлежащими этим же атомам. Результирующая энергия диполь-дипольного взаимодействия обеспечивает атомам сближение до расстояний между ними, при которых вступают в действие кулоновские силы между зарядами остова и электронов, которые в конечном итоге и формируют химическую связь. Тригональная симметрия атомов определяет симметричную конфигурацию молекул с общей круговой орбитой в плоскости, перпендикулярной оси молекулы [7]. В формировании химической связи участвует пара электронов (по одному от каждого атома). Они и определяют в конечном итоге величину однократной энергии ковалентной связи.

У молекул, образуемых из *атомов IV группы*, в формировании химической связи принимают участие две пары электронов, по два электрона от каждого атома, что соответствует кратности связи, равной двум. При этом в модели кольца на оси молекулы все 4 электрона

находятся на общей круговой орбите в виде квадрата, вписанного в данную орбиту. Оставшиеся незадействованными электроны располагаются симметрично по отношению к центру симметрии молекулы и потенциально способные к образованию независимых химических связей с другими атомами [7, 8].

У молекул, образованных из атомов V группы, каждый атом из 5 валентных электронов передает на формирование ковалентной связи три электрона. Механизм формирования трехкратной ковалентной связи в соответствии с моделью кольца на оси молекулы осуществляется путем переноса электронов со своих эллиптических орбит на круговую молекулярную орбиту, объединяющую 6 электронов. Связанные пары электронов катионов  $X^{+3}$  располагаются симметрично относительно центра молекулы, обеспечивая ей электрическую нейтральность и объясняя этим предельно низкую химическую активность молекулы азота.

Молекулы, образованные атомами VI группы, также соответствуют модели кольца на оси молекулы. Согласно диполь-оболочечной модели атомы VI группы в составе молекулы имеют по 6 электронов – 2 пары электронов остаются в связанном состоянии на электронных оболочках катионов  $X^{2+}$  и одна пара “свободных” электронов, которая идет на формирование двукратной ковалентной связи. На молекулярной орбите находятся 4 электрона (по паре от каждого атома), определяя кратность ковалентной связи равной двум.

Молекулы, образованные атомами VII группы, имеют на своей молекулярной орбите 2 электрона. Из 7 валентных электронов каждый атом передает по одному электрону на формирование однократной ковалентной связи, а 3 пары электронов остаются в связанном состоянии катионов  $X^{+}$ .

Другим примером формирования молекул могут служить галогениды щелочных металлов  $MeHal$ , которые в модели кольца на оси молекулы представляют ковалентно связанные между собой катионы атомов галогена  $Hal^{+}$  и щелочного металла  $Me^{+}$ . Ковалентная связь образуется в результате переноса валентных электронов атомов  $Hal$  и  $Me$  и их обобществления на молекулярной орбите [14]. Плоскость орбиты располагается между катионами атомов металла и галогена перпендикулярно линии связи между катионами. Устойчивость молекул обеспечивает баланс 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  $MeHal$  такой же, как и у гомоатомных двухэлектронных молекул (типа молекул водорода) [7, 8]. Отличие лишь в том, что молекулярная орбита находится не посередине как у молекул из одинаковых атомов, а смещена в сторону катиона  $Hal^{+}$ . Этим объясняется наличие у молекул  $MeHal$  собственного дипольного момента. Также как и у простых двухгомоатомных молекул электроны на молекулярной круговой орбите галогенидов металлов делокализованы (радиус молекулярной орбиты намного превышает радиусы катионов) и, находясь между катионами  $Hal^{+}$  и  $Me^{+}$ , определяют тем самым положение максимума в распределении электронной плотности. Такое электронное строение молекул  $MeHal$  создает необходимые условия для образования “ионных” кристаллов, структурообразующими элементами которых выступают двухатомные молекулы (см. раздел 4).

На основании изложенного материала можно сформулировать принципы, лежащие в основе образования молекулярного уровня вещества.

- Принцип генетической обусловленности. Информация о структурообразовании молекул содержится в электронной структуре атомов. По сути, в электронной конфигурации внешних оболочек атомов закодирована информация о строении молекул.
- Принцип химической активности. Всем атомам присуще свойство взаимного притяжения, обеспечивающее саму возможность образования молекул. Мерой активности выступает их эффективный дипольный момент и поляризуемость.
- Принцип межчастичного связывания. В основе образования молекул лежит фундаментальное явление межатомных взаимодействий, которое изначально присуще атомам. Возможны два типа межатомного связывания – физическая связь, характерная для щелочно-земельных атомов и атомов благородных газов, и химическая (ковалентная) связь, которая

образуется в результате обобществления валентных электронов атомов на создаваемой ими молекулярной орбите.

- Принцип относительной независимости ковалентных связей в многоатомных молекулах.
- Принцип устойчивости. Молекулам присуща устойчивость, которую обеспечивают сбалансированные силы притяжения и отталкивания на ковалентной связи, а также благодаря вращению электронов на молекулярной орбите, унаследованному от электронных орбит атомов, образующих молекулу.
- Принцип воспроизводимости и тождественности молекул. Молекулы одинакового состава имеют воспроизводимые и тождественные атомно-электронные структуры.
- Принцип пространственной размерности. Число валентных электронов определяет возможное число ковалентных связей. Атомы с числом валентных электронов  $N$  от 1 до 4 могут образовывать число ковалентных связей, равное числу валентных электронов. Атомы с числом валентных электронов  $N$  от 5 до 8 образуют связи, соответствующие правилу  $8 - N$ . Эти правила устанавливают связь электронной конфигурации атомов с их пространственной размерностью: нульмерные ( $N = 1, 8$ ), одномерные ( $N = 2, 7$ ), двумерные ( $N = 3, 6$ ) и трехмерные ( $N = 4, 5$ ).
- Ковалентные связи являются единственным и универсальным механизмом образования молекул.

## 5. Надмолекулярный уровень

### 5.1. Атомные вещества

Образование жидких и твердых атомных веществ осуществляется путем структурообразования по механизму связывания атомов посредством взаимодействия их эффективных электрических моментов и поляризуемостей [7].

*Атомные ван-дер-ваальсовы вещества* образуются из атомов VIII группы таблицы Менделеева. Механизм их образования обусловлен электронным строением атомов благородных газов. Валентные электроны атомов образуют высокосимметричную гексаэдрическую (кубическую) конфигурацию, согласно которой электроны локализованы в положении вершин воображаемого куба. Внешние оболочки атомов благородных газов образованы восемью попарно связанными эллиптическими орбитами. Четыре пары орбит вписаны в воображаемый куб вдоль его соответствующих диагоналей. Каждая из 4-х пар орбит в электрическом отношении представляет пару локальных дипольных моментов.

Благодаря такому электронному строению атомов благородных газов, остов оказывается частично открытым для взаимодействия с атомным окружением. Характерным представляется то, что на поверхности атомов формируется мозаичное распределение положительных и отрицательных зарядов. При таком распределении зарядов каждый атом стремится ориентировать окружающие его атомы так, чтобы были совмещены между собой заряды противоположных знаков. Кроме этого эффективные заряды атомов вносят свой дополнительный поляризационный вклад в межатомные взаимодействия. В результате система атомов реализуется в кристаллической структуре с максимально возможной плотностью. В данной модели каждый атом окружен двенадцатью атомами, и описание данной модели правильно предсказывает образование гексагональной плотноупакованной структуры благородных газов [7, 15].

Для описания атомных *ван-дер-ваальсовых* систем используются потенциальные функции, типа [7, 8]

$$u(r) = u_0 \eta = -\frac{qp}{r^2} \left(1 - \frac{2l}{3r}\right) \eta, \quad (11)$$

где  $u_0$  – энергия парных взаимодействий атомов,  $q$  и  $p$  – эффективные заряд и дипольный момент атома;  $l$  – межатомное расстояние.

Вместе с этим следует учитывать поляризационный вклад в энергию межатомных взаимодействий. Для приближенных оценок энергии парной связи можно применять формулы типа [7, 9]

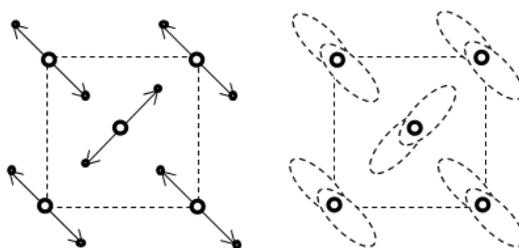
$$u_{1-2} = -\frac{2\alpha_1\alpha_2I_1I_2\eta}{l^6(I_1+I_2)}, \quad (12)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – поляризуемости атомов в составе молекул,  $I_1$  и  $I_2$  – потенциалы ионизации этих атомов в составе молекул,  $\eta$  – коэффициент, учитывающий влияние ближайшего окружения на характер межатомного взаимодействия.

Природа и механизм межатомных взаимодействий благородных газов детально рассмотрены в работе [15].

Атомные валентные вещества образуются в результате физического (не ковалентного) связывания атомов. Примером могут служить вещества, образуемые из щелочноземельных атомов – атомов II группы (раздел 4). Они электрически нейтральны и в обычных условиях не могут образовывать молекулы. Поэтому в качестве структурообразующих единиц атомных веществ выступают собственно атомы.

Такая возможность связывания атомов обеспечивается благодаря кооперативному эффекту, который проявляется при переходе атомов в конденсированное состояние вещества. Как было показано в разделе 3, атом в электрическом отношении представляет пару равных и разнонаправленных локальных дипольных момента. При такой конфигурации атомов поверхность ядра (остова атома) оказывается открытой для взаимодействия с атомами ближнего окружения (рис. 3). Благодаря этому на близких межатомных расстояниях атомы стремятся развернуться по отношению друг другу так, чтобы сократить расстояния между разноименными зарядами атомов, что соответствует стремлению к перпендикулярной ориентации их локальных дипольных моментов. Наличие у атомов выделенного направления (вдоль локальных диполей) приводит к тому, что каждый атом стремится окружить себя четырьмя атомами, с каждым из которых удовлетворяется условие их ортогональности.



**Рис. 3.** Схема взаимной ориентации расположения атомов с двумя валентными электронами в квадратной элементарной ячейке. Слева: эквивалентная схема, на которой показаны спаренные локальные дипольные моменты; точками показаны электроны, кружками – остовы атомов. Справа: схематическое изображение расположения эллиптических орбит атомов

В результате такого совместного взаимодействия атомов должна образоваться устойчивая структура в виде централизованного квадрата (или параллелограмма), в котором диагонали соответствуют линиям связывания атомов, а «ось» центрального атома перпендикулярна «осям» атомов в вершинах данного квадрата. Такой централизованный квадрат представляет одну из граней гранецентрированного куба, который в свою очередь выступает в качестве элементарной ячейки кубического плотноупакованного кристалла. Данная модель структурообразования соответствует структуре кристаллов магния, кальция и стронция, структурообразующие атомы которых относятся к II группе [16, 17].

У кристаллов бария и радия, также принадлежащих II группе, формируется объемно-центрированная структура [17]. Рассмотренная выше модель взаимно перпендикулярных локальных моментов применима и к описанию данных кристаллов. В этом случае выделенный атом следует поместить в центр куба на пересечении трех диагоналей куба. Если «ось» атома направить вдоль одной из диагоналей, а «оси» атомов в вершинах куба перпендикулярными их диагоналям, то условие ортогональности всех восьми пар атомов будет выполнено. Физический смысл этой модели сводится к тому, что при ортогональной ориентации атомов энергия связи между атомами достигает максимальной величины, а система в целом принимает минимум потенциальной энергии.

*Атомные ковалентные вещества* отличает ковалентный способ связывания атомов, который заключается в том, что атомы в процессе образования вещества самоионизируются и отдают по одному или большему числу своих электронов на формирования межатомных связей. При этом узлы кристаллической решетки оказываются совмещенными с положением молекулярных орбит, образованных в результате обобществления валентных электронов в процессе формирования ковалентной связи между атомами (остовами-катионами).

Примером такой модели структурообразования могут служить ковалентные кристаллы на основе атомов IV группы таблицы Менделеева [16, 17]. Известно, что тетраэдрическая конфигурация атомов обеспечивает возможность формирования бесконечных цепочек атомов, связанных друг с другом ковалентными связями во всех трех направлениях. Ковалентные связи образуются благодаря оптимальному сопряжению атомов как результату высокой направленности электронных орбит на линии максимальной электронной плотности и тетраэдрическим валентным углам между атомами. Именно тетраэдрическая конфигурация электронов внешней оболочки атомов IV группы предопределяет пространственную структуру кристаллов типа алмаза, определяемую координационным числом, равным 4 (к ним относятся кристаллы углерода, кремния, германия и серого олова) [7, 16]. По признаку наличия ковалентной связи атомов такие кристаллы представляют собой гигантскую молекулу, единственной структурной единицей которой выступают собственно атомы IV группы. В этом случае понятия “молекула” и “вещество” становятся неразличимыми. В данном представлении узлами кристаллической решетки выступают ионы с положением их центров на молекулярных орбитах. Благодаря такому распределению зарядов, максимумы электронной плотности точно совпадают с узлами периодической решетки.

К классу ковалентных систем по признаку ковалентного связывания атомов также следует отнести кристаллы типа  $A_{III}B_V$  и  $A_{IV}B_{VI}$ . Они имеют тетраэдрическое строение, согласно которому каждый атом окружен ближайшими четырьмя атомами, занимающими вершины правильного тетраэдра (как и у кристаллов углерода) [7]. С учетом тетраэдрического строения такую структуру можно представить как две вставленные друг в друга гранецентрированные кубические решетки, построенные из атомов A и B [16].

Сопряжение атомов достигается следующим образом. Атомы III группы имеют тригональную конфигурацию валентной оболочки, и их валентные электроны могут образовывать три ковалентных связи с тремя атомами V группы. Оставшаяся пара валентных электронов атомов V группы образует четвертую ковалентную связь как результат переноса этих электронов на молекулярную круговую орбиту, являющуюся основой ковалентной связи. Формированию тетраэдрической структуры решетки благоприятствует то, что согласно диполь-оболочечной модели атомы V группы представляют тетраэдр, вписанный в куб, плюс один электрон в одной из не занятых вершин этого куба. Тем самым тетраэдрическая структура атомов V группы в процессе структурообразования навязывает соответствующую тетраэдрическую архитектуру кристалла [7].

Аналогичным образом объясняется структурообразование соединений  $A_{IV}B_{VI}$ . Из шести валентных электронов атомов VI группы два электрона идут на образование обычных ковалентных связей A–B, а две оставшиеся пары электронов образуют так называемые донорно-акцепторные связи (по старой терминологии), когда ковалентную связь между атомами в виде круговой орбиты формируют электроны, принадлежащие одному и тому же атому. Тетраэдрическое строение кристаллов  $A_{IV}B_{VI}$  обязано тетраэдрической конфигурации валентной оболочки атомов VI группы, представляющей недостроенный куб с двумя валентными вершинами [7].

К классу ковалентных структур также относятся вещества типа кристаллического бора. Известно, что структурной единицей бора в его различных аллотропных модификациях выступают икосаэдры, которые связаны между собой одноэлектронными ковалентными связями [7].

## 5.2. Молекулярные вещества

Примером *молекулярных ван-дер-ваальсовых* веществ могут служить простые вещества, структурообразующими элементами которых выступают двухатомные молекулы  $X_2$

(такие как  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Hal_2$ ). Характерной особенностью ван-дер-ваальсовых (неатомных) систем является то, что их межмолекулярные расстояния значительно больше габаритных размеров самих структурообразующих молекул. Молекулы находятся как-бы в «подвешенном» состоянии, которое удерживается упругостью межмолекулярных «пружин» [15].

Молекулы класса  $X_2$ , электрически нейтральны по зарядам и по дипольным моментам, но они имеют квадрупольный момент, который и определяет характер межмолекулярных связей.

Характерной особенностью простых двухатомных молекулярных веществ является **вращательное движение** молекул в узлах кристаллической решетки, которое играет определяющую роль в формировании структуры кристаллов [18]. Вращение молекул возникает благодаря их квадрупольному строению и их предельно малому моменту инерции. В результате усреднения на поверхности молекул образуется относительно небольшой эффективный заряд  $q$ . Отличие этого заряда от нуля обусловлено неоднородным распределением точечных зарядов протонов и электронов на поверхности молекул. Появление эффективного заряда у молекул приводит к возникновению новых составляющих сил межмолекулярного взаимодействия. С одной стороны, это силы притяжения, обусловленные взаимодействием индуцированных дипольных моментов, которые возникают, благодаря индукционному механизму, а, с другой стороны, – силы взаимного отталкивания, связанные с взаимодействием одноименных зарядов  $q$  этих молекул. В результате устанавливается равновесное состояние, соответствующее гексагональной симметрии кристалла и которое можно представить уравнением баланса

$$u(r) = -\frac{k_1 \alpha^2 q^2}{r^7} + \frac{k_2 q^2}{r}, \quad (13)$$

где первое слагаемое представляет энергию поляризационного притяжения с учетом

соотношений  $-\frac{2p_i^2}{r^3} = -\frac{2\alpha^2 E^2}{r^3} = -\frac{2\alpha^2 q^2}{r^7}$ ; второе слагаемое – энергия кулоновского отталкивания,  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты, учитывающие стерические особенности молекул и их относительное положение.

В ряду простых двухгомоатомных веществ галогены отличаются тем, что электронная плотность молекул  $Hal_2$  в значительной степени выравнивается за счет относительно больших радиусов их катионов  $Hal^+$  и больших диаметров молекулярных орбит. Благодаря этому выравниваются габаритные размеры молекул. Кроме этого, размеры молекул становятся соизмеримыми с межмолекулярными расстояниями. Это приводит к тому, что молекулы  $Hal_2$  принимают квазисферическую форму и образуют плотноупакованную структуру с максимальным числом молекул в своем окружении. По-видимому, механизм образования кристаллической структуры галогенов такой же как и у более простых веществ ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) и определяется вращательной способностью молекул в узлах кристаллической решетки.

К числу молекулярных ван-дер-ваальсовых веществ, по-видимому, следует отнести вещества, образованные молекулами в виде угольковых, слоистых, циклических и цепочных структур, образованных атомами V и VI групп.

**Молекулярные валентные вещества** отличаются электростатическим («физическим») характером межмолекулярных связей. Молекулярные валентные вещества отличаются от молекулярных ван-дер-ваальсовых веществ тем, что у ван-дер-ваальсовых веществ межмолекулярные расстояния существенно больше собственных размеров структурообразующих молекул, тогда как у молекулярных валентных веществ эти размеры приблизительно одинаковы. Отличительной особенностью молекулярных веществ является то, что в процессе образования вещества молекулы, выступая в роли структурообразующих элементов, сохраняют свою изначальную индивидуальность.

Критический анализ сегодняшних представлений о строении металлических и ионных веществ показал на несостоятельность, лежащих в их основании структурных моделей. В этом отношении модель молекулярного строения рассмотренных выше простых молекулярных веществ, структурообразующими элементами которых выступают простые двухгомоатомные молекулы, стала предпосылкой для построения альтернативной модели молекуляр-

ного строения так называемых *металлических и ионных веществ* [14, 19]. По структурному признаку металлические и ионные вещества следует отнести к категории валентных веществ.

Основным возражением против принятой в настоящее время модели свободных электронов металлических веществ является присущая атомам и ионам чрезвычайно высокая электрическая активность, которая запрещает создание устойчивых веществ на основе электрон-ионной плазмы в принципе. Есть все основания для утверждения, что структурными элементами металлических кристаллов выступают не ионы, как это принято полагать в существующих теориях, а двухатомные молекулы.

Общий подход к описанию структурообразования молекулярных валентных веществ основан на обусловленности надмолекулярной структуры вещества структурой образующих их молекул. Надмолекулярная структура вещества представляет собой систему определенным образом упорядоченных между собой молекул. Под упорядочением молекул понимается определенное взаимосогласованное расположение молекул в пространстве. Единственной причиной взаимного влияния молекул друг на друга являются сами молекулы с характерным распределением зарядов в виде электрического момента соответствующего порядка.

Молекулярный уровень вещества представляют двухатомные квадрупольные молекулы. В конденсированном состоянии молекулы находятся на близких расстояниях и существенными становятся взаимодействия между локальными дипольными моментами, принадлежащими разным молекулам. Возникающие при этом силы диполь-дипольных взаимодействий являются направленными, которые формируют вполне определенное пространственное расположение молекул. По сути, пространственная симметрия молекул причинно предопределяет надмолекулярную архитектуру вещества.

Показательным примером правомерности гипотезы молекулярного строения веществ могут служить щелочные металлы [14]. Атомы I группы ( $X = Me$ ) таблицы Менделеева изоструктурны атому водорода [7, 8], который возглавляет ряд простых молекулярных двухгомоатомных веществ. Данное обстоятельство позволяет выдвинуть гипотезу молекулярного строения металлов  $Me_2 (=X_2)$ , механизм образования которых такой же как у рассмотренных выше простых двухгомоатомных молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Hal_2$  [7, 12].

Гипотеза *молекулярного строения металлов* [14] заключается в том, что решетка металлов состоит не из ионов (как в модели свободных электронов [16]), а из двухатомных молекул. Это означает, что в роли структурообразующих единиц кристалла выступают двухатомные молекулы, а их молекулярные орбиты находятся точно в положении узлов кристаллической решетки.

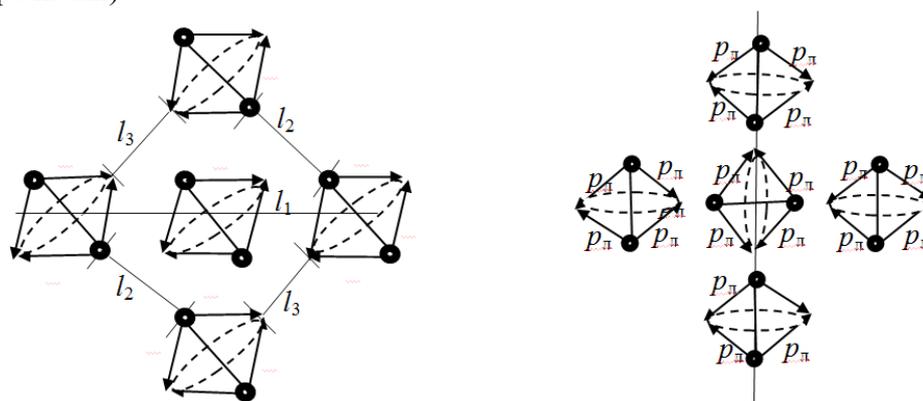
Обоснованием этой модели может служить тот факт, что в газовой фазе щелочные металлы находятся в молекулярном состоянии. В процессе конденсации (при фазовом переходе) молекулы в твердом состоянии сохраняют свою индивидуальность, то есть они не диссоциируют и не ионизируются. Подтверждением тому может служить наличие устойчивых структур, типа димеров  $Me_2$ , тримеров  $Me_3$ , тетрамеров  $Me_4$  и тому подобное [14].

Итак, в молекулярной модели вещества металлические кристаллы представляют пространственную решетку, узлами которой выступают молекулы. Формирование кристаллической структуры обязано направленным электростатическим силам взаимодействия между зарядами и дипольными моментами остовов атомов [7, 8]. В этом отношении металлические кристаллы подобны молекулярным кристаллам, типа азота, кислорода, галогенов и тому подобное, у которых узлами решетки выступают двухатомные молекулы  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Hal_2$  [15]. Различие между структурными типами кристаллов объясняется различием электронных конфигураций молекул и в первую очередь степенью перекрывания молекулярных орбит. У молекул металлов потенциалы ионизации относительно небольшие и электроны на связях делокализованы, что приводит к перекрыванию молекулярных орбит металлов. У молекулярных простых веществ молекулярные орбиты не перекрываются и перенос электронов по связям оказывается затрудненным [14, 20].

В результате взаимодействия локальных дипольных моментов, присущих квадрупольным молекулам, молекулы стремятся выстроиться относительно друг друга так, чтобы система приняла минимум потенциальной энергии. С одной стороны, молекулы стремятся

сблизиться благодаря силам диполь-дипольного взаимодействия, так что выделенная (центральная) молекула стремится окружить себя максимальным числом молекул, а с другой, – этому противодействуют кулоновские силы, возникающие в результате взаимного отталкивания разноименных зарядов остовов и электронов, находящихся на полюсах квадрупольных моментов.

В качестве примера формирования надмолекулярной структуры на основе концепции валентной связи на рис. 4 представлена схема взаимного расположения молекул в центрированной квадратной элементарной ячейке. Здесь каждая молекула представлена в виде пары остовов-катионов (показаны черными кружками), которые совместно с электронами надмолекулярной орбите (показаны пунктиром) образуют локальные дипольные моменты  $p_{\text{л}}$  (показаны стрелками).



**Рис. 4.** Схемы возможных вариантов взаимной ориентации молекул в центрированной квадратной решетке. Слева: схема с ориентацией молекул, благодаря преимущественно диполь-дипольным взаимодействиям; справа – схема с ориентацией молекул, благодаря взаимодействиям преимущественно между разноименными зарядами на полюсах молекул. Молекулы в узлах решетки изображены в виде квадрупольей, образованных локальными дипольными моментами  $p_{\text{л}}$  (показаны стрелками) и электронами молекулярных орбит (показаны пунктирными эллипсами); черными кружками обозначены катионы-остовы в составе молекул.

На рис. 4 приведены две схемы, соответствующие различной взаимной ориентацией молекул. Слева на рисунке приведена схема с антипараллельной ориентацией локальных дипольных моментов  $p_{\text{л}}$ , принадлежащих каждой паре близлежащих молекул. Такое расположение молекул обязано действию направленных сил диполь-дипольного притяжения. Справа на данном рисунке приведена схема с кратчайшими расстояниями между разноименными зарядами близлежащих молекул. Такая конфигурация обязана совместному действию кулоновских сил между зарядами электронов на молекулярной орбите и катионов-остовов.

Важно отметить, что правильная структура типа центрированного квадрата может быть реализована только в том случае, если молекула имеет квадрупольное строение. Это показательный пример того, что структурная организация на молекулярном уровне определяется структурой самих молекул.

Пример плоской элементарной ячейки по рис.4 можно распространить на объемную ячейку. Действительно, квадратную центрированную ячейку можно рассматривать как одну из шести граней гранецентрированной кубической ячейки, которая является элементарной ячейкой кубической плотноупакованной структуры, характерной для металлических кристаллов [14, 16, 17]. Квадрупольная структура двухатомных молекул также несет информацию структурообразовании объемно-центрированных кубических структур кристаллов щелочных металлов. В этом случае чтобы удовлетворить условию взаимной ортогональности дипольных моментов всех молекул, необходимо выделенную (центральную) молекулу ориентировать вдоль одной из диагоналей куба.

Устойчивость надмолекулярной структуры определяется энергией связи между молекулами. Энергия связи определяется как совокупность энергий притяжения и отталкивания; для схемы с диполь-дипольной ориентацией (рис. 4) в первом приближении можно записать

$$u = -\frac{p_d^2}{l_1^3} k_1 + \frac{q_n^2}{l_2} k_{2q} + \frac{q_e^2}{l_3} k_{2e}, \quad (14)$$

где первое слагаемое представляет энергию взаимного притяжения молекул, обусловленную притяжением локальных диполей  $p_d$ ; второе и третье слагаемые представляют энергию взаимного отталкивания молекул, обусловленную энергией взаимодействия между одноименными зарядами (электронов  $q_e$  и катионов  $q_n$ );  $l_1$  – расстояние между диполями близлежащих молекул;  $l_2$  – расстояние между катионами выделенной (в центре рисунка) молекулой и катионами двух молекул из ближнего окружения;  $l_3$  – расстояние между электронами на молекулярных орбитах выделенной молекулы и двух молекул из ближнего окружения (рис. 4);  $k_1, k_{2q}, k_{2e}$  – коэффициенты, учитывающие взаимное расположение молекул и кооперативный характер их взаимодействия.

Энергия по (14) соответствует минимуму потенциальной функции, образуемой составляющими энергии притяжения и отталкивания, которые имеют разные степенные зависимости от расстояния  $l$ . Энергия связи валентных веществ, таких как металлические и ионные вещества, оказывается достаточно большой и соизмеримой с энергией химических (ковалентных) связей. Это объясняется тем, для валентных веществ характерны плотноупакованные структуры с предельно малыми расстояниями между молекулами [5, 7].

Обоснование гипотезы молекулярного строения щелочных металлов дано в работе [14].

Другим не менее важным объектом критического анализа стали представления, лежащие в основании строения *ионных веществ*. Ионные системы образуются в результате взаимодействия атомов, принадлежащих крайним группам таблицы Менделеева. Сегодняшние представления о строении ионных кристаллов основываются на предположении о том, что в процессе кристаллизации атомы металла  $Me$  диссоциируют, образуя катионы  $Me^+$ , и передают свои валентные электроны атомам галогенов  $Hal$ , образуя анионы  $Hal^-$ . Считается, что эти катионы и анионы выступают в роли структурообразующих элементов ионных кристаллов  $MeHal$ , так что ионная система представляет решетку, в узлах которой расположены квазиточечные заряды.

Однако такая упрощенная модель имеет ряд существенных недостатков, главным из которых является приближение точечных, статических зарядов [5, 7]. Дело в том, что радиусы ионов соизмеримы с межионными расстояниями и характер межионных взаимодействий существенно отличается от взаимодействий гипотетических точечных зарядов. Что касается распределения зарядов в модели ионной решетки, то на этот счет возникает принципиальное возражение. Данная модель не удовлетворяет основополагающей теореме Ирншоу, которая гласит о том, что система статических зарядов не может быть устойчивой в принципе. Имеются и другие возражения в отношении правомерности модели «ионной связи» щелочногалогидных кристаллов [19].

Можно предложить логически последовательную и физически обоснованную модель молекулярного строения "ионных" систем [19]. В молекулярной модели **щелочногалогидные кристаллы** представляют пространственную решетку, узлы которой составляют молекулы. Молекулярные двухэлектронные орбиты точно совмещены с узлами решетки. Формирование кристаллической структуры обязано направленным электростатическим силам взаимодействия между зарядами остовов атомов, образующих молекулы, с одной стороны, и зарядами электронов на молекулярных орбитах, – с другой [7, 19]. В этом отношении "ионные" кристаллы напоминают молекулярные кристаллы типа азота, кислорода, галогенов и тому подобное, у которых узлами решетки выступают двухатомные молекулы  $N_2, O_2, Hal_2$  соответственно [15]. Различие между ними связано в первую очередь наличием у узловых молекул дипольного момента (в случае молекул ионных кристаллов) или их отсутствием (в случае молекулярных кристаллов). В обоих случаях формирование кристаллической решетки осуществляется благодаря межмолекулярным взаимодействиям, имеющим валентную электростатическую природу.

Основным аргументом в пользу молекулярного строения ионных систем является тот факт, что атомы галогенов и щелочных металлов, находясь в газовой фазе, стремятся перейти

в связанное молекулярное состояние. В процессе конденсации нет причин для диссоциации и ионизации молекул, так что в твердом состоянии они сохраняют свою индивидуальность. Подтверждением тому может служить наличие в природе устойчивых структур, типа димеров  $\text{Me}_2\text{Hal}_2$ , тримеров  $\text{Me}_3\text{Hal}_3$ , тетрамеров  $\text{Me}_4\text{Hal}_4$  и тому подобное. Таким образом, есть все основания для утверждения, что структурными элементами ионных кристаллов выступают не ионы, как это принято полагать в существующих теориях, а двухатомные молекулы [19].

Согласно модели кольца на оси молекулы галогениды щелочных металлов  $\text{MeHal}$  представляют ковалентно связанные между собой катионы атомов галогена  $\text{Hal}^+$  и щелочного металла  $\text{Me}^+$ . Ковалентная связь образуется в результате переноса валентных электронов с атомов  $\text{Hal}$  и  $\text{Me}$  и их обобществления на молекулярной орбите. Плоскость орбиты располагается между катионами атомов металла и галогена перпендикулярно линии связи между катионами. Молекулы  $\text{MeHal}$  имеют характерную для двухатомных молекул квадрупольную конфигурацию. Устойчивость молекул обеспечивает баланс 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  $\text{MeHal}$  такой же, как и у гомоатомных двухэлектронных молекул (типа молекул водорода, азота, кислорода) [15]. Отличие лишь в том, что молекулярная орбита находится не посередине как у молекул из одинаковых атомов, а смещена в сторону катиона  $\text{Hal}^+$ . Этим собственно объясняется природа и механизм возникновения дипольного момента у молекул  $\text{MeHal}$ . Вместе с этим, электроны на молекулярной круговой орбите делокализованы (радиус молекулярной орбиты намного превышает радиусы катионов) и, находясь между катионами  $\text{Hal}^+$  и  $\text{Me}^+$ , определяют тем самым максимум в распределении электронной плотности в молекулах. Такое электронное строение молекул  $\text{MeHal}$  создает необходимые условия для образования молекулярных "ионных" кристаллов, структурными единицами (строительными элементами) которых выступают двухатомные молекулы  $\text{MeHal}$ .

Наличие у молекул дипольного момента приводит к тому, что соседние молекулы стремятся принять по отношению друг другу антипараллельную ориентацию  $\uparrow\downarrow$ . При такой ориентации молекул энергия диполь-дипольного притяжения достигает максимума, что дает существенный вклад в результирующую энергию межмолекулярных взаимодействий. Этим объясняется тот факт, что энергия связи "ионных" кристаллов намного больше, чем у молекулярных ван-дер-ваальсовых веществ. Наблюдаемое между ними различие чисто количественное и не затрагивает их единой молекулярной основы.

Модель молекулярного строения щелочногалогенидных кристаллов согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Рефлексы, получаемые рентгеновским методом, соответствуют максимумам в распределении электронной плотности кристалла, которым в предлагаемой модели соответствуют двухэлектронные молекулярные орбиты, фактически являющимися узлами кристаллической решетки. В рамках молекулярной модели "ионных" кристаллов удается объяснить их наблюдаемые свойства [15].

В пользу модели молекулярных валентных веществ могут служить и более общие соображения. Известно, что *структурные факторы жидких веществ* и расплавов мало отличаются друг от друга. Зависимости структурных факторов от безразмерного аргумента  $K/K_1$  ( $K$  – вектор рассеяния когерентного излучения,  $K_1$  – координата первого пика структурного фактора) практически совпадают между собой. Это означает, что при всех различиях параметров структурообразующих молекул они формируют вполне определенную и единообразную для большинства жидких веществ надмолекулярную структуру [21].

*Явление кристаллизации* веществ также подтверждает данный вывод. Действительно, наблюдаемая у кристаллов пространственная симметрия – это следствие пространственной симметрии структурообразующих микрочастиц. Это означает, что для структурной организации кристаллов исходные микрочастицы должны обладать электрическими моментами (дипольными или квадрупольными), через посредство которых может реализоваться механизм структурообразования. С другой стороны, электрические моменты – это принадлежность сугубо молекул. Отсюда следует, что в узлах кристаллической решетки должны находиться молекулы.

## 6. Структурная устойчивость вещества

Проблема структурной организации вещества самым непосредственным образом связана с проблемой устойчивости надмолекулярной структуры вещества. Устойчивость любой атомно-молекулярной системы определяется, с одной стороны, характером и интенсивностью взаимодействий между образующими ее структурными элементами, а, с другой стороны, – интенсивностью внешних воздействий (таких как температура, давление, электрические поля и тому подобное).

В рамках теории устойчивости Гиббса в качестве критерия устойчивости вещества выступает свободная энергия Гиббса  $\Delta G$ , которая связана с энтальпией  $\Delta H$  и энтропией  $\Delta S$ , которые в свою очередь, зависят от температуры  $T$  и давления  $P$ , так что [22]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ и } \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (15)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии.

Система будет находиться в устойчивом состоянии, если  $\Delta G < 0$ . Отрицательная величина  $\Delta G$  (соответствующая определенным величинам температуры и давления) является свидетельством потери устойчивости данной структуры. Термодинамическое соотношение, по сути, устанавливает связь между внутренней энергией  $\Delta U$  и энтропийным вкладом  $T\Delta S$ , имеющим смысл фактора разупорядочения элементов структуры. Но в рамках термодинамики физический смысл явления устойчивости вещества не раскрывается.

Эта проблема разрешается в рамках молекулярной модели вещества.

Влияние внешнего воздействия на структуру вещества проявляется в том, что тепловая энергия, определяемая температурой внешней среды, передается веществу путем возбуждения у составляющих это вещество молекул тепловых колебаний. Интенсивность  $A^2$  колебаний (с амплитудой  $A$ ) является однозначной функцией температуры [15]

$$\frac{m\omega^2 A^2}{2} = kT, \quad (16)$$

где круговая частота колебаний  $\omega$  является функцией энергии межмолекулярных взаимодействий  $u$ .

Так что в рамках классических представлений молекулы в узлах кристаллической решетки совершают упругие колебания с амплитудой  $A$  и частотой  $\omega$ . В структурном отношении тепловые колебания молекул проявляются в том, что периодическое отклонение молекул от своего среднего (узлового) положения приводит, с одной стороны, к уменьшению эффективного межмолекулярного расстояния, а с другой стороны, сближаясь, они оказывают друг на друга механическое (внутреннее) давление. Это приводит к зависимости межмолекулярного расстояния от температуры, которую можно представить в виде

$$l(T) = l_0 + 2\Delta l - 2\Delta A, \quad (17)$$

где  $l_0$  – расстояние между молекулами при температуре абсолютного нуля;

$\Delta l$  – приращение межмолекулярного расстояния, вызванное тепловым давлением;

$\Delta A$  – смещение молекулы относительно своего среднего положения, обусловленное колебаниями молекул с амплитудой  $A$ .

Текущее расстояние  $l(T)$  между молекулами определяется двумя встречными процессами, обусловленными тепловым расширением и внутренним давлением. Отправной точкой зависимости  $l(T)$  служит температура абсолютного нуля. В этой точке межмолекулярные колебания отсутствуют, и расстояние между молекулами соответствует невозмущенному состоянию вещества,  $l = l_0$ . Повышение температуры приводит к возникновению колебаний молекул относительно своего среднего положения. В результате этого молекулы периодически сжимаются, и среднее расстояние  $l$  сокращается в соответствии с (17).

В свою очередь уменьшение межмолекулярного расстояния приводит к изменению составляющих энергий притяжения и отталкивания в соответствии с формулами межмолеку-

лярного взаимодействия, типа (13). В области низких температур преобладают силы отталкивания, о чем свидетельствует положительный знак коэффициента теплового расширения веществ, и  $\Delta l > \Delta A$ . По мере повышения температуры амплитуда колебаний увеличивается и встречные эффекты теплового расширения и амплитудного вклада тепловых колебаний выравниваются  $\Delta l \approx \Delta A$ . Этой области соответствует относительно постоянный уровень внутренней энергии, о чем свидетельствуют данные температурных зависимостей теплоемкости и коэффициента теплового расширения. Дальнейшее повышение температуры приводит к дальнейшему увеличению амплитуды тепловых колебаний, действие которых проявляется в повышении внутреннего давления. При достижении критической амплитуды колебаний молекул, силы внутреннего давления становятся больше межмолекулярных сил, удерживающих вещество в связанном состоянии. В результате этого тепловые колебания разрывают межмолекулярные связи и вещество переходит в другое агрегатной состояние.

В конденсированном состоянии вещество может претерпевать различные структурные превращения. Даже у простых веществ типа молекулярных ван-дер-ваальсовых веществ в области низких температур наблюдаются структурные переходы. Например, кристаллический азот в процессе изменения температуры имеет три последовательно сменяющихся структурных модификации: кубическую плотноупакованную, гексагональную и тетрагональную. Каждый фазовый переход сопровождается увеличением свободного объема и соответственно увеличением приращения межмолекулярного расстояния  $\Delta l$ ; при этом амплитуда тепловых колебаний остается практически неизменной. В результате внутреннее давление ослабляется и вещество переходит в более устойчивую для данных температуры и давления структуру.

Небезынтересным представляется структурообразование металлов, которое проявляется в том, что в зависимости от температуры наблюдается вполне определенный порядок следования структурных модификаций: сначала идет структура с гексагональной плотнейшей упаковкой, затем структура с кубической плотнейшей упаковкой и, наконец, объемноцентрированная кубическая структура [23]. Такое поведение находит свое простое объяснение в рамках рассмотренной выше осцилляционной модели тепловых колебаний молекул в узлах кристаллической решетки.

В области температур, близкой к нулю, амплитуда тепловых колебаний относительно невелика и кристалл имеет предельно высокую для него плотность, которой соответствует гексагональная структура. По мере повышения температуры амплитуда тепловых колебаний увеличивается и при достижении критической для данного кристалла температуры кристалл переходит в структуру с меньшей плотностью и соответственно с большим свободным объемом и большим межмолекулярным расстоянием. Поэтому давление, оказываемое со стороны тепловых колебаний, ослабляется и кристалл превращается в кубическую менее плотную структуру, реализуемую в гранецентрированной ячейке. При дальнейшем повышении температуры внутреннее давление под действием тепловых колебаний молекул продолжает увеличиваться и при соответствующей температуре данная структура также разрушается и сменяется объемноцентрированной структурой, имеющей меньшую плотность и большее межмолекулярное расстояние. Эта структура сохраняется вплоть до температуры плавления, при которой внутреннее давление, создаваемое тепловыми колебаниями молекул, становится достаточным для разрушения кристаллического порядка и вещество переходит в неупорядоченное состояние расплава. При достижении температуры кипения внутреннее давление, создаваемое тепловыми колебаниями, окончательно разрывает межмолекулярные связи, и вещество переходит в газовую фазу.

Давление, оказываемое на вещество, приводит к обратному эффекту. Под действием внешнего давления плотность вещества увеличивается, а свободный объем и соответственно межмолекулярные расстояния уменьшаются, что приводит к увеличению энергии межмолекулярных связей и соответственно к повышению устойчивости вещества [17, 18].

Фактически направленное изменение температуры и давления приводит к последовательной смене типа структурной симметрии кристалла, которая причинно обусловлена симметрией молекул и их пространственной ориентацией.

Количественной мерой энергии связи  $u$  вещества может служить его температура кипения  $T_{\text{кип}}$  как показатель начала процессов разрыва межатомных или межмолекулярных связей, так что  $u = \kappa T_{\text{кип}}$  (где  $\kappa$  – постоянная Больцмана). Физический смысл этого соотношения заключается в том, что при достижении температуры  $T_{\text{кип}}$  кинетическая составляющая энергии тепловых колебаний молекул становится равной потенциальной составляющей внутренней энергии и вещество теряет свою устойчивость.

С другой стороны, как показывает анализ литературных данных, температура кипения  $T_{\text{кип}}$  в изоструктурных рядах благородных газов, простых двухгомоатомных ван-дер-ваальсовых веществ и щелочных металлов (относящихся к подклассу валентных веществ) прямо пропорциональна энергии межмолекулярной связи  $u$  вещества, так что  $T_{\text{кип}} = cu$ , где коэффициент пропорциональности  $c$  соответствует крутизне данной зависимости. Физический смысл данной закономерности заключается в том, что температура  $T_{\text{кип}}$  однозначно определяется величиной энергии межмолекулярной связи.

У валентных молекулярных веществ, образованных молекулами изоструктурного ряда  $\text{Al}_2 - \text{Ga}_2 - \text{Sr}_2 - \text{Tl}_2$ , эта закономерность выражена менее заметно. У такого рода веществ наблюдаемые отклонения от линейной зависимости, по-видимому, связаны с наложением на межмолекулярные тепловые колебания внутримолекулярных колебаний (колебаний атомов на ковалентной связи молекул), которые становятся заметными в области достаточно высоких температур.

Надо отметить, что определенные закономерности наблюдаются и в отношении температур кипения  $T_{\text{кип}}$  и плавления  $T_{\text{пл}}$ . У благородных газов это отношение  $T_{\text{кип}} / T_{\text{пл}}$  не превышает 1.05. Это означает, что после перехода атомов в связанное состояние сразу же начинается процесс их упорядочения, а при температуре  $T_{\text{пл}}$  эти процессы завершаются формированием кристаллической структуры. У простых молекулярных ван-дер-ваальсовых веществ данное отношение находится в пределах 1.2-1.6. У щелочных металлов, относящихся к подклассу молекулярных валентных веществ, отношение  $T_{\text{кип}} / T_{\text{пл}}$  достигает уже до 3.1-3.6.

Единственным объяснением наблюдаемого различия температурных областей существования расплава ( $T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}$ ) может служить предположение о молекулярном строении вещества. Действительно, если следовать принятой в настоящее время модели «желе», то поведение щелочных металлов должно быть больше похожим на поведение благородных газов, и  $T_{\text{кип}} \approx T_{\text{пл}}$ , поскольку устойчивость кристалла и его расплава определяется в рамках данной модели только энергией связи между ионами электрон-ионной плазмы. Но вместо ожидаемых ионов в парах преобладают мономерные атомы, присутствие которых модель «желе» не объясняет [24].

Различие температур  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{пл}}$  должно свидетельствовать о том, что в системе присутствуют как минимум две структуры, устойчивость которых характеризуется температурами  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{пл}}$ . В молекулярной модели вещества – это надмолекулярная структура, которой соответствует температура  $T_{\text{пл}}$ , и молекулярная структура, которой соответствует температура  $T_{\text{кип}}$ . В области высоких температур вещества следует учитывать два встречных процесса – диссоциацию молекул, уменьшающую число, и процессы переброса молекул  $\text{X}_2$  через энергетический барьер  $u_{\text{с}}$  сублимации. Уже при температурах порядка 1000 К вероятность разрыва молекулярных связей становится достаточно высокой. При этом надо учитывать и то, что вероятность отрыва атомов с поверхности вещества существенно выше, чем сублимация молекул, поскольку масса атомов  $\text{X}$  вдвое меньше массы молекул  $\text{X}_2$ , и для отрыва молекул  $\text{X}_2$  требуется энергия вдвое больше, чем для атомов  $\text{X}$ . Действительно, в составе паров щелочных металлов преобладают атомы  $\text{X}$  [24]. По сути, это означает, что для того чтобы разрушить надмолекулярную структуру, нужно сначала разрушить молекулярную структуру.

Существенным представляется и то, что с повышением температуры вероятность испарения димеров  $\text{X}_2$  повышается в соответствии экспоненциальным законом  $N = N_0 \exp\left(-\frac{u_{\text{с}}}{kT}\right)$ , где  $N_0$  – число молекул при низкой температуре,  $kT$  – тепловая энергия. Наличие димеров  $\text{X}_2$  в составе паров щелочных металлов подтверждается экспериментом.

Причем их концентрация повышается с повышением температуры испарения. Например, при температуре 1000 К концентрация димеров лития и натрия достигает (15-20)% [24]. Объяснить наличие димеров в парах щелочных металлов можно только, если принять гипотезу молекулярного строения вещества.

Исходя из молекулярной модели вещества, можно сформулировать основные принципы структурообразования веществ. В основе законов структурообразования вещества лежат законы электростатики и электродинамики, определяющие природу и механизм взаимодействия эффективных электрических зарядов и электрических моментов, присущих атомам и молекулам: образование атомов основано на взаимодействии электрических зарядов электронов и нуклонов; образование молекул основано на взаимодействии эффективных зарядов и локальных дипольных моментов атомов; образование надмолекулярной структуры вещества основано на взаимодействии эффективных электрических моментов (в том числе локальных зарядов, диполей, квадрупольей), присущих молекулам.

## Заключение

Сегодняшняя наука о веществе находится на уровне феноменологического описания свойств вещества и не готова предложить физически обоснованную модель структурообразования вещества. Причина тому заключается в отсутствие у известных теорий исходного основополагающего звена, каковым является атом. Именно электронное строение атомов предопределяет природу и механизмы межатомных и межмолекулярных взаимодействий, которые лежат в основе структурообразования и самоорганизации природных веществ.

Сегодняшний этап исследований в области электронного строения вещества связан с надеждами на восстановление целостного учения о веществе, исходя из присущего веществу единства свойств, состава, строения и структурной организации вещества. Необходимо преодолеть сложившуюся систему знаний в области строения вещества и создать условия для овладения и изучения природы и механизмов структурообразования, основанных на понимании электронного строения атомов и молекул. Необходима смена парадигмы в науке о веществе. Фактически это означает возврат к классическому мировоззрению, опирающемуся на рациональное постижение окружающего мира, включая природные явления самоорганизации вещества

Сегодня создание совершенной (прогностической) теории вещества приобрело чрезвычайную актуальность в связи запросом практики на теоретическое и методическое обеспечение *высоких технологий, в первую очередь нанотехнологий* [25].

## Выводы

1. Разработаны основы теории электронного строения вещества, в которой заложены причинно-следственные связи между электронным строением атомов и молекул и строением вещества. С ее помощью достигается описание связи между микро- и макроскопическими уровнями вещества, а создаваемая теория вещества принимает статус прогностической теории, то есть теории, предсказывающей свойства вещества на основании данных о строении атомов и молекул. Она логически и методически выверена и может служить концептуальным основанием для последующего уточнения и более детальных проработок ее отдельных положений. Теория опирается на законы электростатики и электродинамики и по своей сути является классической; по статусу она может быть отнесена к категории *ab initio*. По сути, в рамках предложенного подхода решена генеральная проблема теоретической химии – разработаны основы прогностической теории вещества как основы высоких технологий, в том числе технологии атомно-молекулярной сборки, то есть технологии создания искусственных веществ с заданными эксплуатационными свойствами.
2. Установлено, что все вещества имеют атомно-молекулярное строение. У вещества три структурных уровня: атомный, молекулярный и надмолекулярный. Атомный уровень предопределяет построение молекулярного уровня, а молекулярный уровень, в свою очередь, предопределяет построение надмолекулярного уровня. По признаку структурообразования все вещества подразделяются на атомные и молекулярные.

3. Исходным звеном и ключевым элементом для понимания природы и механизмов структурообразования вещества выступает атом. В электронной структуре атома заложена информация о механизмах связывания атомов. Атом выполняет свою структурообразующую функцию при формировании надатомной структуры атомных веществ и при построении молекул. Связывание атомов имеет электрическую природу, а механизм связывания атомов опирается на фундаментальное явление природы, которое проявляется во взаимодействии эффективных электрических зарядов и электрических моментов, присущих атомам.
4. Образование молекул основано на явлении самоионизации атомов и последующей передаче освободившихся в процессе ионизации электронов на создание общей молекулярной орбиты, вступающих в связь атомов. Созданная таким образом ковалентная связь является универсальным и единственным механизмом «химического» связывания атомов в молекулы. В природе нет других видов связей, типа металлических или ионных связей, кроме ковалентных.
5. Молекулы, как самостоятельные структурные единицы, выступают в качестве структурообразующих элементов при формировании надмолекулярной структуры молекулярных веществ. В составе вещества молекулы сохраняют свою индивидуальность.
6. Устойчивость вещества зависит от соотношения между энергией межатомных или межмолекулярных связей, с одной стороны, и интенсивностью внешних воздействующих полей, – с другой. В зависимости от этого соотношения вещество может находиться в одном из состояний: твердом (аморфном или кристаллическом), жидком, газообразном и плазменном. Все эти состояния вещество проходит в процессе направленного воздействия на него со стороны физических полей, – тепловых, механических, электрических, магнитных. В этом отношении под структурообразованием вещества следует понимать стремление системы электрически активных элементов (атомов и молекул) занять устойчивое состояние при заданных термодинамических параметрах. Понимание устойчивости вещества, как его способность противодействовать внешним воздействиям, по сути, раскрывает природу и механизм реакционной способности веществ, как потенциальной возможности разрыва ковалентных связей исходного веществ под воздействием электрически более активных молекул другого более «реакционного» вещества.

## Литература

- [1] Кузнецов В.И. Общая химия: Тенденции развития. М.: Высш. шк. 1989. 288с.
- [2] Соловьев Ю. И. и др. История химии. М.: Просвещение. 1984. 335с.
- [3] Потапов А.А. Электронное строение атомов. Регулярная и хаотическая динамика. М.: Ижевск. 2009. 264с.
- [4] Потапов А.А. Электронное строение атома: основа периодической системы элементов. *Бутлеровские сообщения*. 2008. Т.13. №1. С.12-37.
- [5] Потапов А.А. Деформационная поляризация: поиск новых моделей. Новосибирск: Наука. 2004. 511с.
- [6] Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир. 1980. Т.1. 584с.
- [7] Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов. М.: РИОР: ИНФРА-М. 2013. 299с.
- [8] Потапов А.А. Природа и механизм образования ковалентной связи. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.32. №10. С.1-17.
- [9] Потапов А.А. Ренессанс классического атома. М.: Издательский Дом “Наука”, LAP LAMBERT Academic publishing. 2011. 444с.
- [10] Флайгер У. Строение и динамика молекул. М.: Мир. 1982. Т.1, 2. 872с.
- [11] Потапов А.А. Наука о веществе: состояние исследований. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.24. №1. С.1-15.
- [12] Бор Н. Избранные научные труды. М.: Наука. 1970. 584с.
- [13] Потапов А.А. Наука о веществе: перспективы построения прогностической теории. *Бутлеровские сообщения*. 2011. Т.24. №1. С.31-45.
- [14] Потапов А.А. Молекулярное строение металлов. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т.37. №1. С.131-137.

- [15] Потапов А.А. Благородные газы: строение и свойства: моногр. *Научное сотрудничество. «Наука сегодня: теория, практика, инновации»*. 2015. Т.7, с.72 - 177.
- [16] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. 1978. 792с.
- [17] Миллер У. Структурная неорганическая химия. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». 2010. 352с.
- [18] Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т.3. М.: Мир. 1988. 564с.
- [19] Потапов А.А. Молекулярное строение ионных кристаллов. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т.37. №1. С.124-130.
- [20] Потапов А.А. Природа и механизм проводимости полупроводников. *Путь науки*. 2014. №1. С.85-88.
- [21] Белашенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: «МИСИС». 2005. 408с.
- [22] Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир. 2002. 461с.
- [23] Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука. 1979. 184с.
- [24] Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства расплавов. М.: Наука. 1978. 309с.
- [25] Журавлева Л.М., Потапов А.А. Развитие отрасли нанотехнологий в России. Глава 2. М.: АНО Изд. Дом «Научное обозрение». 2014. 164с.