

ДОПОЛНИТЕЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Связевая проводимость в металлах

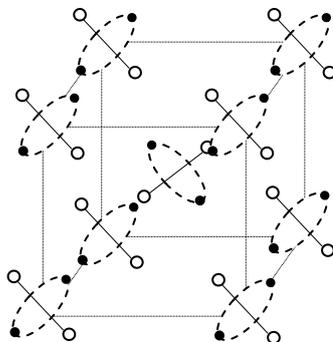
Потапов Алексей Алексеевич

Согласно модели "желе" ионный каркас металла погружен в электрон-газовую среду. Несмотря на ее известные недостатки[1], она оказалась чрезвычайно жизнеспособной, поскольку сумела удовлетворительным образом описать основные электрические и тепловые свойства металлов. В последующем модель "желе" легла в основу теории свободных и независимых электронов и зонной теории металлов.

Автором предлагается альтернативная модель - модель связевой проводимости. Суть данной модели можно пояснить на примере щелочных металлов в рамках диполь-оболочечной модели электронного строения атомов[2]. Ключевым пунктом модели переноса электронов по связям является гипотеза, которая заключается в том, что решетка металлов состоит не из ионов (как в модели "желе"), а из двухатомных молекул. 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 - не диссоциируют и не ионизируются.

На основании модели кольца на оси молекулы [3] двухатомные молекулы металлов можно представить как совокупность локальных дипольных моментов, образуемых жестко связанными между собой положительными зарядами катионов и отрицательных зарядов электронов на молекулярной орбите. На относительно малых расстояниях между молекулами начинают проявляться заряд-зарядовые и диполь-дипольные взаимодействия, которые стремятся развернуть молекулы так, чтобы их оси были взаимно перпендикулярными. При такой ортогональной ориентации молекул система приобретает минимум потенциальной энергии, соответствующий энергии связи между молекулами. Эта ориентация выделенной молекулы с ее окружающими восемью молекулами сохраняется и в кристаллической структуре металла и тем самым обеспечивает необходимые условия для образования упорядоченно структуры, например, объемно-центрированной кубической решетки. В аморфном состоянии трансляционная периодичность нарушается, но характер и интенсивность межмолекулярных взаимодействий остаются такими же, как у кристаллов.

Делокализованный характер распределения электронов на связях обеспечивает прыжковый механизм переноса активированных электронов вдоль ковалентных связей.



На рисунке приведена ОЦК-структура щелочного металла, узлы решетки которого образованы молекулами. Каждая из молекул представляет собой кольцо (показаны пунктиром) на оси молекулы (кружками показаны остовы атомов). Особенность

двухатомных молекул в том, что их круговые двухэлектронные (электроны показаны точками) орбиты создают объемное распределение электронной плотности в кристалле.

Проводимость металлического образца определяется числом электронов, преодолевших активационный барьер u_m , разделяющий круговые орбиты близлежащих молекул,

$$n_m = n_{n_0} \exp\left(-\frac{u_m}{kT}\right),$$

где n_{n_0} - общее число валентных электронов, kT - тепловая энергия. Такое поведение подтверждается имеющимися экспериментальными зависимостями удельного сопротивления типичных металлов от температуры, которое в области низких температур стремятся к нулю.

К классу молекулярно-ковалентных структур также могут быть отнесены металлы, образованные атомами III группы (*Al*, *Ga*, *In*, *Te*), а также переходные металлы. Согласно диполь-оболочечной модели у атомов III группы 3 валентных электрона, которые образуют 3 локальных дипольных момента, обеспечивая атомам высокую химическую активность. В обычных условиях атомы стремятся объединиться в более устойчивые молекулярные структуры. При этом из трех валентных электронов на образование ковалентной связи идут по одному валентному электрону от каждого атома. Оставшиеся два валентных электрона образуют относительно устойчивую пару связанных между собой эллиптических орбит остовов атомов в составе молекулы [2]. В результате переноса по одному электрону от каждого атома на молекулярную круговую орбиту атомы ионизируются, приобретая положительные заряды; образуется система зарядов, взаимодействия между которыми и обеспечивают условия для создания двухэлектронной ковалентной связи[3]. В этом отношении механизм образования димеров атомов III группы и переходных металлов такой же, как и димеров атомов щелочных металлов. Различия только в катионах атомов в составе молекулы: у атомов I группы – это остовы с зарядом $+q$, а у атомов III группы – валентная оболочка остова ионизированного атома, также имеющего заряд $+q$. Механизм проводимости у металлов, образованных из атомов III группы, такой же, как у щелочных металлов, т.е. межсвязевой, основанный на переносе электронов вдоль линий связывания атомов.

Анализ имеющихся данных по проводимости различных веществ подтверждает фундаментальность и универсальность связевой природы электронной проводимости.

Литература

1. Ашкрофт Н, Мермин Н. Физика твердого тела. Т.1 - М.: Мир,1979. - 400с.
2. Потапов А.А. Ренессанс классического атома. – М.: Издат. дом «Наука», 2011. – 444 с.; Ренессанс классического атома. Физические основы электронного строения атомов. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 444с.
3. Потапов А.А. Природа и механизмы связывания атомов – М.: РИОР: ИНФРА-М, 2013. – 295с.