

Полуколичественное моделирование электропроводности в металлах и неметаллах

Юрий В. Ганкин, Виктор Ю. Ганкин, Александр Л. Санин
Институт теоретической химии (ИТХ), Шрусбери, МА 01545

Ранее нами был разработан феноменологический подход (www.ITChem.com), который объяснял различия между образованием химической связи в твердых металлах и неметаллах. Мы показали, что атомы в твердых неметаллах связываются с помощью статических двухэлектронных ковалентных связей, а атомы в твердых металлах связаны динамическими одноэлектронными связями. Мы также представили количественные объяснения того, как различие в образовании связи определяет расхождение в свойствах (в первую очередь тепло- и электропроводностью) металлов и неметаллов и математическую модель, описывающую ковалентные связи. Основываясь на этих выводах, в настоящем докладе мы представляем полуколичественную модель электропроводности, описывающую зависимость электропроводности от параметров связи (энергии ионизации).

Изменение чистой (суммарной) энергии (E_{net}) системы с движущимся кольцом связывающих электронов, вращающихся по орбите в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей связанные ядра, было рассчитано в процессе решения системы трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными. Расчет проводился в следующих вариантах: одноэлектронная связь и двухэлектронная связь - в зависимости от того, один или два электрона вращаются в кольце, двигаясь по ходу связей. Оба данных крайних варианта рассматривались в одинаковых случаях: 1) ядра двигаются со скоростью, близкой к скорости вращения кольца электронов и 2) ядра не двигаются совсем, в то время как электроны находятся в процессе перехода. Данные системы, показанные на диаграммах, называются системами со свободными и замороженными ядрами. Информацию о концепциях «свободных» и «замороженных» молекул можно найти по адресу http://itchem.ru/dinamicheskaya_model_odnoelektronno. Кроме этих крайних вариантов, также были рассчитаны промежуточные системы – т.е. системы с разной степенью «заморозки» ядер.

Значения принятых обозначений для молекул с одинаковыми атомами (гомоатомных молекул) показаны на рисунке 1, а результаты расчетов представлены на рисунках 2 - 9.

В результате данных расчетов было установлено, что энергия системы увеличивается, когда кольцо, в котором вращаются связывающие электроны (один или два из них), движется вправо или влево от состояния равновесия. Соответственно, необходимо добавить энергию к системе для движения кольца по ходу связи. В процессе расчетов выяснилось, что необходимое количество

энергии зависит от количества (одного или двух) электронов, вращающихся в кольце, и от потенциалов ионизации атомов в исследуемой системе (рис. 2 и 3). Например, необходимо обеспечить 0,003 эВ дополнительной энергии в случае одноэлектронной связи для 25%-го перемещения кольца электронов, соединяющего атомы, чей потенциал ионизации (первая энергия ионизации - ПЭИ составляет 8 эВ. В случае, когда потенциалы ионизации атомов равны 4 эВ, необходимые затраты энергии составляют 0,03 эВ (рис.4). Если связь двухэлектронная, необходимые затраты энергии для 25%-го смещения двухэлектронного кольца составляют 0,12, 0,18, 0,21, и 0,21 эВ, при потенциалах ионизации атомов, равных 6, 10, 14 и 18 эВ соответственно (рис. 5). Таким образом, сопротивление движению двухэлектронного кольца по ходу связи от 40 до 70 раз выше, чем сопротивление движению кольца одноэлектронного.

Обобщенные взаимозависимости E_{net} от ПЭИ для гомоатомных молекул показаны на рисунке 6.

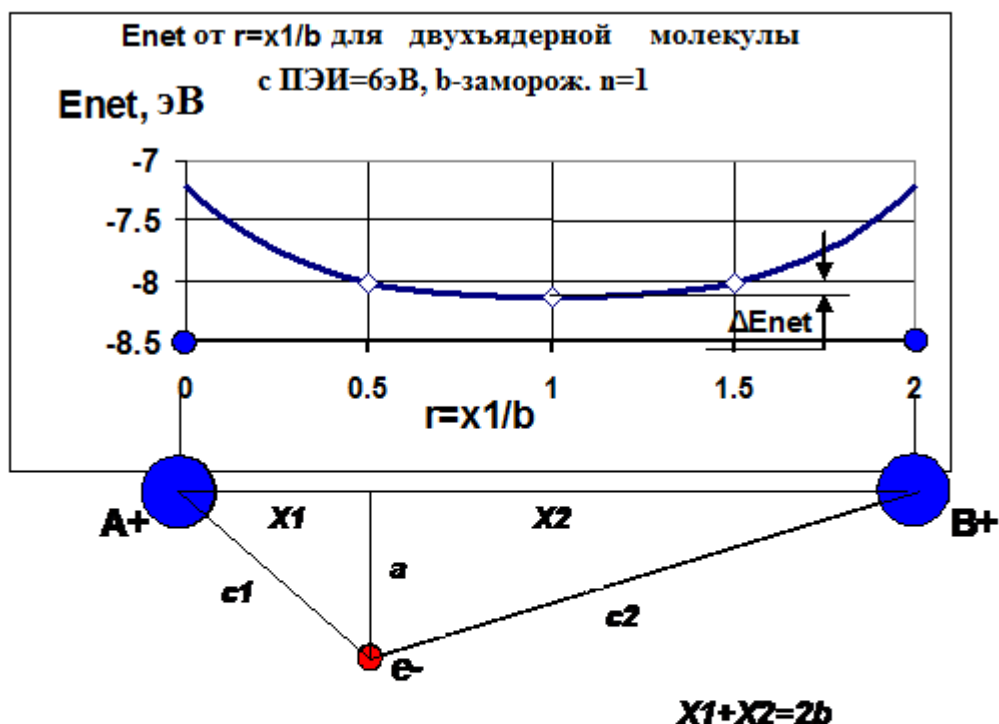
Более низкое сопротивление движению одноэлектронного кольца по ходу связи по сравнению с двухэлектронной связью представляет качественное объяснение более высокой скорости одноэлектронной изомеризации и более высокой электропроводности металлов по сравнению с легированными неметаллами. Атомы в металлах связаны динамической одноэлектронной связью, атомы в полиэтилене, легированном с помощью полиацетилена I_3 , который не является металлом, связаны двухэлектронной динамической связью. Различие в электропроводности в легированных неметаллах варьируется в диапазоне $10^5 - 10^6$ [$\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$] и $10^6 - 10^8$ в металлах. Таким образом, вычисленный коэффициент в 40-70 раз отличается от экспериментально полученного. С этого момента расчет можно рассматривать не только как количественную, но и качественную оценку того, насколько верна модель, выбранная для расчета. Он также полукваественно подтверждает правильность предложенного объяснения природы электрического тока.

Как было показано ранее в процессе расчетов для металлов, имеющих атомы, связанные одноэлектронной связью, выяснилось, что проводимость металлов может зависеть от ионизационных потенциалов атомов металла. Оценка расчетных данных показала, что зависимость коэффициента сопротивления металла от потенциалов ионизации атомов выражается кривой, имеющей минимум, т. е. имеет парадоксальный характер. Действительно трудно ожидать того, что увеличение значения потенциалов ионизации от 4 до 8 эВ приводит к 10-кратному увеличению электропроводности металла, а дальнейшее увеличение ионизационных потенциалов до 11 эВ вызывает двукратное снижение электропроводности. Однако, как можно увидеть на рисунках 7 и 8, сравнение расчетной зависимости с зависимостью электропроводности металла от потенциала ионизации атома (которая была выведена на основе экспериментальных данных) показало не только качественное, но и практически количественное совпадение данных зависимостей, рассчитанное на основе модели, а также результатов, полученных из оценки экспериментальных данных. Зависимость, полученная на основе экспериментальных данных, также представлена кривой, имеющей минимум. Более того, этот минимум находится, если расчет

производится в соответствии с моделью, в точке значения потенциала ионизации, равного 9 эВ, для атомов с замороженными ядрами, и равного 8 эВ при свободном ядре. Точка минимума на кривой, полученной в результате оценки экспериментальных данных для первой группы элементов (Li, Na, K, Rb, Cs) и серебра (Ag), меди (Cu) и золота (Au) находится на значении 7,5 эВ. Она расположена также на значении 8 эВ в случае ванадия (V), хрома (Cr), ниобия (Nb), молибдена (Mo), родия (Rh) и платины (Pt).

Вышеуказанные зависимости, рассчитанные для гомоатомных молекул, также можно применить к молекулам, состоящим из двух различных атомов. Например, в случае с хлоридом натрия NaCl, изменение чистой энергии E_{net} с движением двухэлектронного кольца по ходу связи (см. рис. 9) происходит аналогично данному изменению для гомоатомных неметаллов (ср. с рис. 5) и соотносится с известными данными о проводимости NaCl. Полученные результаты были представлены 10-14 сентября 2006 года на 232-м Национальном собрании Американского Химического Общества в Сан-Франциско, Калифорния.

Энергия и геометрия молекулы



$$E_{net} = PE + KE$$

$$PE = K_e e^2 (N_1 N_2 / (2b) - N_1 / c_1 - N_2 / c_2)$$

$$KE = K_e e^2 a^2 (N_1 / c_1^3 + N_2 / c_2^3) / 2$$

$$N = \sqrt{(FIE) / 13.595}$$

PE = potential energy

KE = kinetic energy

Рис 1. Геометрия и энергия молекулы.
Определение E_{net} и ΔE_{net} (dE_{net})

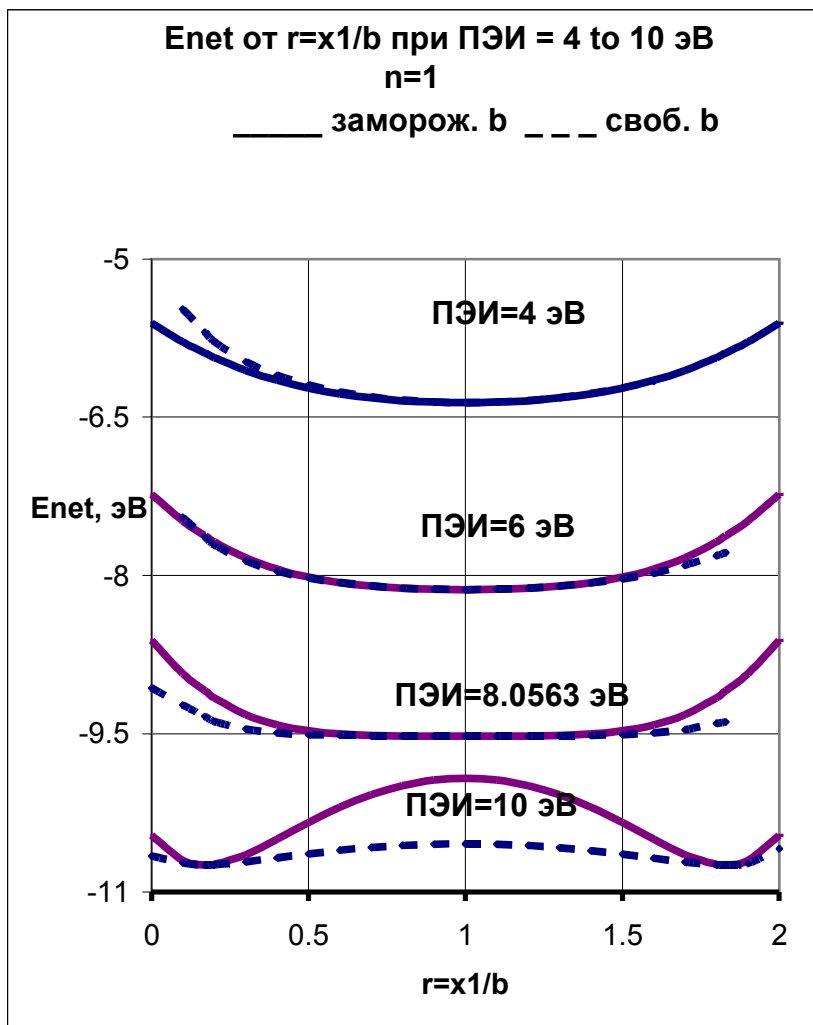


Рис. 2. E_{net} как функция положения электрона при замороженных и свободных ядрах;
число электронов=1

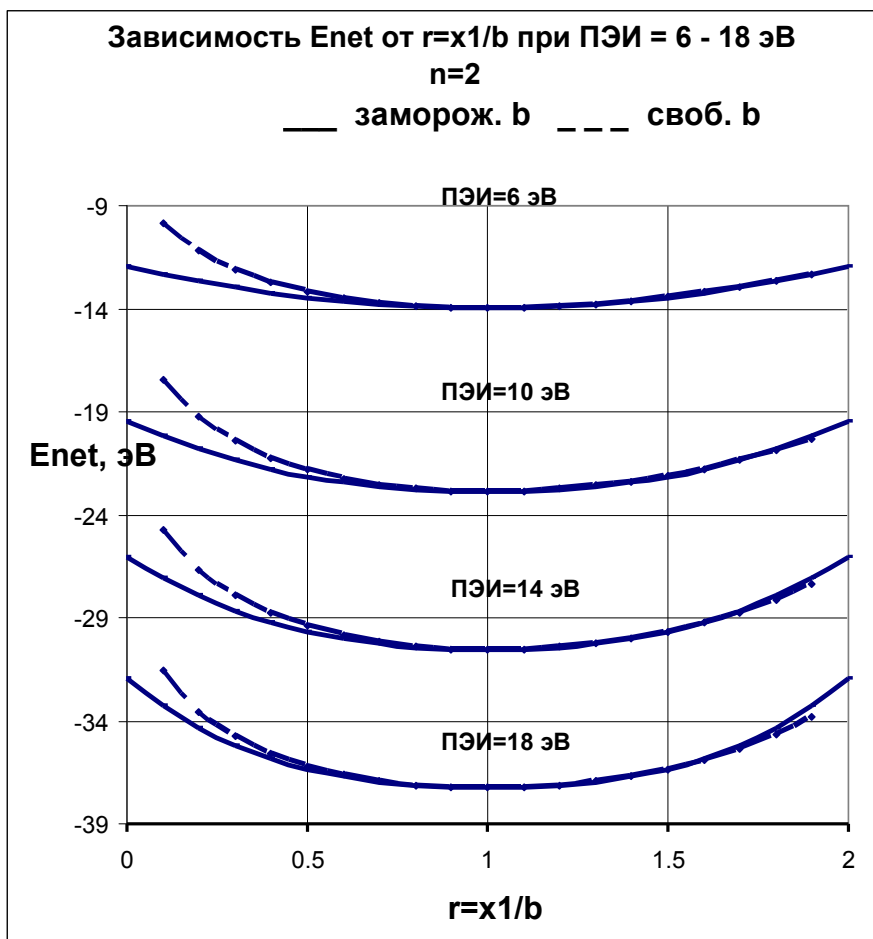


Рис. 3. E_{net} как функция положения электрона при замороженных и свободных ядрах; число электронов=2

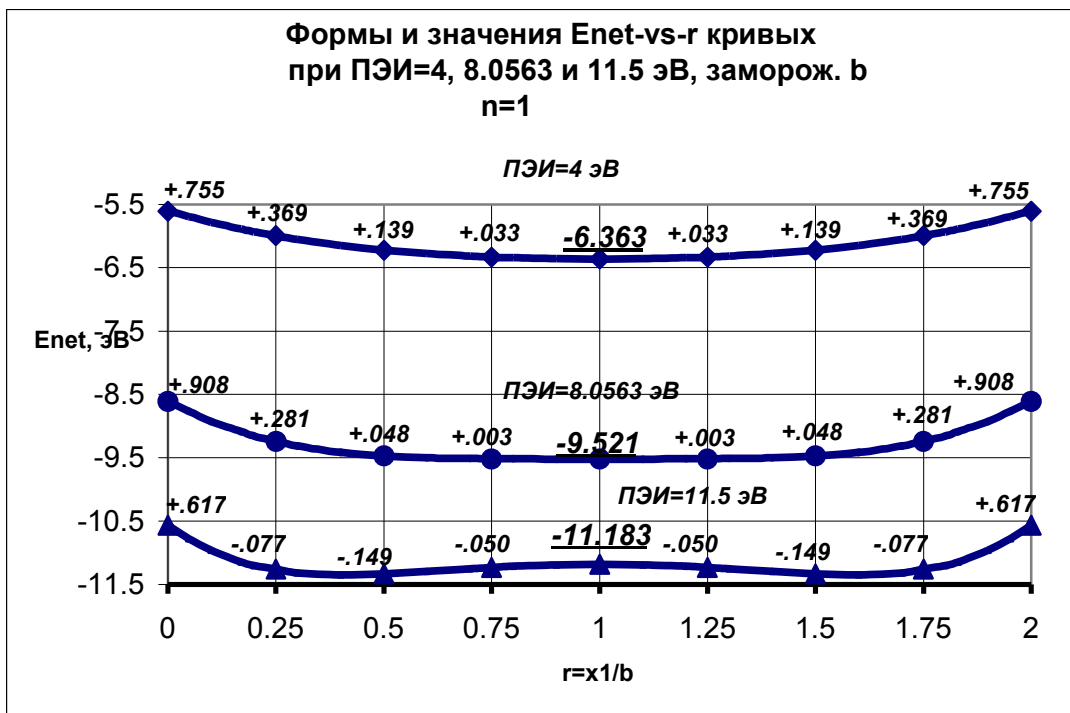


Рис. 4. Детальные графики E_{net} как функция положения электрона при замороженных ядрах; число электронов=1

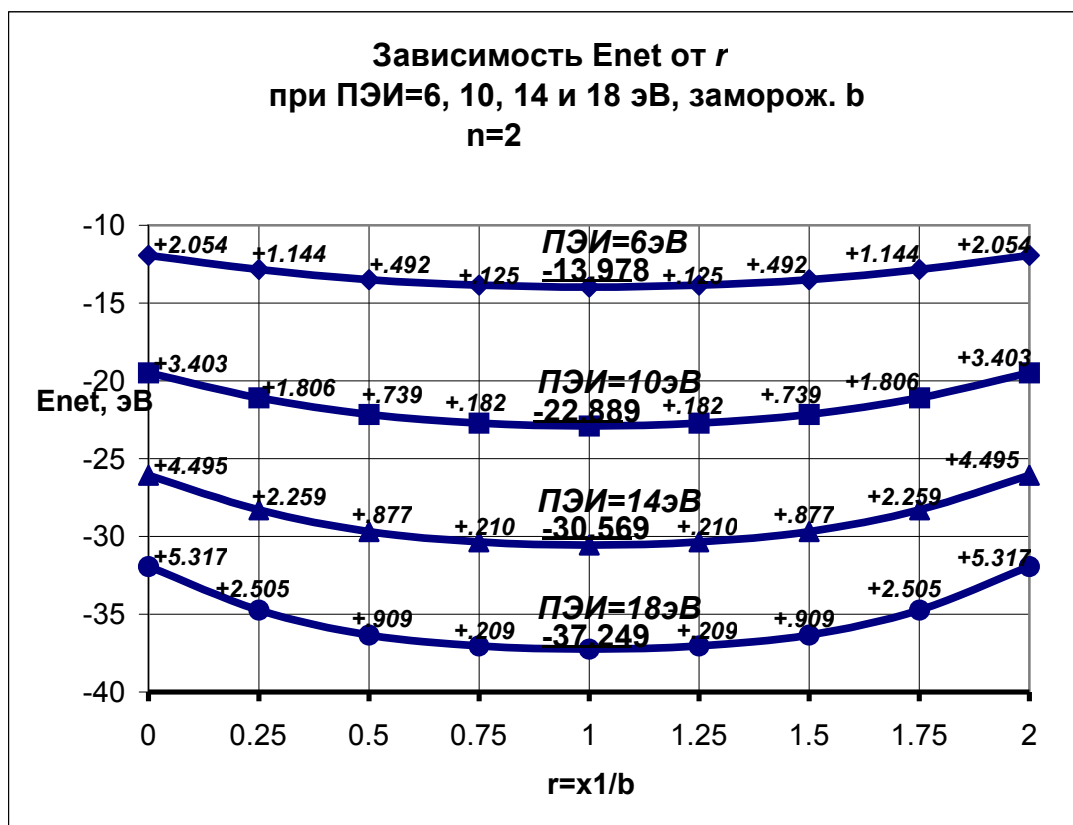


Рис 5. Детальные графики E_{net} как функция положения электрона при замороженных ядрах; число электронов=2

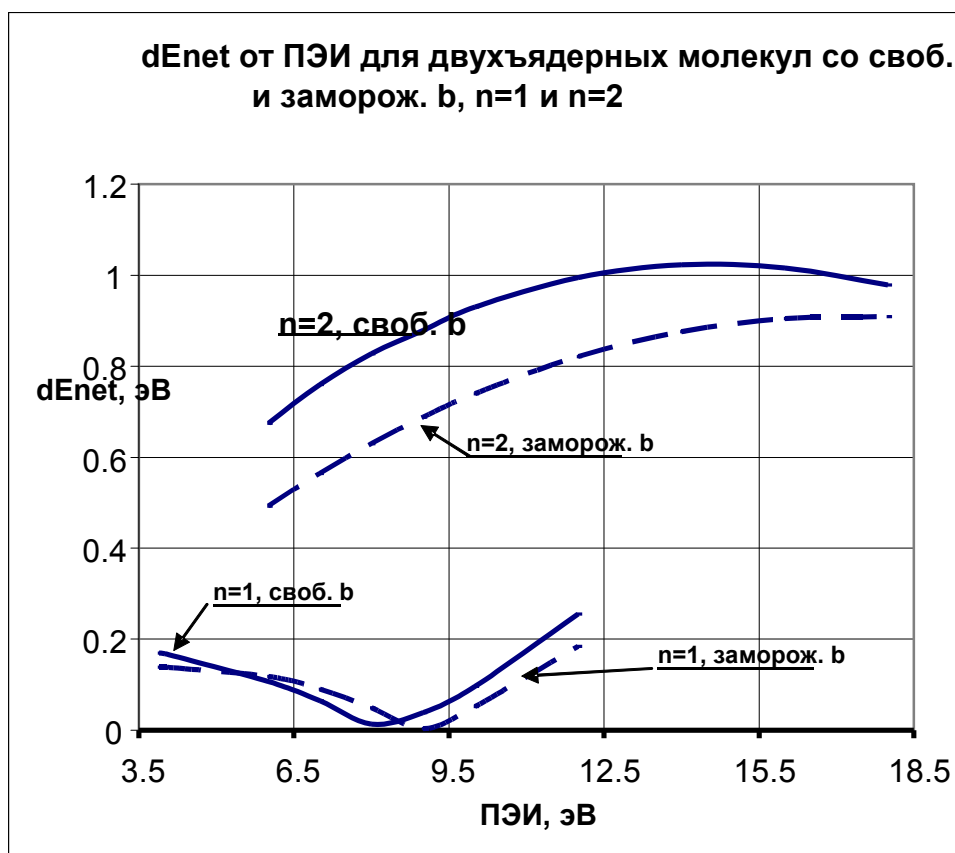


Рис 6. Обобщенные графики dE_{net} от ПЭИ для молекул со свободными и замороженными ядрами и одним и двумя электронами

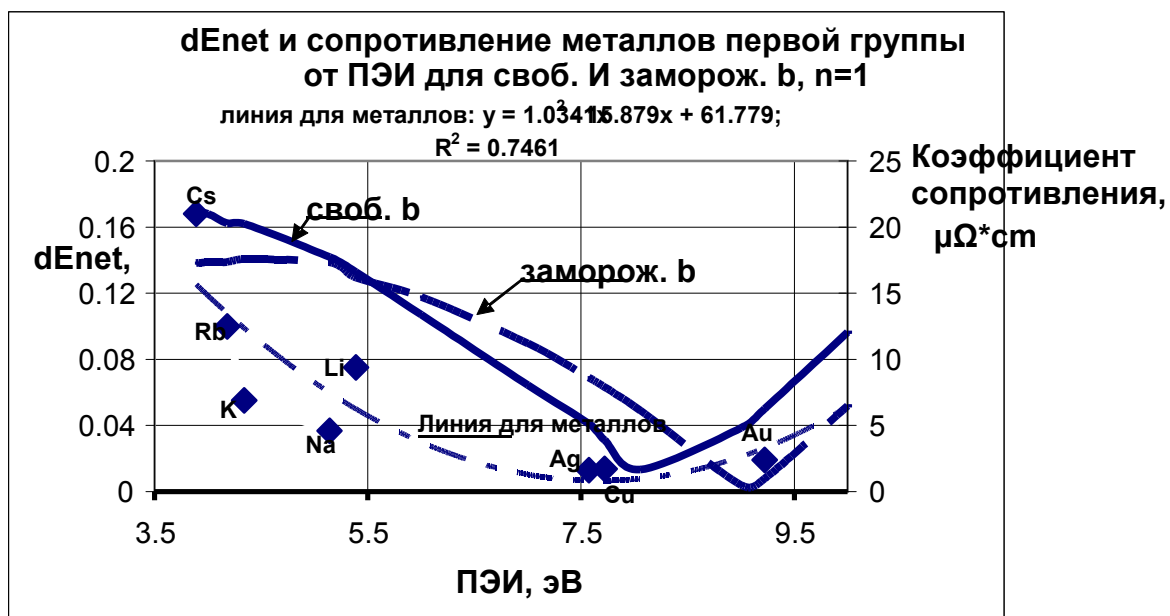


Рис7. Одноэлектронная связь в металлах I группы.
 Сравнение dEnet и экспериментальных данных

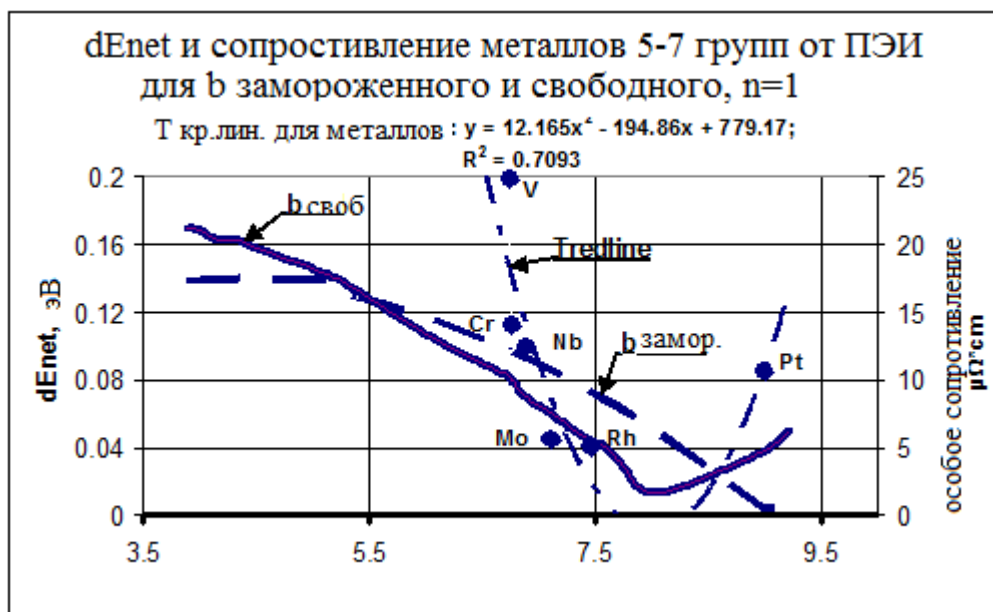


Рис 8. Одноэлектронная связь в металлах V-VII групп.
 Сравнение dEnet и экспериментальных данных

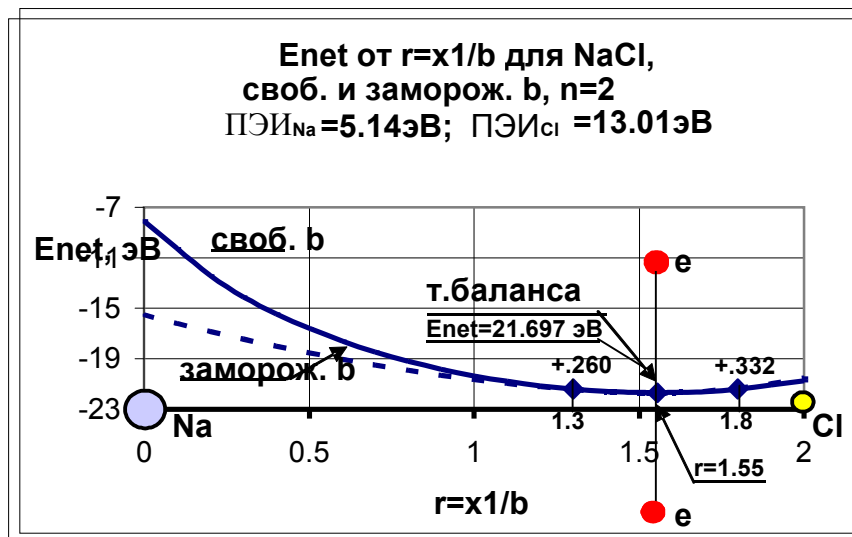


Рис 9. Двухэлектронная связь в молекуле NaCl для свободных и замороженных ядер.