

Н.П. Углев, С.Н. Углев

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВА АЛЛОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разработан вариант оценки количества аллотропных кристаллических структур на основе электронного строения химических элементов.

Явление аллотропии, как способности химических элементов существовать в различных кристаллических формах в зависимости от внешних условий (температура и давление) [1, т. 4, с. 25], известно преимущественно для конденсированного твердого состояния и связывается со строением электронных оболочек атомов. Однако причины существования аллотропии простых веществ, как и полиморфизма молекулярных форм, до сих пор полностью не ясны, особенно в связи со способностью элементов резко изменять число кристаллических форм при сравнительно небольших изменениях в строении внешних или внутренних (плутоний) электронных оболочек.

Особенно не понятна причина образования аллотропных форм для легких элементов в связи с полной определенностью решения уравнения Шредингера для электронов, движущихся в центральном силовом поле.

Согласно современным взглядам, атомарные кристаллы, которые только и рассматриваются далее, можно считать единой молекулой, связанной коллективизированными электронами, имеющими одинаковые наборы квантовых чисел, волновая функция которых описывается собственной функцией Блоха (ФБ). Каждая ФБ характеризуется волновым вектором, определяющим состояние и направление распространения плоской монохроматической волны. Химическая связь между соседними одинаковыми атомами кристалла в этом случае устанавливается аналогично связям между разными атомами в молекулах, т.е. электроны связи имеют разнонаправленные спины, и в организации связи могут участвовать несколько электронов от каждого атома.

Как правило, электроны, образующие химическую связь, находятся в возбужденном состоянии на более высоком энергетическом уровне, чем в основном состоянии, однако фактором, стабилизирующим структуру кристалла, является выигрыш энергии, получающийся за счет эффектов плотной упаковки подобной «гигантской молекулы» [2, с. 330, 799]. Выигрыш энергии получается тем больше, чем большее количество электронов участвует в образовании межатомных связей.

Вдоль волнового вектора происходит наиболее быстрое изменение фазы волны, описывающей распределение электронной плотности по данному направлению в кристалле. В соответствии с законом сохранения импульса в направлении каждого волнового вектора должны распространяться две встречные когерентные волны. При совпадении трех пространственных квантовых чисел это соответствует наложению волн для электронов с противоположными спинами.

Вторая пара ФБ не может распространяться в том же направлении в связи с большой энергией взаимодействия (отталкивания) электронов, локализованных в общей области пространства. Минимизация этой энергии достигается для ортогональных в квантово-механическом смысле волн (принцип Паули).

Поскольку ортогональный трехмерный базис имеет направления единичных ортов: $+/-1$; $+/-1$; $+/-1$, можно построить 8 попарно сопряженных вариантов ориентации ортонормированных базисов, позволяющих разместить в пространстве 4 пары взаимно ортогональных хотя бы по одной координате электронных волн. Это соответствует двукратному вырождению по каждому направлению S1; S2; S3; S4 (четыре больших диагонали куба).

Таким образом, связь между атомами в кристалле может осуществляться четырьмя парами внешних электронов, в число которых могут входить не только валентные, но и лежащие на более низких уровнях, поскольку нет никаких квантово-механических запретов на возможность образования ими соответствующих ФБ.

В принципе, ФБ внешней связи могут быть образованы любыми электронами атома, однако преимущество имеют варианты с максимальным выигрышем энергии при конденсации вещества в кристалл.

Четыре пары электронов, участвующих в образовании связи между атомами в кристалле, формируют единую внешнюю орбиталь, которую можно назвать C8 (совместная – Common).

Пространственное распределение электронной плотности связано с конкретным набором квантовых чисел для каждой пары электронов,

участвующих в формировании орбитали C_8 . Если бы удалось выделить индивидуальным цветом электроны для каждого набора, то в кристалле можно было бы увидеть сложную *регулярную*, объемно-симметричную мозаику, отражающую, согласно квантовым законам, дискретное стационарное распределение электронной плотности для данного набора электронных состояний и данного *варианта* попарного распределения их ФБ на суммарном ортонормированном базисе C_8 .

Очевидно, что физические свойства кристалла связаны с этим конкретным распределением. В то же время известные квантово-механические законы не запрещают иного распределения электронных пар на базисе C_8 . Это приведет, очевидно, к иной картине распределения электронной плотности в объеме кристалла и к другим свойствам того же вещества, т.е. к аллотропии.

Следует заметить, что в научной литературе имеется очень ограниченное количество работ, посвященных причинам аллотропизма. И нет ни одной работы, где она связывалась бы с числом вариантов пространственного распределения электронов.

В качестве примера рассмотрим распределение на C_8 четырех внешних пар электронов неона ($1s^2 2s^2 2p^2 2p^2$) и титана ($\dots 3p^2 3p^2 3d^2 3d^2$).

Для кристаллического неона существует только один вариант распределения пар электронов (их ФБ) по осям S , поскольку все остальные варианты приводятся к нему простым поворотом. В то же время для титана таких вариантов два, и они не приводятся друг к другу никаким набором поворотов – это принципиально разные распределения. По нашему мнению, это соответствует факту существования одного аллотропа у неона и двух у титана:

S1	S2
S4	S3

Орбиталь C_8

$2s^2$	$2p^2$
$2p^2$	$2p^2$

Неон

$3p^2$	$3p^2$
$3d^2$	$3d^2$

+

$3d^2$	$3p^2$
$3p^2$	$3d^2$

Титан

Несколько сложнее логика для тех атомов, у которых на внешних оболочках расположены не спаренные электроны или общее их количество меньше восьми (второй период). Учитывая, что в кристалле простого вещества все атомы *должны быть абсолютно равноправны*, и они не должны образовывать внутри кристалла никаких молекулярных соединений, для заполнения единой орбитали S_8 должны быть привлечены одновременно несколько (y) атомов с общим количеством электронов $n_e \cdot y$.

Поскольку на орбитали только 8 мест для размещения электронов, «представительство» каждого электрона на ней должно быть не целым, но рациональным числом y/x . В связи с этим количество атомов в этой группировке и целое число x определяются из соотношения в целых числах: $8 \cdot x = n_e \cdot y$. Здесь n_e – количество электронов в четырех (или всех для второго периода) внешних слоях атома, имеющих не более четырех различающихся наборов квантовых чисел (для пятого варианта нет места на S_8); y – количество атомов в группе; x – количество формальных орбиталей S_8 , покрываемых всеми $n_e \cdot y$ электронами.

Назовем эту группу атомов «класпес» (Claspase). Внутри этой группы электроны связи полностью обобществлены и она представляет собой по сути виртуальный «многоцентрочный атом». Однако количество атомов в класпесе всегда больше количества покрываемых формальных орбиталей S_8 , поэтому в некоторых из них связь осуществляется через 2 атома, а в некоторых через 3, что приводит к частичному снятию вырождения: некоторые варианты формальных орбиталей становятся отличимыми друг от друга. Это приводит к увеличению количества вариантов строения класпеса.

Периодичность всех внешних ФБ, связывающих трехмерные класпесы друг с другом, исключает возможность неупорядоченной взаимной ориентации или расположения последних, поэтому варианты структуры кристалла полностью определяются только внутренним устройством класпеса.

Это вторая ступень упорядочения атомов, дающая дополнительный вклад в энтропию системы и характерная, в основном, для неметаллов.

Наиболее вероятно, но совсем не очевидно, что такой виртуальный класпес представляет собой компактную группу атомов. Не исключено, что составляющие его атомы распределены в кристаллической решетке, образуя взаимопроникающие зацепляющиеся кольца. В любом случае класпес является, в некотором роде, «геном кристаллической структуры».

В качестве примера рассмотрим фосфор, для которого предполагаем переход одного из p^1 электронов в возбужденное состояние $4s^1$. Строение четырех внешних слоев атома в этом случае приобретает следующую конфигурацию: $(\dots 3s^2 3p^1 3p^1 4s^1)$. Величина $n_e = 5$, откуда $y = 8$, $x = 5$. Две формальные орбитали проходят через 2 атома, а три – через 3 атома. Параметр вырождения орбиталей $W = 2+3$. Всего в группировке участвуют 8 пар электронов $3s^2$, 8 пар $3p^2$, и $4 \times 4s^2$.

Распределим 5 пар $3s^2$ и 5 пар $3p^2$ на пяти орбиталях C8. Оставшиеся пары ($3 \times 3s^2$, $3 \times 3p^2$ и $4 \times 4s^2$) могут быть распределены разными способами на оставшихся свободных местах пяти орбиталей. Учитывая различимость некоторых орбиталей в соответствии с параметром вырождения W , можно легко найти только 9 действительно различающихся и взаимно неприводимых вариантов распределения пар электронов на пяти орбиталях.

В таблице переходов для фосфора предполагается дополнительный вариант перехода двух $3p^1$ электронов в возбужденное $4s^2$ состояние. Получаемая конфигурация приводит еще к 4 вариантам строения класпеса. Итого, на основании этих вычислений, для фосфора предсказывается возможность существования 13 различных аллотропов (включая воспроизводимые аморфные формы).

Предлагаемая таблица переходов построена на основании предположения, что электронная структура отдельного атома (выше и ниже основного состояния) соответствует схеме заполнения орбиталей для элементов таблицы Менделеева с учетом известных сдвигов при заполнении уровней.

Обращает на себя внимание определенная системность построения этой таблицы, что, возможно, действительно отражает объективную реальность.

Коэффициент корреляции между фактическим и вычисленным количеством аллотропов достигает 0,87 и более. Наблюдается около 80 % точных совпадений [1, 3, 4] (рисунок), число которых увеличивается до 90 % при незначительном расширении правил заполнения C8.

Предложенная схема расчета четко выявляет разницу между металлами и неметаллами (для последних характерны переходы вправо на уровень s), а также большое количество других корреляций.

ЛАНТАНИДЫ													
58 Ce $5p^2 4f^1 5d^1 6s^2$ $5d^1 \leftarrow 6s^1 +$ $4f^1 \leftarrow 6s^1$	59 Pr $4f^1 4f^1 4f^1 6s^2$ $5d^2 \leftarrow 6s^2$	60 Nd $4f^1 4f^1 4f^1 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	61 Pm $4f^1 4f^1 4f^1 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	62 Sm $4f^1 4f^1 4f^1 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	63 Eu $4f^1 4f^1 4f^1 6s^2$ $5d^1 \leftarrow 6s^1$	64 Gd $4f^1 4f^1 5d^1 6s^2$ $5d^2 \leftarrow 6s^1 \&$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	65 Tb $4f^1 4f^2 4f^2 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	66 Dy $4f^2 4f^2 4f^2 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	67 Ho $4f^2 4f^2 4f^2 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	68 Er $4f^2 4f^2 4f^2 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	69 Tm $4f^2 4f^2 4f^2 6s^2$ $4f^2 \leftarrow 6s^1$	70 Yb $4f^2 4f^2 4f^2 6s^2$ HeT + $5d^2 \leftarrow 6s^2$	71 Lu $4f^2 4f^2 5d^1 6s^2$ $5d^1 5d^2 \leftarrow 6s^2$
АКТИНИДЫ													
90 Th $6p^2 6d^1 6d^1 7s^2$ $6d^2 6d^2 \leftarrow 7s^2$	91 Pa $5f^1 5f^1 6d^1 7s^2$ $6d^1 \leftarrow 7s^1$ & $5f^1 \leftarrow 7s^1$	92 U $5f^1 5f^1 6d^1 7s^2$ $6d^1 \leftarrow 7s^1$ & $5f^2 \leftarrow 7s^1$	93 Np $5f^1 5f^1 6d^1 7s^2$ $6d^1 \leftarrow 7s^1$ & $5f^2 \leftarrow 7s^1$	94 Pu $5f^1 5f^1 5f^1 7s^2$ $6d^2 \leftarrow 7s^2; +$ $6d^1 \leftarrow 7s^1 \&$ $5f^1 \leftarrow 7s^1; +$ $5f^1 \leftarrow 7s^1$	95 Am $5f^1 5f^1 5f^1 7s^2$ $5f^2 \leftarrow 7s^1$	96 Cm $5f^1 5f^1 6d^1 7s^2$ $6d^2 \leftarrow 7s^1$ & $5f^2 \leftarrow 7s^1$	97 Bk $5f^1 5f^2 6d^1 7s^2$ $6d^2 \leftarrow 7s^1$ & $5f^2 \leftarrow 7s^1$	98 Cf $5f^2 5f^2 5f^2 7s^2$ $6d^1 \leftarrow 7s^1$	99 Es $5f^2 5f^2 5f^2 7s^2$ $5f^2 \leftarrow 7s^1 (?)$	100 Fm $5f^2 5f^2 5f^2 7s^2$ $5f^2 5f^2 \leftarrow 7s^2$ (?)	101 Md $5f^2 5f^2 5f^2 7s^2$ $5f^2 \leftarrow 7s^1 (?)$	102 No $5f^2 5f^2 5f^2 7s^2$	103 Lr $5f^2 5f^2 6d^1 7s^2$

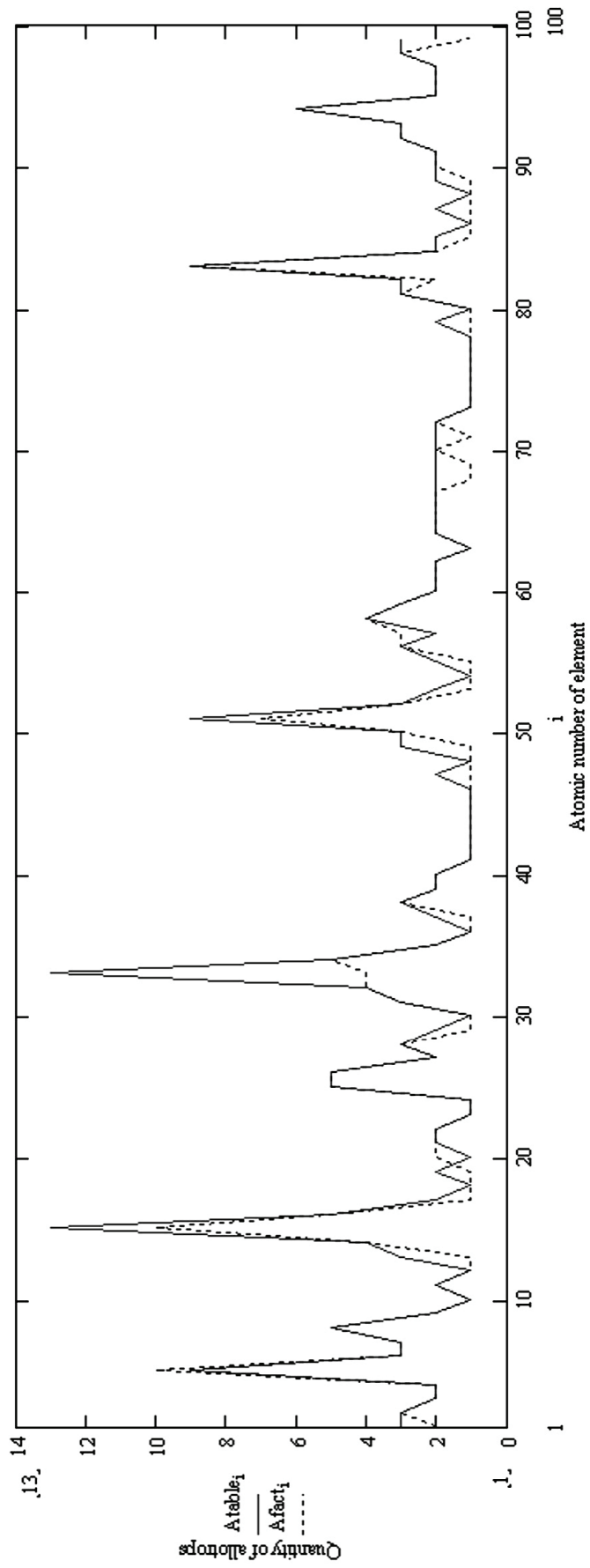


Рис. Сравнение фактического и теоретического количества аллотропных форм в зависимости от атомного номера элемента в таблице Менделеева (пунктир – фактическое количество аллотропов, сплошная линия – вычисленное количество)

Тем не менее, авторы в настоящее время не рассматривают представленную работу как строгую теорию, а считают ее просто корреляционной процедурой, приводящей к интересному результату.

Список литературы

1. Физическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1988–1998.

2. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. – Т. 2. – М.: Наука, 1971. – 936 с.

3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Большая российская энциклопедия, 1998.

4. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов: справ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgia, 1987. – 208 с.

Получено 2.06.2011