

ее сильная направленность в пространстве, т. е. она образуется в тех направлениях, в которых локализуется электронная плотность. Вследствие направленности связи ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

2.6. МЕТАЛЛЫ

Металлические твердые тела в отличие от других типов твердых тел обладают рядом интересных особенностей. К этим особенностям следует отнести высокую электропроводность, металлический блеск, связанный с большими коэффициентами отражения электромагнитных волн, высокую пластичность (ковкость) и др. Удельная электропроводность металлов при комнатных температурах составляет 10^8 — 10^9 Ом⁻¹.м⁻¹, тогда как типичные неметаллы, например кварц, проводят электрический ток примерно в 10^{24} раз хуже типичного металла серебра. Для металлов характерно возрастание электропроводности с понижением температуры. Из 103 элементов таблицы Менделеева 19 не являются металлами.

Названные специфические свойства, по существу, обусловлены наличием в металлах свободных электронов. Металлическая связь возникает при взаимодействии атомов электроположительных элементов, внешние валентные электроны которых связаны с ядром относительно слабо. При образовании твердого состояния в результате перекрытия волновых функций металлических атомов (например, атомов Na) движение электронов, как и в случае ковалентной связи, претерпевает радикальное изменение и электроны обобществляются. При этом каждая соседняя пара электронов предпочла бы образовать молекулу, с тем чтобы поделить себя между двумя атомами. Но у каждого атома Na в твердом состоянии имеется в среднем восемь соседей и только один валентный электрон, который должен быть поделен с каждым из этих соседей. В отличие от случая ковалентной связи, когда пара электронов, в основном, курсирует между двумя соседними атомами, коллективизированному электрону в металле приходится совершать довольно сложный путь, посещая по очереди каждый атом (положительный ион) твердого тела. В описанной ситуации все ионы обладают всеми электронами вместе, а электроны могут свободно перемещаться от одного иона к другому.

Итак, в металле внешние валентные электроны атомов коллективизированы и образуют газ или жидкость, заполняющую межионное пространство. Положительно заряженные ионы стягиваются отрицательно заряженным электронным газом в кристалл. Из сказанного следует, что связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом.

При расчетах энергии сцепления металлических кристаллов необходимо учитывать взаимодействие: атомных остатков друг с другом, атомных остатков с коллективизированными электронами и коллективизированных электронов друг с другом.

Взаимодействие положительных атомных остатков друг с другом не сводится только к их взаимному отталкиванию, а заключается также в перекрытии их внешних электронных оболочек, ведущем к образованию валентных связей. Именно это-то перекрытие и позволяет объяснить образование того или иного типа кристаллических структур.

Для грубой оценки энергии сцепления щелочных металлов обычно пользуются *ионной моделью*. Согласно этой модели, положительно заряженные ионы, которые считают точечными, располагаются в узлах кристаллической решетки, а коллективизированные электроны равномерно распределены между ионами. Энергия сцепления металлического кристалла в такой модели может быть рассчитана с помощью методов, используемых при расчете энергии сцепления ионных кристаллов.

Как показывают расчеты, энергия кулоновского притяжения, приходящаяся на один атом, между положительными ионами и отрицательно заряженными электронами для щелочных металлов, кристаллизующихся по типу ОЦК-решетки, может быть представлена в виде (в эВ/атом):

$$U_{\text{пр}} = - \frac{24,35}{(r_s/a_0)} \quad (2.54)$$

Здесь $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м — боровский радиус; $r_s = [3/(4\pi n)]^{1/3}$ — радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один коллективизированный электрон; $n = N/V$ — концентрация коллективизированных электронов.

В равновесии силы притяжения должны уравниваться силами отталкивания. В металлах силы отталкивания связаны, в основном, с движением коллективизированных электронов, которые создают внутри металла давление. Внутреннее давление, создаваемое электронами, связано с их кинетической энергией, поэтому очевидно, что притяжение (2.54) должно уравнивать кинетическую энергию электронов.

Для одновалентных щелочных металлов имеется по одному электрону на атом, тогда средняя кинетическая энергия электрона (в эВ/атом)

$$U_{\text{кин}} = \frac{3}{5} E_F = \frac{30,1}{(r_s/a_0)^2}, \quad (2.55)$$

где энергия Ферми (см. гл. 6)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(r_s/a_0)^2 a_0^2} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3}$$

Кроме $U_{пр}$ и $U_{кин}$ в формуле для энергии кристалла необходимо также учесть электрон-электронное взаимодействие, обусловленное обменными эффектами (в эВ/атом):

$$U_{эл} = - \frac{12,5}{(r_s/a_0)}. \quad (2.56)$$

Окончательную формулу энергии щелочного металла, выраженной в эВ/атом, запишем как сумму трех членов (2.54), (2.55) и (2.56):

$$U = U_{пр} + U_{кин} + U_{эл} = \frac{30,1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{36,8}{(r_s/a_0)}. \quad (2.57)$$

При равновесии из (2.57) получим $r_s/a_0 = 1,6$.

Экспериментально наблюдаемые значения r_s/a_0 для щелочных металлов изменяются от 2 до 6, т. е. значительно отличаются от расчетных. Такое расхождение связано с тем, что ионная модель металла слишком груба, чтобы можно было рассчитывать на хорошее согласие с опытом. Однако представление о структуре металла как об ионном остове, погруженном в электронный газ, компенсирующий силы отталкивания между ионами и связывающий их в кристалл, достаточно точно отражает реальную ситуацию.

В металле свободные электроны определяют не только электрические и другие свойства, но и кристаллическую структуру. Наличие свободных электронов обуславливает ненаправленный и ненасыщенный характер металлической связи. Большинство металлов кристаллизуется в структурах, отвечающих плотнейшей шаровой упаковке атомов с максимальными координационными числами, равными 12 (ГЦК- и ГПУ-решетки). Ряд металлов также кристаллизуется в виде простых ОЦК-структур с координационным числом 8. Один и тот же элемент в зависимости от внешних условий может кристаллизоваться в виде различных структур (*явление полиморфизма*). Например, Li и Na при низких температурах образуют плотноупакованную гексагональную решетку, а при комнатных — кубическую объемно-центрированную. Практически многие металлы обладают свойством полиморфизма.

В зависимости от кристаллической структуры один и тот же элемент может быть либо металлом, либо полупроводником, либо диэлектриком. Например, известно, что белое олово — металл, а серое — полупроводник, углерод в виде алмаза — диэлектрик, а в виде графита он проявляет металлические свойства.

В заключение отметим, что некоторые черты ковалентной и молекулярной связи можно обнаружить в металлах, особенно в благородных (Au, Ag и др.), в атомах которых d -оболочки не очень сильно связаны с ядром, и поэтому при взаимодействии они испытывают существенные искажения.