

## ЛИТИЙ – ВОДОРОД – КИСЛОРОД

© В.Н. Полянский, И.В. Полянский, 2004

На примере спектров водорода и дейтерия мы наблюдаем небольшое  $\sim 0.03\%$  различие длин волн в одноименных сериях. Эта закономерность должна соблюдаться также в отношении других элементов и их изотопов.

Природный литий состоит из двух стабильных изотопов:  ${}^6\text{Li} - 7.52\%$  и  ${}^7\text{Li} - 92.48\%$ .

Мы проверили спектры лития в трех базах данных, но ни в одной не нашли какого-либо намека на различие длин волн  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$ , несмотря на то, что длины волн в этих базах данных приведены с точностью до десятой доли пикометра, т.е. с точностью не хуже  $0.001\%$ . В политронной модели атома, спектральные серии изотопов могут быть использованы для точного вычисления диаметров политронов и кристаллографических углов в атомах. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные могут быть использованы только для определения приблизительных размеров атома лития.

Второй способ для определения размеров атомов и их геометрии основан на использовании параметров кристаллической решетки, которые также определяются спектроскопическими методами. Принято считать, что эти методы обладают самой высокой точностью.

Мы попытаемся количественно определить точность спектрального метода в отношении кристаллических решеток лития.

Литий является очень пластичным металлом. Температура плавления  $453.69\text{K}$ .

Температура кипения  $1620\text{K}$ . При температуре выше  $77\text{K}$  литий показывает объемцентрированную кубическую решетку с параметром  $a=351.00\text{pm}$  ( $\alpha\text{-Li}$ ). Объем на один атом равен  $V_{\text{at}}=21.622 \text{ \AA}^3$ . При температуре ниже  $77\text{K}$  литий показывает гранецентрированную кубическую решетку с параметром  $a=437.9\text{pm}$  ( $\beta\text{-Li}$ ). Объем на один атом  $V_{\text{at}}=20.993 \text{ \AA}^3$ .

В некоторых справочниках приведена информация, что при температуре ниже  $77\text{K}$  литий показывает гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами  $a=308\text{pm}$ ,  $c=482\text{pm}$ . Объем на один атом  $V_{\text{at}}=19.799 \text{ \AA}^3$ .

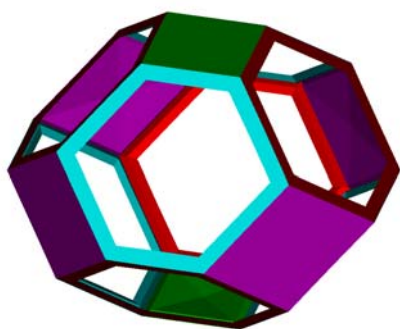
Плотность жидкого лития при температуре плавления равна  $515\text{kg/m}^3$ . Соответствующий расчет дает средний объем на один атом в смеси жидкого лития  $7.52\%({}^6\text{Li}) + 92.48\%({}^7\text{Li})$  равный  $V_{\text{at}}=22.380 \text{ \AA}^3$ .

Что касается твердого лития, то в различных справочниках приведена плотность твердого лития от  $533$  до  $539 \text{ kg/m}^3$ . Таким образом, средний объем на один атом в твердом литии находится в пределах от  $21.624$  до  $21.384 \text{ \AA}^3$ . Погрешность вычисления линейных размеров атома при данном методе составляет  $0.3\%$ .

Твердый литий обладает высоким температурным коэффициентом линейного расширения  $56 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ . Если мы примем, что вышеуказанные параметры измерены при температуре  $77\text{K}$ , тогда при температуре  $273\text{K}$  ( $0^\circ\text{C}$ )  $\alpha\text{-Li}$  будет иметь параметр объемцентрированной кубической решетки  $a=351 \times (1+196 \times 56 \times 10^{-6})=354.85\text{pm}$ . Соответственно  $\beta\text{-Li}$  при температуре абсолютного нуля будет иметь параметр гранецентрированной кубической решетки  $a=437.9 \times (1-77 \times 56 \times 10^{-6})=436.01\text{pm}$ . Таким образом, в указанном диапазоне температур погрешность может достигать  $1\%$ .

На основании приведенных данных мы нашли диаметр литиевого политрона  $D_{\text{Li}}=252.6\text{pm}$ . Газообразный литий состоит из двухатомных молекул  $\text{Li}_2$ . Энергия диссоциации молекулы лития равна  $99.0 \text{ kJ/mol} = 1.026 \text{ eV/molecule}$ .

Мы не имеем каких-либо оснований считать, что при температуре ниже температуры испарения литий имеет атомарный состав. Поэтому мы сделали моделирование кристаллического лития из двухатомных молекул. Для более наглядного представления мы будем изображать молекулу лития в виде каркаса усеченной бипирамиды (рис. 1).



**Рис.1**  
Каркас молекулы лития

Бипирамида имеет 8 шестиугольных граней, четыре ромбических грани и две квадратные грани. Главная ось симметрии проходит через квадратные грани бипирамиды. Молекулы лития соединены друг с другом в кристалле шестиугольными гранями таким образом, что главные оси любых соседних молекул перпендикулярны друг другу. При таком соединении в кристалле образуются полости двух видов. На рис.2 и 3 показано расположение молекул лития вокруг указанных полостей.

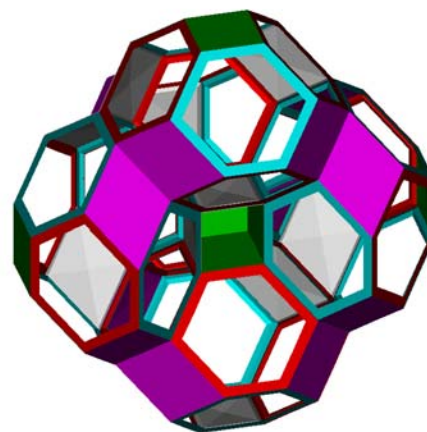
Объем кубической полости на рис.2 равен  $2.236\text{\AA}^3$ . Полость на рис.3 представляет собой правильный многогранник, образованный двенадцатью ромбами.

Большая диагональ ромба равна статическому диаметру литиевого политрона ( $252.6\text{pm}$ ).

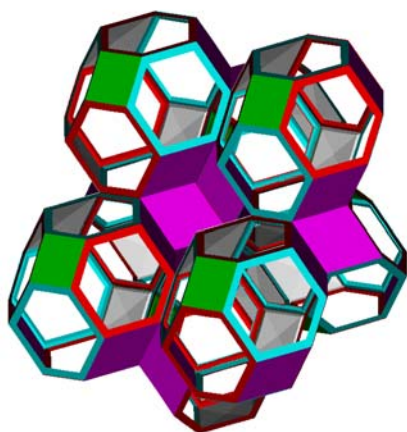
Расстояние между двумя противоположными ромбами в 12-граннике также равно статическому диаметру политрона. Объем 12-гранника равен  $11.398\text{\AA}^3$ .

Чистый объем усеченной бипирамиды равен  $34.194\text{\AA}^3$ . Соответственно, один атом лития занимает в молекуле объем равный  $17.097\text{\AA}^3$ .

При температурах выше и ниже  $77\text{K}$  литий показывает различные типы кристаллических решеток – кубическую и гексагональную. По-видимому, это свойство кристалла лития связано с активностью и количеством излучающих узлов политронов в полостях того и другого типа.



**Рис.2**  
Расположение молекул лития в кристалле вокруг кубической полости

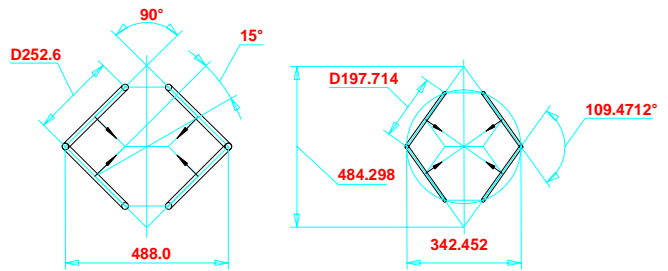
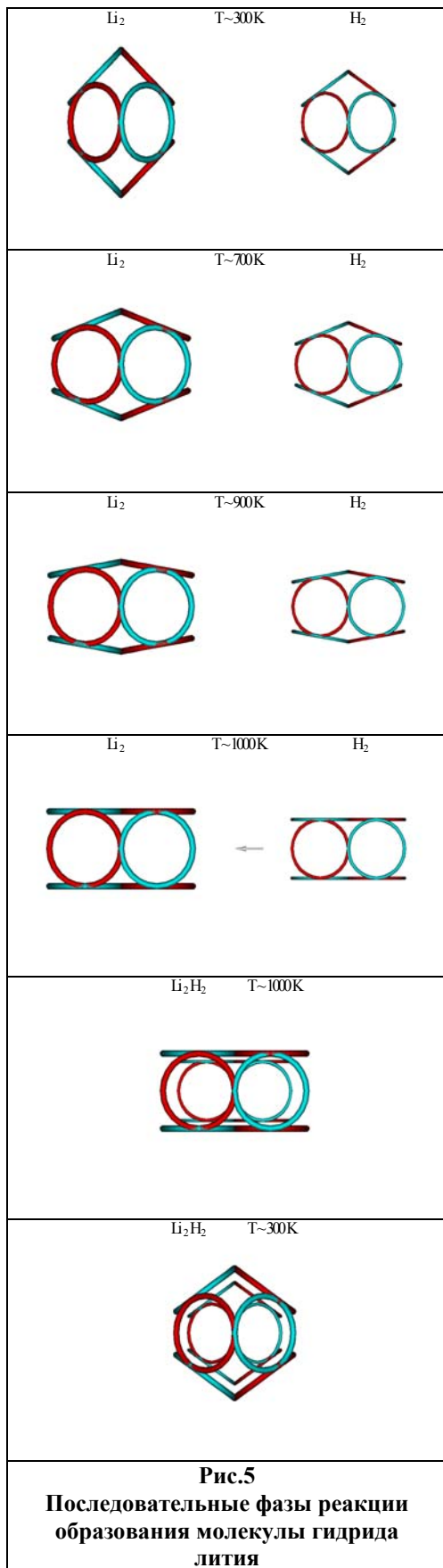


**Рис.3**  
Расположение молекул лития в кристалле вокруг ромбоэдрической 12-гранной полости

Жидкий литий при температуре  $900\text{--}1000\text{K}$  и при повышенном давлении активно реагирует с молекулярным водородом  $\text{H}_2$  и с молекулярным дейтерием  $\text{D}_2$ . В результате этой реакции образуется лития гидрид ( $\text{LiH}$ ) и лития дейтерид ( $\text{LiD}$ ). Энтальпия образования  $\Delta H^0_{\text{solid}} = 90.7\text{ kJ/mol} = 0.94\text{ eV/molecule}$ . Гидрид лития имеет температуру плавления  $965\text{K}$ , т.е. на  $511\text{K}$  выше, чем температура плавления лития. Твердый гидрид лития имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром  $a=408.3\text{pm}$ . Плотность кристаллического гидрида лития  $780\text{kg/m}^3$ . Соответствующие вычисления показывают, что объем кристалла,

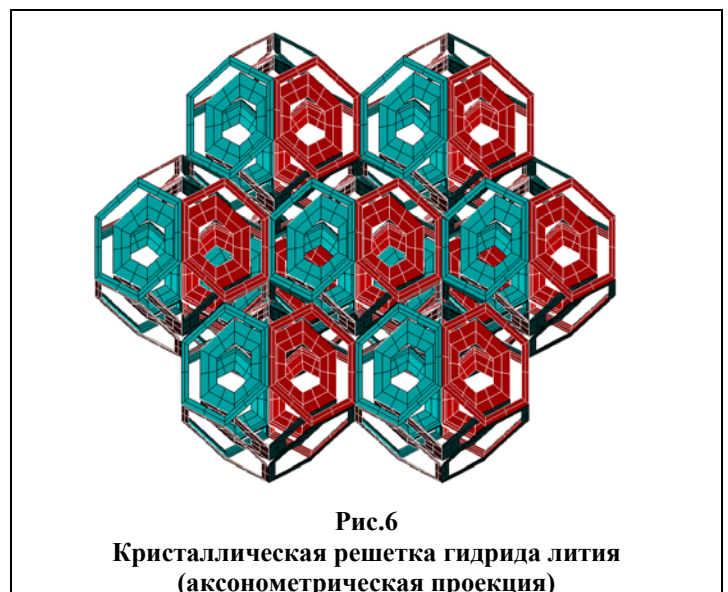
приходящийся на одну молекулу гидрида лития по формуле  $\text{LiH}$ , находится в пределах  $V_{\text{mol}}=17\pm 0.05\text{\AA}^3$ , т.е. объем двухатомной молекулы гидрида лития немного меньше объема атома лития.

На рис.4 схематически показано расположение политронов в молекуле лития (левый чертеж) и в молекуле водорода (правый чертеж).



**Рис.4**  
Расположение политронов в молекуле лития (левый чертёж) и в молекуле водорода (правый чертёж).

На рис.5 показаны последовательные фазы реакции образования четырехатомной молекулы гидрида лития из одной молекулы лития и одной молекулы водорода в атмосфере молекулярного водорода. Высокая температура и высокое давление способствуют быстрому проникновению молекулы водорода внутрь молекулы лития. Реакция протекает с поглощением энергии. Разложение гидрида лития на молекулярный водород и молекулярный литий происходит в обратном порядке. Реакция разложения протекает также при высокой температуре, но в инертной атмосфере или в вакууме. На рис.6 показана кристаллическая решетка гидрида лития. Эта плотноупакованная решетка может показывать как кубическую, так и гексагональную структуру.



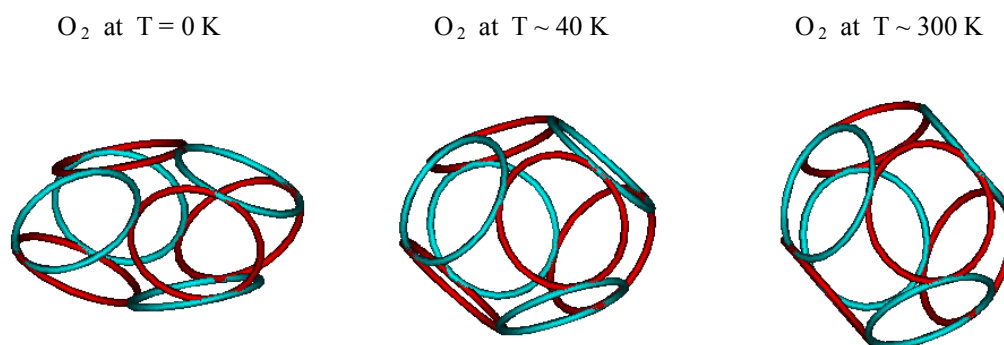
При нормальных условиях гидрид лития реагирует с водой и разлагается на гидроксид лития и молекулярный водород:  $\text{Li}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OLi}_2(\text{H}_2)\text{O} + 2\text{H}_2 + 2\text{eV}$   
 При взаимодействии 1kg гидрида лития с водой выделяется 2.82m<sup>3</sup> или 0.2535kg молекулярного водорода.

На примере гидрида лития мы показали, что в результате реакции объединения двух молекул, внешняя молекула ( $\text{Li}_2$ ) приобретает кристаллографические углы внутренней молекулы ( $\text{H}_2$ ). В данном случае, кристаллографический угол в молекуле гидрида лития равен  $109.4712^\circ$ , т.е. такой же, как и в молекуле водорода.

Изменение температуры кристалла всегда вызывает изменение кристаллографических углов в атомах и молекулах. Политронная модель объясняет этот эффект тем, что при изменении температуры, изменяется количество узлов в политронах и пространственное положение связанных узлов. Кислород является одним из элементов, который обладает крутой нелинейной зависимостью кристаллографических углов от температуры.

На рис.7 показаны три молекулы кислорода при различных температурах.

Левая молекула имеет двугранный угол при вершинах бипирамиды равный  $132.4708^\circ$ , средняя молекула –  $90^\circ$ , правая молекула –  $70.5288^\circ$ .



**Рис.7**

**Формы молекулы кислорода при различных температурах**

При атмосферном давлении, температура плавления кислорода равна  $54.8\text{K}$ .

При температуре ниже  $23.8\text{K}$  кислород имеет моноклинную решетку с параметрами  $a=540.3\text{pm}$ ,  $b=342.9\text{pm}$ ,  $c=508.6\text{pm}$ , угол  $\beta=132.53^\circ$ . Ячейка содержит три молекулы. Расчетный объем кристалла для одной молекулы равен  $23.1\text{\AA}^3$ .

При температуре от  $23.8\text{K}$  до  $43.8\text{K}$  кислород имеет тетрагональную (ромбоэдрическую) решетку с параметрами  $a=330.7\text{pm}$ ,  $c=1125.6\text{pm}$ . Ячейка содержит пять молекул. Расчетный объем кристалла для одной молекулы равен  $24.6\text{\AA}^3$ .

При температуре выше  $43.8\text{K}$  кислород имеет кубическую решетку с параметром  $a=683\text{pm}$ . Ячейка содержит шесть молекул. Расчетный объем кристалла для одной молекулы равен  $26.5\text{\AA}^3$ .

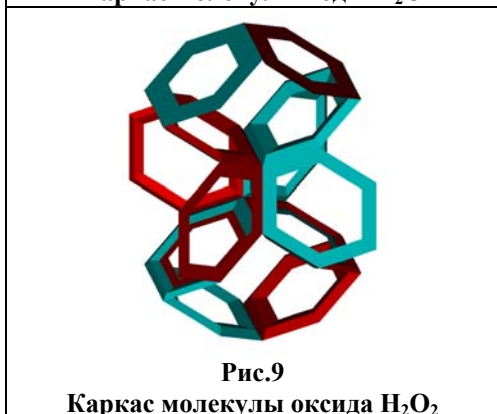
При температуре  $283\text{K}$  и давлении  $9.6\text{GPa}$  ( $100$  тысяч атмосфер) твердый кислород имеет ромбическую решетку с параметрами  $a=421.51.3\text{pm}$ ,  $b=295.67\text{pm}$ ,  $c=668.97\text{pm}$ . Ячейка содержит четыре молекулы. Расчетный объем для одной молекулы равен  $20.8\text{\AA}^3$ .

Мы выполнили геометрическое моделирование вышеперечисленных кристаллографических структур и вычислили диаметр кислородного политрона  $D_{\text{O}}=202.534\text{pm}$ .

Кислород может образовывать с литием два простых оксида –  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Реакция осуществляется при нагревании лития в воздухе выше  $500\text{K}$ , причем основным продуктом реакции является  $\text{Li}_2\text{O}$ , тогда как  $\text{Li}_2\text{O}_2$  образуется в микроскопических количествах. Реакция соединения молекул кислорода с молекулами лития происходит по той же схеме, как и при образовании гидрида лития. Но молекулы кислорода значительно тяжелее (“жирнее”), чем молекулы водорода, поэтому молекула лития может “проглотить” только половинку молекулы кислорода. Оксид  $\text{Li}_2\text{O}_2$  может образовываться только в тех редких случаях, когда одну молекулу лития одновременно с двух сторон атакуют две молекулы кислорода.

Оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$  имеет кубическую плотноупакованную решетку с параметром  $a=462.8\text{pm}$ . Температура плавления  $1726\text{K}$ . Плотность  $d=2013\text{kg/m}^3$ . При температуре выше  $1300\text{K}$  возгоняется. В газообразном состоянии при температуре выше температуры плавления  $\text{Li}_2\text{O}$  частично диссоциирует на  $\text{Li}$  и  $\text{O}_2$ . Соответствующий расчет показывает, что объем молекулы  $\text{Li}_2\text{O}$  находится в пределах  $24.72\pm 0.07\text{\AA}^3$ . Двугранный угол при вершине усеченной бипирамиды приблизительно равен  $135^\circ$ , т.е. близок к параметру моноклинной решетки кислорода. К сожалению, мы не нашли в справочной литературе данные для кристаллической решетки  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

Водород и кислород могут образовывать два простых соединения – воду (оксид водорода  $\text{H}_2\text{O}$ ) и перекись водорода (пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), но схема соединения атомов кислорода с молекулами водорода отличается от схемы соединения атомов кислорода с молекулами лития. На рис.8 и 9 показаны, соответственно, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Водородные и кислородные политроны имеют приблизительно одинаковый диаметр, поэтому атомы кислорода и водорода могут соединяться только внешними гранями и ребрами.

Хорошо известно, что по сравнению с соединениями других элементов, вода обладает исключительными свойствами. Ни стандартная теория строения атомов, ни другие теории и модели, до сих пор не смогли удовлетворительно объяснить аномальные свойства воды. Мы внимательно изучили все данные о кристаллографических углах и межъядерных расстояниях в молекуле воды и пришли к заключению, что наиболее достоверные ответы могут быть найдены в структуре снежинки (см. рис.10).

Атомы водорода изображены на рисунке в виде трапеций. Каждый луч снежинки представляет собой стержень из молекул водорода. Атомы кислорода (голубые фигурки) навиты вокруг водородных стержней в виде левоспиральных или правоспиральных цепочек. Мы считаем, что в структуре снежинки заключена

природа молекулы ДНК и тайна живой материи. Аномальные свойства воды и других кислородосодержащих соединений обусловлены аномальной температурной характеристикой атомов и молекул кислорода. Например, среди высокотемпературных сверхпроводников есть класс сложных оксидов, которые содержат цепочки до 10 атомов кислорода. Например,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  переходит в сверхпроводящее состояние при  $153\text{K}$ . В сверхпроводниках этого класса проводимость обеспечивается атомами и молекулами кислорода. Причем, атомы кислорода должны иметь строго определенные кристаллографические углы.

Остальные элементы предназначены для сохранения кристаллической структуры соединения.

Дальнейшее развитие политронной теории открывает путь к более целенаправленному поиску новых материалов с необходимыми физико-химическими свойствами.

