

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

**9.Тема:** Химическая связь в твердых телах: типы межатомных связей; ионная связь; Ван-дер Ваальсова\*<sup>1</sup> связь; ковалентная связь; металлическая и водородная связь.

### *Типы межатомных связей*

Структура и другие свойства твердых тел (ТТ) определяются силами межатомного взаимодействия.

В основе всех типов межатомных связей лежит кулоновское (электростатическое) взаимодействие электронов и ионов (или ядер), составляющих вещество, и межатомные связи различаются не *природой взаимодействия*, а характером движения атомов, валентных электронов, ионов (ядер).

Типы и силы связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов. В ряде случаев распределение зарядов может быть очень сложным, что затрудняет анализ сил связи.

Исторически, сложные взаимодействия разделили на простые виды связи: ионные, атомные (валентные или ковалентные), металлические, молекулярные (вандерваальсовские). Ни одна связь не встречается в чистом виде, и данное вещество относится к тому или другому типу по характеру преобладающей связи. Преобладание ионной связи характерно для диэлектриков (изоляторов), ковалентной – для полупроводников, металлической – хороших проводников электрического тока – металлов.

Характер межатомных сил иногда кладут в основу классификации ТТ. Согласно этой классификации все кристаллические ТТ разделяют на 4 типа: ионные, ковалентные, металлические и молекулярные кристаллы.

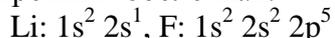
### *Ионная связь*

Ионная связь представляет собой кулоновское взаимодействие разноименно-заряженных ионов.

Ионная связь характерна для соединений, у которых один элемент является металлом (как правило, щелочным), а другой близок к последней группе (галогены) периодической системы элементов (ПСЭ). Например, в щелочно-галогидных соединениях (NaCl, KBr, LiF). Первые (щелочные металлы) имеют по 1 валентному электрону, вторым (галогенам) – не хватает одного электрона для заполнения электронной оболочки по типу устойчивой конфигурации электронных оболочек инертных газов.

Потенциал ионизации щелочных металлов мал, а атомы галогенов обладают большим сродством к электрону<sup>2</sup>, т.е. 1-ый может легко потерять электрон, превратившись в положительный ион, а 2-ой – захватить электрон и превратиться в электроотрицательный ион.

Пример. У нейтральных атомов Li и F имеется следующее распределение электронов в электронных оболочках:



У ионов лития и фтора:  $\text{Li}^{+1}: 1s^2$ ;  $\text{F}^{-1}: 1s^2 2s^2 2p^6$ . В ионном кристалле LiF однократнозаряженные ионы имеют электронные конфигурации, характерные для атомов инертных газов гелия и неона. Атомы инертных газов имеют заполненные электронные оболочки, и распределение заряда в них имеет сферическую симметрию. Поэтому можно ожидать, что распределение заряда каждого иона в ионном кристалле будет обладать примерно сферической симметрией. С точки зрения вышесказанного, в простой модели ионного кристалла можно принять, что ионы представляют собой жесткие непроницаемые заряженные сферы, хотя реально под действием электрических полей соседних ионов сферически-

<sup>1</sup> Ян Дидерик Ван-дер-Ваальс (23 ноября 1837, Лейден — 8 марта 1923, Амстердам) — голландский физик, лауреат Нобелевской премии по физике в 1910 г.

<sup>2</sup> Сродством к электрону называют энергию, выделяющуюся в процессе присоединения электрона к свободному атому с образованием отрицательного иона (аниона). Наиболее высоким сродством к электрону обладают атомы галогенов в последовательности Cl>F>Br>I.

симметричная форма ионов в результате поляризации несколько нарушается. Ионы взаимодействуют по закону Кулона, как два разноименно заряженных заряда. **Поскольку ионная связь осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее еще называют гетерополярной.**

Однако кроме сил притяжения между разноименными ионами при сближении возникают также и силы отталкивания, обусловленные, с одной стороны, отталкиванием одноименных зарядов, с другой – действием принципа Паули, поскольку каждый ион обладает устойчивыми электронными конфигурациями инертных газов с заполненными оболочками. Эти силы имеют не электростатическую природу. Это – квантово-механические силы, обусловленные принципом Паули. Согласно принципу Паули, два электрона с одинаково направленными спинами не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, т.е. на одном и том же энергетическом уровне. Поэтому заполненные электронные оболочки ионов не могут проникать друг в друга, они отталкиваются. В условиях, когда существуют одновременно и силы притяжения, и силы отталкивания, устойчивость ионных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными зарядами меньше, чем между одноименными. По этой причине силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

### **Энергия связи ионного кристалла**

Энергия связи кристалла представляет собой энергию, которая необходима для разделения ТТ на составные части. В случае ионного кристалла – на разноименно заряженные ионы.

Для расчета энергии связи ионных кристаллов исходят из классических представлений: т.е. считают, что ионы находятся в узлах кристаллической решетки (положениях равновесия), их кинетическая энергия пренебрежимо мала и силы, действующие между ионами, являются центральными, т.е. зависят только от величины расстояния между ионами. Последнее, конечно, справедливо для кулоновских сил взаимодействия.

Рассмотрим сначала энергию взаимодействия двух ионов. На больших расстояниях между ионами действуют (и преобладают!) силы притяжения, стремящиеся к 0 при  $r \rightarrow \infty$  (кулоновское притяжение разноименных ионов), а на достаточно близких расстояниях превалируют силы отталкивания, быстро стремящиеся к бесконечности при  $r \rightarrow 0$  (квантовомеханические силы отталкивания, определяющиеся принципом Паули). На рис.1 (рис.1 из статьи *Векилова Ю.Х. Межатомное взаимодействие и электронная структура твердых тел//СОЖ.1996.№11.С.80-86*) изобразим кривые, соответствующие энергии сил притяжения и отталкивания, а также суммарную кривую, соответствующую полной потенциальной энергии.  $r_0$  определяет положение устойчивого равновесия.

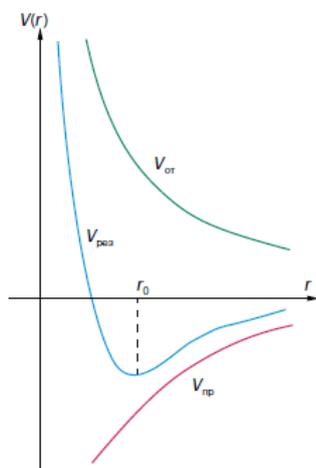


Рис.1. Энергия связи ионного соединения.  $U_{рез}(r)$ - результирующая энергия связи;  $U_{от}(r)$ - энергия отталкивания;  $U_{пр}(r)$ -энергия притяжения,  $r_0$ -равновесное межатомное расстояние, соответствующее минимуму энергии связи.

**Рис. 1.** Энергия связи ионного соединения.  $V_{рез}(r)$  – результирующая энергия связи,  $V_{от}$  – энергия отталкивания,  $V_{пр}$  – энергия притяжения,  $r_0$  – равновесное межатомное расстояние, соответствующее минимуму энергии связи.

Задача о расчете энергии связи ионного кристалла сводится к расчету потенциальной энергии системы сферически симметричных частиц, образующих определенную кристаллическую структуру.

Силы, действующие между ионами являются центральными, т.е. полная потенциальная энергия системы зависит только лишь от расстояния между взаимодействующими частицами (причем сила направлена вдоль линии взаимодействия), которые локализованы в структуре и кинетическая энергия которых пренебрежимо мала.

Рассмотрим энергию взаимодействия между двумя произвольными ионами  $i$ -м и  $j$ -м, с зарядами  $Z_1e$  и  $Z_2e$ , находящимися на расстоянии  $r_{ij}$ . Обозначим энергию взаимодействия между  $i$ -ым и  $j$ -м ионами через  $U_{ij}$ .

Потенциальная энергия электростатического взаимодействия (притяжения – между разноименными ионами и отталкивания – между одноименными) находится в соответствии с законом Кулона:

$$U_{ij}^{эс} = \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

где знак плюс берется в случае одноименных зарядов, а знак минус – в случае разноименных. Как было показано М.Борном, энергия отталкивания может быть выражена как

$$U_{от} = b/r_{ij}^n,$$

где  $b$  и  $n > 0$  – постоянные, а  $r_{ij}$  – расстояние между центрами взаимодействующих ионов.

Тогда энергия взаимодействия между 2-мя произвольными ионами будет равна сумме потенциала сил отталкивания некоторого центрального поля и кулоновского потенциала:

$$U_{ij} = \pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

В равновесном состоянии  $R=r_0$ , а энергия должна быть минимальна. Расчет показывает, что в равновесном состоянии энергия ионной связи

$$U(r_0) = -N \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \right),$$

где  $N$  – число пар ионов в ионном кристалле,  $Z_1e$  и  $Z_2e$  – заряды ионов,  $r_0$  – равновесное межатомное расстояние, соответствующее минимуму энергии связи,  $A$  – постоянная Маделунга, зависящая от числа ближайших соседей и типа структуры.

Расчет энергии связи по этой формуле и экспериментально измеренные значения хорошо согласуются: для NaCl теоретическое значение – ( $-8\text{эВ}$ ), а эксперимент дает ( $-7.9\text{эВ}$ , при комнатной температуре).

Основной вклад в энергию связи вносит электростатическое взаимодействие и только около 10% приходится на энергию отталкивания. Величина  $n$  для большинства ионных кристаллов изменяется от 6 до 10. Поскольку ионная связь ненасыщенна и ненаправлена, то для ионных кристаллов характерно большое число ближайших соседей. Для них характерна слабая электропроводность при низких температурах и хорошая при высоких.

Ионная связь – широко распространенный тип связи среди неорганических соединений. Он реализуется не только в соединениях металла с галогеном, но и в оксидах металлов, сульфидах и других полярных соединениях. Ионная связь также присуща многим интерметаллидным соединениям: карбидам, нитридам и пр.

### ***Ван-дер Ваальсова связь***

Это наиболее общий вид связи, возникающий между любыми атомами и молекулами. Впервые эти силы, определяющие этот вид взаимодействия, были введены для объяснения отступления поведения реальных газов от уравнения состояния идеальных газов и

впоследствии были названы Ван-дер-Ваальсовыми (ВДВ) силами. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реального газа

$$(p+a/V^2) \cdot (V-b) = RT,$$

где  $a$  — определяет силы притяжения,  $b$  — отталкивания,  $p$  — давление,  $V$  — молярный объем,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона

$$pV = RT.$$

**Замечательным свойством ВДВ сил является то, что они возникают между электрически нейтральными атомами и молекулами.** Как известно, межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения: (а) ориентационных, (б) индукционных и (в) дисперсионных; и сил отталкивания. (а) действуют между полярными молекулами, т.е. молекулами, у которых средний дипольный момент  $\neq 0^3$ . (б) — между полярными и неполярными молекулами; (в) — между неполярными молекулами. Природа дисперсионного межмолекулярного взаимодействия была выяснена только после создания квантовой механики.

При взаимодействии атомов инертных газов они являются единственными силами, делающими возможным существование жидкого и твердого состояния этих веществ. Атомы инертных газов имеют очень высокие значения энергии ионизации (Ne 21.56 эВ, Na 5.16 эВ). Наиболее удаленные от ядра электронные оболочки атомов полностью заполнены, распределение электрического заряда в свободном атоме имеет сферическую симметрию.

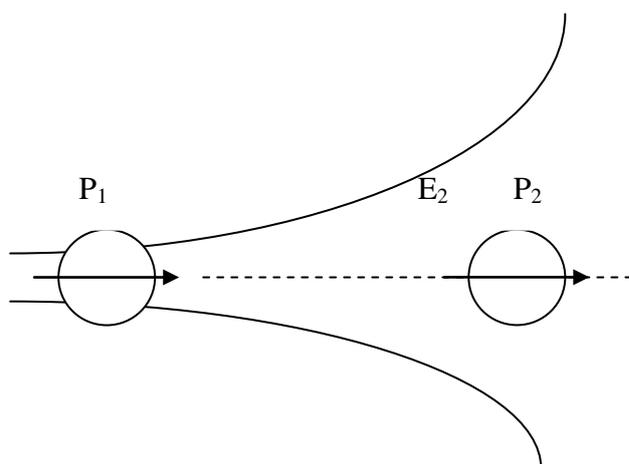


Рис.2. Схема образования диполь-дипольной связи.

Рассмотрим два одинаковых атома инертного газа, расположенных друг от друга на расстоянии, достаточно большом по сравнению с величиной атомного радиуса.

Как же взаимодействуют эти атомы, у которых дипольный момент равен 0? В каждой электрически нейтральной молекуле (атоме) под действием внешних сил или внутренних факторов будет существовать так называемый **флуктуационный дипольный момент**, связанный с мгновенным положением центра электронного облака. Когда оно не совпадает в точности с ядром атома, в эти моменты происходит разделение зарядов и у атома появляется не равный нулю электрический дипольный момент, в то же время усредненный по времени суммарный дипольный момент равен нулю.

Мгновенный дипольный момент атома величиной  $p_1$  создает в центре 2-го атома, расположенного на расстоянии  $R$  электрическое поле  $E_2 = 2p_1/R^3 = \text{const} \cdot p_1/R^3$ . Это поле, в свою

<sup>3</sup> Электрический диполь представляет собой совокупность двух равных по абсолютной величине разноименных точечных зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Электрический дипольный момент такой системы по модулю равен произведению величины положительного заряда на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного заряда к положительному, или:  $p = q \cdot \ell$ , где  $q$  — величина положительного заряда,  $\ell$  — величина вектора с началом в отрицательном заряде и концом в положительном.

очередь, поляризует 2-й атом, т.е. наводит мгновенный дипольный момент  $p_2 = \beta \epsilon_0 E_2 = \beta \epsilon_0 \text{const} \cdot p_1 / R^3$  у второго атома ( $\beta$ -поляризуемость атома). Энергия взаимодействия этих диполей равна потенциальной энергии диполя  $p_2$  в поле  $E_2$ . Электростатика дает следующее выражение для энергии взаимодействия двух дипольных моментов  $p_1$  и  $p_2$ , параллельных друг другу и находящихся на расстоянии  $R$ :

$$U_{np} \approx -\frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{R^3} \approx -\frac{A}{R^6}, A > 0.$$

Более строгий квантово-механический расчет приводит к тому же результату. Таким образом, энергия ВДВ взаимодействия пропорциональна  $R^{-6}$ , имеет малую величину, быстро убывает с расстоянием и проявляется вследствие этого на малых расстояниях. Этим взаимодействием обусловлено притяжение между атомами в кристаллах инертных газов, а также во многих молекулярных кристаллах органических веществ.

При достаточном сближении электронные оболочки начинают перекрываться и между атомами возникают значительные силы отталкивания. В случае инертных газов отталкивание появляется в результате действия принципа Паули. Для потенциала отталкивания имеются экспериментальные данные, показывающие, что

$$U_{от} \sim B/R^{12} (B > 0).$$

Тогда  $U(R)$  – полная потенциальная энергия взаимодействия инертных атомов, находящихся на расстоянии  $R$

$$U(R) \sim -A/R^6 + B/R^{12}, A, B > 0.$$

Итак, ВДВ взаимодействие (связь) является основной в кристаллах инертных атомов и в молекулярных кристаллах, состоящих из молекул с насыщенными связями. Величина энергии связи для кристаллов с ВДВ взаимодействием на 1-2 порядка меньше, чем у ионных, поэтому соответствующие вещества имеют низкую точку плавления и кипения: Ne –  $T_{пл} = 24\text{K}$ , Ar –  $84\text{K}$ , Kr –  $117\text{K}$ , Xe –  $161\text{K}$ . Для кристалла аргона энергия связи  $1.8$  ккал/моль, для кристалла NaCl –  $180$  ккал/моль ( $1\text{ ккал} = 4.19\text{ Дж}$ ).

### ***Ковалентная связь***

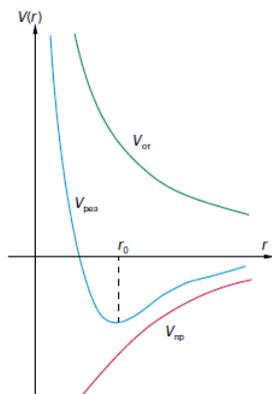
Ковалентная связь (от латинского слова *co* – совместно и *valens* – имеющий силу) – химическая связь между 2-мя атомами, возникающая при обобществлении электронов, принадлежащих этим атомам. Иначе КС называется валентной, обменной, гомеополлярной. КС характерна для молекул, состоящих из одинаковых атомов ( $O_2, H_2, N_2$ ) и соединений  $H_2O, NH_3, HCl$ .

КС является сильной химсвязью, она сравнима с силой связи в ионных кристаллах, несмотря на то, что КС является связью, осуществляемой между нейтральными атомами.

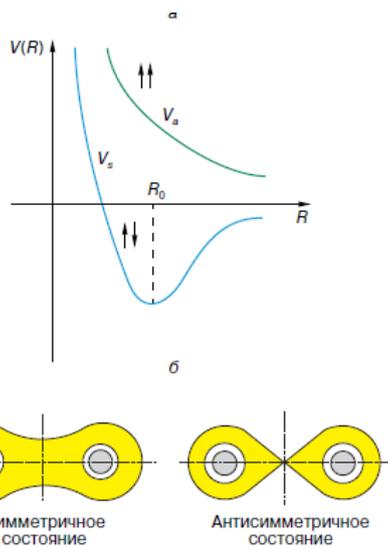
КС характеризуется направленностью – КС образуется в тех направлениях, в которых локализуется электронная плотность. Из-за направленности КС ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

Классическим примером КС является молекула водорода, главную роль в образовании которой играют обменные силы, имеющие квантово-механическую природу.

Если два атома водорода находятся далеко друг от друга, каждый электрон принадлежит «своему» протону. Но при сближении на расстояние, меньшее радиуса электронных орбит, каждый из электронов оказывается под влиянием обоих протонов. Дальнейшее состояние такой системы зависит от направления спинов электронов. Если спины антипараллельны, орбиты электронов изменяются таким образом, что каждая из них охватывает сразу два протона. Возникает молекула  $H_2$ , в которой два протона непрерывно обмениваются электронами. Поясним это с помощью рисунка (рис. 2-1).



**Рис. 1.** Энергия связи ионного соединения.  $V_{рез}(r)$  – результирующая энергия связи,  $V_{от}$  – энергия отталкивания,  $V_{пр}$  – энергия притяжения,  $r_0$  – равновесное межатомное расстояние, соответствующее минимуму энергии связи.



**Рис. 2.** а – энергия связи молекулы водорода для состояний с параллельными и антипараллельными спинами; б – распределение электронной плотности в молекуле водорода для состояний с антипараллельными и параллельными спинами.

Рис.2-1. Схема образования ковалентной связи на примере молекулы водорода.

Электронное облако как бы стягивается в пространство между ядрами атомов. Это приводит к возникновению сил притяжения между атомами.

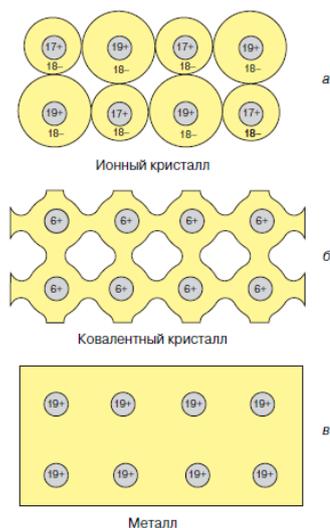
**Т.о., молекула водорода скреплена двумя коллективизированными электронами с противоположно направленными спинами.** Связующее состояние энергетически более выгодно, т.к. электроны одновременно взаимодействуют с обоими ядрами, и за счет этого понижается энергия системы. Т.е. ковалентная связь обусловлена обменным электронным взаимодействием между атомами. Если бы электроны обладали параллельными спинами, то в электронной оболочке оказалось бы два тождественных электрона, что, согласно принципу Паули, невозможно. В этом случае два электронных облака взаимно отталкиваются, и КС не образуется (рис.2-1). По той же причине невозможно образование молекулы  $H_3$ : в ней спины, по крайней мере, двух электронов должны быть параллельны. Молекула  $H_2$  отталкивает приближающийся к ней третий атом. Все сказанное о молекуле  $H_2$  распространяется и на другие молекулы. Классическим примером ковалентных кристаллов являются полупроводники: алмаз, кремний и германий.

### **Металлическая связь**

В металлах много свободных электронов, которые могут перемещаться от одного атома к другому, связь между атомами становится коллективизированной.

Связь в металлах невозможно объяснить с точки зрения представлений об ионной или ковалентной связях. Так, атом меди имеет 1 валентный электрон и может образовывать валентную связь с одним атомом. Но в кристаллической решетке меди число ближайших соседних атомов -12! Это указывает на то, что в металлах действует особый вид связи - МС.

Рассмотрим природу МС. В металлах возникает весьма однородно распределенный электронный заряд в кристаллической решетке, составленной из положительных ионов металла. Связь в решетке катионов возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны стягивают катионы, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между положительно заряженными ионами.



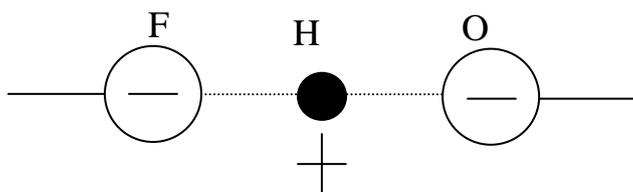
**Рис. 3.** Схематическое двухмерное изображение распределения электронного заряда в твердых телах: а – ионный кристалл, б – ковалентный кристалл, в – металл.

Т.о., при реализации МС (как и ковалентной связи) происходит обобществление электронов. Но в случае КС в обобществлении электронов участвуют пары атомов, являющиеся ближайшими соседями, и обобществлению подвергаются только пары электронов, которые все время находятся между атомами.

В случае МС в обобществлении электронов участвуют все ионы решетки и обобществленные электроны не локализируются уже у своих атомов, а свободно перемещаются внутри всего кристалла.

### **Водородная связь**

ВС возникает тогда, когда между электроотрицательными атомами (O, N, F) находится атом водорода. Электрон в атоме водорода слабо связан с протоном, поэтому электронная плотность смещается на более электроотрицательный атом. В результате протон «оголяется» и не препятствует сближению атомов O...O, O...N и т.д., расстояние между которыми становится близким к тому, которое установилось бы в отсутствие атома водорода.



За счет кулоновского притяжения отрицательных ионов к протону образуется непрочная связь с энергией около 0.1 эв. Водородная связь играет важную роль в биологических молекулах и кристаллах. Например, соединение двух спиралей ДНК обусловлено водородными связями. Малые размеры протона не позволяют ему иметь ближайшими соседями более чем 2 атома. Атомы столь сильно сближены, что на таком коротком участке не могут поместиться более чем два атома. Т.о., водородная связь осуществляется только между двумя атомами.

Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами воды и обуславливает в основном удивительные свойства воды и льда.

### **Сравнение разных типов связей**

1. Наиболее универсальной является связь ВДВ. Она возникает всегда. Но это самая слабая связь с энергией порядка 10000 Дж/моль. В чистом виде она проявляется при взаимодействии

нейтральных атомов и молекул, имеющих заполненные внутренние электронные оболочки. Все структуры, обусловленные ВДВ, мало устойчивы, легко летучи, имеют низкие точки плавления.

2.ИС- типичная химсвязь, широко распространенная среди неорганических соединений. Энергия ИС значительно больше ВДВ  $1000000 \text{ Дж/моль}$ , поэтому ионные тела имеют высокие точки плавления.

3.КС широко распространена в органических соединениях, но встречается и в неорганических соединениях, в некоторых металлах и интерметаллических соединениях. Она обуславливает образование ковалентных кристаллов типа алмаза, германия и др. Энергия КС порядка энергии ИС.

4.МС характерна для многих металлов и интерметаллических соединений. По порядку величины энергия МС сравнима с энергией КС.

Следует отметить, что в реальных твердых телах каждая из рассмотренных связей в чистом виде почти не встречается. Практически всегда имеет место наложение 2-х или более типов. Одна из них имеет преобладающее значение, определяя структуру и свойства.