

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ТИПЫ СВЯЗИ

До сих пор мы рассматривали твердое тело как систему, состоящую из дискретных частиц (атомов, ионов, молекул), образующих идеальную трехмерную периодическую структуру, и главное внимание уделяли закономерностям строения и симметрии кристаллических решеток. При этом мы ничего не говорили о силах, которые удерживают частицы вместе около положения их равновесия. Силы, удерживающие частицы в кристалле, имеют ту же природу, что и межатомные силы, которые обуславливают образование сложных молекул. Этими силами, как сейчас точно установлено, являются, в основном, силы электростатического притяжения между противоположно заряженными частицами (электронами и ядрами) и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами (электронами и электронами, ядрами и ядрами).

Оценки потенциалов взаимодействия между частицами в кристалле показывают, что магнитные силы здесь весьма малы, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Таким образом, характер сил межатомного взаимодействия в первую очередь определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Характер межатомных сил иногда кладут в основу классификации твердых тел. Согласно этой классификации все твердые тела разделяют на четыре типа: *металлические, ковалентные, ионные и молекулярные кристаллы*.

Кристаллы неорганических веществ *с водородной связью* (которая по своему характеру является, в основном, ионной) часто выделяют в отдельный тип. Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением между атомом водорода и каким-либо сильно электроотрицательным атомом (O, F, N, Cl и др.). Классическим примером таких веществ является вода в жидком или твердом состоянии. Из-за недостатка места мы не будем более подробно останавливаться на этом типе связи и отошлем читателя к более фундаментальным трудам по физике твердого тела.

Заметим, что не существует однозначного способа классификации твердых тел. Так, все твердые тела можно классифицировать по свойствам симметрии их кристаллических структур, по электрическим свойствам. В соответствии с последней классификацией твердые тела, как это будет показано в гл. 7, делятся на *проводники и изоляторы*. Типичными проводниками

электричества являются металлы (Ag, Cu, Au и др.), а изоляторами — ионные кристаллы. Между металлами и изоляторами располагаются *полуметаллы* (Bi, Sb) и полупроводники (Si, Ge). Полупроводники при низких температурах ведут себя как изоляторы. Полуметаллы, подобно металлу, проводят ток, хотя концентрация электронов проводимости в них примерно в 10^4 раз меньше, чем в металлах. Такое различие обусловлено особенностями электронной структуры.

В настоящей главе мы примем классификацию твердых тел, основанную на характере межатомных сил взаимодействия, который, как говорилось выше, определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов. Как правило, в межатомных связях у большинства элементов принимают участие все внешние валентные электроны. У Cu, Ag, Au, Eu, Yb, Am вследствие сравнительно небольшой энергии связи электронов, заполненных d^{10} , f^7 и f^{14} оболочек в межатомных связях могут дополнительно участвовать один-два электрона этих оболочек. Существует ряд элементов, имеющих большое число валентных электронов во внешней оболочке, но из-за высоких энергий связи с атомом не все валентные электроны могут участвовать в межатомных связях (O, F, Fe, Co, Ni и др.).

Число валентных электронов, способных участвовать в межатомных связях, периодически изменяется с возрастанием атомного номера Z , что является следствием периодического закона Менделеева, в соответствии с которым все физико-химические свойства должны изменяться периодически с ростом атомного номера.

На рис. 2.1 приведена зависимость первого потенциала ионизации атомов J от атомного номера. *Первый потенциал ионизации соответствует энергии, необходимой для отрыва*

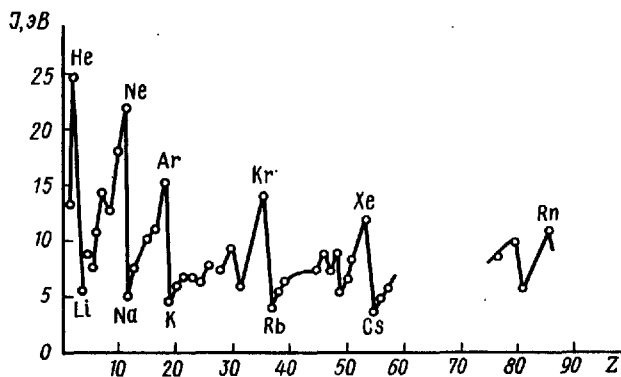


Рис. 2.1. Зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева

электрона от нейтрального невозбужденного атома. Зависимость (2.1) имеет отчетливый периодический характер. Как видно из рис. 2.1, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) имеют по сравнению с другими элементами минимальные потенциалы ионизации 5,4; 5,16; 4,35; 4,18; 3,90 эВ соответственно. В атомах щелочных металлов имеется всего лишь один валентный электрон, который находится вне заполненной оболочки и поэтому связан относительно слабо, из-за чего в различных реакциях эти элементы легко теряют внешний электрон, образуя при этом положительно заряженные ионы — катионы: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . После потери внешнего электрона электронные оболочки соответствующих атомов становятся такими же, как и оболочки атомов ближайших к ним инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), имеющих очень устойчивую электронную конфигурацию, первый потенциал ионизации для которых очень велик и изменяется от 12 до 25 эВ (рис. 2.1).

Перед инертными газами располагаются галогены (элементы VII группы периодической системы со значением первого ионизационного потенциала от 10 до 18 эВ) — F, Cl, Br, I, у которых не хватает одного электрона для образования устойчивых электронных оболочек ближайших к ним атомов инертных газов, поэтому они легко присоединяют к себе электрон, образуя соответствующие отрицательные ионы — анионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Энергию \mathcal{E} , освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют энергией сродства атома к электрону. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галоидов: F — 3,4 эВ, Cl — 3,6 эВ, Br — 3,4 эВ, I — 3,1 эВ. С понятиями потенциала ионизации и энергии сродства к электрону тесно связана ионная валентность, определяемая как число электронов, которое может терять или приобретать атом. Щелочные металлы положительно одновалентны, поскольку они содержат на один электрон больше, чем атомы соответствующих ближайших инертных элементов, например, ионная валентность атома Na равна +1. Атомы галоидов отрицательно одновалентны, у них не хватает одного электрона для образования устойчивой оболочки ближайших атомов инертных газов. Так, для атома Cl ионная валентность равна -1. Аналогично атомы II группы, теряя два электрона, могут также образовывать ионы с электронной структурой ближайших атомов инертных газов: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , и, следовательно, эти атомы обладают положительной валентностью, равной +2; атомы III группы, теряя три электрона, могут образовывать ионы с валентностью +3 и т. д.

При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность характеризуется так называемой электроотрицатель-

ностью атомов X . По существу, электроотрицательность — это параметр, выражающий тенденцию атома притягивать к себе электроны в конкретном твердом теле. Электроотрицательность — относительная мера взаимодействия атомов, она не является строго физической величиной, поскольку она не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом. Один и тот же атом в химической связи иногда одновременно может выступать и как электроположительный, и как электроотрицательный. Электроотрицательность очень слабо зависит от типа связи и от конкретных особенностей кристаллической структуры, что делает ее некоторым объективным параметром атомов, который полезен при обсуждении свойств твердых тел.

За приближенное значение электроотрицательности атома обычно принимают среднее арифметическое первого ионизационного потенциала и энергии сродства к электрону:

$$X = 1/2(I + \mathcal{E}). \quad (2.1)$$

Все элементы периодической таблицы Менделеева можно расположить в ряд по значению электроотрицательности (табл. 2.1). Из табл. 2.1 видно, что значения электроотрицательности изменяются от 0,7 эВ для Cs до 4 эВ для F. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент. Каждый ряд периодической таблицы начинается с наиболее электроположительных элементов, т. е. наиболее склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы, имеющие малые энергии ионизации и малые энергии сродства к электрону). На другом,

Таблица 2.1. Значения электроотрицательности для некоторых элементов таблицы Менделеева

Период	Элемент (X , эВ)							
1	H (2,1)							
2	Li (1,0)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,5)	F (4,0)	
3	Na (0,9)	Mg (1,2)	Al (1,5)	Si (1,8)	P (2,1)	S (2,5)	Cl (3,0)	
4	K (0,8)	Ca (1,0)	Sc (1,3)	Ge (1,8)	As (2,0)	Se (2,4)	Br (2,8)	
5	Rb (0,8)	Sr (1,0)	V (1,3)	Sn (1,8)	Sb (1,9)	Te (2,1)	I (2,5)	
6	Cs (0,7)	Ba (0,9)					At (2,2)	

правом конце каждого ряда располагаются наиболее электроотрицательные элементы, т. е. такие, которые наиболее легко образуют отрицательные ионы (галогены, обладающие большими потенциалами ионизации и значительным сродством к электрону). Таким образом, в левой части таблицы располагаются элементы с наиболее сильно выраженными металлическими свойствами (металлы), а в правой — элементы с наиболее сильно выраженными неметаллическими свойствами (металлоиды). В таблице можно условно провести границу между металлами и металлоидами. Эта граница проводится по химическим признакам. Одним из таких признаков является то, что в водных растворах типа солей происходит ионная диссоциация, в результате которой в растворе появляются гидратированные положительные ионы (катионы) металла (Na^+ , Mg^{2+} , ...), а также отрицательные ионы (анионы) металлоида (Cl^- , S^{2-} , ...).

Разделение химически активных элементов на металлы и металлоиды позволяет ввести три основных типа связи: металлическая, ковалентная и ионная. Связь между сильно электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами трактуется как ионная связь. Так как она осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее называют — по полярности ионов — *гетерополярной*. К *гомо²полярным* относят металлическую и ковалентную связи. Металлическая связь реализуется между металлами и металлами; а ковалентная — между неметаллами и неметаллами или металлоидами. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия. В реальной ситуации ковалентные связи в чистом виде редко реализуются и имеют в какой-то мере частично ионный характер. Соединений, близких к идеально ионным, также чрезвычайно мало.

Долю частично ионного характера (степень ионности или ионность) ковалентной связи можно оценить, если известны электроотрицательности взаимодействующих атомов А и В. Заметим, что при анализе характера связи обычно принято рассматривать не сами электроотрицательности, а разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов.

Для оценки ионности соединения удобно воспользоваться выражением:

$$\text{относительная ионность} = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2], \quad (2.2)$$

где X_A и X_B — электроотрицательности взаимодействующих атомов А и В.

Если относительная ионность равна 1, т. е. составляет 100%, то связь между атомами чисто ионная; если же она равна 0, то связь чисто ковалентная. В промежутке между 0 и 1 имеем ковалентную связь с частично ионным характером. Чем больше разность электроотрицательностей, т. е. чем даль-

Таблица 2.2. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Эффективный заряд
NaCl	+0,92e (для Na)
NaBr	+0,83e (для Na)
SiO ₂	+1,97e (для Si), -0,99e (для O)
Na ₂ S	+0,75e (для Na), -0,96e (для S)
ZnS	-0,86e (для S)

ше отстоят два элемента один от другого в ряду электроотрицательности, тем отчетливее проявляется ионный характер связи.

Одним из экспериментальных подтверждений того, что ионная связь в кристаллах должна рассматриваться лишь как предельный случай частично ионной связи, является тот факт, что эффективный заряд атома, входящего в состав того или иного соединения, определяемый как алгебраическая сумма его отрицательного электронного и положительного заряда ядра, как правило, не равен целому числу зарядов электрона (табл. 2.2).

Как видно из таб. 2.2, один и тот же элемент в разных соединениях имеет различные эффективные заряды. Например, в NaCl эффективный заряд атома Na равен +0,92e, а в NaBr составляет +0,83e. По-видимому, при взаимодействии происходит перераспределение заряда между атомами до тех пор, пока разность электроотрицательностей не станет равной нулю. Так как один и тот же атом может вступать во взаимодействие с различными атомами, каждый из которых имеет свою электроотрицательность, то и эффективные заряды рассматриваемого атома в различных соединениях различны.

2.2. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Проблема связи атомов в твердых телах из-за одинаковой природы сил взаимодействия между атомами аналогична проблеме сил связи атомов в молекулах. Силы связи в молекулах и твердых телах имеют много общего. Ответ о силах связи в твердых телах представляет собой обобщение ответа, полученного для молекул. Поэтому для количественной оценки энергии связи атомов в твердых телах сначала рассмотрим силы, которые удерживают атомы вместе в двухатомной молекуле.

Допустим, что имеются два атома *A* и *B*. Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы, состоящей из двух изолированных атомов, равна сумме энергий этих атомов, которую произвольно можно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние *r* между ними велико по сравнению с ($r_a + r_b$), где r_a и r_b — радиусы атомов *A* и *B*. Если