

ГЛАВА XV

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

§ 54. Обменное взаимодействие и природа химической связи

Понимание природы химической связи, обуславливающей образование молекул из атомов, кристаллических тел, а также природы межмолекулярных сил может быть достигнуто лишь на основании правильной, квантовомеханической модели атома, учитывающей волновые свойства электрона.

Волновая функция внешних электронов атома не обрывается резко при увеличении расстояния от центра атома, а постепенно, хотя и быстро, убывает. При сближении атомов размытые электронные облака внешних электронов частично перекрываются, что приводит к возникновению специфического взаимодействия. Это взаимодействие не имеет классических аналогов. Действительно, классическое рассмотрение электрического взаимодействия зарядов так или иначе сводится к взаимодействию точечных зарядов. Для точечных зарядов проблема их взаимного проникновения вообще не возникает. Поэтому электрическое взаимодействие классических зарядов целиком охватывается законом Кулона, в то время как электрическое взаимодействие реальных электронов, обладающих волновыми свойствами, не сводимо к обычному кулоновскому.

При сближении атомов перекрывание электронных облаков ведет к их деформации. Точный расчет изменений состояний столь тесно взаимодействующих электронов требует решения волнового уравнения Шредингера для системы всех участвующих во взаимодействии частиц. Сложность и громоздкость этого пути вынуждают ограничиться здесь лишь качественным рассмотрением явлений. В силу малости магнитных взаимодействий ими можно пренебречь. Что же касается электрических, то для того, чтобы понять специфику взаимодействия размазанных электронных облаков в атомах и молекулах, следует сравнить их с обычным кулоновским взаимо-

действием распределенных зарядов. В основе последнего лежит закон Кулона, описывающий взаимодействие точечных зарядов.

В случае неперекрывающихся объемных зарядов два элемента объема dv_1 и dv_2 с плотностями зарядов ρ_1 и ρ_2 соответственно обладают зарядами $dq_1 = \rho_1 dv_1$ и $dq_2 = \rho_2 dv_2$. Их взаимная потенциальная энергия есть

$$dW = \frac{dq_1 dq_2}{r_{1,2}} = \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{1,2}} dv_1 dv_2, \quad (54.1)$$

где $r_{1,2}$ — расстояние между ними. Полная энергия получится интегрированием по объемам обоих зарядов.

Если электрон описывается волновой функцией ψ , то объемная плотность заряда есть (см. § 49) $\rho = e|\psi|^2$. Рассмотрим случай,

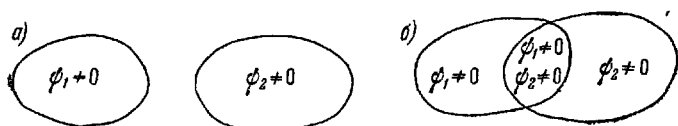


Рис 2.34.

когда два электрона локализованы в различных областях пространства. Это значит, что волновые функции, описывающие эти электроны, ψ_1 и ψ_2 , а значит, и соответствующие плотности зарядов ρ_1 и ρ_2 , отличны от нуля в различных областях пространства, как это показано на рис. 2.34, а. В этом случае выражение для энергии взаимодействия не будет отличаться от классического выражения с соответствующими значениями плотностей заряда $\rho_1 = e|\psi_1|^2$ и $\rho_2 = e|\psi_2|^2$:

$$dW = e^2 \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2}{r_{1,2}} dv_1 dv_2. \quad (54.2)$$

В отличие от классических заряженных частиц корпускул, электроны не «непроницаемы». Например, в невозбужденном атоме гелия распределение зарядов обоих электронов вокруг ядра одинаковое — они описываются одинаковыми квантовыми числами $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$ и отличаются только спином $s = \pm \frac{1}{2}$. Значит, и волновые функции и плотности зарядов обоих электронов отличны от нуля в одной и той же области пространства. Но если существует область пространства, в которой обе функции ψ_1 и ψ_2 отличны от нуля (рис. 2.34, б), то выражение для плотности заряда зависит сразу и от ψ_1 и от ψ_2 («смешанная плотность заряда» — математическое выражение которой здесь опускается). Смешанной плотности заряда отвечает добавочная энергия взаи-

модействия, так называемая «обменная энергия». Это выражение не имеет классических аналогов по причинам, которые уже были указаны.

Как показывает расчет, добавочная (сверх кулоновской) энергия взаимодействия электронов, т. е. обменная энергия, положительна, если спины взаимодействующих электронов параллельны. Обменная энергия отрицательна, если спины электронов антипараллельны.

Мы приходим к важному выводу, который можно сформулировать в виде трех правил:

1. Удаленные друг от друга электроны (у которых волновые функции не перекрываются) взаимодействуют как классические распределенные заряды. Если области локализации перекрываются, появляется добавочное обменное взаимодействие.

2. Обменная энергия положительна при параллельных спинах электронов.

3. Обменная энергия отрицательна при антипараллельных спинах.

Следовательно, при сближении электронов, при взаимном перекрытии их волновых функций возникают добавочные силы сверх классических:

при параллельных спинах — отталкивание,
при антипараллельных спинах — притяжение.

Это объясняет, почему электроны стремятся занимать любые состояния попарно (в каждом состоянии — два электрона с противоположными спинами), так как при этом энергия системы будет наименьшей (за счет отрицательных добавок, обусловленных обменной энергией).

Рассмотрим, что может произойти при столкновениях атомов водорода. На больших расстояниях атомы водорода, как нейтральные частицы, практически не взаимодействуют (рис. 2.35, а). При сближении атомов электронные оболочки атомов перекрываются. При этом возможны два случая:

1. Спины электронов параллельны (рис. 2.35, б). Возникнут силы отталкивания и атомы разойдутся.

2. Спины электронов антипараллельны. Электроны будут стремиться образовать единую оболочку (рис. 2.35, в), которая окружит оба ядра. Ядра будут удерживаться на некотором расстоянии друг от друга в результате кулоновского отталкивания.

В атомах гелия два электрона заполненной K -оболочки обладают противоположными спинами. Атомы гелия не соединяются ни друг с другом, ни с другими атомами. Гелий — инертный (благородный) газ.

Два атома лития могут образовать молекулу, объединяя электроны L -слоя в одну оболочку. При этом электроны K -оболочек

будут отталкиваться по тем же причинам, по которым отталкиваются атомы гелия.

Из сказанного следует, что химически активными — «валентными» — будут лишь те электроны, которые не имеют парных по

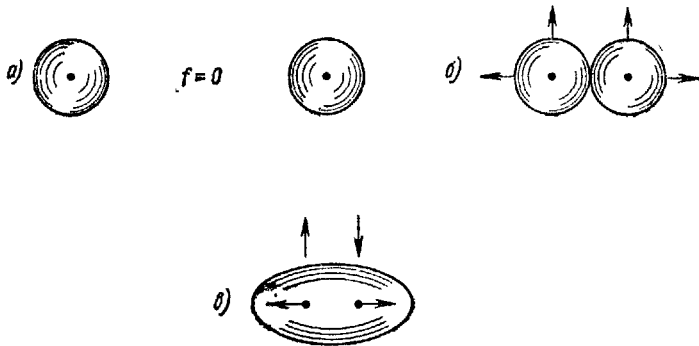


Рис. 2.35.

спину (как принято говорить, не насыщены по спину). Энергетически выгодное объединение электронов с противоположными спинами — насыщение по спину — и приводит к соединению атомов. Не следует думать, что атомы гелия вообще не могут образовать молекулы. Но для того чтобы это произошло, каждый из атомов должен быть возбужден: в первом и во втором слоях будет по одному электрону. Однако такая молекула будет весьма неустойчи-

ва: энергия двух возбужденных атомов будет меньше.

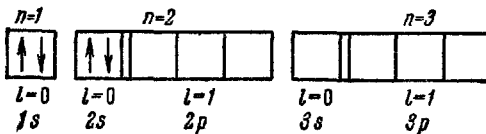


Рис. 2.36.

В дальнейшем в целях наглядности воспользуемся следующим изображением распределений электронов по состояниям. Состояние, характеризуемое квантовыми числами n, l, m , будем изображать квадратиком, группируя квадратике в прямоугольники по значениям n (т. е. по электронным слоям). В каждом квадратике должно быть не больше двух электронов с противоположными спинами, изображенными стрелками. На рис. 2.36 показан невозбужденный атом бериллия. Из рисунка следует, что атом бериллия в невозбужденном состоянии не обладает валентными электронами: строение L -слоя его электронной оболочки такое же, как и K -слоя, т. е. совпадает со строением электронной оболочки химически инертного гелия. Однако опыт показывает, что бериллий двухвалентен. В чем же отличие атомов бериллия от атомов гелия?

И тот и другой атомы могут обладать валентными электронами (с ненасыщенными спинами) при возбуждении (рис. 2.37). Но для этого один из электронов атома гелия должен перейти из слоя K в L , что требует энергии ~ 20 эв и не перекрывается энергией, выделяющейся при соединении этого атома с другим. В случае бериллия два валентных электрона возникают при переходе одного из электронов L -оболочки из s -состояния в p -состояние в пределах той же оболочки. Это требует ничтожной энергии, многократно перекрываемой за счет энергии, выделяющейся при соединении двухвалентного атома бериллия с другим атомом.

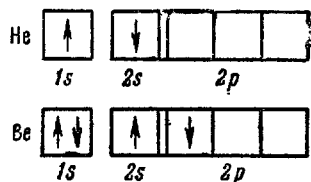


Рис. 2.37.

Рис. 2.38 показывает, что атомы бора и углерода в валентном состоянии трех-, двух- или четырехвалентны соответственно (CO и CO_2), хотя в стационарном состоянии у бора один электрон с ненасыщенным спином, у углерода — ни одного. Из рисунка видно, почему углерод не может быть трехвалентным.

Если молекула образуется за счет объединения валентных электронов в единую электронную оболочку, принято говорить о ковалентной или гомеополярной химической связи. Такая связь не является единственно возможной.

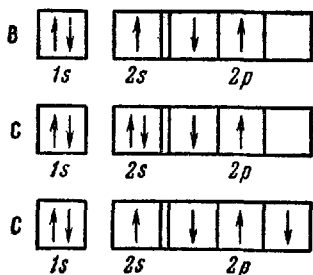


Рис. 2.38.

Другим важным типом химической связи является ионная или гетерополлярная. В качестве примера такой связи рассмотрим молекулу, состоящую из атомов натрия и фтора, NaF . У натрия K - и L -оболочки завершены (конфигурация электронов неона) и имеется один s -электрон в M -оболочке. Энергия связи этого электрона составляет 5,12 эв. В атоме фтора K -оболочка

также завершена, но в L -оболочке имеется семь электронов: один спин не насыщен. В силу этого атом фтора может присоединить к себе восьмой электрон (превращаясь в отрицательный ион фтора), т. е. завершая свою электронную конфигурацию до конфигурации типа неона. Обменное взаимодействие обеспечивает сравнительно высокую энергию связи лишнего электрона: 4,13 эв. Казалось бы, переход валентного электрона Na к атому фтора энергетически невыгоден. В действительности он весьма выгоден, так как образовавшиеся ионы разных знаков при малых расстояниях имеют большую энергию связи. При расстоянии между ионами $r \approx 5 \text{ \AA}$

энергия связи будет:

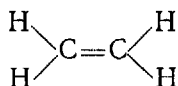
$$\frac{e^2}{r} = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{5 \cdot 10^{-8} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \left[\frac{e \cdot \text{см}^3 \cdot \text{эв}}{\text{сек}^2 \cdot \text{см} \cdot \text{эрг}} \right] = 2,9 \text{ эв.}$$

Таким образом, энергия, соответствующая силам, удерживающим ионы Na^+ и F^- друг около друга, оказывается равной $4,13 \text{ эв} + 2,9 \text{ эв} = 7,03 \text{ эв}$, что значительно превышает энергию связи электрона в атоме Na ($5,12 \text{ эв}$). Ионы удерживаются от взаимного проникновения отталкиванием завершенных L -оболочек.

Однако чисто ионная связь есть абстракция, никогда не реализующаяся вполне. Электронное облако валентного электрона натрия не переходит целиком к фтору. Частично оно продолжает окружать и Na^+ . Более того, электронное облако вокруг Na^+ содержит также, если можно так выразиться, долю электронного облака электронов F. Таким образом, связь оказывается смешанной — частично ионной, частично ковалентной. Отметим, однако, что при соединении тождественных атомов связь будет чисто ковалентной. Это следует из полной тождественности атомов, приводящих к столь же полной симметрии молекул, исключая возможность образования ионов разных знаков.

Перейдем теперь к сложным молекулам, в которых имеют место особые связи, имеющие большое значение для понимания природы металлического состояния. Будем обозначать каждую связь (независимо от того, является ли она ковалентной или ионной) черточкой, как это принято в химии.

Рассмотрим молекулу этилена C_2H_4 , структурную формулу которого химики записывают следующим образом:



Локализация связей здесь не вызывает сомнений: водород одновалентен, углерод четырехвалентен, следовательно, две связи соединяют атомы углерода между собой *). Пытаясь записать аналогичным образом структурную формулу молекулы бензола C_6H_6 , мы приходим к альтернативе, изображенной на рис. 2.39, а и б. Какая связь действительно реализуется в данной молекуле? Ответ состоит в том, что вторые связи не локализованы. Электронное облако, реализующее вторую (чисто ковалентную) связь, не расположено, например, между атомами α и β (рис. 2.39, а) и не отсутствует между атомами β и γ и т. д. Электронное облако, от-

*) Вопрос о точном пространственном расположении атомов в молекуле (т. е. о направлении валентных связей) тоже решается. Но он требует детального рассмотрения формы электронных облаков.

вещающее этим связям, распределено равномерно между всеми равноправными атомами углерода, т. е. по всему кольцу. Ни одна из структурных формул *a* или *b* не верна.

Такого типа связь принято называть *нелокализованной*. Нелокализованную связь можно изобразить замкнутым пунктирным кольцом, но такое обозначение также не очень удобно, так как не показывает числа участвующих в ней электронов. Бензольное кольцо можно, следовательно, рассматривать как линейный проводник (точнее, сверхпроводник), обтекаемый электрическим током.

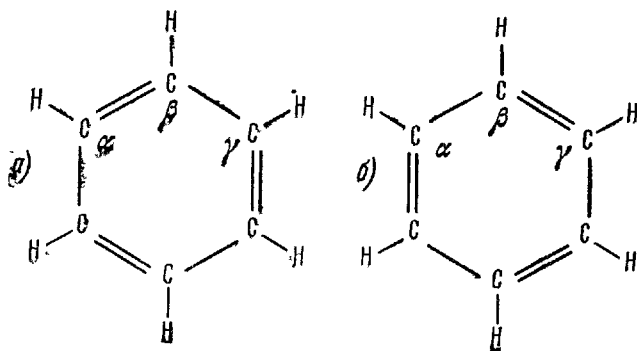


Рис. 2.39.

Во всех случаях, когда возможны различные варианты связей, в действительности не реализуется ни один из них: имеет место нелокализованная связь.

Из всего изложенного выше следует, что при образовании молекулы с локализованными ковалентными связями имеет место насыщение. Так, при соединении двух атомов водорода образуется молекула водорода. Ее спиновые связи насыщены, присоединение третьего атома за счет обменного взаимодействия невозможно. Она вполне симметрична относительно обоих атомов и, следовательно, никакой асимметрией в распределении электрических зарядов не обладает, не имеет электрического момента, и, следовательно, присоединение к ней других частиц не должно иметь места. Вещество обладает молекулярной структурой в любом агрегатном состоянии, находясь в растворе и т. д.

Иначе обстоит дело, если образуется молекула ионного типа. В такой молекуле заряды распределены несимметрично, и поэтому молекула обладает отличным от нуля электрическим моментом. Следовательно, она может интенсивно взаимодействовать с аналогичными молекулами. Такое вещество обладает молекулярным

строением лишь в газообразной фазе. В твердой фазе оно представляет собой кристалл, в узлах которого правильно чередуются положительные и отрицательные ионы. Каждый из них окружен ионами другого знака; взаимодействуют они одинаково, так что выделение молекул здесь теряет смысл. Кристаллы такого типа называются и о н н ы м и. Примером ионного кристалла является поваренная соль NaCl (см. т. I, § 47; рис. 3.54). В растворах ионные молекулы могут диссоциировать; диссоциация становится возможной в силу того, что поляризация частиц среды ослабляет взаимодействие между ионами (степень уменьшения взаимодействия характеризуется диэлектрической проницаемостью растворителя ϵ) и тепловое движение разбивает молекулу на ионы.

Молекулярная структура отсутствует также при образовании твердого тела в случае ковалентных нелокализованных связей.

Кроме валентных сил, при взаимодействии атомов и молекул играют существенную роль и более слабые, так называемые *поляризац и о н н ы е* силы. Действие этих сил мы рассматривали в т. I, § 40 при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса и в § 47 при описании молекулярных кристаллов.

Квантовомеханический расчет поляризационных сил был произведен Ф. Лондоном. Поскольку нас сейчас не интересуют сложные математические методы, позволяющие численно определить постоянные, входящие в выражение взаимодействия, ограничимся качественным рассмотрением вопроса.

Если атомы настолько удалены, что волновые функции электронов заметно не перекрываются, то обменное взаимодействие становится столь малым, что им можно пренебречь. Если бы распределение зарядов в обоих атомах оставалось при этом совершенно симметричным, можно было бы считать, что взаимодействие уже вовсе не имеет места. Однако если бы такой случай и реализовался,

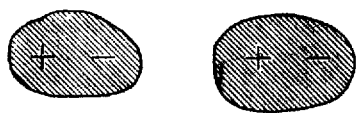


Рис. 2.40.

то отсутствие энергии взаимодействия между атомами в целом не означало бы отсутствия взаимодействия между отдельными его зарядами. В результате такого взаимодействия симметрия в распределении зарядов может быть нарушена и атомы приобретут электрические дипольные моменты. Их относительная ориентация показана на рис. 2.40. Энергия взаимодействия $U(r)$ отвечает притяжению, т. е. отрицательна (при принятой нормировке $U(\infty) = 0$). Следовательно, именно такое состояние будет устойчивым, а не состояние с большей энергией при отсутствии поляризации. Оценим теперь энергию взаимодействия и силы между молекулами, возникающие в силу их взаимной поляризации.

Обозначим электрическое поле первого диполя (убывающее как куб расстояния от диполя, см. т. II, § 2) через

$$E_1 \sim \frac{p_1}{r^3}. \quad (54.3)$$

В первом приближении величина дипольного момента должна быть пропорциональна напряженности поля, вызывающего поляризацию. Следовательно, если первая молекула приобрела дипольный момент p_1 и ее поле на расстоянии r есть (54.3), то в этом поле вторая молекула приобретет дипольный момент p_2 , равный

$$p_2 = \alpha E_1 \sim \frac{\alpha p_1}{r^3}. \quad (54.4)$$

Потенциальная энергия диполя p_2 в поле E_1 (при указанной на рисунке их ориентации) U равна

$$U = -p_2 E_1 = -\alpha E_1^2 \sim -\frac{\alpha p_1^2}{r^6}. \quad (54.5)$$

Тот же результат мы получили бы, высчитывая энергию первого диполя в поле второго: выражение (54.5) дает их взаимную потенциальную энергию, которая обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами. Отсюда для силы притяжения между молекулами получаем:

$$F = -\frac{dU}{dr} \sim -\frac{6\alpha p_1^2}{r^7}, \quad (54.6)$$

т. е. эта сила обратно пропорциональна седьмой степени расстояния.

Наличие поляризационных сил обуславливает ван-дер-ваальсово притяжение между молекулами и возможность их агрегации (слипания) при понижении температуры. В некоторых случаях поляризационные силы могут являться причиной более слабых, чем валентные, химических связей. Следует помнить, что эти силы действуют не на любых расстояниях: при сближении молекул их электронные облака перекрываются, возникают быстро растущие с уменьшением r силы отталкивания. Потенциальная энергия и силы зависят от расстояния между центрами молекул так, как это показано в т. I, § 38, рис. 3.2. Минимуму потенциальной энергии при $r = r_0$ соответствует $F = 0$. Это расстояние отвечает устойчивому равновесию сблизившихся молекул.

В заключение этого параграфа остановимся коротко на механизме выделения энергии при образовании молекул из свободных атомов. Движущиеся свободные атомы обладают положительной кинетической энергией, их потенциальная энергия U равна нулю. В молекуле $U < 0$ (энергия связи) и полная энергия отрицательна.

Следовательно, при образовании молекулы излишек энергии должен быть отдан. Механизмы отдачи энергии различны. Мы отметим лишь два из них. Энергия, отдаваемая при образовании молекулы, может выделиться в виде фотона электромагнитного излучения. Если в момент сближения взаимодействующих атомов на расстояние $r \approx r_0$ с ними сталкивается еще какая-нибудь третья нейтральная (т. е. не реагирующая) частица M , то эта частица может воспринять и унести с собой избыток энергии и тем самым стабилизировать образовавшуюся молекулу. Такими третьими нейтральными частицами в некоторых случаях могут быть молекулы твердой стенки. Например, в водородной горелке используется реакция рекомбинации атомарного водорода в молекулы:



Атомы водорода, полученные в дуговом разряде, выдуваются из последнего на твердую поверхность, где и рекомбинируют. Энергия реакции (54.7) отдается стенке. Эта энергия ΔE составляет около $4,6 \cdot 10^5$ кдж/кмоль и разогревает поверхность до очень высоких температур, необходимых для расплавления и сварки металлов.

§ 55. Уровни энергии и спектры молекул

В образовавшейся молекуле атомные ядра не сохраняют относительной неподвижности. В силу того, что масса атомного ядра в тысячи раз превышает массу электрона, движение ядер можно рассматривать как бесконечно медленное по сравнению с движением электронов. Это позволяет считать, что при каждом данном расстоянии r между ядрами успевает установиться стационарное распределение электронной плотности — стационарная ψ -функция. Полная энергия движения и взаимодействия всей совокупности электронов U определяется взаимным расположением ядер и является функцией их расстояния: $U = U(r)$. Вся энергия системы E включает еще кинетическую энергию движущихся ядер, т. е.

$$E = \sum_i \frac{M_i V_i^2}{2} + U(r). \quad (55.1)$$

Отсюда видно, что по отношению к ядрам функцию $U(r)$ можно рассматривать как потенциальную энергию их взаимодействия. Величина

$$F = -\frac{dU}{dr} \quad (55.2)$$

будет тогда представлять силу взаимодействия между атомами, центры которых (ядра) расположены на расстоянии r друг от друга.