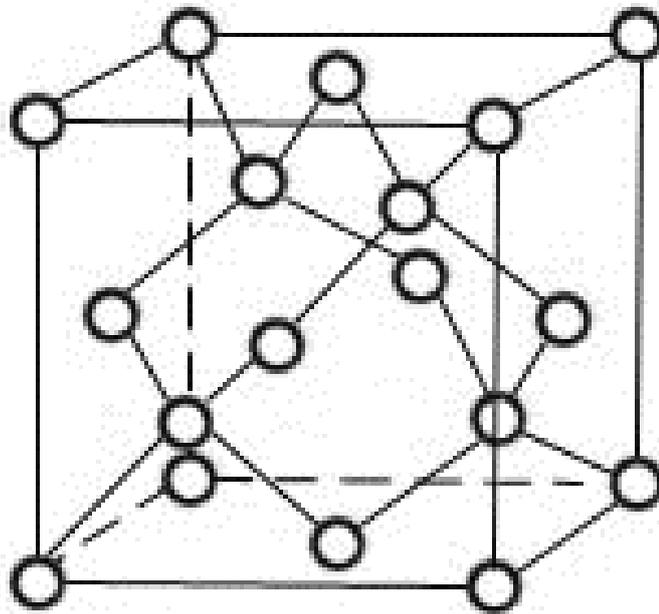


А.Ф. Новиков

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА



Санкт-Петербург

2013

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И
ОПТИКИ**

А.Ф. Новиков

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Электронные оболочки атомов. Химическая связь.
Конденсированное состояние вещества.



Санкт-Петербург
2013

УДК 546.123; 548.3

Новиков А.Ф., **Строение вещества** (Электронные оболочки атомов. Химическая связь. Конденсированное состояние вещества). Учебное пособие. – СПб: СПбНИУ ИТМО, 2013 – 92 с.

Учебное пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия» (базовый курс) для студентов нехимических специальностей, оно содержит материал, освещающий достаточно трудные для усвоения, но важнейшие для дальнейшего обучения разделы: строение атомов, молекул и твердых тел с позиций современного развития химической и физической науки. Пособие содержит обширный иллюстративный материал, позволяющий наглядно представить довольно сложные теоретические построения.

Предназначено для направлений подготовки (№№): 223200«Техническая физика»;200400«Опtotехника»;200100«Приборостроение»;140400 «Электроэнергетика и электротехника»;140600«Электротехника, электромеханика и электротехнологии»; 200500,200201«Лазерная техника и лазерные технологии»;200700«Фотоника и оптоинформатика»;210700«Инфокоммуникационные технологии и системы связи»;221000«Мехатроника и робототехника»;220401«Мехатроника»;222300«Наукоемкие технологии и экономика инноваций»; 210200,210202«Проектирование и технология электронных средств»; 210401«Физика и техника оптической связи».

Рекомендовано к печати Ученым советом Инженерно-физического факультета – протокол № 6 от 12 февраля 2013 г.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© СПб национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, 2013
© А.Ф. Новиков, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТОМОВ	4
1.1. Характеристики электрона	4
1.2. Ионизация атомов	5
1.3. Эмиссионные спектры атомов	8
1.4. Квантование энергии	11
1.5. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц	12
1.6. Принцип неопределенности	12
1.7. Квантово-механическое описание атома	13
1.8. Квантовые числа	16
1.9. Заполнение электронами орбиталей многоэлектронных атомов	18
1.10. Периодический закон и таблица Д.И. Менделеева	22
<i>Литература</i>	27
II. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ...	28
2.1. Условия возникновения и характеристики химической связи	28
2.2. Ионная связь	29
2.3. Электрические свойства молекул	32
2.4. Ковалентная связь, метод валентных связей	35
2.5. Ковалентная связь, метод молекулярных орбиталей	45
2.6. Межмолекулярные взаимодействия	49
<i>Литература</i>	52

III. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА	53
3.1. Агрегатные состояния вещества	53
3.2. Типы химической связи в твердом теле	60
3.3. Ионные кристаллы	60
3.4. Металлические кристаллы	65
3.5. Ковалентные кристаллы	71
3.6. Полупроводниковые кристаллы	73
3.7. Молекулярные и жидкие кристаллы	79
3.8. Кристаллы со смешанным типом связи	83
<i>Литература</i>	87
ПРИЛОЖЕНИЕ	88
ИСТОРИЯ КАФЕДРЫ	89

I. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТОМОВ

Изучение строения атомов, в первую очередь, их электронных оболочек имеет для химии основополагающее значение. К настоящему времени наукой установлено, что именно количество электронов, и последовательное заполнение электронами орбиталей атомов определяет некоторые важные химические свойства веществ, валентные возможности тех или иных элементов, а также механизмы протекания химических процессов. Этим ни в коей мере не преуменьшается роль массы и заряда ядра в определении таких существенных для химии характеристик вещества, как молярная масса и плотность вещества, заряд ионов, энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность атомов. Тем не менее, первоочередное внимание в данном разделе курса химии уделяется именно электронным оболочкам атомов.

Согласно современным представлениям, атом представляет собой сложную динамичную систему, изученную современной наукой пока далеко не во всех деталях. Совокупность данных, находящихся в распоряжении ученых в этой области, имеют, в принципе, косвенный характер. Однако достоверность современных представлений о строении атомов подтверждается результатами экспериментального исследования систем, состоящих из атомов.

1.1. Характеристики электрона

Работами А. Беккереля, В. Рентгена, П. Кюри, М. Кюри и других исследователей выделены составляющие радиоактивного излучения вещества: α -, β - и γ -частицы, причем β -частицы идентифицированы как электроны (рис.1). Благодаря опытам Э. Резерфорда с сотрудниками и

интерпретации их результатов удалось установить, что примерно 98 % массы атома сосредоточено в ядре с очень малыми размерами (порядка 10^{-15} м).

Сейчас уже не вызывает сомнений, что в атоме сосуществуют электрические заряды положительного ядра и ансамбля отрицательно заряженных электронов. Еще в 1897 г. Дж. Дж. Томсон, используя прибор для изучения катодных лучей, показал, что отношение массы к заряду обнаруженных им отрицательных частиц (электронов), испускаемых нагретым металлом, составляет величину $5,69 \cdot 10^{-12}$ кг / Кл. К настоящему времени установлено, что масса электрона составляет $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, а заряд – $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Размеры же атома в целом можно оценить, пользуясь основными характеристиками вещества. К примеру, моль атомов свинца (Pb) имеет массу 207,19 г/моль, плотность его составляет $11,4$ г/см³. Следовательно,

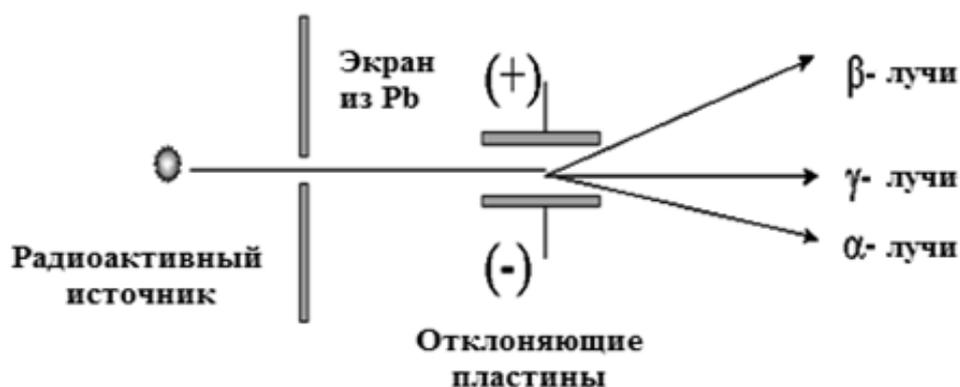


Рис.1

молярный объем свинца будет равен примерно $18,17$ см³ /моль. Число частиц в одном моле (число Авогадро) равно $6,023 \cdot 10^{23}$ 1/моль. Поделив молярный объем на это число, получаем объем, приходящийся на один атом: $30,17 \cdot 10^{-24}$ см³ /атом. Отсюда легко получить размер атома – примерно $3,11 \cdot 10^{-8}$ см, или $3,11 \cdot 10^{-10}$ м, или $3,11$ Å, то есть на 5 порядков больше, чем размер ядра.

Э. Резерфордом и Н. Бором была предложена планетарная модель атома, предполагающая в качестве постулата вращательное движение электрона как частицы вокруг неподвижного ядра по стационарным орбитам, однако эта модель в дальнейшем не нашла себе достаточного подтверждения.

1.2. Ионизация атомов

Более глубоко понять природу внутриатомных взаимодействий позволяют эксперименты по ионизации атомов. Оказалось, что если сообщить атомам достаточную энергию, то электрон или электроны могут быть удалены из атома, который превращается при этом в положительно заряженный ион (рис.2). Энергия, необходимая для удаления электрона из атома и удаления его на бесконечное расстояние, носит название энергии ионизации, или потенциала ионизации атома. Различают первую, вторую и так далее – по числу электронов в атоме – энергии ионизации.

Интервал, в котором заключены первые энергии ионизации известных атомов, простирается от 380 кДж/моль (для цезия) до 2400 кДж/моль (для гелия). При этом атомы группируются по нарастающим значениям энергии ионизации в группы, состоящие из двух (водород и гелий, литий и бериллий),

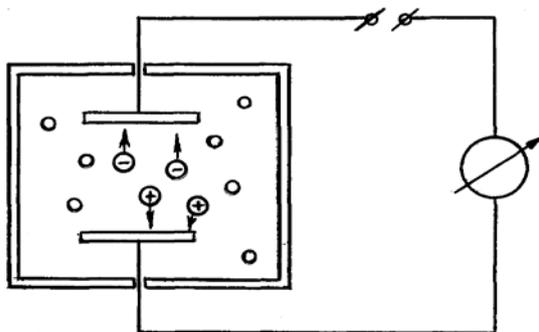


Рис.2

из шести, снова из двух и т.д. элементов, давая некоторую последовательность целых чисел: 2, 2, 6, 2, 6... (см. рис. 3). Подобная же последовательность воспроизводится и для энергий ионизации одного многоэлектронного атома, в частности, аргона Ar (см. рис. 4).

Таким образом, здесь создается первое представление о дискретном характере возможных значений энергии электронов в атоме. Глубинный смысл этого явления станет ясен позднее.



Рис.3

Для одноэлектронных атомов, в частности, для атома водорода, энергия ионизации атома в его основном состоянии считается равной $E_{и} = R \cdot Z^2$, здесь Z есть заряд ядра, а R – константа Ридберга (1314 кДж/моль, или 13,60 эВ).

Установлено, что, кроме основного состояния, электрон в одноэлектронном атоме может находиться в возбужденных состояниях, имеющих совершенно определенные дискретные уровни энергии, характеризующиеся так называемым термом атома:

$$T = \frac{R \cdot Z^2}{n^2},$$

где $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ есть одно из целых чисел (в дальнейшем будет показано, что это – главное квантовое число). Терм атома – это, собственно, и есть энергия, необходимая для удаления электрона с того или другого энергетического уровня, то есть энергия ионизации одноэлектронного атома.

К одноэлектронным атомным системам относят не только водород, но и ионы, у которых удалены 1, 2, 3, 4 и так далее электрона: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} ... Очевидно, что энергии ионизации этих ионов из основного состояния соотносятся между собой как квадраты относительных зарядов ядер.

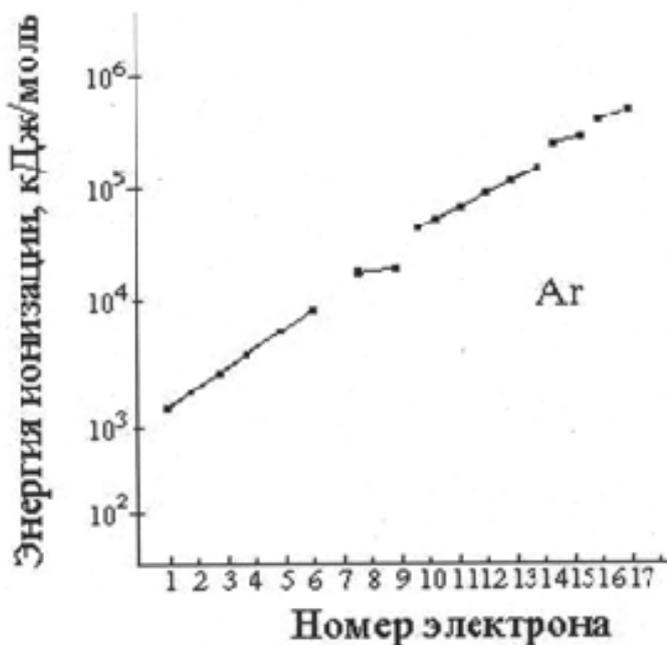


Рис.4

В многоэлектронных атомах наружные электроны оболочки испытывают не только притяжение к положительно заряженному ядру, но и отталкивание со стороны отрицательно заряженных электронов, находящихся ближе к ядру и образующих в некотором смысле экран для наружных электронов. Эти экранированные наружные электроны оказываются слабее связанными с ядром и могут быть удалены с меньшими затратами энергии, то есть энергия ионизации атома становится меньшей, чем в случае единственного электрона в оболочке. Внешне это явление приводит как бы к уменьшению реального заряда ядра на некоторую величину σ , называемую константой экранирования:

$$Z^* = Z - \sigma.$$

В формулу для энергии ионизации в этом случае входит уже не относительный заряд ядра, соответствующий порядковому номеру элемента, а так называемый эффективный заряд ядра Z^* :

$$E_{II} = \frac{R \cdot (Z^*)^2}{n^2}.$$

Например, для первой энергии ионизации атома лития (${}^3\text{Li}$) эффективный заряд ядра $Z^* = 1,39$, а не $Z = 3$.

1.3. Эмиссионные спектры атомов

Ценную информацию об особенностях поведения и состояния электронов в атоме дает эмиссионная спектроскопия атомов.

Обычное нагретое тело дает сплошной спектр излучения, как это показано, в частности, опытами И. Ньютона по разложению белого света (см. рис.5 и табл.1).

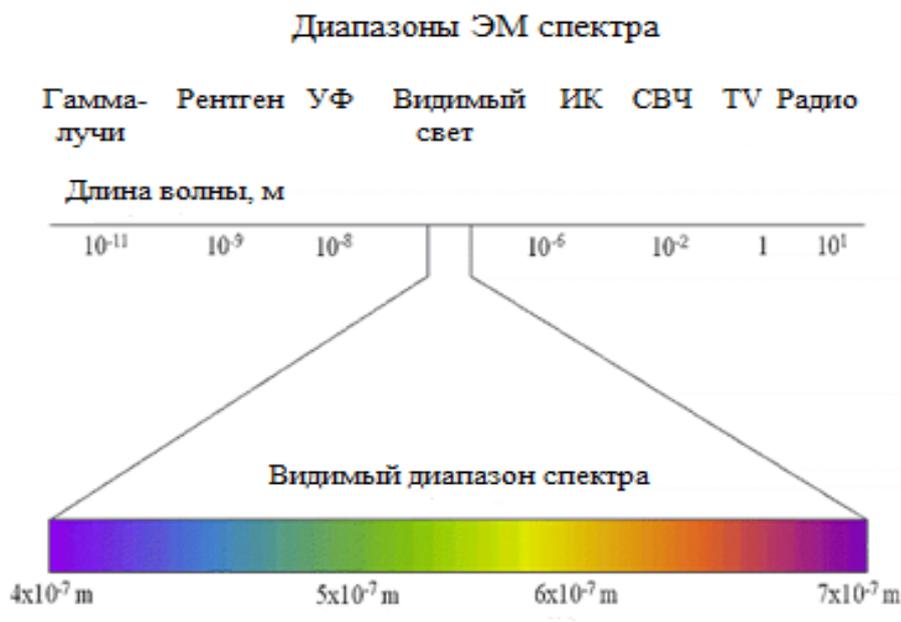


Рис.5

В противоположность этому, атомы, возбуждаемые, к примеру, в поле электрического разряда, показывают в спектре излучения (в эмиссионном спектре) четко выраженные линии на определенных характеристических длинах волн. Эмиссионный спектр атома водорода представлен на рис. 6.

Спектр электромагнитных волн

Вид излучения	Длина волны	Частота, с ⁻¹	Волновое число, см ⁻¹	Энергия, кДж/моль	Энергия, эВ
Гамма-излучение	10 ⁻⁵ нм	3·10 ²²	10 ¹²	1,2·10 ¹⁹	1,24·10 ⁶
Рентгеновское излучение	10 нм	3·10 ¹⁶	10 ⁸	1,2·10 ⁴	124
Ультрафиолетовое излучение	380—400 нм	7,5·10 ¹⁴	2,5·10 ⁴	300	3,1
Видимый свет	780—800 нм	3,7·10 ¹⁴	1,25·10 ⁴	150	1,55
Инфракрасное излучение	6·10 ⁻⁴ м	5·10 ¹¹	16,6	0,19	2·10 ⁻³
Микроволновая область	0,3 м	10 ⁹	0,033	4·10 ⁻⁴	4,1·10 ⁻⁶
Радиоволны					

Для определения длин волн λ , на которые приходятся спектральные линии, выведена эмпирическая формула, названная по фамилии исследователя – формула Бальмера.

$$\lambda = C \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Принципиальное значение в этой формуле имеют числа n , которым придаются лишь целочисленные значения, начиная с 3, а именно: 3, 4, 5 и так далее. Иногда эта формула дается для волнового числа $\bar{\nu}$, представляющего собой величину, обратную длине волны:

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda .$$

Поскольку излучение света на той или иной длине волны связано с испусканием энергии атомом, то была предложена нижеследующая схема его энергетических состояний (см. рис. 7).

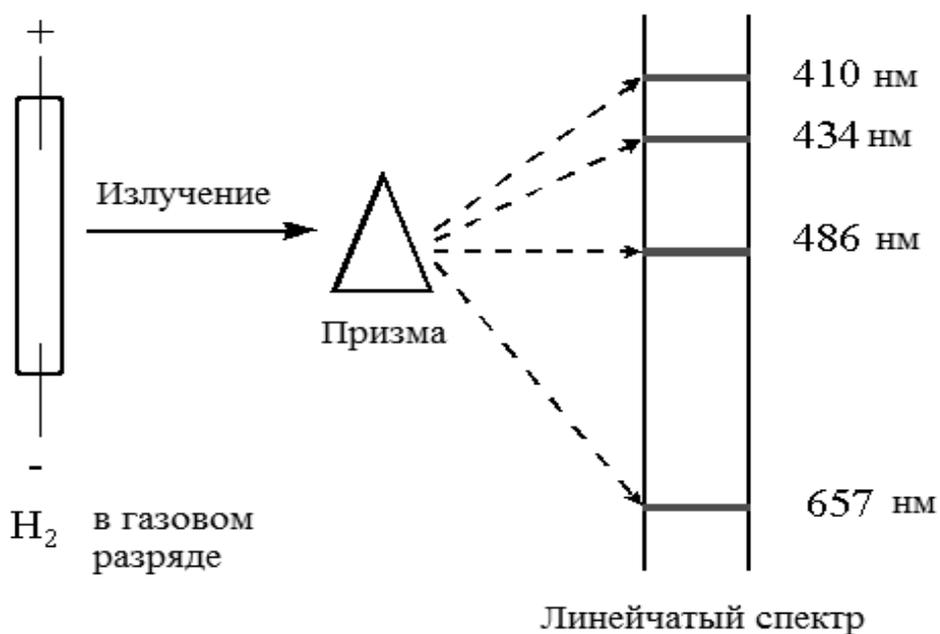


Рис.6

Обратим внимание, что за нулевое значение принята энергия электрона, удаленного от атома, и отсчет энергии ведется вниз.

Излучаемая водородным атомом в виде света энергия представляется на энергетической диаграмме как переход электрона с более высоких уровней на второй. Именно переходы на второй уровень описывались эмпирической формулой Бальмера, поэтому и серия переходов внутри атома и, соответственно, набор спектральных линий в видимой области получили название серии Я. Бальмера. В принципе, возможны и осуществляются переходы и на первый уровень, однако они приходится уже на ультрафиолетовую область – это так называемая серия Лаймана. Переходы на третий уровень со всех расположенных выше описываются как серия Пашена, они попадают в инфракрасную область.

Шведским ученым Ю. Ридбергом предложена следующая формула, описывающая переходы в одноэлектронном атоме (ионе):

$$\Delta E = R_H * \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = h\nu$$

здесь $n_i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, а $n_f = 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, соответственно.

Электронные переходы в атоме водорода

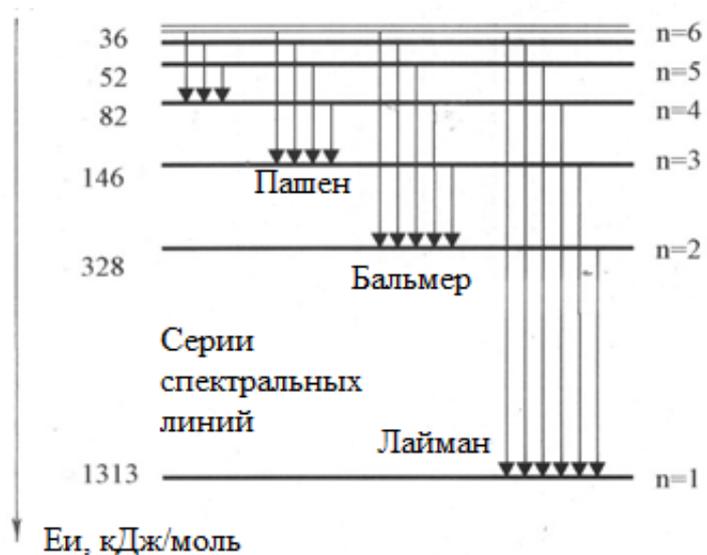


Рис.7

Дальнейшие исследования показали, что каждая линия в спектре представляет собой набор накладывающихся друг на друга более тонких линий, причем их количество также подчиняется названной выше последовательности: 2, 2, 6, 2, 6, 10...

1.4. Квантование энергии

Дальнейший прогресс в данной области связан с квантовой теорией М. Планка. Для интерпретации спектрального поведения абсолютно черного тела им было предложено положение, утверждающее, что энергия поглощается и излучается частицами не любыми ее количествами, а только кратными некоторым минимальным значениям, которые были названы квантами:

$$E = h \cdot \nu ,$$

здесь ν есть частота световых колебаний, а h – постоянная Планка, ее значение: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Говоря более строго, квантуется не энергия, а так называемое действие: $\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$, где $\hbar = h/2\pi$. Однако на данном этапе изучения предмета допустимо говорить о квантовании именно энергии, так

что каждой частоте и длине волны ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) ставится в соответствие своя определенная энергия кванта.

Представление о квантах излучения подтверждается результатами исследования внешнего фотоэффекта и комптоновского рассеяния света на пучке электронов.

Объединяя известную формулу А. Эйнштейна ($E = m \cdot c^2$) с уравнением М. Планка ($E = h \cdot c / \lambda$), получаем связь длины волны и массы покоя фотона:

$$\lambda = h / m \cdot c.$$

1.5. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц

Только что приведенная формула связывает характеристику светового излучения как волнового процесса (длина волны) с характеристикой света как потока частиц с определенной массой, движущихся со скоростью $2,99 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Волновая природа света проявляется в явлениях дифракции и интерференции, корпускулярная – в опытах по механическому давлению света, в исследованиях внешнего фотоэффекта и комптоновского рассеяния света.

Французский ученый Л. де Бройль предположил, что не только фотону, но и любой частице, движущейся со скоростью ν , может быть приписана некоторая длина волны (p есть механический импульс частицы):

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot \nu} \quad (\lambda = \frac{h}{p}).$$

Это – формула де Бройля. Позднее группой американских исследователей было найдено экспериментальное подтверждение справедливости предположения де Бройля в отношении дифракции электронов, ускоряемых электрическим полем, на поверхности металла, так что в настоящее время любая движущаяся микрочастица считается имеющей двойственную природу: корпускулярную и волновую.

1.6. Принцип неопределенности

В. Гейзенбергом обоснован принцип неопределенности положения (траектории) частицы в пространстве и ее импульса. Дело в том, что в микромире можно определять характеристики частиц, воздействуя на них излучением или другими частицами. Однако если смещение частицы оказывается одного порядка с длиной волны зондирующего излучения, оно не может быть, в принципе, измерено. С другой стороны, используя для зондирования излучение со все меньшей длиной волны, мы переходим в область бóльших энергий, и сам квант излучения ведет себя как частица с некоторым импульсом, который влияет на импульс исследуемой частицы.

Таким образом, оказывается невозможным одновременно определить с достаточной точностью координаты и импульс частицы, равно как энергию и время существования частицы в данном энергетическом состоянии:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \text{ и } \Delta E \cdot \Delta \tau \geq \hbar \quad (\hbar = h/2\pi).$$

1.7. Квантово-механическое описание атома

Несмотря на триумфальный в свое время успех планетарной модели атома водорода, предложенной датским физиком Н. Бором, она имеет лишь ограниченное значение, и на ее основе не может быть объяснена вся совокупность атомных и молекулярных явлений. Это стало возможным лишь на основе квантово-механических представлений о состоянии и поведении электрона в атоме.

Современная теория атома строится на базе волновой концепции австрийского физика Э. Шредингера, точнее – на основе волнового уравнения, описывающего состояние электрона в атоме.

Введение в существо проблемы полезно начать с механической аналогии.

Колебания материального объекта в одномерном случае описываются дифференциальным уравнением второго порядка – волновым уравнением:

$$\partial^2 \Phi / \partial x^2 = - (1/v^2) \cdot (\partial^2 \Phi / \partial t^2),$$

здесь x – расстояние, v – частота, t – время. Функция Φ есть амплитуда колебаний объекта.

Решение этого уравнения дает известную всем синусоидальную функцию:

$$\Phi = A \cdot \sin \varphi.$$

На колебание одномерного осциллятора можно наложить ограничение таким образом, чтобы амплитуда в некоторых двух точках, находящихся на расстоянии l друг от друга, сделалась равной нулю. Для наглядности можно представить себе струну длиной l , зажатую с двух сторон, граничные условия в этом случае записываются так:

$$\Phi = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и при } x = l.$$

В этом случае волновое уравнение преобразуется в уравнение для стоячей волны в следующем виде.

$$\partial^2 \Phi / \partial x^2 = - (4\pi^2 / \lambda^2) \cdot \Phi,$$

где λ – длина волны одномерного осциллятора.

Физическая картина при этом процессе дает строго определенные по амплитуде колебания. В частности, на длине l может уместиться в данном случае лишь целое число полуволн: $l = n \cdot (\lambda / 2)$.

Таким образом, в решении этого уравнения появляются некоторые целые значения числа $n = 1, 2, 3, 4...$ Соответственно, энергии и частоты колебаний струны могут принимать лишь определенные дискретные значения.

Аналогичные выводы могут быть сделаны также в отношении двумерных и трехмерных осцилляторов с граничными условиями.

Принимая в расчет корпускулярно-волновой дуализм электрона и другие накопленные к тому времени наукой знания об атоме, Э. Шредингер выдвинул концепцию о том, что состояние электрона в атоме может быть описано волновым уравнением с граничными условиями. В качестве таковых предположено равенство нулю волновой функции Ψ , аналогичной Φ , при нулевой и при бесконечной координате электрона относительно ядра:

$$\Psi \Big|_{x=0} = 0, \quad \Psi \Big|_{x=\infty} = 0.$$

Для того чтобы отличать волновую функцию от амплитуды механического осциллятора, ей присвоено обозначение Ψ . Вводя в уравнение стоячей волны соотношение де Бройля, выражение для кинетической энергии и энергии притяжения электрона к положительно заряженному ядру, а также производя необходимые математические преобразования, можно получить так называемое волновое уравнение Э. Шредингера:

$$\nabla^2_{x,y,z} \Psi + (8\pi^2 m_e / h^2) \cdot (E - E_{\text{пот}}) \cdot \Psi = 0.$$

Здесь $\nabla^2_{x,y,z}$ есть оператор Лапласа, предписывающий двукратное дифференцирование функции Ψ по трем координатам x , y и z ; m_e – масса электрона; h – постоянная Планка; E и E_n – общая и потенциальная энергии электрона, соответственно, а Ψ – волновая функция.

В упрощенном виде это уравнение может быть представлено как

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi,$$

где \hat{H} есть оператор Гамильтона, предписывающий соответствующие математические операции над волновой функцией.

Таким образом, решение волнового уравнения Шредингера означает нахождение вида волновой функции Ψ .

Волновая функция Ψ является ключевым понятием современной теории атома. Очевидно, что здесь не может идти речи об амплитуде колебаний материального объекта, как в случае механического осциллятора. Волновая функция представляет собой некоторую характеристику электрона,

однозначно определяющую состояние электрона в атоме, включая размер и пространственную конфигурацию частицы и ее энергию. Электронная орбиталь и есть, собственно, волновая функция. Ее вид для одноэлектронного атома водорода:

$$\Psi = e^{-r} / \sqrt{\pi} .$$

Очевидно, это экспоненциальная функция относительно расстояния электрона от ядра r .

Согласно современным представлениям, волновая функция сама по себе физического смысла не имеет, имеет смысл ее квадрат Ψ^2 , точнее, произведение собственно волновой функции Ψ и комплексно сопряженной ей функции Ψ^* . Эта величина определяет вероятность P нахождения электрона в пространстве вокруг ядра на том или ином расстоянии от него:

$$P = \int_V \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV = \int_r \Psi \cdot \Psi^* \cdot (4\pi r^2/3) \cdot dr = (4\pi r^2/3) \cdot \int_r \Psi \cdot \Psi^* \cdot dr ,$$

где V – объем сферы, приписываемой атому водорода, а r – расстояние электрона от ядра.

Анализ этой функции вероятности P для атома водорода в основном состоянии дает кривую с двумя симметричными максимумами при $r = 0,53 \text{ \AA}$, отвечающими максимуму вероятности обнаружения электрона на данном расстоянии от ядра. Одномерное графическое представление функции в правом полупространстве дано на рис.8. Как видно из рис.8, функция вероятности P асимптотически приближается к оси абсцисс, простираясь до бесконечности. Размер же атома, по смыслу, должен быть ограничен.

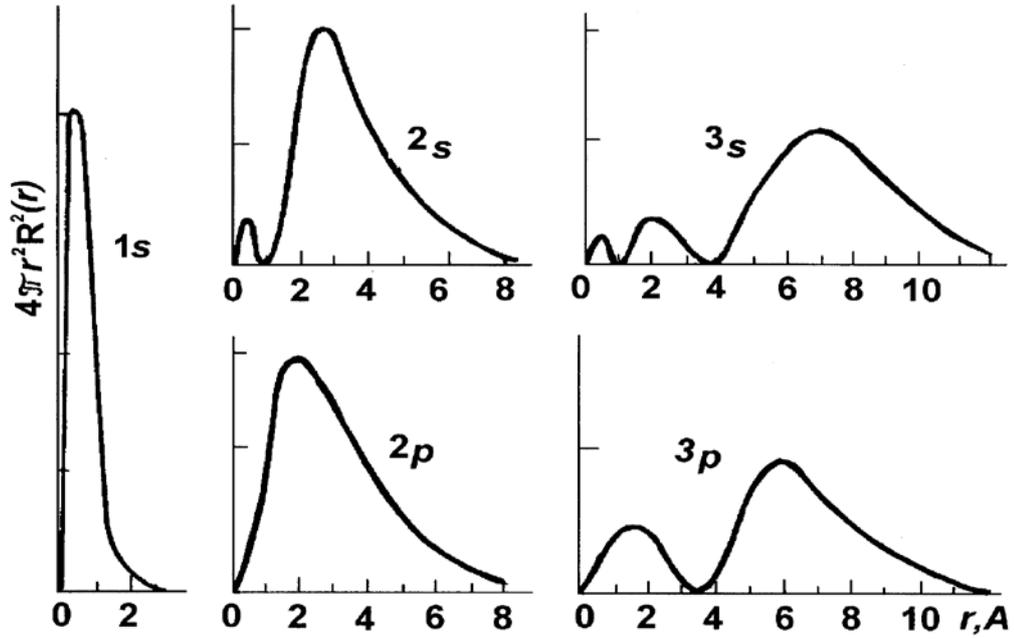
Под орбитальным радиусом атома $r_{\text{орб}}$ понимается размер той области пространства, вероятность обнаружить электрон внутри которой равна заранее заданной величине. Обычно задается вероятность 90%. Размер атома водорода при таком подходе составляет $r_{\text{орб}} = 0,76 \text{ \AA}$.

Поскольку атом, по меньшей мере, атом водорода, представляется сферической частицей (см. рис.9), то удобно находить решение волновой функции не в ортогональных, а в сферических, полярных координатах, где положение частицы задается расстоянием r до нее из начала координат и двумя угловыми координатами – углом азимута θ и углом склонения φ .

В полярных координатах волновая функция может быть представлена в виде произведения трех составляющих:

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) .$$

Для многоэлектронных систем каждая из этих составляющих представляет собой довольно сложное математическое выражение. Важно, однако, что в каждом из них благодаря наложению граничных условий появляются некоторые целочисленные величины.



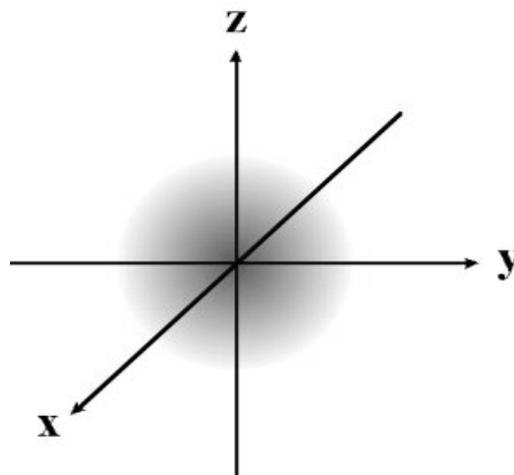
Радиальное распределение плотности вероятности обнаружения электрона в пространстве вокруг ядра

Рис.8.

1.8. Квантовые числа

В частности, в решении уравнения Шредингера для радиальной составляющей $R(r)$ появляются два числа n и l , имеющие целочисленные значения. Математическая связь между ними требует выполнения условия:

$$(n - l - 1) \geq 0, \text{ то есть } l \leq n - 1 .$$



1s

Рис.9

Число n названо главным квантовым числом, оно может принимать значения 1, 2, 3, 4 и так далее. Число l – это орбитальное квантовое число, значения его: 0, 1, 2, 3 и так далее.

Первая угловая составляющая волновой функции $\Theta(\theta)$ включает в себя орбитальное квантовое число l и еще одно – m_l , названное магнитным. Связь между ними дается неравенством: $|m_l| \leq l$. Например, при $l = 1$ квантовое число m_l может принимать три значения: $-1, 0, +1$.

Угловая составляющая волновой функции $\Phi(\varphi)$ включает в себя только магнитное квантовое число m_l .

Таким образом, набор из трех квантовых чисел однозначно определяет вид волновой функции и, следовательно, состояние электрона в атоме.

Для устойчивого состояния электрона (состояния с минимальной энергией) в атоме водорода $n = 1$, а все остальные числа равны нулю, в этом случае:

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = [2e^{-r}] \cdot [1/\sqrt{2}] \cdot [1/\sqrt{2\pi}] = e^{-r} / \sqrt{\pi}.$$

Главное квантовое число n определяет энергию электрона ($E = R \cdot Z^2/n^2$), а также задает размер электронного облака $r_{\text{орб}}$.

Орбитальное квантовое число l определяет пространственную конфигурацию электронной орбитали и задает число узловых поверхностей, проходящих через центр атома (на узловой поверхности вероятность обнаружить электрон равна 0). Орбитальное квантовое число может принимать значения $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Значение $l = 0$ соответствует сферическим орбиталиям $1s, 2s, 3s, 4s, \dots$

Значение $l = 1$ соответствует гантелеобразным орбиталиям $2p, 3p, 4p, \dots$ (см. рис.10).

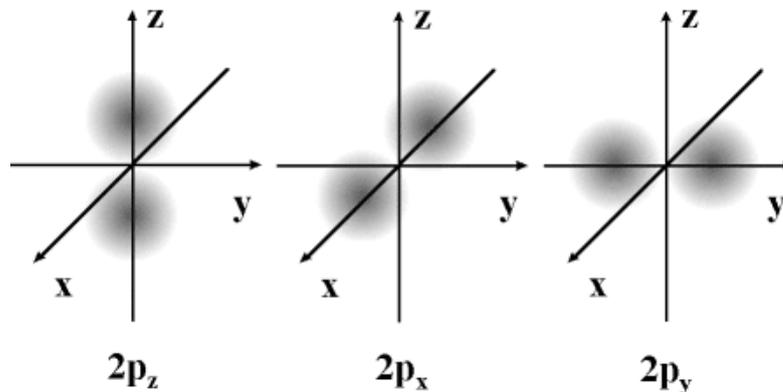


Рис.10

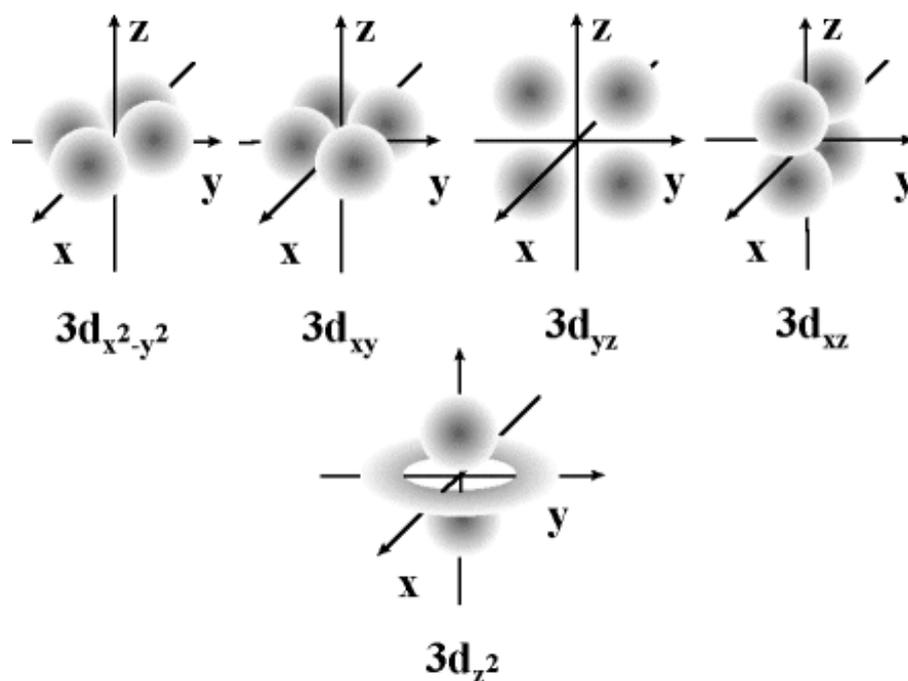


Рис.11

Значение $l = 2$ – орбитали более сложной формы $3d$, $4d$, $5d$ и т.д. (см. рис.11).

Таким образом, популярная модель вращения электрона, подобно планете, по круговым или эллиптическим орбитам вокруг ядра ни в коей степени не соответствует действительности.

Магнитное квантовое число m_l определяет проекцию магнитного момента электрона как движущейся заряженной частицы на каждую из координатных осей и, следовательно, отклик атома на приложение внешнего электромагнитного поля.

Каждая орбиталь может быть охарактеризована своим единственным набором из трех квантовых чисел:

$$\begin{array}{l}
 3s: \quad \begin{cases} n = 3 \\ l = 0 \\ m_l = 0 \end{cases} \\
 5d: \quad \begin{cases} n = 5 \\ l = 2 \\ m_l = -2, -1, 0, +1, +2 \end{cases}
 \end{array}$$

Таким образом, $3s$ -орбиталей может быть только одна, а $5d$ -орбиталей – пять и только пять.

1.9. Заполнение электронами орбиталей многоэлектронных атомов

Решение уравнения Шредингера уже для двух-, трех- и тем более многоэлектронных атомов представляет соответственно возрастающие математические сложности, так что точное решение скоро становится неосуществимым, поэтому при расчете орбиталей атомов применяют некоторые упрощения и допущения. В частности, полагают, что волновая

функция многоэлектронных атомов представляет собой произведение одноэлектронных функций. Как и в случае одноэлектронных атомов, состояние электрона в атоме характеризуется набором из трех квантовых чисел n , l и m_l , к которым добавляется еще одно – спиновое число m_s , или s , равное либо $+1/2$, либо $-1/2$. Спиновое квантовое число определяет присущую электрону дополнительную степень свободы (но ни в коем случае – не вращение электрона в ту или другую сторону!).

Для одноэлектронных атомов и ионов орбитали, принадлежащие одному уровню (с данным значением главного квантового числа), имеют одну и ту же энергию, как это показано на энергетической диаграмме (см. рис.12). Такое состояние называется вырожденным. В противоположность этому, состояния многоэлектронных атомов не вырождены, то есть энергии s -, p -, d -, f - и прочих орбиталей становятся различными по энергии – происходит так называемое расщепление уровня на подуровни. Это явление связано с экранирующим действием (отталкиванием) на каждый данный электрон в атоме со стороны совокупности всех прочих одинаково заряженных электронов. Энергетическая диаграмма при этом видоизменяется (см. рис.13).

Наиболее низкой энергией обладает электрон на $1s$ орбитали, поэтому заполнение электронами орбиталей начинается именно с нее и далее следует снизу вверх в порядке возрастания энергии. При этом оказывается справедливым принцип В. Паули: в любой многоэлектронной системе в каждом состоянии, определяемом полным набором четырех квантовых чисел не может быть более одного электрона. Это означает, что в каждом энергетическом состоянии (на каждой электронной орбитали) может находиться не более двух электронов и различаться они должны лишь спиновыми числами. Каждый электрон при этом обозначается стрелкой, направленной либо вверх \uparrow ($s = +1/2$), либо вниз \downarrow ($s = -1/2$).

В случае однотипных орбиталей последовательное заполнение их идет таким образом, чтобы соблюдалось правило В. Хунда: в основном состоянии атома при последовательном заполнении электронами орбиталей данного типа суммарный спин электронов на этих орбиталях (мультиплетность) должен быть максимальным (см. схему на рис.14).

Расщепление уровней приводит к тому, что орбитали разных уровней перекрываются, и в частности, $4s$ -орбиталь оказывается ниже по энергии, чем $3d$ - орбиталь. Таким образом, прежде должно начаться заполнение именно $4s$ - орбитали, а уже после – $3d$ (см. энергетическую диаграмму для многоэлектронного атома, рис.15).

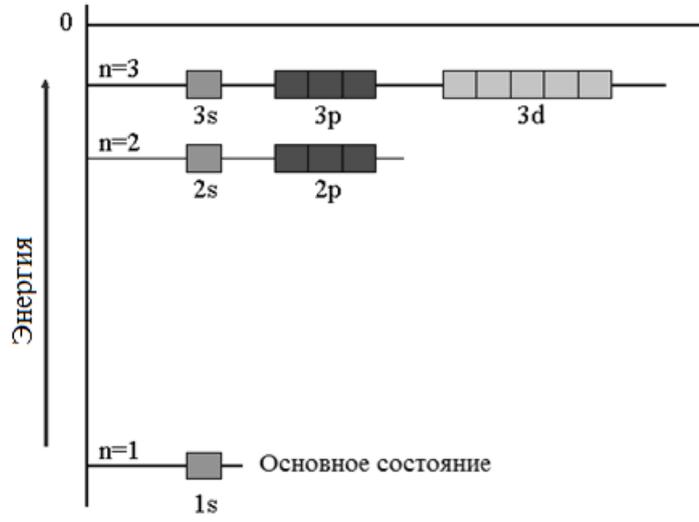


Рис.12

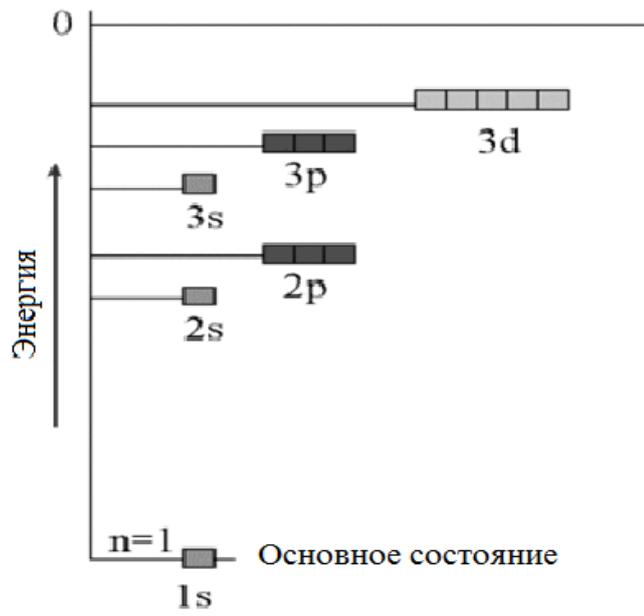
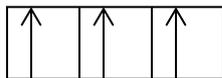


Рис.13



3p

Рис.14

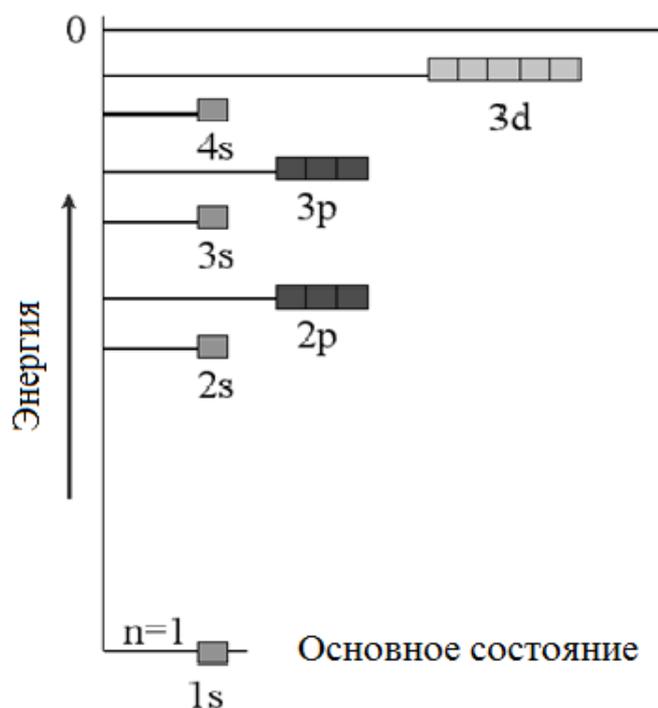


Рис.15

Для описания реальной последовательности заполнения орбиталей предложено правило В.М. Клечковского. Заполнение электронами орбиталей многоэлектронных атомов происходит в порядке последовательного возрастания суммы квантовых чисел ($n + l$). В случае их равенства для различных орбиталей, в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим значением n . Например, в случае $3d$ -, $4p$ - и $5s$ -орбиталей ($n + l = 5$), сначала заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа, то есть $3d$ -орбиталь, затем $4p$ - и $5s$ -.

Согласно этому правилу выстраивается следующая последовательность заполнения электронами атомных орбиталей:

$$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2, 4f^{14}, 5d^{10}, 6p^6 \dots$$

В. О. Гольданским разработана Таблица (табл.2), наглядно представляющая данную последовательность при чтении по строчкам и, при ближайшем рассмотрении, моделирующая Периодическую таблицу элементов Д.И. Менделеева.

Таким образом, квантово-механическое представление поведения электрона в атоме на основе решения волнового уравнения Э. Шредингера последовательно привело науку к открытой задолго до того Менделеевской систематике химических и прочих свойств элементов.

Таблица 2

I	1s						
II	2s		2p				
III	3s			3p			
IV	4s		3d		4p		
V	5s			4d		5p	
VI	6s		4f		5d		6p
VII	7s			5f		6d	

1.10. Периодический закон и таблица Д.И. Менделеева

Первоначально Д.И. Менделеевым периодическая повторяемость свойств простых тел и их соединений была поставлена в зависимость от атомных весов элементов. В современной же формулировке Периодический закон чаще всего дается следующим образом: “Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов”. Однако и данная формулировка не указывает причину проявления периодичности, ибо относительный заряд ядра атома увеличивается от элемента к элементу ровно на единицу, давая тем самым натуральный ряд чисел. Физический же смысл закона состоит в том, что свойства элементов изменяются периодически в связи с периодическим воспроизведением сходной структуры внешних электронных оболочек при последовательном возрастании заряда ядра атомов, а следовательно, и числа электронов. Таким образом, Периодический закон наиболее адекватно должен быть сформулирован так:

“Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений изменяются периодически в соответствии с периодическим воспроизведением аналогичной структуры внешних электронных оболочек при последовательном возрастании заряда ядра атомов”.

Следуя данному подходу, наиболее логичным графическим представлением следует признать так называемую длиннопериодную форму Периодической таблицы, схема которой приведена на рис.16, а сама таблица такого типа дана на рис.17.

Здесь классификация элементов определяется последовательностью заполнения электронных оболочек атомов на основе рассмотренных выше представлений и правил, включая таблицу Гольданского. Все элементы естественным образом подразделяются на s -, p -, d -, и f -элементы, у них последовательно заполняются электронами соответствующие орбитали, чем и определяются валентные возможности и прочие химические свойства элементов и веществ.

Так, элементы первых двух групп (основных подгрупп, в короткопериодной таблице) являются s -элементами, валентности их определяются электронами именно s -орбиталей. Начиная с лития ${}^3\text{Li}$ ($1s^2 2s^1$) – это элементы с выраженными металлическими свойствами, они относятся к щелочным и щелочноземельным металлам.

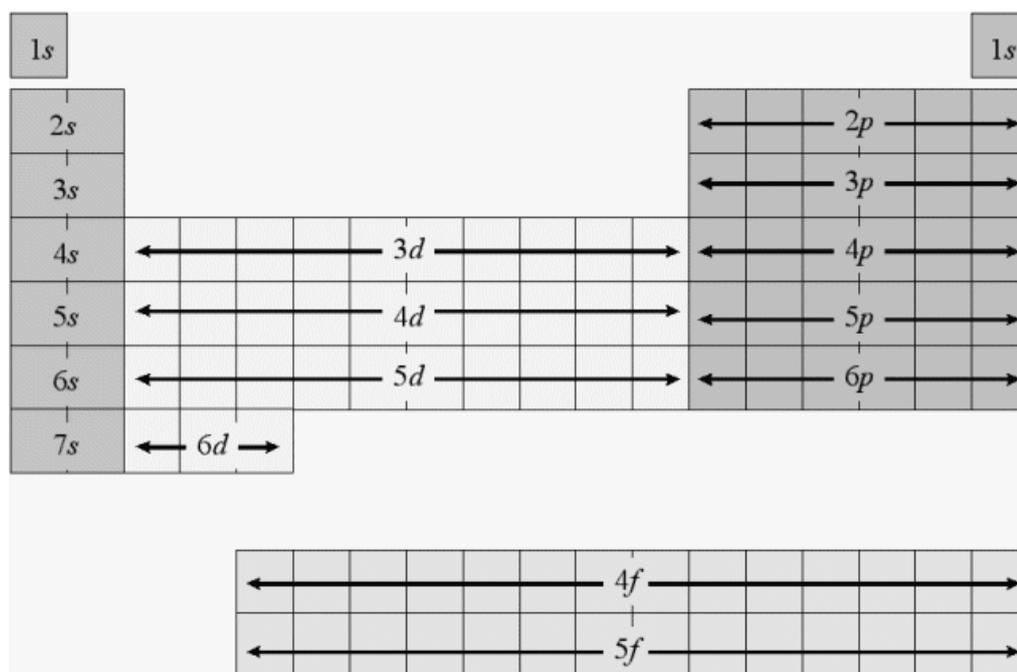


Рис.16

Для этих элементов наиболее энергетически выгодно отдать электроны с s -орбиталей, проявляя свои восстановительные свойства. С другой стороны, p -элементы (исключая инертные газы) проявляют к концу периода все более свойства неметаллов, обусловленные электронной конфигурацией вплоть до p^5 -типа. Для этой конфигурации характерна тенденция присоединять к атому электроны, придавая тем самым атому окислительные свойства.

Периодическая система элементов

												1s						
												1	2					
												H	He					
												1.008	4.003					
	1	2											13	14	15	16	17	18
s	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
	6.941	9.012											10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.180
	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
	22.990	24.305											26.982	28.086	30.974	32.066	35.453	39.948
	19	20											31	32	33	34	35	36
	K	Ca											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	39.098	40.078											69.723	72.61	74.922	78.96	79.904	83.80
	37	38											49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr											In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	85.468	87.62											114.82	118.71	121.75	127.60	126.905	131.29
	55	56											81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	132.905	137.327											204.383	207.2	208.980	(209)	(210)	(222)
	87	88																
	Fr	Ra																
	(223)	226.025																
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
			d	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30					
				Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn					
				44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.69	63.546	65.39					
				39	40	41	42	43	44	45	46	47	48					
				Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd					
				88.906	91.224	92.906	95.94	(98)	101.07	102.906	106.42	107.868	112.411					
				71	72	73	74	75	76	77	78	79	80					
				Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg					
				174.967	178.49	180.948	183.85	186.207	190.2	192.22	195.08	196.967	200.59					
				103	104	105	106	107	108	109								
				Lr	Ku	Ns	(263)	(?)	(?)	(?)								
				(260)	(261)	(262)	(263)	(?)	(?)	(?)								
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
f	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70				
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb				
	38.906	140.115	140.908	144.24	(145)	150.36	151.965	157.25	158.925	162.50	164.93	167.26	168.934	173.04				
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102				
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				
	227.028	232.038	231.036	238.029	237.048	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)				

Рис.17

Названные особенности проявления валентных возможностей атомов всецело определяются строением их электронных оболочек, наличием или отсутствием неспаренных электронов на орбиталях. В зависимости от того, на каких орбиталях располагаются электроны, определяющие валентные возможности атомов, элементы в Периодической системе подразделяются на элементы *s*-, *p*-, *d*- и *f*-типов (см. рис.16). Щелочные и щелочно-земельные металлы IA и IIA подгрупп содержат валентные электроны на *s*-орбиталях, обуславливая, соответственно, положительные валентности 1 и 2. Положительные валентности атомов этого типа связаны с проявляемой атомами тенденцией отдавать валентные электроны в реакциях и при взаимодействии с другими атомами, при этом атомы превращаются в положительно заряженные ионы. Дело в том, что наиболее энергетически выгодной является электронная конфигурация с целиком заполненными электронами орбиталями *p*-типа. Поэтому в реакциях *s*-элементы с большей вероятностью отдают электроны, преобразуя свою конфигурацию в конфигурацию инертного газа с целиком заполненными электронами орбиталями *p*-типа.

С другой стороны, *p*-элементы, у которых последовательно заполняются валентными электронами *p*-орбитали, предпочтительно будут стремиться достроить свою конфигурацию до конфигурации ближайшего инертного газа, принимая недостающие для этого электроны и проявляя тем самым соответствующую отрицательную валентность.

Количественно, эти тенденции характеризуются энергией, необходимой для удаления электрона из атома, или энергией ионизации, а также энергией, которая выделяется в результате присоединения электрона

(электронов) к атому. Эта последняя называется энергией сродства, или сродством атома к электрону. В периоде значения энергии ионизации атомов, в общем, возрастают к концу периода, а в группе – последовательно убывают сверху вниз. То же можно сказать и о сродстве атома к электрону.

Поскольку каждый атом характеризуется как энергией ионизации, так и сродством к электрону, то было логично ввести некоторую обобщающую характеристику для этой способности атома. Такая энергетическая характеристика была предложена Л. Полингом и названа относительной электроотрицательностью (см. табл.3). Как видно из таблицы электроотрицательностей, их значения для конкретных атомов периодически изменяются в периоде и в группе.

Так же периодически изменяются химические и многие физические свойства элементарных веществ: атомные и ионные радиусы, температуры плавления и кипения, теплоемкости, кристаллические структуры и т.д.

Привычное всем короткопериодное представление Таблицы Д.И. Менделеева (рис.18) включает в себя семь периодов, из которых I, II и III называются малыми периодами, а IV, V, VI и VII – большими периодами. I, II и III периоды содержат по одному ряду элементов, IV, V и VI – по два ряда, VII период незаконченный. Все периоды, за исключением I, содержащего лишь два элемента (водород и гелий), начинаются щелочным металлом и заканчиваются благородным газом.

В больших периодах изменение свойств при переходе от химически активного щелочного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах. Большие периоды состоят из чётных и нечётных рядов. В этих периодах наблюдается двойная периодичность: помимо характерного для всех периодов изменения свойств от щелочного металла до благородного газа наблюдается также изменение свойств в пределах чётного ряда и отдельно – в пределах нечётного ряда.

Например, в чётном ряду IV периода валентность изменяется от 1 у калия до 7 у марганца; после триады железо – кобальт – никель происходит такое же изменение валентности в нечётном ряду: от 1 у меди до 7 у брома. Подобная же двойная периодичность наблюдается и в других больших периодах. У элементов чётных рядов преобладают металлические свойства, и их ослабление справа налево замедленно. В нечётных рядах происходит заметное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических.

Особое положение в периодической системе занимают элемент под номером 57 – лантан – и следующие за ним 14 элементов, объединённых под названием лантаноиды. Эти элементы по химическим свойствам похожи на лантан и очень сходны между собой. Поэтому в Периодической системе лантану и лантаноидам отведена одна клетка. Аналогичным образом в одну клетку VII периода помещены элемент номер 89 – актиний – и следующие за ним 14 элементов, так называемые актиноиды. Элементы II и III периодов Менделеев назвал типическими. Подгруппы, содержащие типические

элементы, называются главными. Элементы чётных рядов (для I и II групп – нечётных) составляют побочные подгруппы.

Таблица 3

Относительные электроотрицательности некоторых атомов

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
I	H 2,1							He
II	Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
III	Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,6	Cl 3,1	Ar
IV	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,9	Kr
V	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,6	Xe
VI	Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,4	Pb 1,6	Bi 1,8	Po 2,3	At 2,2	Rn

Элементы главных подгрупп по химическим свойствам значительно отличаются от элементов побочных подгрупп. Особенно наглядно это различие в VII и VIII группах периодической системы элементов. Например, главную подгруппу в VIII группе составляют благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочная подгруппа представлена триадами элементов: Fe, Co, Ni – в IV периоде, Ru, Rh, Pd – в V периоде, Os, Ir, Pt – в VI периоде. В отличие от благородных газов, названные элементы имеют ярко выраженные металлические свойства. Номер группы, как правило, показывает высшую валентность элемента по кислороду.

Ряд исключений существует для элементов подгруппы меди, VII и VIII групп. Так, медь, серебро и золото образуют соединения, в которых валентность этих элементов достигает 3. Элемент VII группы – фтор – имеет только валентность 1, а высшая валентность других элементов по кислороду равна 7. В VIII группе валентность 8 проявляют только осмий, рутений и ксенон. Элементы главных подгрупп характеризуются также валентностью по водороду. Летучие водородные соединения образуют элементы IV, V, VI и VII групп. Валентность по водороду при переходе от элементов IV группы к элементам VII группы уменьшается от 4 до 1. Напротив, валентность этих элементов по кислороду в том же направлении возрастает от 4 до 7.

Химическая таблица Д.И. Менделеева											VII (H)		VIII He								
											(H)		He								
1	H 1,00794 водород										2	He 4,002602 гелий	 <p>Периодический закон открыт Д.И.Менделеевым в 1869 году</p>								
2	Li 6,941 литий	3	Be 9,012182 бериллий	4	B 10,811 бор	5	C 12,011 углерод	6	N 14,00644 азот	7	O 15,9994 кислород	8			F 18,9984032 фтор	9	Ne 20,1797 неон				
3	Na 22,989768 натрий	11	Mg 24,3050 магний	12	Al 26,9815386 алюминий	13	Si 28,0855 кремний	14	P 30,973762 фосфор	15	S 32,066 сера	16			Cl 35,4527 хлор	17	Ar 39,948 аргон				
4	K 39,0983 калий	19	Ca 40,078 кальций	20	Sc 44,955910 скандий	21	Ti 47,88 титан	22	V 50,9415 ванадий	23	Cr 51,9961 хром	24			Mn 54,93805 марганец	25	Fe 55,847 железо	26	Co 58,93320 кобальт	27	Ni 58,69 никель
5	Rb 85,4678 рубидий	37	Sr 87,62 стронций	38	Y 88,90585 иттрий	39	Zr 91,224 цирконий	40	Nb 92,90638 ниобий	41	Mo 95,94 молибден	42			Tc 98,9062 технеций	43	Ru 101,07 рутерфордий	44	Rh 102,90550 родий	45	Pd 106,42 палладий
6	Cs 132,90545 цезий	55	Ba 137,327 барий	56	La ⁵⁷ -Lu ⁷¹ лантаноиды	57	Hf 178,49 hafний	72	Ta 180,9479 тантал	73	W 183,85 вольфрам	74			Re 186,207 рений	75	Os 190,2 осмий	76	Ir 192,22 иридий	77	Pt 195,08 платина
7	Fr 223,0187 франций	87	Ra 226,0254 радий	88	Ac ⁸⁹ -Lr ¹⁰³ актиноиды	89	Rn 222,0176 радон	104	(Ku) 281,11 (куперовий)	105	(Nh) 282,118 (нигелий)	106			(Fl) 282,118 (флеровий)	107	(Mc) 282,118 (московий)	108	(Lv) 282,118 (лундовий)	109	(Ts) 282,118 (теннессиум)
* ЛАНТАНОИДЫ *																					
La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹							
** АКТИНОИДЫ **																					
Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	(No) ¹⁰²	(Lr) ¹⁰³							

Рис.18

В Периодической системе заключена периодичность и более высокого порядка, заключающаяся в закономерностях распространенности элементов в земной коре и в космосе, в образовании оксидов и сульфидов, в появлении групп возможных стабильных изотопов радиоактивных элементов и прочее и прочее.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа, 2001 и след годы.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин А.П., Строение вещества. – М.: Высшая школа, 2001 и след годы.
3. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник, краткий конспект и другой учебный материал по курсу химии, изд-во СПбГУ ИТМО, 2011 год; режим доступа www.de.ifmo.ru, с паролем.
4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Методические указания к компьютерному тестированию по курсу химии. – СПбГУ ИТМО, 2010 г.
5. Новиков А.Ф., Успенская М.В. и др. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии, ч.I. – СПбГУ ИТМО, 2010 г.
6. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1990. – Т. 1.

II. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Как показывает Периодическая система элементов, известно немногим более сотни элементов, число же химических соединений превышает в настоящее время пять миллионов и непрерывно увеличивается.

Свойства атомов, которые имелись в виду в предыдущем разделе, относятся к изолированным друг от друга частицам. Однако значительная часть веществ, интересующих науку и практику, представляет собой продукты взаимодействия отдельных атомов с образованием молекул, молекулярных ионов и радикалов, а также твердых и жидких веществ. Помимо этого, взаимодействовать друг с другом могут не только отдельные атомы, но и сформировавшиеся многоатомные частицы – молекулы, молекулярные ионы и радикалы.

Взаимодействие атомно-молекулярных объектов, которое приводит к образованию более или менее устойчивой их совокупности, характеризующейся определенной молекулярной и надмолекулярной структурой и способностью к самостоятельному существованию, называется химической связью.

2.1. Условия возникновения и характеристики химической связи

Начнем с химической связи между атомами.

Основное (энергетическое) условие образования химической связи состоит в том, что при образовании соединения между атомами энергия системы должна понижаться по сравнению с энергией составляющих это соединение атомов. При образовании стабильного химического соединения энергия такого ансамбля частиц должна прийти к своему минимуму. Мерой прочности связи является именно энергия химической связи.

Энергией химической связи называют ту минимальную энергию, которая необходима для разрушения связи и удаления атомов на бесконечное расстояние друг от друга.

Обычно энергия связи выражается в кДж/моль, для различных типов связи значения ее составляют от единиц до тысячи и более кДж/моль (в молекуле азота – примерно 946 кДж/моль).

Следующей важной характеристикой является длина химической связи, то есть расстояние между центрами взаимодействующих атомов. К настоящему времени разработаны физические методы определения длины связи в молекуле и установлено, что во всех химических соединениях длина химической связи всегда меньше суммы орбитальных радиусов составляющих молекулу атомов: $r_{AB} < r_A + r_B$. В частности, длина связи в молекуле водорода составляет 0,76 Å, в то время как расстояние до максимума плотности вероятности для изолированного атома водорода составляет 0,53 Å. Очевидно, что в молекуле имеет место глубокое взаимное проникновение, или перекрывание электронных орбиталей. Более того, связь

образуется именно в направлении наибольшего перекрытия атомных орбиталей. Поскольку орбитали p -, d - и f -типов ориентированы в пространстве под определенными углами друг к другу, то связь, по принципу наибольшего перекрытия, тоже образуется по определенным направлениям и под определенными углами одна к другой, так называемыми валентными углами. Этим фактом обусловлена пространственная конфигурация молекул: линейная, угловая, тетраэдрическая и др.

Так как атомы сами по себе подчиняются квантово-механическим закономерностям, то движение их в составе молекулы тоже квантуется, что проявляется в линейчатом характере частотного спектра молекул, он приходится на инфракрасную область. Однако, в отличие от атомов, структура спектров молекул значительно более сложная.

Оказалось возможным интерпретировать спектральное поведение двухатомной молекулы, если представить ее как линейный осциллятор, состоящий из двух масс, соединенных неким упругим элементом. Можно определить характеристическую частоту колебаний такой системы для каждой пары атомов, называемую частотой химической связи:

$$\nu_{\text{св}} = (1/2\pi) \cdot (k / m^*)^{0,5},$$

где k – силовая константа химической связи, а m^* – приведенная масса колеблющихся частиц.

К примеру, частота связи O – H составляет примерно 10^{14} 1/с.

Для трехатомных и тем более многоатомных молекул спектр колебаний более сложный, в нем присутствуют симметричные, антисимметричные и угловые колебания. Кроме того, в молекулярных спектрах проявляются вращательные и колебательно-вращательные состояния. Все они приходятся на инфракрасную область электромагнитного спектра. При более коротких длинах волн, в том числе в видимой области, проявляются спектральные полосы и линии, обусловленные электронными переходами в молекуле. Каждое молекулярное вещество обладает своим индивидуальным характеристическим спектром, анализ этих спектров может применяться для идентификации компонентов смеси веществ, в том числе при мониторинге окружающей среды (молекулярный спектральный анализ).

Имея в виду механизм образования химических связей, удобно подразделять их на ионную, ковалентную и межмолекулярную связь. Обсудим эти виды химической связи последовательно.

2.2. Ионная связь

Вопреки названию и распространенному представлению, ионная связь только в отдельных случаях (например, в процессе кристаллизации из растворов), определяется притяжением противоположно заряженных ионов. В общем же случае, ионная связь обусловлена взаимодействием именно нейтральных атомов, обладающих различной электроотрицательностью.

Как уже говорилось в разделе 1.10, электроотрицательность есть количественная характеристика способности атома притягивать к себе электрон, т.е. смещать от соседнего атома в свою сторону плотность вероятности обнаружения электрона. В настоящее время принята шкала электроотрицательностей элементов, разработанная Л. Полингом (см. табл. 3). При сближении атомов, вступающих в химическую связь, происходит перераспределение электронной плотности в пользу более электроотрицательного атома, так что этот последний принимает некоторый избыточный отрицательный заряд $-\delta e$, оставляя на другом атоме избыточный положительный заряд $+\delta e$.

Доля смещаемого электронного заряда δ всегда меньше единицы, эта величина получила название степени ионности связи. Таким образом, степенью ионности химической связи называется доля электронного заряда, сохраняющаяся на атоме после смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому. Степень ионности δ связана с разностью относительных электроотрицательностей атомов ($\Delta \chi$) следующей эмпирической формулой:

$$\delta = 0,160 (\Delta \chi) + 0,035 (\Delta \chi)^2.$$

Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей (табл.3), легко подсчитать по этой формуле, что степень ионности связи в молекуле Na – Cl составляет всего около 0,52. Наибольшая разность электроотрицательностей имеет место в молекуле Cs – F, что дает максимально достижимую степень ионности – 0,89. Это означает, что ни в каком из ионных соединений электрон в целом не переходит к более электроотрицательному атому.

Только после того, как произошло указанное перераспределение электронной плотности, можно описывать результат взаимодействия двух зарядов в рамках классической электростатики. В процессе притяжения зарядов разного знака происходит уменьшение потенциальной энергии системы (ветвь *a* на рис.19):

$$E_{\text{пр}} = - e^2 / r ,$$

где r есть расстояние между атомами. Заряд условно принят равным заряду электрона e . С другой стороны, предельному сближению атомов препятствует взаимное отталкивание электронных оболочек на малых расстояниях (ветвь *c* на рис.19):

$$E_{\text{отт}} = + B / r^n ,$$

здесь B – эмпирическая константа, а n – константа сжимаемости электронных оболочек, составляющая для различных пар атомов величину 8 – 12. Таким образом, энергия взаимодействия может быть описана формулой:

$$E = E_{\text{пр}} + E_{\text{отт}} = (-e^2/r) + (B/r^n).$$

Графически зависимость энергии от расстояния между атомами представляется кривой с минимумом – потенциальной кривой (см. рис.19).

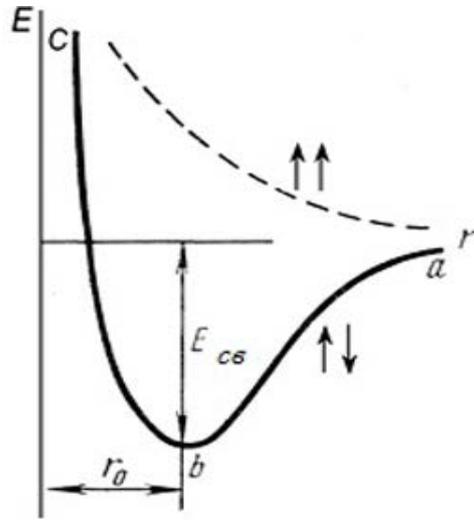
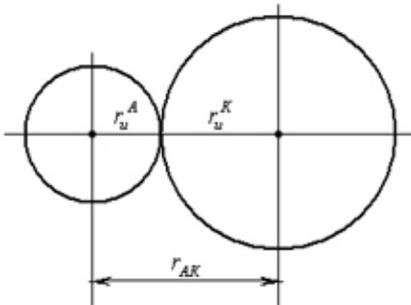


Рис.19

Положение этого минимума b на кривой может быть найдено, если приравнять нулю производную этой функции $(dE/dr) = 0$ при $r = r_0$. После соответствующих операций дифференцирования и необходимых преобразований получаем формулу М. Борна для энергии связи в молекуле:

$$E_{\text{св}} = (-e^2/r_0) \cdot [1 - (1/n)],$$

здесь r_0 представляет, собственно, длину химической связи r_{AB} .



Исследование пространственного распределения электронной плотности в двухатомной молекуле дает основание выделить в ней две области, в которых распределены заряды, принадлежащие взаимодействующим атомам, в виде касающихся сфер (см. рис.20, слева).

Размер этой области для каждого из атомов получил название молекулярного ионного радиуса. В частности, ионный радиус натрия равен $0,95 \text{ \AA}$, а хлора – $1,81 \text{ \AA}$ (см. Периодическую таблицу). Характерно, что молекулярный ионный радиус атома сохраняется примерно одинаковым вне зависимости от того, в какое ионное соединение

данный атом входит. Длина связи, таким образом, дается суммой ионных радиусов атомов, вступающих в ионную связь.

2.3. Электрические свойства молекул

Представления о перераспределении электронных зарядов в молекуле с ионной связью находят себе подтверждение в наблюдаемых электрических свойствах молекул.

С точки зрения электростатики, полярная молекула представляет собой диполь, характеризуемый дипольным моментом величиной $\mu_c = q \cdot l$. Здесь l – длина диполя, а q – его электростатический заряд, он может быть представлен как $q = \delta \cdot e$ (δ – эффективный заряд диполя, e – заряд электрона). Тогда собственный дипольный момент будет равен:

$\mu_c = \delta \cdot e \cdot l$. Дипольный момент измеряется в Кл·м, однако практически более удобной оказалась внесистемная единица измерения – Дебай (Д):

$$1\text{Д} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

Дипольный момент – величина векторная, поэтому результирующий дипольный момент молекулы есть векторная сумма дипольных моментов связей внутри молекулы, что определяется строением молекулы.

Ниже приведены значения собственных дипольных моментов (в Дебаях) для некоторых связей.

Таблица 4

Связь	μ_c , Д	Связь	μ_c , Д	Связь	μ_c , Д
O – H	1,58	C – H	0,40	H – I	0,30
N – H	1,66	C – Cl	2,05	H – Cl	1,03
C \equiv O	0,12	C = O	2,70	C – N	0,61



Так, молекула воды / H имеет дипольный момент $\mu_c = 1,84$ Д,

а молекула CO_2 ($\text{O} = \text{C} = \text{O}$) собственного дипольного момента не имеет.

При помещении в статическое электрическое поле полярная молекула, естественно, ориентируется по силовым линиям поля, однако, помимо этого, она испытывает еще и дополнительную деформацию, связанную со

смещением общего электронного облака молекулы в сторону положительного электрода и со смещением положительных ядер – в сторону отрицательного. Таким образом, к собственному дипольному моменту молекулы в электрическом поле добавляется момент, индуцированный внешним полем: $\mu = \mu_c + \mu_{\text{инд}}$. неполярная молекула, естественно, имеет только индуцированный дипольный момент.

Этот индуцированный дипольный момент молекулы $\mu_{\text{инд}}$ линейно зависит от напряженности локального электрического поля $E_{\text{лок}}$, действующего на молекулу:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{инд}} \cdot E_{\text{лок}}$$

Коэффициент пропорциональности имеет определенный физический смысл и называется индукционной ($\alpha_{\text{инд}}$), или деформационной поляризуемостью ($\alpha_{\text{деф}}$). Размерность поляризуемости оказывается соответствующей $[\text{м}^3]$ или $[\text{см}^3]$. Дальнейший анализ позволил установить, что значение поляризуемости примерно равно кубу радиуса молекулы, представляемой в виде сферы. Следовательно, объем молекулы может быть найден как $(4\pi / 3) \cdot \alpha_{\text{деф}}$. Тогда общий объем одного моля молекул будет равен:

$$\Sigma V_{\text{молек}} = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha_{\text{деф}},$$

здесь N_A – число Авогадро.

Деформационная поляризуемость, таким образом, включает в себя электронную и атомную составляющие: $\alpha_{\text{деф}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}}$. В случае полярной молекулы поляризуемость включает в себя еще и ориентационную компоненту:

$$\alpha = \alpha_{\text{деф}} + \alpha_{\text{ор}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{ор}}$$

Установлено, что ориентационная составляющая поляризуемости $\alpha_{\text{ор}}$ связана с собственным дипольным моментом молекулы μ_c следующим образом:

$$\alpha_{\text{ор}} = \mu_c^2 / 3kT,$$

здесь k – постоянная Больцмана, T – температура.

Если мы имеем дело не с одной молекулой, а с веществом, содержащим моль (число Авогадро N_A) молекул, удобнее оперировать не поляризуемостью, а так называемой поляризацией вещества в электрическом поле:

$$P_M = \mu \cdot N_A / V_M,$$

где $V_M = M / \rho$ – это молярный объем вещества.

Обнаружилось, что поляризация тоже зависит от напряженности внешнего электрического поля E :

$$P_M = [(\varepsilon - 1) / 4\pi] \cdot E ,$$

здесь ε – диэлектрическая проницаемость вещества. Связь между напряженностями внешнего E и локального $E_{\text{лок}}$ электрических полей дается соотношением:

$$E_{\text{лок}} = [(\varepsilon + 2) / 3] \cdot E .$$

Комбинируя эти выражения, получаем формулу Клаузиуса-Моссотти для мольной поляризации вещества:

$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha ,$$

или:
$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot (M / \rho) = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha .$$

Как и поляризуемость, поляризация может быть представлена в виде суммы трех составляющих:

$$P_M = P_{\text{эл}} + P_{\text{ат}} + P_{\text{ор}} .$$

Объединяя эти формулы, получаем уравнение, впервые выведенное П. Дебаем:

$$P_M = [(\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot (\alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{ат}} + \mu_c^2 / 3kT) .$$

Проведя измерения поляризации при различных температурах, можно построить линейную зависимость $P_M = f(1/T)$ и по тангенсу ее наклона к оси абсцисс, равному $(4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \mu_c^2 / 3k$, найти значение собственного дипольного момента полярной молекулы.

Дипольный момент молекулы может быть найден и методом разделения составляющих поляризации по частоте. Дело в том, что при низких частотах осцилляции внешнего электрического поля осуществляются все три вида поляризации (атомная, электронная и ориентационная). При высоких же частотах, соответствующих частотам колебаний электромагнитного поля видимого света, проявляется, в основном, только электронная составляющая поляризации, которая может быть найдена через показатель преломления молекулярного вещества n по уравнению Лоренца-Лорентца. Это уравнение выведено для поведения молекул в высокочастотном поле, приближающемся к частотам колебаний видимого света. В этих условиях говорят уже не о диэлектрической проницаемости вещества ε , а о его показателе преломления ($\varepsilon \approx n^2$):

$$P_{\text{эл}} = R_M = [(n^2 - 1) / (n^2 + 2)] \cdot V_M = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot \alpha_{\text{эл}} ,$$

где $P_{\text{эл}}$ – электронная поляризация вещества, R_M – мольная рефракция, V_M – мольный объем, N_A – число Авогадро, $\alpha_{\text{эл}}$ – электронная поляризуемость молекулы.

Вычитая поляризацию при высоких частотах, найденную по уравнению Лоренца-Лорентца, из поляризации при низких частотах по уравнению

Клаузиуса-Моссотти, можно определить ориентационную составляющую общей поляризации:

$$P_{\text{ор}} = (4\pi / 3) \cdot N_A \cdot (\mu_c^2 / 3kT),$$

а затем вычислить дипольный момент молекулы (см. Методические указания к лабораторной работе № 3).

2.4. Ковалентная связь, метод валентных связей

При описании молекул, составленных из однотипных атомов (H_2 , O_2 , N_2 и т.д.), уже невозможно обойтись классическими представлениями электростатики, здесь требуют применения квантово-механические модели на основе уравнения Э. Шредингера для многоэлектронных систем. Основное требование в данном случае состоит в определении вида волновой функции, обеспечивающей энергетическое условие образования связи, а именно: минимум энергии системы.

Если домножить обе части уравнения Шредингера $\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi$ (см. разд. 1.8) на функцию Ψ^* и проинтегрировать это выражение по объему, то можно получить выражение:

$$\int_v \Psi^* \cdot \hat{H}\Psi \cdot dV = E \cdot \int_v \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV.$$

Отсюда следует, что энергия молекулы будет равна:

$$E = (\int_v \Psi^* \cdot \hat{H}\Psi \cdot dV) / (\int_v \Psi \cdot \Psi^* \cdot dV).$$

Таким образом, задача сводится к нахождению вида волновой функции, который бы давал при решении этого уравнения минимальное значение энергии в соответствии с первым условием образования химической связи (см. разд. 2.1). Поскольку решение уравнения Шредингера в общем виде для многоатомных частиц является задачей весьма и весьма сложной, а порою и вовсе неразрешимой, то используются некоторые приближения. Выработано два основных подхода к нахождению необходимого вида волновой функции, удовлетворяющего этому условию: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Метод валентных связей основан на следующих положениях:

1. Волновая функция электрона в молекуле не отличается от волновой функции электрона в изолированном атоме (A или B): Ψ_a или Ψ_b .
2. Пространственное распределение вероятности определяется так называемой линейной комбинацией атомных орбиталей – ЛКАО (ВС):

$$\Psi = c \cdot [\Psi_a(A) \cdot \Psi_b(B) + \Psi_b(A) \cdot \Psi_a(B)] .$$

Здесь индексы a и b относятся к электронам, а A и B обозначают ядра атомов.

3. Единичная связь образуется парой электронов с противоположно направленными спинами.
4. Связь образуется в направлении наиболее глубокого перекрывания орбиталей.

Исходя из этих положений, водород, имея один неспаренный $1s$ электрон, может образовывать только одну (единичную) связь с другим атомом водорода, здесь и в соединениях с другими элементами его валентность равна 1.

У атома гелия (${}^2\text{He}$) имеется два спаренных по спину электрона, поэтому он не образует связей с другими атомами, валентность его – 0.

Литий (${}^3\text{Li}$), как и водород, имеет один неспаренный $2s$ электрон и, соответственно, валентность 1. Аналогично у фтора (${}^9\text{F}$) на $2p$ -орбитали имеется всего один неспаренный электрон, также обеспечивающий валентность 1.

Кратные связи

До сих пор рассматривались одинарные связи, образованные парой электронов, принадлежащих по одному разным атомам, кратность таких связей была равна 1. Однако есть молекулы, в которых имеются две и более пар связывающих электронов, такие связи называют кратными.

Каждый атом в молекуле кислорода имеет по два неспаренных электрона на $2p$ -орбитали. В данном случае образуется одна связь вдоль оси, соединяющей центры атомов, это – так называемая σ -связь. Оставшаяся пара электронов дает связь уже вне оси – это π -связь, см. рис.21.

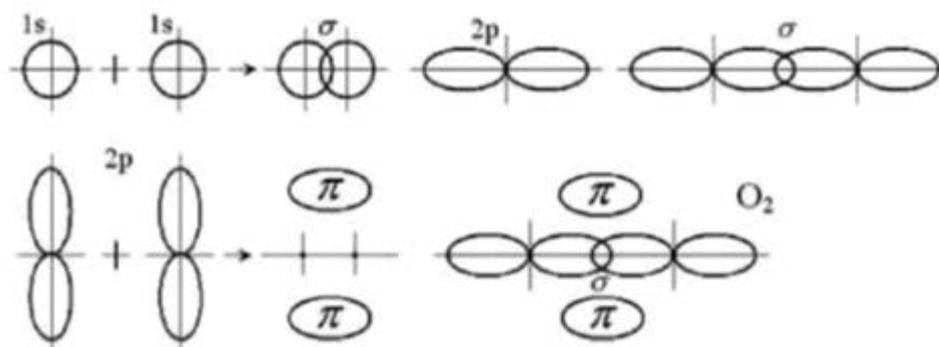


Рис.21

Таким образом, здесь осуществляется двойная связь: одна σ -типа и одна π -типа: $\text{O} = \text{O}$.

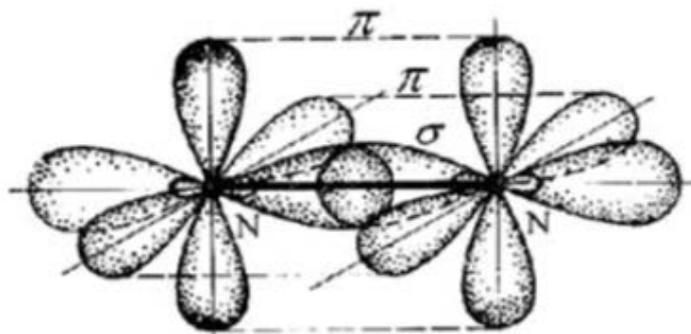


Рис.22

Подобным же образом, в молекуле азота связь уже тройная $\text{N} \equiv \text{N}$: одна σ - и две π -связи, см. рис.22. Тройная связь обладает наибольшей прочностью: ее энергия составляет 946 кДж/моль, а длина – 1,1 Å.

В заключение приведем схемы перекрывания орбиталей в некоторых распространенных молекулах, см. рис.23 (H_2O) и рис.24 (NH_3).

Пространственная конфигурация молекулы воды

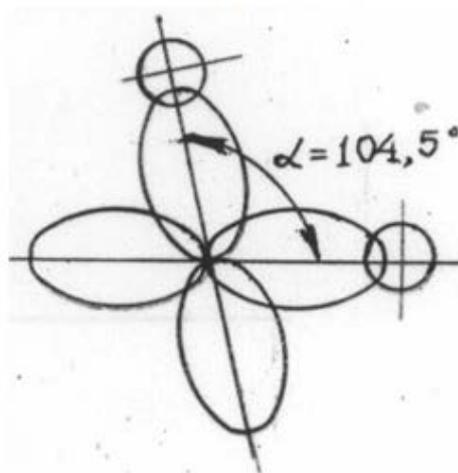


Рис.23.

Пространственная конфигурация молекулы аммиака

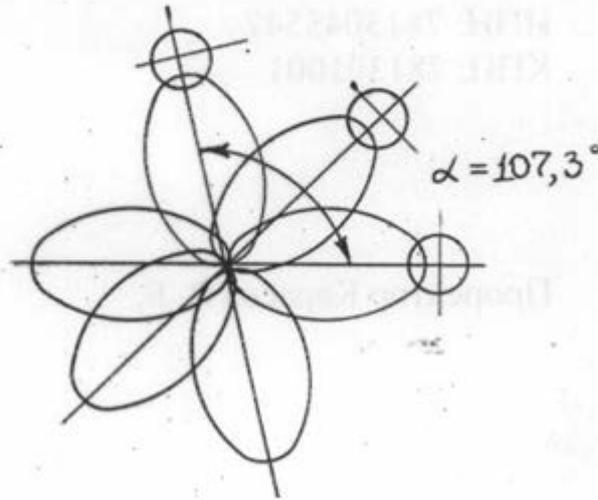


Рис.24.

Донорно-акцепторное взаимодействие

Некоторые трудности возникают при трактовке связи (в рамках метода ВС) в таких простых молекулах, как, к примеру, окись углерода CO. В этой молекуле атомы углерода и кислорода обладают каждый двумя неспаренными электронами, так что должна образовываться двойная связь. Однако химические свойства (и наиболее ярко – действие на организм человека) кислорода и угарного газа принципиально различны. Измерения энергии связи, с другой стороны, свидетельствуют об образовании именно тройной связи (около 950 кДж/моль). Для объяснения этого несоответствия привлекаются представления о том, что два спаренных по спину электрона (у атома кислорода) все же могут участвовать в образовании связи, если у другого атома (углерода) имеется незанятая электронами орбиталь. Атом, поставляющий свою пару электронов, называют донором, а атом, имеющий незанятую орбиталь, акцептором (см. схему на рис.25).

Принято считать, что донорно-акцепторное взаимодействие ответственно за связь, в частности, в ионе NH_4^+ , (ион H^+ – акцептор электронной пары) а также в таких сложных молекулах, как молекулы аминоборана $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Химия комплексных (координационных) соединений в настоящее время практически целиком базируется на представлениях о донорно-акцепторной химической связи.

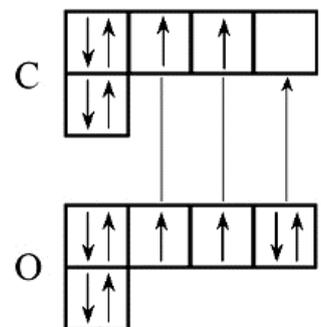


Рис.25

Гибридизация атомных орбиталей.

Среди прочих элемент бериллий ${}^4\text{Be}$, при отсутствии в его оболочке неспаренных электронов, показывает, тем не менее, валентность 2, образуя такие соединения, как BeF_2 , BeCl_2 или BeO . Для объяснения данного и подобных несоответствий в рамках метода ВС привлекаются представления о так называемой гибридизации атомных орбиталей.

Предполагается, что один из пары $2s$ электронов может перейти на близкую к нему по энергии $2p$ -орбиталь, см. схему на рис.26:

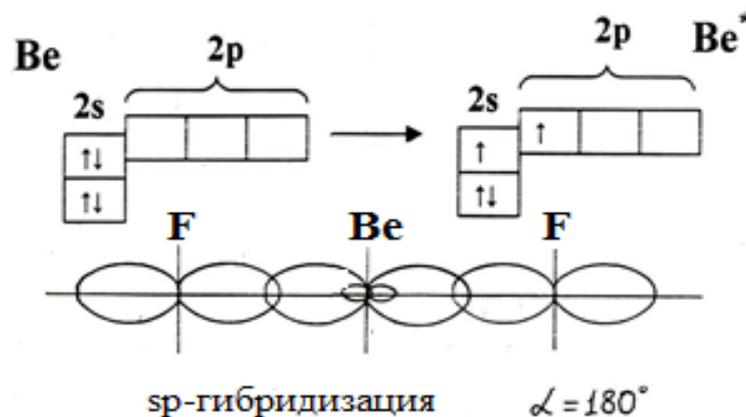


Рис.26

Этот переход, однако, требует достаточно значительной энергии: 2,5 эВ, или 259 кДж/моль. Предполагается, что эта энергия компенсируется выигрышем по энергии при образовании связи.

Состояние атома, электрон которого переместился на более высокую орбиталь, называется возбужденным.

Далее, в теории полагается, что в возбужденном атоме происходит усреднение электронов по энергии и по конфигурации на различных орбиталях, так что вместо сферической $2s$ -орбитали и гантелеобразной $2p$ -орбитали появляются две симметричные sp -гибридные орбитали:

$$\begin{aligned} \text{Их волновые функции: } \Psi_{sp} &= (1/\sqrt{2}) \cdot (\Psi_{2s} + \Psi_{2p}), \\ \Psi_{sp} &= (1/\sqrt{2}) \cdot (\Psi_{2s} - \Psi_{2p}). \end{aligned}$$

Поскольку гибридные орбитали данного типа располагаются под углом 180° , молекула (в частности, BeF_2) линейна, см. рис.26.

Подобным же образом гибридизуются орбитали возбужденного атома бора B^* в молекуле BF_3 и углерода C^* в молекуле этилена C_2H_4 (по sp^2 -типу гибридизации), см. рис.27 и 28.

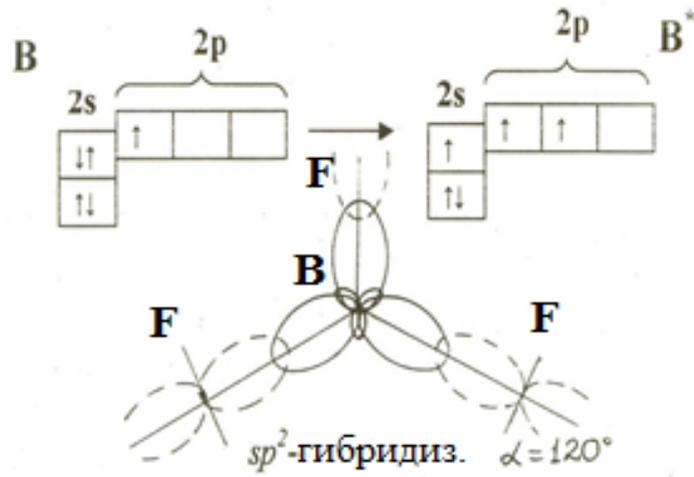


Рис.27

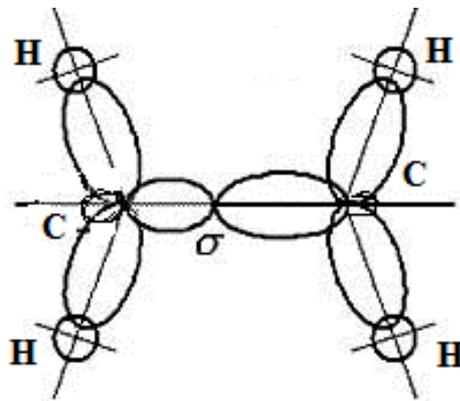


Рис.28

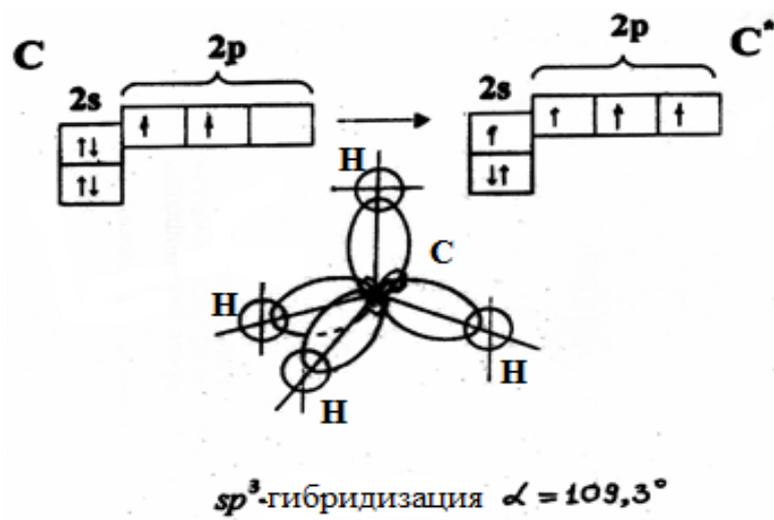


Рис.29

Гибридизация sp^3 -типа осуществляется в молекуле метана CH_4 (рис.29), а также в молекуле этана C_2H_6 (рис.30).

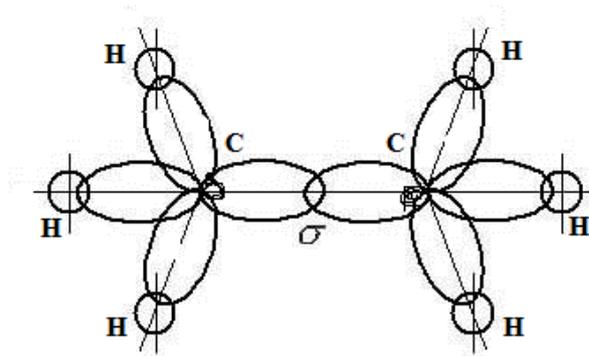


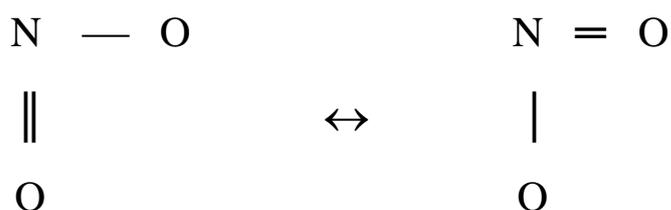
Рис.30

Схемы перекрывания орбиталей, приведенные на рис. 28 и 30, отображают тот факт, что гибридизации может подвергаться не обязательно весь набор наличных электронов, может происходить и так называемая частичная гибридизация, а оставшиеся негибридизованными электроны вносят вклад в образование дополнительных связей π -типа вне плоскости молекулы. Так что связь между атомами углерода, например, оказывается двойной, как это имеет место в таких молекулах, как этилен C_2H_4 , или тройной, как в молекуле ацетилена C_2H_2 .

Резонанс валентных схем.

Определенные трудности вызывает в рамках метода ВС трактовка связей и в некоторых других распространенных молекулах. В ряде случаев реальная структура молекул может быть описана как результат наложения, или резонанса, альтернативных валентных схем.

Так, например, в образовании связи в молекуле NO_2 принимают участие три неспаренных электрона от атома азота и по два – от двух атомов кислорода. Получается, что с одним из атомов кислорода образуется двойная связь, а с другим – одинарная. Однако независимые исследования говорят, что обе связи здесь эквивалентны и по длине и по энергии. Поэтому в данном и подобном случаях вводится понятие о резонансе, то есть об одновременном осуществлении двух валентных схем:



Таким образом, в этой молекуле общая для всей молекулы π -связь образуется не двумя, а одним электроном, что, в общем, противоречит одному из принципов метода ВС.

Аналогичная ситуация имеет место и в молекуле бензола C_6H_6 : здесь шесть “лишних” электронов, оставшихся после sp^2 -гибридизации электронных орбиталей атомов углерода, осуществляют общую для молекулы π -связь, охватывающую бензольное кольцо в целом, см. рис.31.

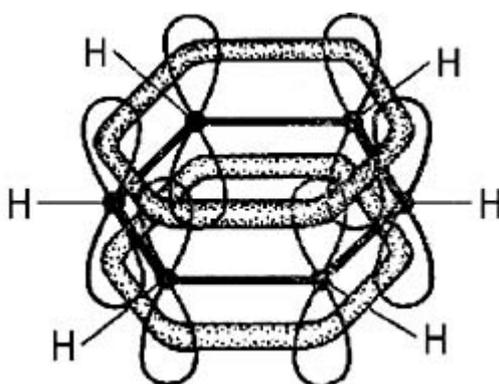


Рис.31

Оптическая активность веществ.

Свойство молекулы, заключающееся в отсутствии плоскости зеркальной симметрии внутри нее, называют хиральностью. Изомерия, обусловленная наличием хиральности, называется оптической изомерией. Две хиральные молекулы, тождественные по химическим и физическим свойствам и отличающиеся только пространственным расположением функциональных групп внутри нее, как объект и его зеркальное изображение, поворачивают плоскость поляризации луча плоскополяризованного света на одинаковый угол, но в противоположных направлениях (вправо или влево). Пары таких молекул называют энантиомерами, или антиподами: соответственно, право- или левовращающими.

Хиральность молекулы может влиять только на ее векторные свойства, поэтому данная характеристика связана, в частности, со способностью поворота плоскости поляризованного света. Осцилляции вектора напряженности электромагнитного поля поляризованного света индуцируют колебания каждой из связей в молекуле, в результате чего после взаимодействия с молекулой плоскость поляризации света поворачивается на некоторый угол. Взаимодействие со следующей молекулой или молекулами не может компенсировать этот угол ввиду отсутствия плоскости зеркальной симметрии в молекулах.

Когда плоскополяризованный свет на своем пути взаимодействует не с одной хиральной молекулой, то каждая следующая (зеркально противоположная первой) молекула дает свой вклад в общий угол поворота

плоскости поляризации. Но так как ни одна из одинаковых асимметрических молекул не может ориентироваться в пространстве таким образом, чтобы структура ее сделалась зеркально симметричной самой себе, то суммарный угол поворота плоскости поляризации статистически не может быть скомпенсирован при прохождении света через вещество. Поэтому плоскость поляризации света на выходе из такого вещества будет повернута на некоторый угол.

Способность вещества поворачивать (вращать) плоскость поляризации света называется оптической активностью, а вещества, обладающие этим свойством, называют оптически активными веществами. Оптической активностью обладают некоторые неорганические кристаллы (например, кварц), органические вещества (жидкий скипидар) и растворы ряда органических веществ. Широко известный пример таковых – водный раствор сахарозы (см. Методические указания к лабораторной работе № 6).

Угол, на который оптически активное вещество поворачивает плоскость поляризации падающего света, называют сокращенно углом вращения. Угол вращения зависит от длины волны излучения. Иными словами, вращение обладает дисперсией.

На данной длине волны и при постоянной температуре угол вращения прямо пропорционален длине пути l , проходимого светом в оптически активном веществе, а в случае растворов – и его концентрации c :

$$\alpha = [\alpha] \cdot c \cdot l.$$

Этот закон экспериментально установил Ж. Био в 1831 г.

Коэффициент пропорциональности, характеризующий зависимость угла вращения от природы вещества, обозначают $[\alpha]$ и называют удельным вращением. Зависимость угла вращения от толщины слоя вещества линейна. Это следует из того факта, что поворот плоскости поляризации определяется числом молекул, которые свет встречает на своем пути. Зная удельное вращение $[\alpha]$ для данного раствора, и, измеряя угол поворота α , можно рассчитать концентрацию раствора c .

Обычно для вещества задают удельное вращение при стандартной температуре и заданной длине волны излучения. Оно равно углу вращения (в градусах), которое вызывает 1 М раствор оптически активного вещества при толщине слоя раствора 1 см.

Данный метод определения концентрации оптически активных веществ стал основным методом их количественного анализа в фармакологии (содержание камфоры, кокаина, никотина в растворах), в сахарной и пищевой промышленности (концентрация сахара в растворах). Соответствующие приборы, используемые для этой цели, получили название поляриметров, или сахариметров.

Особый интерес представляют оптически активные органические соединения на основе четырехвалентного углерода. Четыре валентности

углерода в таких молекулах направлены в пространстве так, что атом углерода как бы находится в центре тетраэдра, а атомы и группы атомов, соединенные с углеродом, в его вершинах.

Если в молекуле имеется хотя бы один атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, то такие молекулы асимметричны, то есть они не имеют плоскости симметрии. Углеродный атом, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, называют асимметрическим атомом углерода.

Характерным примером оптически активного вещества является молочная кислота, в ее молекуле имеется асимметрический атом углерода, отмеченный звездочкой:

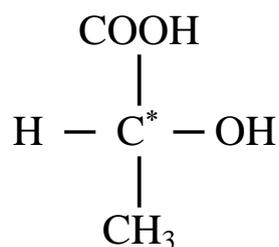


Рис.32

На рис.33 представлены пространственные модели энантиомеров молочной кислоты. Эти молекулы асимметричны, так как расположение групп при асимметрическом атоме у них не одинаково. В молекуле согласно рис.33,а атом водорода (H), метильная (CH₃) и гидроксильная (OH) группы расположены по ходу часовой стрелки, если смотреть сверху, со стороны группы (COOH), а в молекуле на рис. 33,б – против.

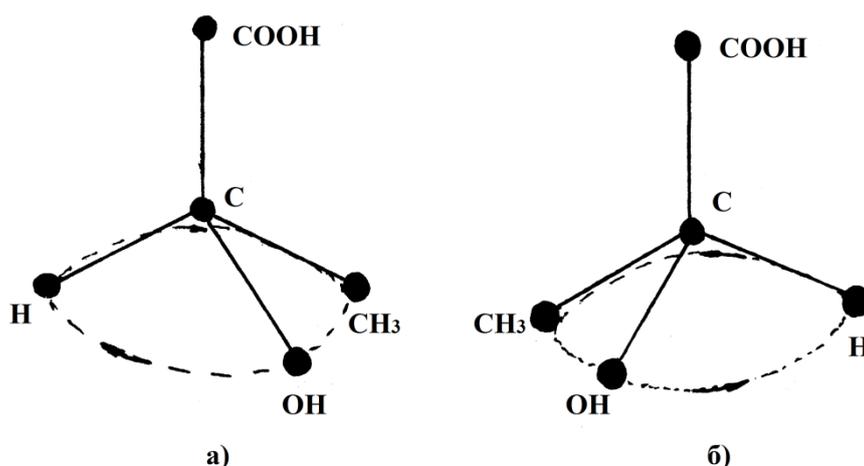


Рис.33

Как бы мы ни поворачивали каждую из изображенных моделей, она никогда не совместится с другой всеми своими группами: две группы при

асимметрическом атоме углерода у них всегда оказываются направленными в противоположные стороны.

Оптические изомеры, отклоняющие плоскость поляризации вправо, называются правовращающими и обозначаются знаком (+), а отклоняющие влево – левовращающими и обозначаются знаком (–).

2.5. Ковалентная связь, метод молекулярных орбиталей

В целом, при всей своей наглядности и простоте метод ВС не в состоянии дать адекватного описания строения целого ряда довольно несложных и распространенных молекул. Наиболее убедительный пример – это простейшее молекулярное образование, молекулярный ион водорода (H_2^+), в котором связь образуется с помощью всего одного электрона, что противоречит третьему исходному положению метода ВС (см. разд. 2.4). Таким образом, возникла необходимость в разработке альтернативного подхода к выбору правильной волновой функции для электронов в молекуле – метода молекулярных орбиталей (МО).

Метод МО призван устранить противоречия рассмотренного ранее метода ВС, однако он менее нагляден и более сложен с математической точки зрения.

Метод МО основывается на следующих предпосылках:

1. Каждый электрон в молекуле принадлежит не одному какому-то атому, а молекуле в целом, занимая определенную молекулярную орбиталь.
2. Каждая молекулярная орбиталь характеризуется своим набором квантовых чисел подобно атомным орбиталям, однако обозначаются они прописными буквами: N , L , M и S . Имеются несложные формулы пересчета атомных квантовых чисел в молекулярные.
3. При заполнении электронами молекулярных орбиталей действуют правила и принципы, выработанные для атомных орбиталей (принцип Паули, правило Хунда и т.д.).
4. Волновая функция всех электронов данной орбитали есть произведение волновых функций всех электронов на молекулярной орбитали:

$$\Psi_{\text{МО}} = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3 \cdot \dots$$

5. Волновая функция электрона на данной орбитали определяется линейной комбинацией атомных орбиталей – ЛКАО (МО).

Таким образом, уже первый и единственный электрон (как это имеет место в молекулярном ионе H_2^+) может быть описан следующими двумя волновыми функциями:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= c_1 \cdot [\Psi_a(A) + \Psi_a(B)] , \\ \Psi_2 &= c_2 \cdot [\Psi_a(A) - \Psi_a(B)] . \end{aligned}$$

Здесь нижний индекс a относится к электрону, а ядра атомов обозначаются как A и B . Эти две волновые функции дают два строго определенных значения энергии электронов. Первое, более низкое по энергии состояние способствует образованию связи и потому обозначается как связывающая σ_{1s} орбиталь. Более высокое значение энергии приводит к разрушению связи, ее ослаблению и называется разрыхляющей σ_{1s}^* орбиталью (см. рис. 34,а).

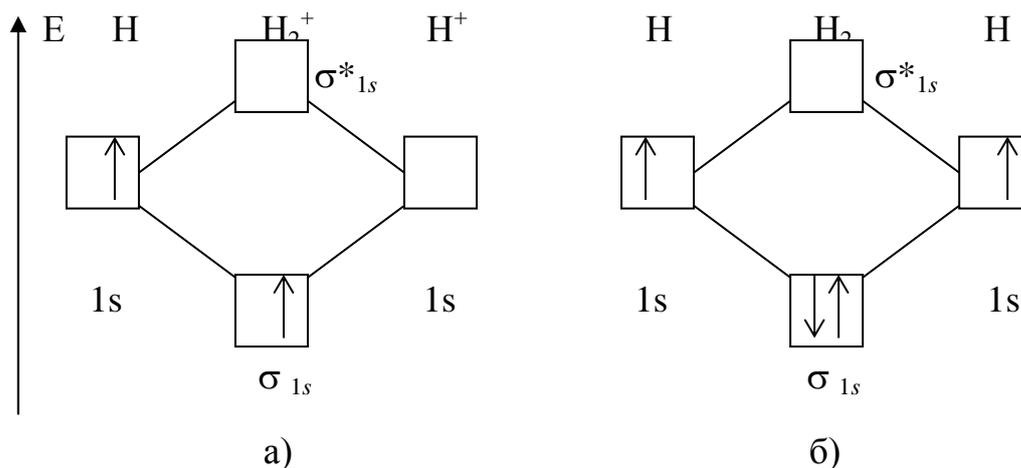


Рис.34

Кроме σ -орбиталей, предполагается существование орбиталей π -типа – тоже связывающих и разрыхляющих.

Молекулярные орбитали заполняются в порядке возрастания их энергии.

Для молекулы водорода (H_2), где в связи участвуют два электрона (по одному от каждого атома), целиком заполняется первая связывающая σ_{1s} орбиталь (см. рис.34,б). Ее волновая функция представляет собой уже произведение двух одноэлектронных функций (ЛКАО МО):

$$\Psi = c \cdot [\Psi_a(A) + \Psi_a(B)] \cdot [\Psi_b(A) + \Psi_b(B)] .$$

Как видно, запись ЛКАО (МО) несколько отличается от ЛКАО (ВС).

Подобно заполнению атомных орбиталей, в рамках метода МО ставится задача последовательного заполнения молекулярных орбиталей наличными электронами двух (или более) атомов. При этом для двухатомных молекул соблюдается (с небольшими отклонениями в конкретных парах) следующая последовательность:

$$\begin{aligned} (\sigma_{1s})^2 &< (\sigma_{1s}^*)^2 < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{2pz})^2 < (\pi_x)^2 = (\pi_y)^2 < (\pi_x^*)^2 = \\ &= (\pi_y^*)^2 < (\sigma_{2pz}^*)^2 < (\sigma_{3s})^2 < \dots \end{aligned}$$

Далее последовательность усложняется, однако для молекул I и II периодов Периодической системы приведенного ряда вполне достаточно.

На рис.35 приведена энергетическая диаграмма последовательно заполняемых молекулярных орбиталей для одной из молекул – кислорода O_2 .

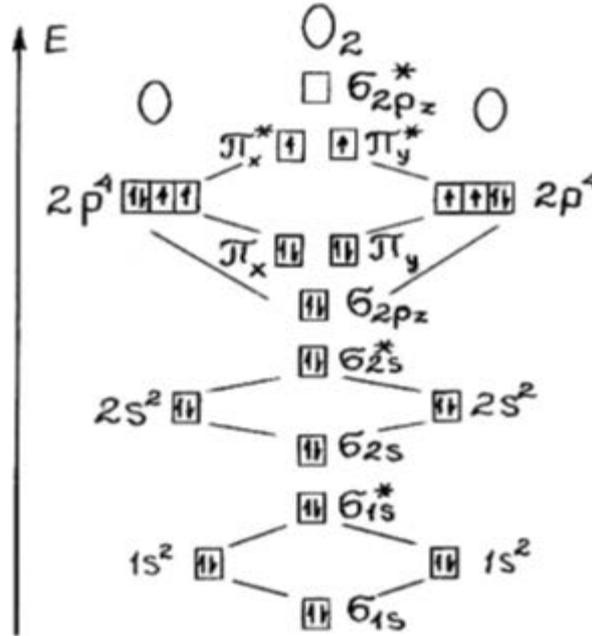


Рис.35

Нужно отметить, что приведенная схема отвечает устойчивому состоянию молекулы, однако не исключено, в принципе, и занятие электронами более высоких орбиталей до заполнения низших, но это будет отвечать уже возбужденному состоянию молекулы. Кстати, именно переходами электронов с нижних молекулярных орбиталей на свободные верхние при поглощении квантов света определенной длины волны объясняется цветность молекулярных веществ, а обратными переходами – их флуоресцентные свойства.

На рис. 36 и 37 представлены пространственные конфигурации некоторых связывающих и разрыхляющих орбиталей.

В методе МО не употребляется понятие кратности связи – здесь говорят о порядке связи, который может принимать (в отличие от метода ВС) и дробные значения. Под порядком связи понимают разность между числом электронов на связывающих и на разрыхляющих орбиталях, поделенную на количество взаимодействующих атомов. Если молекула составлена из двух атомов, то порядок связи будет определяться как полуразность числа электронов на связывающих и на разрыхляющих орбиталях. Например, связь в молекуле азота N_2 имеет порядок три, как и в молекуле оксида углерода CO , а в молекуле оксида азота NO – 2,5. Чем выше порядок связи, тем связь прочнее.

Кроме того, в методе МО используется уже понятие не валентности элемента, а степени окисления (окислительного числа). Окислительное число – это приписываемый атому заряд, исходя из предположения об ионном строении вещества. В принципе, это тот заряд, который остается на атоме

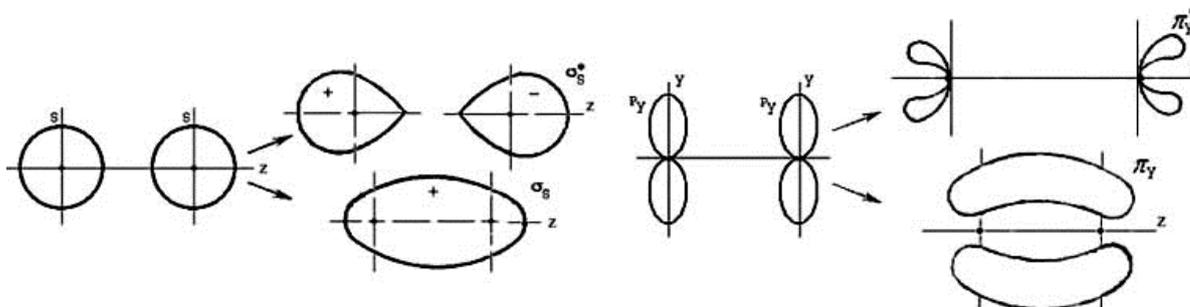


Рис.36

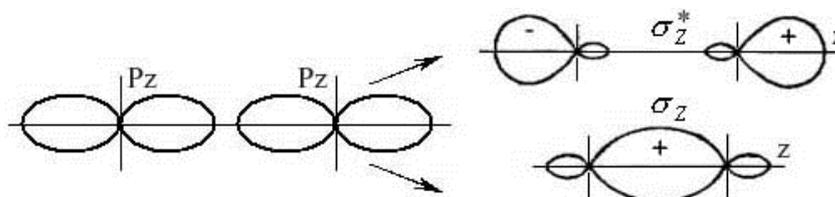


Рис.37

после перераспределения его электронной плотности в сторону более электроотрицательного атома. Таким образом, степень окисления любого нейтрального, не взаимодействующего с другими атома, а также атома в чисто ковалентном соединении равна нулю. В методе ВС нулевой валентностью обладают только инертные газы.

В целом, методом МО удастся непротиворечиво объяснить устройство подавляющего большинства молекулярных соединений, в том числе электронно-избыточных и электронно-дефицитных. Метод же ВС применяется для упрощенного и более наглядного представления строения молекул.

В свете всего сказанного в данном разделе, становится все более очевидной неадекватность простой планетарной модели атома.

2.6. Межмолекулярные взаимодействия

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что частицы (атомы, молекулы, ионы) с завершенными атомными или молекулярными орбиталями в целом ряде случаев не утрачивают способность образовывать более или менее прочные связи с другими частицами. Таким образом, подходы к трактовке химической связи в рамках методов ВС и МО тоже оказываются, в общем, не универсальными.

Силы, которые связывают между собой частицы с целиком заполненными электронами орбиталями, называют силами Ван-дер-Ваальса, по фамилии голландского физика. Им предложено уравнение состояния реальных (в противоположность идеальным) газов:

$$[P + a \cdot (n/V)^2] \cdot (V - b \cdot n) = n \cdot RT.$$

Поправки к объему и к давлению, введенные в уравнение состояния идеальных газов (Менделеева-Клапейрона), учитывают то, что объем молекул не может считаться пренебрежимо малой величиной по сравнению с расстоянием между ними, а главное – то, что имеется определенное взаимодействие между молекулами в газе.

Среди экспериментальных подтверждений взаимодействия между молекулами можно указать прежде всего факт наличия связи между атомами или молекулами веществ, находящихся в жидком и твердом состоянии, а также формирование надмолекулярных систем такими молекулами с насыщенными связями, как двухатомные молекулы водорода, азота, хлора, трехатомные молекулы воды, четырехатомные – аммиака., молекулярные ионы типа HF_2^- и другие. Наиболее яркое проявление межмолекулярных (Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий – образование атомами инертных газов жидких и твердых тел при пониженных температурах. К примеру, гелий становится твердым при 1 К, водород – при 14 К, азот – при 63 К, хлор – при 172 К, а вода, как всем хорошо известно, при 273 К. Образование твердых тел свидетельствует о достаточно выраженном взаимодействии между частицами, валентные возможности которых уже заведомо исчерпаны. Для сравнения, энергия связи между атомами в молекуле хлора составляет 238,5 кДж/моль, в то время как энергия взаимодействия между молекулами хлора в жидкости равна 21,0 кДж/моль.

Различают несколько механизмов образования межмолекулярных Ван-дер-Ваальсовых связей и, соответственно, видов этих взаимодействий.

Диполь-дипольное взаимодействие

Этот вид связи обусловлен электростатическим взаимодействием полярных молекул, то есть молекул, обладающих собственным дипольным моментом μ_c . Состояние взаимной ориентации молекул способствует понижению энергии (в расчете на один моль взаимодействующих частиц):

$$E = - (2 \mu_c^4 \cdot N_A) \cdot (1/r^6) / 3RT.$$

Как показывает данное уравнение, энергия в этом случае более сильно зависит от расстояния между частицами ($1/r^6$), чем при ковалентной или ионной связи ($1/r$).

Взаимодействие типа диполь-индуцированный диполь

Если система содержит как полярные, так и неполярные частицы (например, раствор ацетона в четыреххлористом углероде), то неполярные частицы, обладающие деформационной поляризуемостью $\alpha_{\text{деф}}$, поляризуются в поле, создаваемом полярными молекулами, так что у них появляется индуцированный дипольный момент. Связь при этом, естественно, менее прочная, чем в предыдущем случае. Энергия связи здесь:

$$E = - (2 \alpha_{\text{деф}} \cdot \mu_c^2 \cdot N_A) \cdot (1 / r^6) .$$

Дисперсионное взаимодействие

К этому виду связи относят взаимодействие мгновенных диполей неполярных частиц. При обсуждении строения атома уже говорилось о вероятностном характере локализации электрона в атоме. Данный подход не исключает некоторой вероятности того, что электроны в многоэлектронных частицах (например, два электрона в атоме гелия) в определенный момент времени окажутся смещенными в одну сторону относительно положительно заряженного ядра. Взаимное смещение положительных и отрицательных зарядов приводит к появлению мгновенного диполя, поле которого воздействует на окружающие частицы, индуцируя на них в свою очередь дипольные моменты, в результате чего энергия системы понижается, чем и обеспечивается связь между частицами:

$$E = - (3 h\nu_0 \cdot \alpha_{\text{деф}}^2 \cdot N_A) \cdot (1 / r^6) .$$

Здесь $h\nu_0$ есть некоторый характеристический для данной частицы квант энергии, примерно равный по величине энергии ионизации.

Данный вид связи обуславливает способность неполярных частиц (в частности, атомов инертных газов) вступать во взаимодействие друг с другом.

В общем случае, энергия взаимодействия между частицами с завершёнными электронными оболочками включает эти три типа названных составляющих:

$$E = - [(2 \mu_c^4 \cdot N_A) \cdot (1/r^6) / 3RT + (2 \alpha_{\text{деф}} \cdot \mu_c^2 \cdot N_A) \cdot (1 / r^6) + (3 h\nu_0 \cdot \alpha_{\text{деф}}^2 \cdot N_A) \cdot (1 / r^6)],$$

или, в общем виде:

$$E = - A / r^6 .$$

В различных видах надмолекулярных систем вклад каждой из составляющих различен.

Водородная связь

В соединениях водорода с сильно электроотрицательными атомами электронная плотность в значительной степени смещается от водорода к

ним, оставляя практически не экранированный электроном положительно заряженный протон, создающий вокруг себя относительно сильное электрическое поле. Другие молекулы, оказавшиеся в сфере действия неэкранированного протона, ориентируются таким образом, чтобы электроотрицательный атом в соседней молекуле располагается ближе к атому водорода в первой молекуле.

Поэтому данный тип связи получил название водородной связи.

Характерно, что атом водорода способен координировать возле себя не только один атом. В частности, в упоминавшемся молекулярном ионе HF_2^- осуществляется водородная связь: $\text{F}^- \cdots \text{H} \rightarrow \text{F}$. Подобное взаимодействие может приводить при определенных условиях к формированию более или менее протяженных цепей.

Энергия водородной связи в названном молекулярном ионе составляет 113,4 кДж/моль – величина, значительно превосходящая энергию для прочих видов межмолекулярных взаимодействий.

Особый интерес и практическое значение имеет водородная связь в жидкой и твердой воде (лед). Энергия связи здесь несколько ниже – 21,0 кДж/моль. На рис.38 представлена пространственная структура воды, возникающая в результате осуществления водородной связи. Обращает на себя внимание тетраэдрическая координация атомов.

Примечательно, что спиральные молекулы ДНК соединяются попарно, давая зарождение нового организма, именно при посредстве водородной связи (рис.39).

Названные виды межмолекулярных связей действуют, разумеется, не по отдельности: в каждом соединении можно выделить некоторый вклад ориентационного, индукционного или дисперсионного взаимодействия, либо же преобладание, например, водородной связи. В частности, в воде связь между молекулами на 80 % водородная, а на 18 % – дисперсионная. В аммиаке – 40 % и 55 %, соответственно, остальное – индукционное взаимодействие.

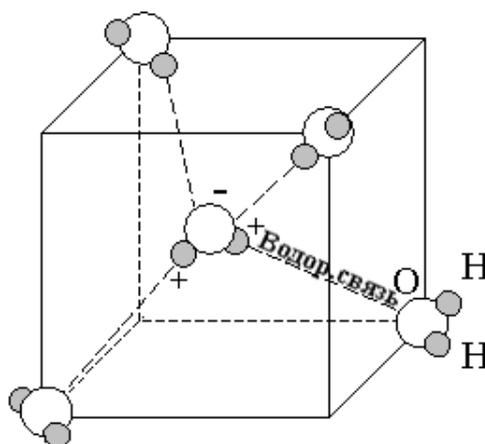


Рис.38



Рис.39

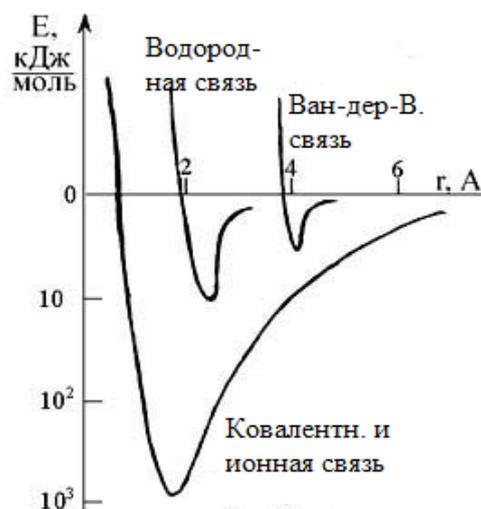


Рис.40

В заключение полезно сопоставить потенциальные кривые для различных типов химической связи на общем графике (см. рис.40). Для ионной и ковалентной связей характерны более глубокие минимумы энергии и более короткие связи. Водородная связь примерно на порядок слабее и проявляется на больших расстояниях. Для прочих Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий связь примерно еще на порядок меньше по энергии и, соответственно, длиннее.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 2001 и след годы.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин А.П., Строение вещества. – М.: Высшая школа, 2001 и след годы.
3. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Электронный учебник, краткий конспект и другой учебный материал по курсу химии, изд-во СПбГУ ИТМО, 2011 год; режим доступа www.de.ifmo.ru, с паролем.
4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Методические указания к компьютерному тестированию по курсу химии. – СПбГУ ИТМО, 2010 г.
5. Новиков А.Ф., Успенская М.В. и др. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии, ч. I и II. – СПбГУ ИТМО, 2010 гг.
6. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1990. – Т. 1.

III. КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

В предыдущих разделах курса были рассмотрены особенности поведения электронов, взаимодействующих с положительно заряженным ядром атома, рассмотрены основные параметры связей, осуществляемых в молекулах благодаря взаимодействию электронных орбиталей различных атомов, показано многообразие возможных механизмов химических связей между атомами в молекуле и между уже сформированными молекулами. При обсуждении этих взаимодействий рассматривались, в основном, изолированные от других частицы – атомы и молекулы или же образования, состоящие из немногих молекул (в случае межмолекулярных взаимодействий). К такому состоянию, соответствующему изолированным, то есть не взаимодействующим между собой частицам, более всего приближаются газообразные вещества атомарного и молекулярного типов. Опыт, однако, говорит, что в природе и в технике имеют дело не только с газообразными и парообразными средами, но и с более плотными веществами, отделенными от газа или вакуума границей раздела, то есть представляющими собой некоторое протяженное целое – это известные всем твердые тела жидкости. Твердые тела и жидкости, в отличие от разреженных газов и паров, относят к конденсированному состоянию вещества, то есть к уплотненным средам.

Средние расстояния между частицами вещества в газообразном состоянии составляют единицы нанометров, в конденсированном же состоянии частицы отстоят друг от друга не далее чем на несколько десятых долей нанометра, то есть расположены значительно компактнее.

Поскольку конденсированные среды являются более плотными, чем газообразные, то частицы, составляющие твердые тела и жидкости, не могут не взаимодействовать между собой. Для некоторых конденсированных тел, например, таких важных для техники и технологии, как металлы, это взаимодействие очень сильное, так что оно обеспечивает высокую твердость и тугоплавкость, для других – вероятно, более слабое, вспомним лед, то есть твердую воду. Обсуждению типов взаимодействий в конденсированных средах, в основном, в твердых телах, и связанных с этими взаимодействиями свойств вещества и посвящен данный раздел курса химии.

3.1. Агрегатные состояния вещества

В настоящее время известно несколько агрегатных состояний вещества, среди них наибольшее внимание здесь будет уделено трем основным физическим состояниям материальных тел: твердому, жидкому и газообразному. Известно, что любое вещество может, в принципе, находиться в одном из этих трех агрегатных состояний, если будут созданы соответствующие внешние условия (температура и давление).

Прежде чем рассматривать, какие взаимодействия между частицами ответственны за нахождение вещества в той или иной агрегатной среде,

необходимо установить, по какому критерию можно однозначно различать агрегатные состояния друг от друга.

На первый взгляд, таким критерием может быть плотность той или другой среды, но при ближайшем рассмотрении оказывается, что, скажем, жидкая ртуть обладает большей плотностью, чем твердый металл магний. Можно было бы предложить различать среды по сопротивлению, которое оказывает среда проникновению в нее другого заведомо более твердого тела. Известно, однако, что некоторые жидкости, будучи очень резко охлаждены, сохраняют при низких температурах свою внутреннюю структуру, соответствующую жидкому состоянию, поэтому, хотя они и обладают достаточной механической прочностью и твердостью, тем не менее, по строению своему они являются жидкостями, таково, между прочим, и знакомое всем оконное стекло. Таким образом, и этот признак не является достаточным.

Общепринятым в настоящее время критерием для разграничения указанных трех агрегатных состояний вещества является критерий упорядоченности (порядка) внутренней микроструктуры вещества.

Порядок является показателем взаимного согласования расположения составляющих данное вещество частиц. Различают дальний и ближний порядок в веществе.

Дальним порядком характеризуется такая система, в которой взаимодействующие частицы согласовывают свое взаимное расположение и ориентацию в пространстве на всем протяжении образца.

На рис.41 показана проекция на плоскость простой кубической структуры твердого тела с дальним порядком.

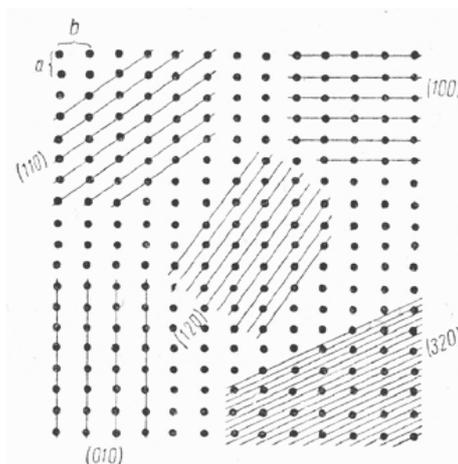


Рис.41

Трансляция (повторение) межатомных расстояний a и b на протяжении всего объема кристалла задает расположение всех атомов, составляющих систему.

Чисто с геометрической точки зрения, данная схема демонстрирует одно чрезвычайно важное свойство. Если проследить расположение атомов вдоль плоскости (100), то расстояние между ними составляет b . С другой

стороны, расстояние между атомами вдоль плоскости (110) будет составлять в первом приближении уже величину $b\sqrt{2}$, то есть $1,4b$, вдоль плоскости (120) – $2,2b$, вдоль плоскости (320) – $3,6b$. Ранее (см. раздел 2.2) было показано, что энергия связи между частицами обратно пропорциональна расстоянию между ними, так что энергия связи оказывается различной в различных направлениях в кристалле. Как следствие различными оказываются и связанные с этим свойства образца кристалла, измеренные в различных направлениях: электро- и теплопроводность, показатель преломления света, скорость роста кристалла из раствора и проч. Данное явление получило название анизотропии. Среди прочего, такое отличительное свойство твердых тел, как плоскогранность, тоже связано с анизотропией, причем углы между гранями кристаллов данного вещества всегда постоянны.

Внутренняя структура твердого тела (кристалла) может быть представлена в виде воображаемой пространственной решетки, в узлах которой располагаются структурные единицы (атомы, молекулы, ионы) данного вещества. Многочисленными опытами доказано, что такая периодическая упорядоченная структура действительно имеет место в реальности (с большими или меньшими отклонениями), см. рис.42.

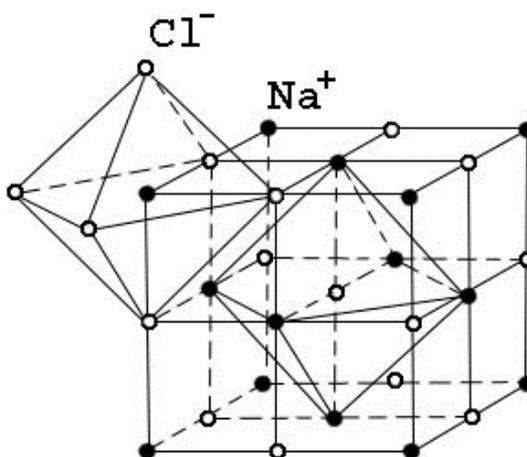


Рис.42

Внутри кристаллической решетки можно выделить некоторую минимальную структуру, транслирование размеров которой по трем осям координат задает расположение и ориентацию составляющих частиц во всем объеме образца кристалла. Такая минимальная структура получила название элементарной ячейки. Для решетки на рис.42 элементарная ячейка представляет собою куб, составленный из 8 атомов.

Важной структурной характеристикой решетки является координационное число, определяющее количество ближайших соседей, окружающих каждый атом (ион) в кристаллической решетке. Как видно из рис. 42, координационное число для простой кубической ячейки составляет $K = 6$. Для объемно центрированной элементарной ячейки (рис.43) $K = 8$.

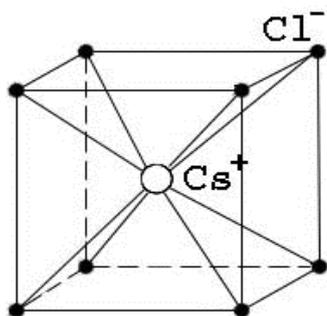


Рис.43

Установлено, что в кристаллах галогенидов щелочных металлов (хлорид натрия, хлорид цезия, фторид лития и т.п.) имеются области положительного и отрицательного заряда. При этом наблюдается их регулярное чередование в пространстве внутри кристалла. Микроструктура таких тел может быть смоделирована в виде системы соприкасающихся сфер двух размеров – катионов и анионов, соответственно (рис.44).

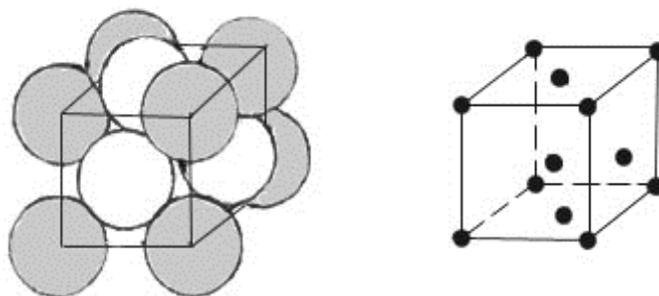


Рис.44

Такие структуры, тем не менее, оказалось удобным наглядно представлять в виде пространственной кубической решетки, в узлах которой находятся структурные единицы – атомы, ионы или молекулы.

Структурный анализ для различных кристаллов привел к выводу, что в твердых телах может существовать ограниченное число типов кристаллических решеток, а именно – 14 типов. В табл.5 представлены элементарные ячейки для этих типов решеток, названных решетками Браве (по имени исследователя). Они характеризуются определенными соотношениями длин ребер и углами между ними.

В нижнем ряду представлены кубические решетки: примитивная, объемно-центрированная, гранецентрированная. Во втором ряду – тетрагональные, гексагональные и так далее.

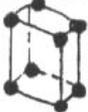
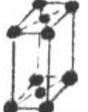
Эти решетки, точнее – элементарные ячейки решеток, отличаются друг от друга по типу и количеству присутствующих в них элементов симметрии. Наибольшее число элементов симметрии содержат кубические решетки, наименьшее – триклинные решетки.

Характер химической связи и соотношение размеров структурных единиц определяет возникновение кристалла с тем или другим типом кристаллической решетки.

Ближним порядком называют такое состояние системы, при котором составляющие систему частицы согласуют свое расположение и взаимную ориентацию в пространстве на протяжении нескольких единиц или десятков межатомных (межмолекулярных) расстояний. Ближний порядок распространяется обычно на расстояния не более десятков нанометров –

далее наблюдаются все большие отклонения от упорядоченности. Ближний порядок, в частности, характерен для жидкостей. В типичных жидкостях частицы не являются совершенно не связанными между собой, они взаимодействуют друг с другом внутри определенной области, чем и обусловлены характерные свойства жидких сред. В частности, текучесть жидкостей обусловлена отнюдь не свободой перемещения отдельных молекул друг относительно друга, как это могло бы показаться на первый взгляд, а возможностью взаимного смещения относительно крупных агрегатов частиц, внутри которых сохраняется ближний порядок. Интересно отметить, что, например, в воде даже при температуре, близкой к 373 К (точке кипения), остаются неразорванными около 80 % водородных связей. В отличие от кристаллов, жидкости являются изотропными. Изотропность, или однородность свойств тела во всех направлениях, приводит к тому, что жидкости в отсутствие влияния внешних полей, самопроизвольно принимают шарообразную форму. В частности, жидкость выпущенная из сосуда в условиях невесомости, собирается в шар, кристаллы же, выращенные на борту космического корабля, по-прежнему плоскогранны.

Таблица 5

Категория симметрии	Тип элементарн. ячейки	Тип решетки			
		Примит.	Базоцент-рирован.	Объемна-центрир.	Гране-центрир.
Низшая	Триклинн. $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
	Моноклинн. $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma$				
Средняя	Ромбическая $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 60^\circ$				
	Тригональн. $a = b = c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
	Тетрагональн. $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
	Гексагональн. $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$				
Высшая	Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

К веществам с ближним порядком можно отнести также и переохлажденные жидкости, например, стекло. При резком охлаждении жидкого стекла в нем сохраняется ближний порядок (рис.45).

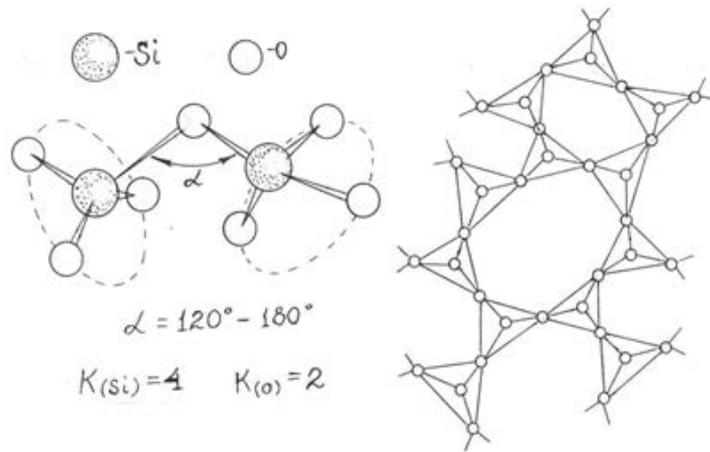


Рис.45

С этой точки зрения, механически прочное стекло является жидкостью. Между прочим, стекло все-таки обладает определенной текучестью (только она очень мала), а также высокой вязкостью.

Чтобы отличать такие сверхвязкие жидкости от обычных, введено понятие аморфного состояния вещества, то есть такого состояния, когда в монолитном, более или менее прочном теле осуществляется ближний порядок. Аморфными называют такие тела, в которых наблюдается ближний порядок, хотя по некоторым физическим параметрам они подобны твердым телам. Аморфные тела – это переохлажденные жидкости.

Если нагревать твердое тело, то можно наблюдать, что некоторые свойства тела по достижении температуры фазового перехода в другое агрегатное состояние скачкообразно изменяются (см. рис.46,а).

Если же нагревать аморфное тело, то можно наблюдать некоторую область температур ΔT , внутри которой происходит постепенное размягчение вещества и переход его в текучее состояние (см. рис.46,б).

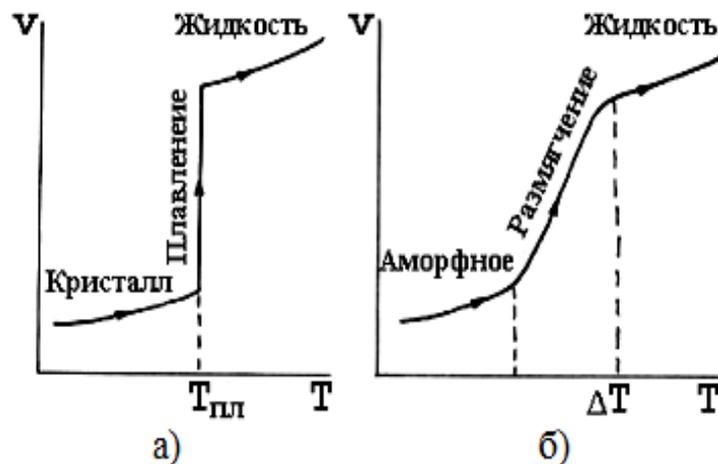


Рис.46

Таким образом, конденсированное состояние вещества, включающее в себя жидкие, аморфные и твердые тела, характеризуется наличием ближнего или дальнего порядка. В газах такая упорядоченность отсутствует.

Помимо изменения своего агрегатного состояния при изменении температуры или давления, некоторые вещества способны приобретать различную кристаллическую структуру при синтезе или изменять ее при определенных внешних воздействиях, при этом такие изменения совершаются скачкообразно. Данное явление получило название аллотропии. Каждую из отдельных структур, обнаруживаемых в твердой фазе, называют аллотропической модификацией данного вещества.

К примеру, известны аллотропические модификации фосфора: белая, фиолетовая, черная. Углерод существует в нескольких основных аллотропических модификациях: алмаз, графит, карбин, фуллерен. Обычное серое олово при температуре немного ниже комнатной переходит в порошкообразное белое олово. При определенных температурах металлическое железо также может находиться в различных аллотропических модификациях. Аллотропические модификации обнаружены у многих металлов. Явление аллотропии у металлов и неметаллов нашло широкое применение во многих областях техники и технологии.

Поскольку одни и те же элементы и соединения могут находиться в разных агрегатных состояниях и кристаллических аллотропических модификациях, при обозначении их недостаточно просто написать химические символы соответствующих элементов, необходимо также указать, в каком агрегатном состоянии (модификации) данное вещество находится. Например: $\text{Na}_{\text{ТВ}}$; $\text{Li}_{\text{Ж}}$; $\text{Hg}_{\text{ПАР}}$; $\gamma\text{-Fe}_{\text{ТВ}}$; $\text{P}_{\text{КРАСН}}$; SiO_2 (кристобалит); C (алмаз) и т.д.

В современной химии твердого тела используется понятие фазы вещества. Под фазой понимается внутренне гомогенная область в гетерогенной системе, обладающая определенным химическим составом и термодинамическими свойствами, принципиально отделимая от других областей, то есть ограниченная некоторой поверхностью раздела.

При наложении на систему внешних воздействий (при изменении температуры, давления и проч.) она может переходить из одной фазы в другую. С термодинамической точки зрения различают фазовые переходы двоякого рода. К фазовым переходам первого рода относят переходы, при которых с изменением температуры или давления скачкообразно изменяются первые производные свободной энергии Гиббса, то есть объем и энтропия. Этот случай отображает график изменения объема кристалла при его плавлении на рис.46,а. Такие переходы, в частности, происходят при изменении агрегатного состояния воды с температурой, при переходе из серого олова в белое, из кварца в кристобалит.

Фазовые переходы второго рода характеризуются появлением в точке перегиба зависимости термодинамических функций от температуры

скачкообразного изменения вторых производных свободной энергии Гиббса, то есть теплоемкости C_p , коэффициента термического расширения и др. По второму типу протекают фазовые переходы, связанные с постепенным разупорядочением системы при увеличении температуры. Таким образом происходит изменение структуры, к примеру, при размягчении стекла (рис.46,б), при переходе йодида серебра AgI от тетраэдрической структуры β -типа к кубической α -типа, при изменениях структуры в железе и в стали.

3.2. Типы химической связи в твердом теле

В окружающей нас природе встречаются твердые вещества самого разнообразного внешнего вида и с самыми различными свойствами – физическими и химическими. Причем нередко состав вещества оказывается несущественным для одного какого-то свойства: например, отличить фианит от алмаза может только опытный ювелир после специального исследования, ибо оптические характеристики этих кристаллов довольно близки друг к другу, это при том, что фианит представляет собой соединение оксидов циркония и иттрия, а алмаз, как известно, это углерод. С другой стороны, одно и то же вещество, скажем, тот же углерод, показывает резко различающиеся свойства в различных агрегатных состояниях и аллотропических модификациях: алмаз, графит, графен, карбин, фуллерен и т.д.

Сейчас однозначно установлено, что свойства твердых тел определяются типом и параметрами химической связи в них и как следствие – внутренней структурой тела.

По типу преобладающего взаимодействия между частицами в твердом теле все кристаллы можно подразделить на следующие большие группы:

- 1) ионные;
- 2) металлические;
- 3) ковалентные;
- 4) молекулярные;
- 5) со смешанным типом связи.

Рассмотрим их последовательно.

3.3. Ионные кристаллы

Ранее уже была рассмотрена связь между двумя атомами, обладающими различными значениями электроотрицательности, благодаря чему взаимодействие между ними можно было трактовать как результат кулоновского притяжения разнозаряженных ионов и отталкивания из-за малой сжимаемости электронных оболочек. Указывалось, что о чисто ионном взаимодействии в реальных молекулах говорить нельзя: степень ионности, то есть вклад ионного взаимодействия в химическую связь, может быть близок к единице, но никогда не равен ей.

Энергия химической связи между двумя частицами с единичным зарядом описывается, как это было указано в разделе 2.2, формулой М. Борна:

$$E_{\text{св}} = (-e^2 / r_{AB}) \cdot [1 - (1/n)].$$

Если рассматривать один моль молекул, то в эту формулу вводится число Авогадро N_A :

$$E_{\text{св}} = (-e^2 \cdot N_A / r_{AB}) \cdot [1 - (1/n)].$$

Графически изменение энергии системы с расстоянием представляется потенциальной кривой (см. рис.19).

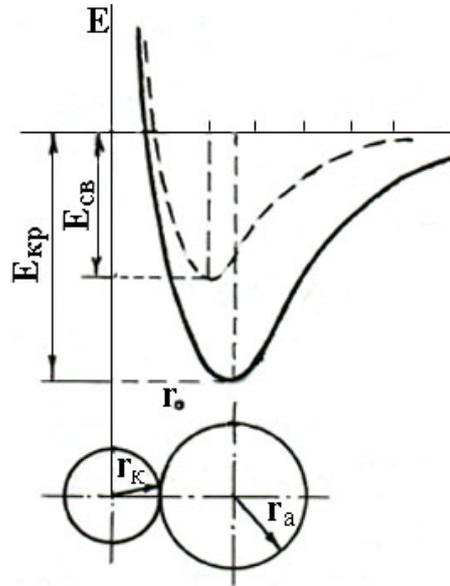


Рис.47

Многочисленные данные говорят о том, что для кристаллов рассматриваемого типа ход потенциальной кривой подобен тому, что имеет место в случае двухатомных молекул.

Обнаружено, однако, что потенциальная энергия кристаллического тела $E_{\text{кр}}$, рассчитанная по формуле М. Борна, отличается от реальных значений в 1,5 – 5,0 раз см. рис.47. Для согласования расчетных и экспериментальных данных в формулу Борна вводится корректирующий множитель A_M :

$$E_{\text{кр}} = (-e^2 \cdot N_A \cdot A_M / r_{AB}) \cdot [1 - (1/n)].$$

Множитель A_M называют константой Маделунга (по фамилии исследователя в области физики твердого тела). Для хлоридов натрия и цезия $A_M = 1,75$; для сульфида цинка $A_M = 1,64$; для флюорита (CaF_2) $A_M = 5,0$.

Указанное несоответствие энергий связи в молекулах и в кристаллах, учитываемое введением константы Маделунга объясняется тем, что формула

Борна учитывает лишь попарные взаимодействия ионов, в кристалле же каждая частица связана силами электростатического притяжения не с одной противоположно заряженной частицей, но по меньшей мере – с четырьмя и более. Оказывает также влияние взаимное притяжение и удаленных частиц в кристалле. При этом, разумеется, одинаково заряженные частицы отталкиваются друг от друга, но в итоге баланс оказывается все же в пользу сил притяжения: потенциальная энергия кристалла понижается в несколько раз.

Очевидно, чем ниже потенциальная энергия кристалла, тем более устойчиво его состояние, тем стабильнее его структура. В качестве энергетической характеристики связи в кристалле оказалось удобнее использовать не потенциальную энергию его, а энергию, отсчитываемую от нуля до минимума потенциальной кривой (см. рис.47), она получила название энергии кристаллической решетки $E_{кр}$.

Энергия кристаллической решетки – это количество энергии, которое понадобилось бы для разложения одного моля кристаллического вещества на составляющие его структурные единицы и удаление их на бесконечное расстояние друг от друга.

В случае ионных кристаллов такими структурными единицами являются ионы в узлах решетки. При образовании кристалла эта энергия выделяется.

Энергия кристаллической решетки характеризует его устойчивость и сопротивляемость внешним воздействиям. На рис.48 для примера приведена зависимость температуры плавления от энергии кристалла для некоторых галогенидов натрия.

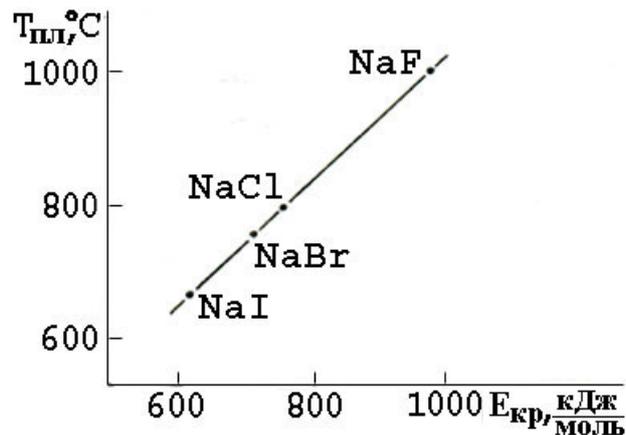


Рис.48

Обратимся снова к потенциальной кривой для кристаллической решетки (рис.47). Минимум кривой, соответствующий энергии кристалла, приходится на некоторое расстояние, представляющее собой равновесное расстояние между заряженными частицами r_{AB} . Это расстояние в общем случае отличается от межъядерного расстояния в двухатомной молекуле: в

частности, в кристаллической решетке хлорида натрия оно равно 0,283 нм, в молекуле же длина химической связи составляет 0,236 нм.

В межъядерном промежутке в кристалле распределен как положительный, так и отрицательный заряд. Исследованием большого числа ионных кристаллов установлено, что для определенных атомов характерен определенный размер области распределенного вокруг него положительного или отрицательного заряда (см. рис.44) и этот размер практически не зависит от того, в состав какого ионного соединения входит данный атом. Этот факт позволяет приписать различным атомам, образующим кристаллы ионного типа, некоторые характерные размеры, условно названные кристаллическими ионными радиусами.

Для натрия найдена величина ионного радиуса 0,102 нм, для хлора – 0,181 нм. Сложение двух ионных радиусов дает примерное расстояние между узлами кристаллической решетки хлорида натрия – 0,283 нм. В настоящее время такие характеристики имеются для большинства элементов, их можно найти в специальных таблицах, в частности в прилагаемой к данному курсу Периодической таблице.

С помощью ионных радиусов может быть примерно определено межъядерное расстояние в кристалле ионного типа, что позволяет давать сравнительную оценку энергии того или иного кристалла: чем больше межъядерное расстояние, тем менее энергия решетки и, соответственно, устойчивость кристалла.

Выведена эмпирическая формула (формула А.Ф. Капустинского), связывающая энергию ионного кристалла и ионных радиусов:

$$E_{\text{кр}} = n \cdot Z_{\text{К}} \cdot Z_{\text{А}} \cdot 10^2 / (r_{\text{К}} + r_{\text{А}}) \text{ [кДж/моль]},$$

где n – число атомов в химической формуле соединения;
 $Z_{\text{К}}$ и $Z_{\text{А}}$ – относительные заряды катиона и аниона, соответственно;
 $r_{\text{К}}$ и $r_{\text{А}}$ – радиусы катиона и аниона, нм; сумма их ($r_{\text{К}} + r_{\text{А}}$) дает, собственно, длину ионной связи $r_{\text{АВ}}$.

Для хлорида натрия, к примеру: $n = 2$; $Z_{\text{К}} = Z_{\text{А}} = 1$; $r_{\text{К}} = 0,098$ нм, $r_{\text{А}} = 0,181$ нм. Отсюда энергия кристалла поваренной соли получается равной примерно 707 кДж/моль (найденное экспериментально значение – 756 кДж/моль). Эмпирическая формула Капустинского, как мы видим, дает результаты, только приближенно соответствующие экспериментальным.

Пространственное строение ионных кристаллов

Особое значение имеют ионные радиусы при формировании кристаллической решетки. С определенным приближением, частицы в узлах кристаллической решетки могут быть представлены в виде шаров определенного радиуса, соответствующего ионным радиусам тех или иных атомов. Если принять такую модель, то задача выяснения структурной

организации решетки кристалла сводятся к задаче о рациональной плотной упаковке чередующихся шаров определенного диаметра, “шары” должны при этом касаться.

На рис.49 приведена схема подобного касания ионов натрия и хлора (в соответствующем масштабе) в проекции на плоскость. Несложный геометрический расчет (при помощи теоремы Пифагора) показывает для данного случая, что отношение r_A / r_B здесь должно составлять величину, близкую к 0,5.

$$(2r_A + 2r_B)^2 = 2(2r_B)^2$$

$$r_A/r_B = \sqrt{2} - 1 = 0,41$$

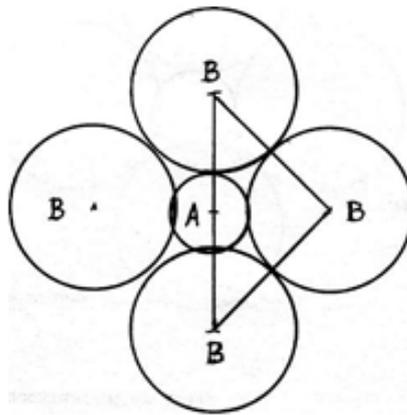


Рис.49

Реальное соотношение в хлориде натрия $r_A / r_B = 0,54$, что приводит для плотной упаковки такого типа к пространственной кубической решетке, где каждый ион натрия окружен шестью шарами другого радиуса (четыре в плоскости, плюс, один ион хлора впереди, другой позади плоскости рисунка). Таким образом, октаэдрическая координация атомов совместима с простой кубической решеткой. Пространственная решетка такого кристалла схематически изображена на рис.42.

Иные соотношения радиусов катиона и аниона дают иные структуры. К примеру, в случае хлорида цезия CsCl, у которого $r_A / r_B = 0,94$, наиболее плотная упаковка “шаров” приводит к иной пространственной структуре – объемно центрированной кубической решетке (см. рис.43). Здесь координационное число К равно уже восьми.

Для типичных ионных кристаллов характерны кубические решетки. Особенности химического взаимодействия и структуры ионных кристаллов обуславливают ряд их отличительных свойств.

Сравнительно высокие значения энергии кристаллической решетки твердых тел ионного типа обеспечивают их высокую механическую прочность. Температуры плавления здесь значительно превышают

комнатные и достигают 1400 К. Хрупкость таких кристаллов связана с фиксированным, строго определенным положением заряженных частиц в узлах кристаллической решетки. Ионные кристаллы прозрачны в видимой области спектра, так как частоты колебаний связей в решетке здесь ниже частот оптических колебаний.

В ионных твердых телах отсутствуют свободные, не связанные с атомами электроны, поэтому электронная проводимость у них практически отсутствует. Ввиду высокой симметричности решетки анизотропия в данном случае выражена не очень ярко. Ионные твердые тела кристаллизуются из растворов и расплавов солей в виде плоскогранных кубов, пластин, октаэдров, правильных четырехгранных призм. При растворении или плавлении кристаллов этого типа они распадаются на ионы.

Таким образом, ионная связь в кристаллах рассмотренного типа позволяет удовлетворительно объяснить особенности их свойств и поведения. Необходимо, однако, отметить, что эта модель является в большой степени упрощенной. Значительно лучшее согласование с опытными данными достигается в рамках квантово-механических представлений химической связи, однако они много сложнее, чем рассмотренная здесь ионная модель.

Твердые тела ионного типа нашли широкое применение в оптике. В частности, хлориды и фториды щелочных металлов (LiF, LiCl, KI и др.) применяются для изготовления призм в инфракрасных приборах. Из флюорита (CaF_2) изготавливают линзы. Галогениды серебра (AgBr, AgCl, AgI) составляют основу светочувствительных материалов для черно-белой “серебряной” фотографии. Некоторые ионные кристаллы (например, сульфид свинца PbS) показывают полупроводниковые свойства.

3.4. Металлические кристаллы

Как мы только что убедились на примере ионных кристаллов, некоторые из типов взаимодействия атомов в твердом теле могут быть более или менее удовлетворительно описаны без привлечения квантовой теории. Однако в большинстве случаев обойтись без квантово-механических представлений невозможно. Одно из подтверждений этому – всем хорошо известные твердые тела металлического типа.

К металлам относятся около 80 элементов Периодической системы, то есть подавляющее большинство. Несмотря на все многообразие и различие их свойств, всем металлам присущи такие отличительные свойства, как высокая электро- и теплопроводность, пластичность, упругость при действии внешних усилий. Все металлы непрозрачны в широком диапазоне электромагнитного спектра, обладают характерным блеском. Эти особенности не могут не быть обусловлены особым типом химических взаимодействий и как следствие – особой структурой.

Основу структуры металла, как установлено, составляют ионы, причем одного знака – положительные. Каким же образом может существовать система (и в отдельных случаях проявлять наивысшие показатели прочности и тугоплавкости), составленная из ионов одного знака, где должны, казалось бы, преобладать исключительно силы отталкивания?

Химическая связь в металлах может быть объяснена только в рамках квантово-механической теории.

Для объяснения подробностей межатомного взаимодействия в металле необходимо привлечь представления метода молекулярных орбиталей, рассмотренные ранее, и применить их к системе, состоящей из многих частиц, каковой является металлический кристалл.

Согласно методу молекулярных орбиталей перекрывание атомных орбиталей приводит к образованию двух энергетических уровней: с более низкой, чем у исходных атомов, энергией (связывающая орбиталь) и с более высокой (разрыхляющая орбиталь). При размещении электронов на связывающей орбитали образуются двухатомные молекулы, например, обнаруженные в паровой фазе молекулы натрия Na_2 и лития Li_2 . Если во взаимодействие вступают не два атома, а три, четыре и более, то в этом случае в системе появятся уже не две молекулярные орбитали, а три, четыре и так далее. При этом если энергия связи двух ближайших частиц не изменяется, то также остается, в основном, постоянной и разность энергий между самой нижней связывающей и самой верхней разрыхляющей орбиталями. Таким образом, в ограниченном энергетическом интервале при взаимодействии N частиц появляется N энергетических уровней. Если число N велико, например, это число Авогадро N_A , то получается, что внутри ограниченного энергетического промежутка размещается около $6 \cdot 10^{23}$ уровней, на которых может разместиться такое же или большее количество электронов.

Понятно, что эти уровни оказываются неразличимо близки друг к другу и образуют практически сплошную зону разрешенных значений энергий электронов. В этом случае говорят, что энергетический уровень электрона изолированного атома, преобразовался в энергетическую зону кристалла. Это наглядно представлено на рис.50. Чем ниже энергетический уровень исходного атома, тем меньше ширина энергетической зоны. Так, $1s$ -орбитали испытывают очень малое расщепление.

Рассмотрим связь в металлическом литии Li . Исходная одноатомная $2s$ -орбиталь лития содержит всего один электрон, то есть она занята лишь наполовину. При образовании кристалла из N_A атомов образуется энергетическая зона, составленная из $6 \cdot 10^{23}$ уровней, причем из них

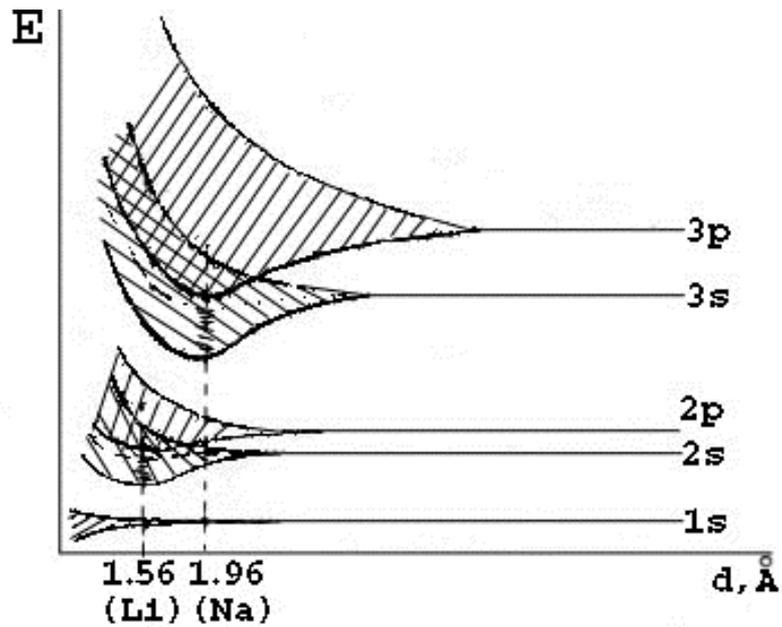


Рис.50

занятыми электронами являются только $3 \cdot 10^{23}$ – половина. При температуре 0 К и при отсутствии внешних воздействий все электроны сосредоточены в нижней половине энергетической зоны. При этом невозможно установить, какой электрон принадлежит какому атому (или паре атомов) – все электроны принадлежат системе взаимодействующих атомов в целом. Металлический кристалл, таким образом, представляется в виде остова положительных ионов и некоторого ансамбля электронов, распределенных в пространстве между ионами, этот ансамбль электронов называют иногда электронным газом.

Металлическая связь является, таким образом, результатом взаимодействия остова положительных ионов и ансамбля несвязанных, обобществленных электронов.

При любом повышении температуры и вообще при малейшем внешнем воздействии электрон приобретает дополнительную энергию и переходит на более высокий энергетический уровень. В реальности это обозначает, что при наложении, например, электрического поля электрон начинает перемещаться с определенной скоростью в сторону положительного электрода. Таким образом металл начинает проводить электрический ток. Повышение температуры вызывает усиление колебательного движения ионов решетки, что нарушает направленное движение электронов. Поэтому с повышением температуры проводимость металла понижается (сопротивление увеличивается).

Переход электрона на более высокий уровень в пределах энергетической зоны может быть вызван также поглощением кванта света, причем переход может быть вызван поглощением квантов света любой энергии – в этом причина высокой поглощательной способности металлов в широком спектральном диапазоне. Если энергия кванта достаточно велика,

то электрон может вообще покинуть решетку металла, что проявится в виде внешнего фотоэффекта.

Отдельные ионы металлической решетки не связаны друг с другом валентными электронами, как это имеет место в случае ионных кристаллов, где электрон смещается от одного атома к другому, более электроотрицательному. В результате отдельные группы или слои атомов в металле могут смещаться или перегруппировываться при внешних механических воздействиях. Состояние электронов кристалла при этом практически не изменяется. Именно здесь кроется природа пластичности металлов.

Устойчивому состоянию металлического кристалла соответствует (так же, как в случае ионного) минимум потенциальной кривой. Равновесное расстояние между центрами атомов металлической решетки определяется положением минимума энергии на потенциальной кривой (см. рис.50). Для металлического лития это расстояние равно 0,156 нм для натрия – 0,196 нм. Естественно, чем больше межатомное расстояние в кристалле, тем менее прочна связь, тем менее устойчив металл. Невысокие значения энергии кристаллической решетки указанных металлов обуславливают низкие температуры их плавления, а кроме того, низкую прочность и твердость (литий можно резать ножом!). Слабо связанные с ионной решеткой электроны обуславливают высокую реакционную способность щелочных металлов, в частности, способность к самовозгоранию на воздухе.

Таким образом, особенности поведения типичных металлов I основной подгруппы Периодической системы однозначно связаны с образованием незаполненных энергетических зон, слабо связанных с решеткой электронов.

К металлам, однако, относятся не только элементы IA подгруппы. Металлами, как уже отмечалось, являются более 80 элементов Периодической системы. Как объяснить с рассмотренных позиций наличие выраженных металлических свойств, например, у магния? Ведь атом магния имеет электронную конфигурацию $3s^2$, то есть валентная орбиталь его полностью завершена, и следовательно, энергетическая зона в кристаллическом состоянии будет тоже заполнена электронами целиком. Таким образом, свободных электронов у магния не должно быть, и он не должен проявлять металлических свойств. Но это противоречит реальности.

Данное противоречие разрешается тем, что энергетические зоны образуются не только из занятых электронами орбиталей атома, но и из свободных, причем разные зоны могут частично перекрываться (рис.50). Это и имеет место в случае магния: зона исходного $3p$ -состояния перекрывается с полностью занятой предыдущей энергетической зоной $3s$ -типа. Таким образом, электроны из этой последней легко могут переходить на незанятые уровни следующей зоны, что приводит к появлению у кристалла комплекса типично металлических свойств подобно тому, как это рассмотрено выше.

Щелочноземельные металлы образуют более прочные кристаллические решетки – у них больше электронов участвуют в образовании металлической

связи. До определенного предела эта закономерность выдерживается: самым плотными и прочными и тугоплавкими являются металлы *d*-типа: рений Re, вольфрам W, осмий Os – у атомов этих элементов на *5d*-орбитали находится 4–6 электронов. По температуре плавления (3683 К) вольфрам уступает только алмазу. Многое, однако, определяется квантово-механическими условиями образования энергетических зон и размещения в них электронов, так что далее в VI периоде прочность решетки у металлов начинает убывать.

Кристаллическая структура металлов

Анализ показывает, что наиболее прочные металлы имеют кристаллические гранецентрированные решетки кубического типа.

Рассмотрим, чем определяется образование именно таких структур.

Прежде уже говорилось, что равновесное расстояние между ядрами атомов в металлической решетке соответствует достигаемому минимуму потенциальной энергии системы.

По аналогии с ионными кристаллами, структурными единицами металлической решетки можно считать шарообразные частицы, которые касаются друг друга, причем центры их расположены в узлах кристаллической решетки. Легко убедиться, что в этом случае межатомное расстояние будет равно диаметру такой шарообразной частицы. Чаще, впрочем, говорят не о диаметре, а о радиусе таких частиц. Поскольку эти радиусы присущи определенным атомам металлов в кристаллическом состоянии, то иногда их называют металлическими радиусами.

Понятно, что поведение частиц в ионных и металлических кристаллах различно, поэтому, к примеру, ионный радиус натрия Na^+ (0,098 нм) не равен металлическому (0,171 нм), и оба они далеки от орбитального радиуса атома натрия, лишённого внешнего электрона (0,028 нм).

Представление о шарообразности частиц, образующих металлический кристалл, конечно же, является упрощением, однако, приняв такую условность, можно, хотя бы качественно, предсказать для некоторых металлов тип кристаллической решетки.

Когда мы рассматриваем структуру, составленную из шарообразных частиц, касающихся друг друга, мы, по существу, должны решать задачу наиболее плотной упаковки шаров в пространстве. Если мы составляем один слой шаров, то наиболее плотная структура даст нам правильный шестиугольный геометрический мотив. Второй слой необходимо будет размещать уже так, чтобы составляющие его шары попадали в углубления между шарами первого. Третий – в углубления между шарами второго. Легко представить себе, что наибольшая плотность заполнения пространства шарами приведет к кристаллической решетке гексагонального типа (см. рис.51).

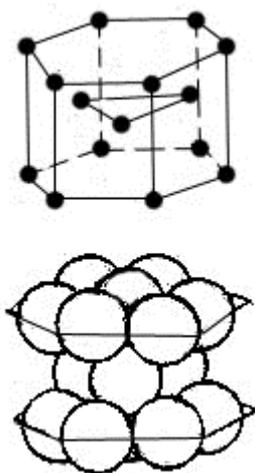


Рис.51

На соответствующем макете пространственной решетки нетрудно убедиться, что координационное число, присущее данной решетке, равно 12 – это самое большое из возможных координационных чисел, оно соответствует наиболее плотной из возможных упаковок шарообразных частиц – такие упаковки называют плотнейшими. Степень заполнения пространства шарообразными частицами составляет здесь 74%, все прочие упаковки менее плотные: объемно центрированная (структура щелочных металлов, хрома и др.) – 68%, примитивная кубическая – всего 52%.

Повернув эту гексагональную решетку на угол 45° , мы увидим, что получается гранецентрированная кубическая решетка (см. рис.44).

Хотя гексагональная и кубическая плотнейшие упаковки совместимы, тем не менее, различают плотнейшую гексагональную упаковку (ПГУ) и плотнейшую кубическую упаковку (ПКУ).

В ПГУ кристаллизуются, например, рений, осмий, магний, бериллий, в ПКУ – медь, золото, никель, свинец.

Многие важные свойства металлов определяются типом их кристаллической решетки. Среди них отметим в первую очередь способность металлов образовывать твердые растворы. Это явление получило широчайшее применение в современной технике, чистые металлы в настоящее время практически не используются. Все конструкционные материалы представляют собой твердые растворы или соединения различных металлов или различных их фаз. При этом указанные растворы и соединения зачастую обладают комплексом свойств, существенно отличающихся от составляющих их чистых металлов. Основой такого взаимодействия простых металлов является способность ионов данной кристаллической решетки замещаться в большей или меньшей степени атомами или ионами других элементов. Возможно также внедрение чужеродных атомов в межатомное пространство исходной металлической решетки. Вещество при этом не теряет своей кристаллической структуры, однако благодаря инородным атомам в решетке кристалл приобретает новые свойства, которые могут быть использованы в технике. Отметим, что подобного рода внедрение и замещение возможно не только со стороны металлических атомов, но и атомов неметаллов. Известная всем сталь представляет собой продукт замещения части ионов в решетке железа атомами углерода.

Благодаря возможности замещения в кристаллической решетке одних атомов другими в металлической фазе могут образовываться соединения, немислимые с точки зрения традиционных понятий о валентности: Fe_3Al ; NaZn_{13} ; Ti_3Ga ; Cu_5Zn_8 и другие. Подобные соединения и твердые растворы широко внедряются в современную технику и технологию и позволяют

получать материалы с необходимыми физическими и химическими свойствами.

3.5. Ковалентные кристаллы

Как говорит уже само название, ковалентные – это те кристаллы, в которых преобладает ковалентная связь между структурными единицами решетки.

Строение кристаллов

Вспомним структуру молекулы метана CH_4 , в которой имеет место выраженная ковалентная связь (см. рис.29). Связь в этой молекуле осуществляется благодаря попарному перекрыванию электронных орбиталей атома углерода и атомов водорода. Возможность образования четырех одинарных связей появляется у атома углерода благодаря гибридизации sp^3 -типа. Такой тип гибридизации приводит к тетраэдрической конфигурации молекулы метана с углами между связями $109^\circ 28'$.

Теперь представим себе, что все атомы водорода H в этой молекуле замещены метильными группами $-\text{CH}_3$, центральный атом углерода в этом случае будет окружен четырьмя другими атомами углерода. Такие соединения известны (тетраметилметан C_5H_{12}).

Представим теперь, что все атомы водорода замещены такими же тетраэдрическими атомами углерода. Такое представление неизбежно приводит к структуре трехмерной тетраэдрической кристаллической решетки с координационным числом $K = 4$. Такая решетка совместима с кубической (см. рис.52).

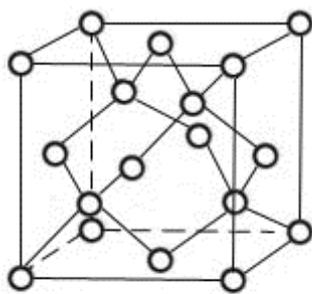


Рис. 52

Как показал анализ, именно подобного типа решеткой обладает алмаз: все атомы углерода в нем соединены прочными ковалентными связями, направленными под углом $109^\circ 28'$ по отношению друг к другу. Такого типа решетка характерна для целого ряда простых веществ и соединений, она получила название алмазной. Устойчивому состоянию кристалла, как всегда, соответствует минимум потенциальной энергии, достигаемый в данном

случае при равновесном расстоянии между атомами 0,142 нм. По аналогии с кристаллами других типов в данном случае вводится понятие ковалентного радиуса атома. Для атома углерода в решетке алмаза ковалентный радиус составит половину межатомного расстояния, то есть 0,071 нм. Кремний, также кристаллизующийся в решетке типа алмаза, имеет ковалентный радиус 0,118 нм, германий – 0,121 нм и так далее. С увеличением ковалентного радиуса энергия и прочность кристаллической решетки убывают.

Квантово-механический расчет энергии ковалентного кристалла приводит к знакомой уже формуле М. Борна. Энергии решетки для ковалентных кристаллов по порядку величины соответствуют ионным и наиболее прочным металлическим кристаллам.

Энергетические зоны в алмазоподобных кристаллах

Поскольку алмазная решетка представляет собой систему многих взаимодействующих частиц, то для нее также характерно образование энергетических зон вместо дискретных уровней для изолированных атомов. Однако первоначальная гибридизация электронных орбиталей атома углерода придает зонной диаграмме некоторые особенности. На рис.53 представлена зонная диаграмма кристалла алмаза.

В ней при равновесном расстоянии между атомами появляется некоторый интервал значений энергии, которыми электроны в данной решетке обладать не могут. Ниже этого интервала располагаются энергетические уровни перекрывающихся гибридизованных электронов, обеспечивающих ковалентную связь в кристалле алмаза. При температуре 0 К все электроны кристалла находятся как раз в этой нижней зоне. Если рассеять приведенную на рис.53 диаграмму вертикалью, соответствующей равновесному расстоянию между атомами, то можно получить некоторую характерную для данного кристалла зонную картину (рис.53, слева.). Нижняя зона этой зонной диаграммы получила название валентной зоны. Следующая за ней зона энергий, которыми электроны в кристалле обладать не могут, это запрещенная зона.

При любой температуре, отличной от нуля, в кристалле появляется большее или меньшее число электронов, которые благодаря флуктуациям энергии в разных местах кристалла, приобретают энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны и перехода в зону более высоких энергий, где электроны получают возможность смещаться под действием электрического поля, то есть осуществлять электрическую проводимость. Эта зона более высоких значений энергий получила название зоны проводимости.

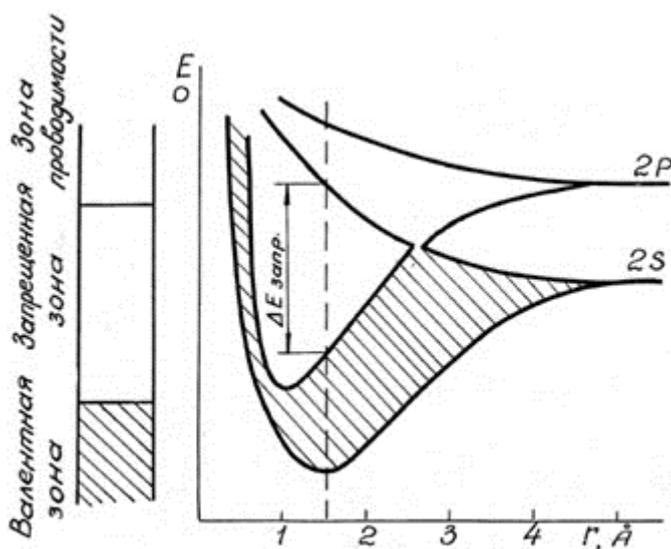


Рис. 53

Квантово-механическая теория, использующая для объяснения свойств твердых тел рассмотренные понятия, называется зонной теорией твердого тела. Зонная теория развита в настоящее время практически для всех типов

кристаллических тел и позволяет объяснить с единых позиций целый ряд основных свойств кристаллов. В терминах зонной теории твердого тела все вещества с кристаллической решеткой могут быть подразделены на три большие группы, различающиеся по ширине запрещенной зоны.

Вещества с широкой запрещенной зоной относят к диэлектрикам. У алмаза, например, ширина запрещенной зоны 5,2 эВ, у хлорида натрия – 10 эВ.

Вещества, у которых запрещенная зона отсутствует, а это соответствует перекрыванию или соприкосновению валентной зоны и зоны проводимости, зонная теория относит к металлам.

Между двумя этими крайними случаями обнаружен значительный класс веществ, ширина запрещенной зоны у которых находится в пределах ориентировочных значений 0,08 – 3,2 эВ. Такие вещества названы полупроводниками.

Особенности металлического состояния, вызванные перекрыванием валентной зоны с зоной проводимости, рассмотрены выше.

Диэлектрические кристаллы, ввиду наличия широкой запрещенной зоны, отличаются чрезвычайно низким значением электропроводности электронного типа. Так как ковалентная связь между атомами в кристалле алмаза очень прочна ($E_{кр} = 688$ кДж/моль), то высока и частота химической связи, она оказывается значительно более высокой, чем частоты электромагнитных колебаний видимого диапазона. Результатом этого является отсутствие поглощения оптического излучения колебательной системой решетки, то есть видимая высокая прозрачность большинства кристаллических диэлектриков.

В ковалентных решетках химические связи точно ориентированы друг относительно друга, следствием этого является выраженная анизотропия свойств: вдоль различных направлений в кристалле электрическая проводимость, теплопроводность, показатель преломления и т.д. различны. Различны и скорости растворения и роста различных граней кристалла, что приводит к четкой плоскогранности кристалла.

3.6. Полупроводниковые кристаллы

Особое значение в современной технике и технологии приобрели вещества промежуточного между металлами и диэлектриками типа – полупроводники. Промежуточные значения ширины запрещенной зоны приводят к появлению у веществ такого типа целого ряда характерных полупроводниковых свойств.

В табл.6 приведены сравнительные данные по электропроводности некоторых металлов, диэлектриков и полупроводников, значения проводимости приведены в единицах $1/\text{Ом}\cdot\text{м}$, или См (Сименс).

Как видно из этой таблицы, электропроводность у полупроводников намного ниже, чем у металлов и значительно выше, чем у диэлектриков. Однако не только это свойство отличает полупроводники, у них

обнаруживается особый характер проводимости и поведения при внешних воздействиях.

Таблица 6

Металлы	Полупроводники	Диэлектрики
Медь – $6,3 \cdot 10^7$	Карбид кремния – $3,0 \cdot 10^3$	Алмаз – $1,0 \cdot 10^{-10}$
Серебро – $6,0 \cdot 10^7$	Германий – 2,1	Кварц – $5,0 \cdot 10^{-13}$
Золото – $4,2 \cdot 10^7$	Кремний – $4,7 \cdot 10^{-4}$	Воск – $3,3 \cdot 10^{-13}$

На рис.54 представлена уже знакомая нам зонная диаграмма для идеального бездефектного и беспримесного кристалла, так называемого собственного полупроводника.

При температуре 0 К все электроны сосредоточены в нижней валентной зоне, то есть все электроны заняты образованием ковалентной связи между атомами, свободные электроны, способные осуществлять электрическую проводимость, отсутствуют. С повышением температуры все большее число электронов приобретает от колебаний решетки энергию, достаточную для того, чтобы покинуть свое исходное место около определенной пары атомов и перейти к другому атому. Этот переход электрона в решетке изображается на зонной диаграмме как переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. В новом месте, куда попадает электрон, имеется своя пара связывающих электронов, поэтому этот дополнительный электрон оказывается слабо связанным с атомом. Под действием приложенного к образцу электрического поля этот слабо связанный электрон способен к направленному смещению в сторону положительного электрода, так появляется электронная проводимость, описываемая формулой:

$$\sigma = e \cdot n_n \cdot u_n ,$$

где e – заряд электрона;

n_n – концентрация электронов в зоне проводимости;

u_n – подвижность электрона проводимости в кристалле¹⁾

(индекс $|_n$ относится к электрону).

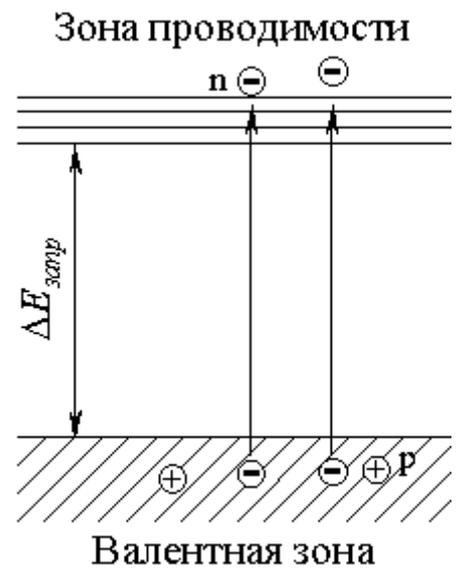


Рис. 54

Электроны зоны проводимости являются, однако, не единственными носителями заряда в собственном полупроводнике. Валентный электрон, покидая свое место и переходя в зону проводимости, уносит одновременно из данной области кристалла отрицательный заряд. Нейтральная до этого область, потеряв отрицательный заряд, становится заряженной положительно. Эта положительно заряженная в результате электронного перехода область получила название – дырка. Электроны при своем перемещении могут притягиваться областью положительного заряда, дыркой, и заполнять ненасыщенную связь. Так электрон и дырка компенсируют друг друга, или, как говорят в этом случае, рекомбинируют.

Если рекомбинация осуществляется за счет перемещения валентного электрона из соседней области в область дырки, то положительный заряд перемещается в обратном направлении. Внешне это выглядит так, будто дырка двигается по кристаллу в сторону отрицательного электрода. Дырка в кристалле обладает всеми свойствами частицы: скоростью, импульсом, подвижностью, ей может быть приписана некоторая эффективная масса. Однако, если электрон способен к самостоятельному существованию, то дырка, естественно, вне кристалла не существует – это квазичастица.

Таким образом, при наложении внешнего электрического поля в собственном полупроводнике происходит двойкий процесс: смещение электронов зоны проводимости и независимое от него движение дырок в противоположном направлении.

Носителями заряда в собственном полупроводнике являются электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны, то есть осуществляется проводимость $n-p$ - типа.

Дырочная проводимость выражается формулой:

$$\sigma = e \cdot n_p \cdot u_p .$$

Обозначения аналогичны предыдущей формуле, только индекс $|_p$ обозначает здесь параметр, относящийся к дырке.

Суммарная проводимость собственного полупроводника может быть записана так:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e \cdot (n_n \cdot u_n + n_p \cdot u_p) ,$$

здесь u_n , u_p – подвижности электрона и дырки в кристалле¹⁾.

С повышением температуры возрастает концентрация как электронов, так и дырок, и проводимость образца возрастает. Так зонная теория объясняет наблюдаемое понижение сопротивления полупроводников с температурой.

1) Под подвижностью понимают то приращение скорости электрона в кристаллической решетке, которое он испытывает при наложении электрического поля напряженностью 1 В/м. Размерность этой величины – м²/В·с.

Электроны валентной зоны могут быть переведены в зону проводимости не только тепловым воздействием, но и путем сообщения электронам энергии других видов, например, электромагнитного поля. Если квант излучения обладает энергией, равной или большей, чем ширина запрещенной зоны, то электрон, воспринявший энергию кванта, может перейти из валентной зоны в зону проводимости, при этом образуются электрон и дырка, и кристалл приобретает дополнительную проводимость. Это явление повышения проводимости кристалла под воздействием квантов света носит название внутреннего фотоэффекта. Внутренний фотоэффект лежит в основе таких важных для современной науки и техники устройств, как приемники излучения.

Возможен и обратный процесс: электроны, переведенные каким-либо образом в зону более высоких энергий, могут (при определенных условиях) переходить в состояния с меньшей энергией, отдавая избыток своей энергии в виде квантов электромагнитного излучения.

На этом принципе основана работа полупроводниковых и диэлектрических источников излучения, в том числе лазеров и фотодиодов.

Большую роль в оптическом производстве как его сырьевая основа играет кварц SiO_2 . В природе он встречается в виде горного хрусталя. Структурообразующим элементом его является группа $[\text{SiO}_4]^{4-}$, где атом кремния с валентными электронами, гибридизованными по sp^3 -типу, окружен четырьмя ионами кислорода, дающими тетраэдрическую координацию. Тетраэдрическая координация, вообще, характерна для типично ковалентных кристаллов, однако в кварце проявляется весьма значительная степень ионности благодаря разности электроотрицательностей кремния и кислорода (см. табл.3). Чисто тетраэдрическое строение имеет только одна из аллотропических модификаций диоксида кремния – кристобалит. В низкотемпературных модификациях тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ упорядочены более сложным образом – с образованием полярной оси кристалла, что обуславливает целый ряд особых оптических свойств кварца: способности к поляризации и к повороту плоскости поляризации падающего света, способности к двойному лучепреломлению и другие.

Высокая энергия кристаллической решетки и, следовательно, высокие частоты колебаний связей приводят к тому, что оптические колебания кристаллом не поглощаются и кварц показывает высокую прозрачность.

Ввиду отсутствия свободных электронов в зоне проводимости кварц является диэлектриком (см. табл.6).

До сих пор рассматривались беспримесные и бездефектные полупроводники. В реальных же условиях невозможно соблюсти абсолютную чистоту вещества, в нем всегда имеются инородные примеси и дефекты структуры. Установлено, что для полупроводников чрезвычайно велико влияние даже малейших количеств примеси на их электрофизические

свойства. Это влияние особенно сильно, если примесью является атом с иной, чем основной элемент, валентностью. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Пусть в кристаллическую решетку типичного полупроводника кремния Si попадает атом элемента с более высокой валентностью, предположим, фосфора P – реальный и практически важный случай. Кремний, как известно, имеет четыре валентных электрона на орбиталях $3s^2 3p^2$, они гибридизованы по sp^3 -типу. У фосфора, основная электронная конфигурация которого $3s^2 3p^3$, максимальное число валентных электронов в возбужденном состоянии – пять. Когда атом фосфора замещает в кристаллической решетке один атом кремния, имеющий координационное число четыре, атом фосфора поставляет для образования химической связи с соседями четыре из пяти своих валентных электронов. Пятый электрон в образовании связи не участвует, следовательно, валентным он не является и располагается вне валентной зоны. Этот “лишний” электрон слабо связан с атомом фосфора, потенциальная энергия его выше, чем у валентных электронов. Сравнительно небольшими внешними воздействиями он может быть оторван от атома примеси и передан соседнему атому кремния. Наложение электрического поля приведет к передвижению электрона по кристаллу, так этот электрон становится носителем заряда. В терминах зонной теории это означает, что электрон перешел в зону проводимости.



Рис.55

Поскольку энергия, необходимая для такого перехода меньше, чем ширина запрещенной зоны, то исходное состояние этого слабосвязанного электрона примесного атома попадает на зонной диаграмме в запрещенную зону. Состояние электронов примесных атомов данного типа изображается на зонной диаграмме в виде некоторого уровня в запрещенной зоне, получившего название донорного уровня, (рис.55). Такое название связано с тем, что примесные

атомы в данном случае отдают электроны решетке полупроводника и служат, таким образом, донорами электронов, обеспечивая тем самым проводимость *n*-типа.

Состояние избыточного для данной решетки электрона, удерживаемого возле донорного атома может быть описано уравнением. Э. Шредингера для одноэлектронной системы, подобной атому водорода.

С другой стороны, в кристалле полупроводника могут оказаться примеси элемента с более низкой валентностью, то есть с меньшим количеством валентных электронов. Если в решетке кремния один из атомов замещен атомом бора В ($2s^2 2p^1$), то в данном месте кристаллической

решетки будет не хватать одного электрона для образования связи с четырьмя окружающими атомами кремния. Таким образом, в решетке кремния будет отсутствовать один валентный электрон, причем ситуация здесь оказывается иной, чем в случае собственного полупроводника, где появление вакансии электрона, или дырки, связано с наличием электрона в другом месте кристалла. В случае примеси бора в кремнии появление дырки не вызывает появления электрона в зоне проводимости. Валентные электроны из соседних узлов решетки могут переходить к атому бора и рекомбинировать с примесной дыркой, однако дырка теперь появится уже у этого соседнего узла. Внешне этот переход воспринимается как перемещение дырки по кристаллу. Направленное движение положительных вакансий по кристаллу создает электрический ток – появляется проводимость, причем носителями заряда здесь будут служить только дырки, обеспечивая тем самым проводимость *p*-типа. Такого типа примеси в полупроводниках называют акцепторными. Уровень энергии электрона, находящегося около примесного атома с более низкой валентностью, также попадает в запрещенную зону, располагаясь, однако, теперь вблизи валентной зоны (см. рис.56). Акцепторный уровень, как показывает само название, воспринимает электрон из валентной зоны и удерживает его, так что в валентной зоне появляются носители заряда – дырки.

На рис.57 показана зависимость проводимости кремниевого полупроводника с донорной (*n*-типа) и акцепторной (*p*-типа) примесями в зависимости от концентрации: видно, что уже 10^{19} атомов примеси в 1 см^3 (около 0,02 %) дают приращение проводимости в миллион (!) раз.

Контролируемое введение примесей позволяет получать полупроводниковые материалы с заданными электрическими и оптическими характеристиками. Успехи современной техники и технологии были бы немыслимы без таких материалов.

Полупроводниковые свойства обнаруживает ряд простых веществ в кристаллическом состоянии – это элементы *p*-типа: кремний Si, германий Ge, мышьяк As, сурьма Sb, теллур Te, селен Se. Значительно более широк круг двойных, тройных и более сложных полупроводниковых соединений. Среди них встречаются явно ковалентные кристаллы, например, карбид кремния SiC (ширина запрещенной зоны 2,1 эВ). Целый ряд кристаллов двойных полупроводников имеет связь преимущественно ковалентного типа, но с заметным вкладом ионности: арсенид галлия GaAs (1,35 эВ), антимонид индия InSb (0,17 эВ), а также другие соединения элементов III и V групп, так называемые полупроводники типа $A^{III} B^V$: GaP, AlAs, InP и др. Есть также



полупроводники, где ионность связи в кристалле значительна (ZnS, CdS, CdSe, PbS, Cu₂O) или преобладает (AgCl).

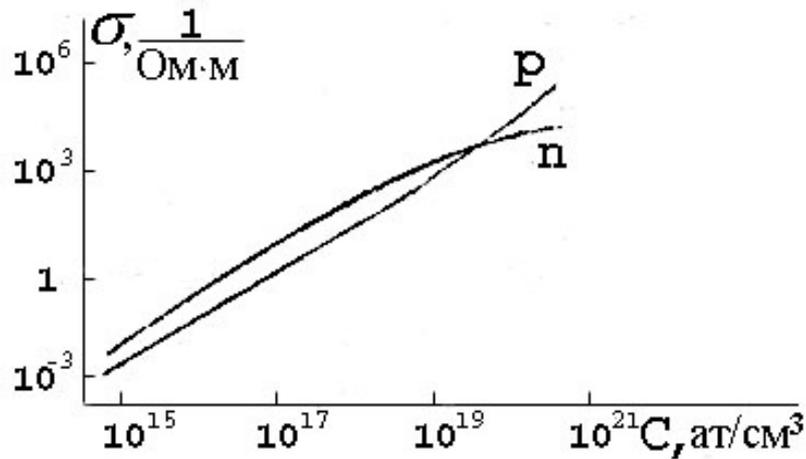


Рис.57

Современная микросхемотехника, а в последнее время и наноструктуры, строятся на чередующихся слоях (тонких пленках) полупроводников *p*- и *n*-типов, образующих так называемые гетеропереходы, что позволяет создавать диоды, транзисторы, вентили с требуемыми свойствами.

3.7. Молекулярные и жидкие кристаллы

Конденсированное состояние вещества может быть обеспечено не только силами ионной, ковалентной или металлической связи. У целого ряда веществ в твердом и жидком состоянии связь между структурными единицами обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия (см. разд. 2.6).

Газообразные или жидкие в стандартных условиях вещества при понижении температуры или возрастании давления способны в определенный момент переходить в то или иное конденсированное состояние. Так, газообразный хлор при 239 К сжижается, а при 172 К становится твердым, хлористый водород испытывает подобные же превращения при 188 К и 158 К, инертный газ неон – при 27 К и 24 К. Общеизвестны фазовые переходы воды при 373 К и 273 К. Легкоплавкость этих и подобных веществ свидетельствует о малых энергиях кристаллической решетки. Действительно, эти энергии не превышают в большинстве случаев 50 кДж/моль, что более чем на порядок ниже, чем для рассмотренных ранее типов кристаллов.

Строение молекулярных кристаллов

Межмолекулярные связи типа Ван-дер-Ваальсовых являются слабыми, среди них различают диполь-дипольные взаимодействия, как у хлористого водорода; диполь-индуцированный диполь – для смеси полярных и неполярных веществ; дисперсионные – это взаимодействия мгновенных диполей, как, например, у хлора, инертных газов и т.п.; водородные связи, как у воды, фтористого водорода и др.

Структурными единицами в молекулярных кристаллах являются молекулы с целиком заполненными молекулярными орбиталями. Если форма молекулы более или менее близка к шарообразной (как у инертных газов), наблюдаемые кристаллические структуры соответствуют плотнейшим упаковкам – типа ПГУ или ПКУ. Несферические частицы дают искаженные структуры более низкой категории симметрии: хлор, бром, йод кристаллизуются в тетрагональной гранецентрированной решетке.

Некоторыми особенностями структуры обладают вещества с водородными связями. Благодаря сильному электростатическому полю, создаваемому не экранированным другими электронами ядром атома водорода (протоном), энергия связи в таких веществах, как вода, фтористый водород, уксусная и муравьиная кислоты, оказывается в несколько раз выше, чем в других молекулярных веществах. Благодаря водородной связи, в жидком состоянии могут образовываться устойчивые агрегаты из двух и более молекул (димеры в муравьиной и уксусной кислотах), цепочечные соединения (жидкий фтористый водород) и др.

Особый интерес представляет структура воды. Молекула воды имеет уголковую форму, причем угол составляет примерно $104^{\circ}30'$, эта величина близка к углу между связями в тетраэдрической решетке ($109^{\circ}28'$). Действительно, кристаллическая решетка льда является тетраэдрической (см. рис.38).

Кислород как сильно электроотрицательный элемент оттягивает на себя электронную плотность, заряжаясь отрицательно, а атомы водорода сосредоточивают около себя значительный положительный заряд, поле которого обуславливает водородную связь в кристалле. Образуется слабо искаженная тетраэдрическая решетка с координационным числом $K = 4$, причем энергия решетки существенно выше по сравнению с другими молекулярными кристаллами и достигает 130 кДж/моль и более. Таким образом, естествоиспытатели древности были в определенном смысле не так уж далеки от истины, когда говорили о единой природе горного хрусталя и льда: слова “хрусталь” и “кристалл” происходят от греческого слова “крио” – “холод, мороз”. Современной наукой однозначно установлена тетраэдрическая структура как одного, так и другого из названных выше веществ. В жидкой воде даже при 363 К около 80% связей между молекулами воды остаются неразорванными, так что области с ближним порядком в воде достаточно обширны. Остаточной тетраэдрической структурой объясняются

многие удивительные свойства талой воды и воды, обработанной электрическим и магнитным полем.

Жидкие кристаллы

Еще в конце прошлого века было замечено, что некоторые сложные высокомолекулярные органические вещества обладают как бы двумя точками плавления: например, бензойнокислый холестерин при 418 К превращается в мутную вязкую жидкость, а при дальнейшем нагреве начиная с 452 К становится обычной прозрачной жидкостью. Дальнейшими исследованиями установлено, что эта промежуточная фаза (мезофаза) обладает более высокой, чем жидкость, степенью упорядоченности своей структуры, приближающейся к структуре твердого молекулярного кристалла. Вещества, у которых специфическая упорядоченность структуры сочетается со свойствами жидкости, названы жидкими кристаллами.

Жидкие кристаллы нашли широкое применение в современной технике отображения информации: для создания экранов мониторов и телевизоров, дисплеев компьютеров, калькуляторов и часов. Рассмотрим структуру жидкокристаллических веществ.

Молекула в жидком кристалле является вытянутой, длина ее – порядка 2 нм, ширина – 0,5 нм, она включает в себя как правило шестичленные бензольные группы, азотсодержащие группы, кислород, углеводородные радикалы. Эти группы некоторым образом распределены вдоль протяженной молекулярной цепочки, так что электронная плотность вдоль молекулы распределена неравномерно: имеются участки, где сконцентрирован либо отрицательный, либо положительный заряд. Эти местные, или локальные, диполи создают вокруг молекулы электростатическое поле определенной конфигурации. Поля различных молекул взаимодействуют друг с другом, обуславливая взаимную ориентацию и упорядочение расположения молекул.

В твердой фазе получается, как обычно, трехмерный молекулярный кристалл с дальним порядком, в жидкости осуществляется ближний порядок, а вот в жидкокристаллическом состоянии возникает особый вид упорядоченности – двумерный или одномерный дальний порядок. Если условно представить молекулу в виде вытянутой частицы, то в пленке жидкого кристалла может проявляться упорядоченность различного типа.

На рис.59,а центры тяжести молекул распределены беспорядочно, однако все молекулы ориентированы в одном направлении. Жидкие кристаллы с подобным типом упорядоченности носят название нематических (от греческого слова "нема" – "нить").

Вектор преимущественной ориентации может быть направлен не в одну сторону, а закономерно изменять свое направление им переходе от одного участка к другому. Если это изменение направления вектора (директора) происходит по спирали, то жидкий кристалл определяют как холестерический. Кстати, само жидкокристаллическое состояние было впервые открыто на веществе именно такого типа – бензойнокислом

холестерине. Структура холестерического жидкого кристалла схематически показана на рис.59,б.

Известен еще один упорядоченности в жидком кристалле – одномерный порядок. В этом случае вещество приобретает слоистую структуру. Каждый слой (обычно всего одно- или двумолекулярный)

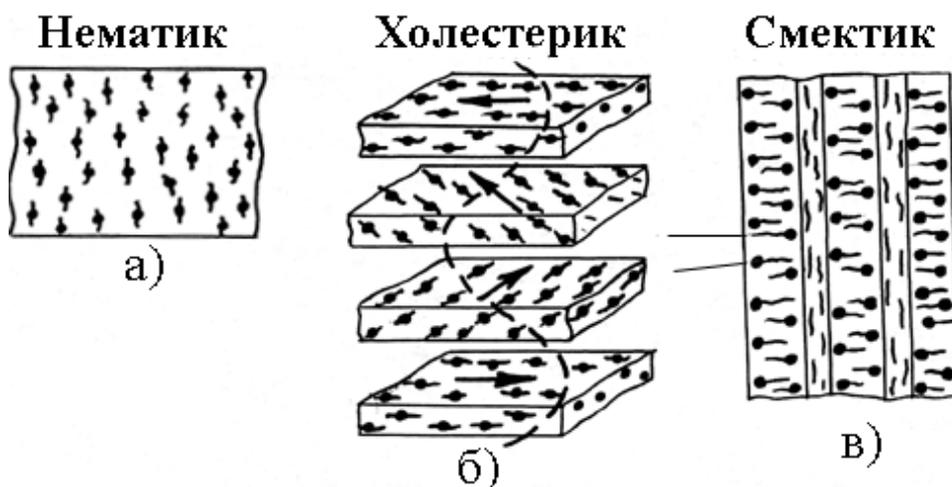


Рис. 59

представляет собой жидкость с ближним порядком, но слои закономерно чередуются. К примеру, мыльный пузырь состоит из чередующихся слоев молекул мыла и воды. Некоторые жидкокристаллические вещества (например, пара-оксibenзоил) показывают такой тип одномерной упорядоченности. Такие жидкие кристаллы называют смектическими (“смегма”, по-гречески – “мыло”), см. рис.59,в.

Подобные структуры приводят к целому ряду замечательных свойств жидких кристаллов.

Упорядоченность в жидком кристалле обусловлена слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами, поэтому можно было ожидать, что небольшие внешние воздействия должны в значительной степени влиять на структуру и свойства жидких кристаллов. Действительно, вещества в жидкокристаллическом состоянии (в мезофазе) оказались чрезвычайно чувствительными к внешним возмущениям. В частности, оптические характеристики жидкокристаллических веществ сильно зависят от механических напряжений, от окружающей температуры, от внешних электрических и магнитных полей.

Наблюдаемые при этом эффекты поразительны: слой жидкокристаллического вещества, заключенный между полимерными пленками (одна из них прозрачна) в стационарном состоянии имеет алый цвет, но стоит окружающей температуре повыситься на 0,01 °С или даже меньше, как цвет слоя изменяется на глубокий синий. Подобные же оптические эффекты достигаются при наложении давления и электромагнитных полей.

Эта способность жидких кристаллов чутко откликаться на внешние воздействия нашла себе применение на практике: были созданы

жидкокристаллические дисплеи для компьютеров и телевизоров, индикаторы температуры, а также устройства, позволяющие сделать видимым (визуализировать) не воспринимаемое глазом инфракрасное, тепловое излучение, а также сверхвысокочастотное излучение.

В частности, работа индикаторных табло электронных часов и калькуляторов основана на зависимости направления преимущественной ориентации молекул жидкокристаллического вещества от направления внешнего электростатического поля. В этих устройствах слой жидкого кристалла заключен между стеклянными пластинками, на одной из которых нанесены прозрачные электроды в виде цифро-знаковых фигур. В отсутствие электрического поля степень упорядоченности жидкого кристалла (как правило, нематического) невысока – вещество равномерно рассеивает свет и видится серым. Электрический сигнал, генерируемый электронной схемой (обычно бывает достаточно нескольких вольт), определенным образом ориентирует молекулы в слое жидкого кристалла, и появляется более темное контрастное изображение знаков.

Для обеспечения необходимого температурного интервала работа и получения достаточной чувствительности используются не индивидуальные жидкокристаллические вещества, а смеси и растворы различных жидких кристаллов.

Велико значение жидкокристаллического состояния вещества в природе: многие клеточные структуры живых организмов имеют упорядоченность, подобную рассмотренным жидкокристаллическим системам.

3.8. Кристаллы со смешанным типом связи

В предыдущих разделах проведена классификация твердых тел по типу химической связи в них и рассмотрены особенности свойств характерных представителей того или иного вида кристаллов. Необходимо при этом еще раз подчеркнуть то, что уже отмечалось выше, а именно: определенный тип химической связи в ковалентных, ионных и других кристаллах не является исключительным, просто он преобладает. Поэтому, наряду с основным типом химического взаимодействия в реальных кристаллах, может быть выделено действие сил химической связи и других типов. Например, в ионных кристаллах всегда можно выделить большую или меньшую долю ковалентного взаимодействия. В свою очередь, в твердых телах, относимых обычно к ковалентным (арсенид галлия GaAs, кварц SiO₂), значительную роль играет фактор электроотрицательности, то есть в химической связи в этих кристаллах довольно велик вклад ионности. В табл.7 приведены данные, позволяющие оценить вклад в общую энергию связи некоторых кристаллов различных типов химического взаимодействия.

Имеющиеся данные позволяют утверждать, что, строго говоря, все твердые тела обладают смешанным типом химической связи. Однако такое определение принято относить только к таким кристаллам, в которых

некоторые группы атомов соединяются между собой посредством различных типов химических связей.

В качестве примера рассмотрим внутреннее строение кристалла графита.

Таблица 7

Кристалл	NaCl	PbS	GaAs	SiC	SiO ₂
Вклад ионности	0,67	0,12	0,04	0,12	0,45
Вклад ковалентности	0,33	0,88	0,96	0,88	0,55

Как известно, графит является одной из аллотропических модификаций углерода. Ранее была рассмотрена такая модификация углерода, как алмаз. Тетраэдрическое окружение атомов углерода в алмазе осуществляется благодаря полной sp^3 -гибридизации всех валентных электронов этого атома. Установлено, однако, что гибрилизация электронов атомов может происходить не полностью. Так, при некоторых условиях в атоме углерода могут гибридизоваться не все четыре а только три электрона: один – от s -орбитали, два другие – от $2p$ -орбитали, приводя к гибрилизации sp^2 -типа. Этот тип гибрилизации, как известно, приводит к плоской структуре трехлучевой звезды, угол между связями у каждого атома составляет 120° . имеет место в молекуле бензола (рис.31), причем оставшиеся негибридизованными электроны атомов углерода осуществляют общую для молекулы π -связь, охватывающую бензольное кольцо в целом. Подобная же ситуация наблюдается в графите: здесь множество атомов, ковалентно связанных между собой, формируют плоские слои атомов, образующих повторяющийся правильный шестиугольный мотив. Негибридизованные электроны образуют общее для всего слоя π -облако (см. рис.60). Обратим еще раз внимание на то, что у каждого атома углерода остается по одному негибридизованному $2p$ -электрону. Однако одного электрона явно недостаточно для образования полноценной ковалентной связи атома с тремя соседями (координационное число атомов углерода в слое $K = 3$). С позиций метода молекулярных орбиталей (МО) можно утверждать, что эти негибридизованные электроны переходят на связывающие π -орбитали, частично заполняя их, так что связь между атомами в слое еще несколько упрочняется. Эти π -облака обуславливают некоторую, очень слабую, связь между слоями атомов углерода за счет дисперсионного взаимодействия

мгновенных диполей в разных слоях. Экспериментально установленные расстояния между атомами в слое и между слоями в графите свидетельствуют о прочной связи в слоях и о слабой – между ними. Отметим, что связь между атомами углерода в слоях графита короче и, значит, прочнее, чем у алмаза.

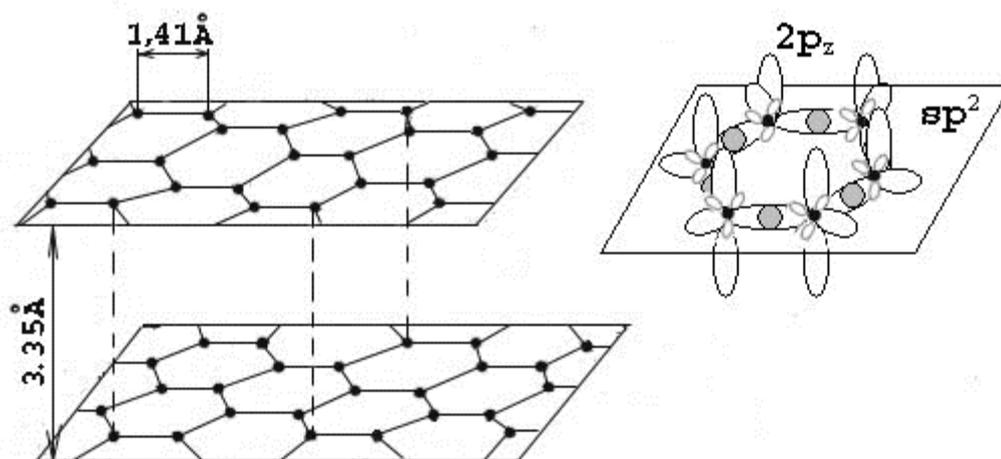


Рис.60

Таким образом, здесь в одном кристалле осуществляются два выраженных типа химической связи: ковалентный и Ван-дер-Ваальсов.

Слоистость структуры является причиной ряда отличительных свойств графита: способности к послойному истиранию (как в грифеле карандаша), анизотропии проводимости, высокому поглощению оптического излучения. Слабые межслойные связи могут быть разрушены небольшими внешними механическими усилиями, поэтому графит нередко применяют в качестве сухой смазки нагруженных узлов трения.

Анизотропия свойств графита проявляется, например, в том, что электрическая проводимость графита, измеренная вдоль слоев, на много порядков величины выше, чем в перпендикулярном направлении. Слабо связанные с атомами π -электроны легко перемещаются от атома к атому вдоль слоя при наложении даже малой разности потенциалов. Состояния слабосвязанных π -электронов образуют в кристалле графита частично заполненную зону проводимости, так что способность графита поглощать и отражать свет имеет ту же природу, что и у металлов.

Углеродистые материалы нашли себе широкое применение в электротехнике при изготовлении токоведущих элементов различных устройств.

В последнее время найдены способы получения протяженных изолированных монослоев углерода, материал такого рода получил название графен. Ведутся исследования, направленные на создание на этой основе

элементов наноэлектроники, предназначенных для разработки вычислительной техники следующего поколения.

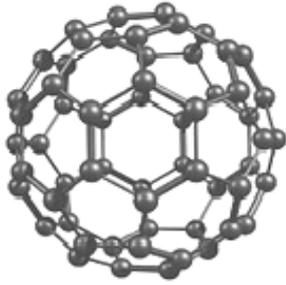


Рис.61

Нельзя не упомянуть здесь и такие перспективные и уже нашедшие себе широкое применение в науке и технологии соединения трех-координированного углерода, как фуллерены. Фуллерен составлен из 60 sp^2 -гибридизованных атомов углерода с общей формулой C_{60} (рис.61).

Смешанным типом химической связи объясняется также слоистая структура других веществ, таких, например, как слюда. В слюде слои образованы повторяющимися фрагментами $[SiO_4]^{4-}$ и $[Si_2O_5]^{2-}$, связь в слоях ковалентная с большой степенью ионности (см. рис.62, ср. с рис.45).

Расстояние между слоями велики, в промежутках между ними располагаются катионы щелочного металла (калия), связывающие слои за счет сил электростатического притяжения. Анизотропия механических свойств слюды знакома каждому. Отсутствие свободных электронов делает слюду диэлектриком.

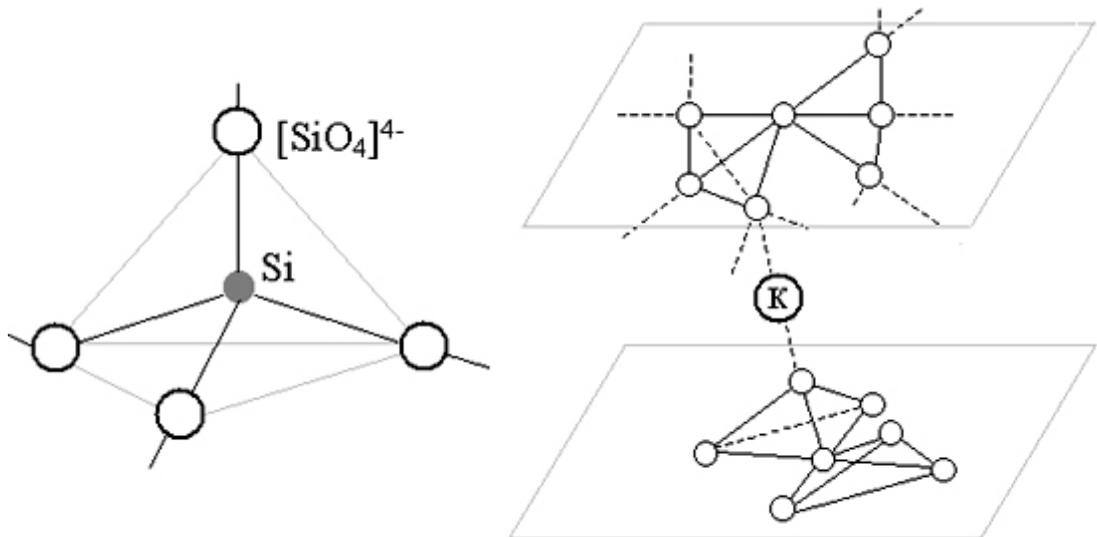


Рис.62

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что внутреннее строение вещества на различных уровнях его организации, специфические особенности взаимодействия составляющих структурных элементов определяют свойства (и химические, и физические), а также поведение веществ в ходе их превращений и при внешних воздействиях. Изучение и понимание этих базовых вопросов делают единственно возможным эффективное применение давно известных и новых материалов в современной технике и технологии.

Литература

1. Угай Я.А. Общая химия. – М, Высшая школа. 2001 и след годы.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин А.П., Строение вещества. – М.: Высшая школа, 2001 и след годы.
3. Новиков А.Ф., Успенская М.В., Электронный учебник, краткий конспект и другой учебный материал по курсу химии, изд-во СПбГУ ИТМО, 2011 год; режим доступа www.de.ifmo.ru, с паролем.
4. Новиков А.Ф., Успенская М.В. Методические указания к компьютерному тестированию по курсу химии. – СПбГУ ИТМО, 2010 г.
5. Новиков А.Ф., Успенская М.В. и др. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу химии, ч.II. – СПбГУ ИТМО, 2010 гг.
6. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1990. – Т. 2.
7. Вест А., Химия твердого тела (Теория и приложения). Ч.2. – М.: Мир, 1988.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Важнейшие физико-химические постоянные

Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг $6,023 \cdot 10^{26}$ а.е.м. = 1 кг
Заряд электрона	$1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса протона	$1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
Универсальная газовая постоянная	8,31 Дж / моль · К
Молярный объем идеального газа	22,4 л/моль
Постоянная Больцмана	$1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж / К
Постоянная Планка	$6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Фарадея	96 484 Кл / моль
Скорость света	$2,998 \cdot 10^8$ м/с
Число Авогадро	$6,023 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Радиус первой боровской орбиты	$5,29 \cdot 10^{-11}$ м
Постоянная Ридберга (по волновому числу)	$1,097 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Постоянная Ридберга (по энергии)	$1,313 \cdot 10^6$ Дж/моль = $= 2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж = 13,62 эВ

Некоторые важные соотношения

$$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}; \quad 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$$

$$RT \text{ (при } 298,15 \text{ K)} = 2,48 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 96,486 \text{ кДж/моль} = 8065,5 \text{ см}^{-1}$$

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Дебай} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$$

$$1000 \text{ см}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 11,96 \text{ кДж/моль} = 0,124 \text{ эВ}$$

$$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$$

$$1 \text{ мм. рт. ст.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ эрг}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 0,1 \text{ нм}$$



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (КАФЕДРА ХИМИИ)

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В 1974–76 годы на кафедру были приглашены доценты И.К. Мешковский, О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, А.Ф. Новиков из ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, затем В.И. Земский, а позднее В.Ф. Пашин – из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Заведующим кафедрой был избран И.К. Мешковский. В те годы на кафедре была предложена новая учебная программа по курсу «Химия», которая базировалась на последних по тому времени достижениях науки и методики преподавания. На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра дополнительно подключилась к подготовке специалистов по технологии волоконной оптики и была переименована в кафедру “Физической химии, волоконной и интегральной оптики”. Благодаря работам профессоров И.К. Мешковского, В.И. Земского, А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Были созданы новые нано-композиционные оптические материалы на основе пористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на основе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработан целый ряд волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

В связи с переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по новой специальности «Приборы и процессы нефтепереработки и топливно-энергетических комплексов».

Кафедра осуществляет научные разработки совместно со многими отечественными и зарубежными фирмами и университетами.

В связи с увеличением производства и потребления продукции топливно-энергетического комплекса (ТЭК), развитием нефте- и газотранспортных систем, а также переходом отечественных предприятий на выпуск продукции по международным стандартам, ужесточением требований к охране окружающей среды и широким внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга кафедра с 2008 года осуществляет подготовку магистров и

бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Это включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;

- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения.

- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса.

Решение поставленных задач требует привлечения современных методов исследования и использования широкого спектра новейшего оборудования, а также создания информационно-аналитических систем и комплексов различного профиля, адаптированных под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии, автоматики, информатики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

В настоящее время на кафедре трудятся 11 преподавателей, четверо из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов и научных обществ в России и за рубежом.

Александр Федорович Новиков

Строение вещества

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка

А.Ф. Новиков

Дизайн

А.Ф. Новиков

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского национального
исследовательского университета информационных технологий, механики
и оптики

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати:

Заказ №

Тираж 500 экз.

Отпечатано на ризографе