



Теория металлической связи

Виктор Ю. Ганкин Юрий В. Ганкин
Institute of Theoretical Chemistry, Needham, MA, USA
Email: victor_gankin@hotmail.com

2012

Резюме

Данная работа посвящена объяснению физической природы химической связи в металлах в твердом агрегатном состоянии.

Ключевые слова: изомеризация, химическая связь, динамическая связь, металлическая связь

1. Введение

Приблизительно 80 из 100 известных элементарных веществ (элементов) – это металлы. Металлические двухатомные молекулярные системы представляют более половины всех химических соединений. Соответственно, ожидается, что основную часть времени при изучении химии должны занимать металлы. Однако, в настоящее время существуют объяснения металлических свойств только для единичных случаев. Сложившаяся ситуация объясняется тем, что для металлов не разработано структурной теории, подобной той, что создана для неметаллов [1]. Мы считаем причиной связи в металлах - динамическую связь.

2. Идея электронного газа и эксперименты

В физике для объяснения природы электрического тока предполагается, что часть валентных электронов свободна и присутствует в металлах в виде электронного газа. Это предположение объясняет тот экспериментальный факт, что электрический ток в металлах возникает при очень низком напряжении 10^{-8} В.

Однако данное предположение противоречит теории химической связи, в соответствии с которой химическая связь образуется благодаря росту абсолютного значения потенциальной энергии валентного электрона. Т. е. после образования химической связи валентные электроны соединены с ядром атома посредством более прочной связи, нежели в отдельных атомах.

Согласно экспериментальным данным, полученным при исследованиях фотоэффекта, эмиссии электронов и атомизации металлов, не менее 2 эВ должно быть затрачено на отделение электрона от атома металла в твердом агрегатном состоянии. И. В. Савельев утверждает [2], эмиссия электронов металлом происходит в том случае, когда напряженность электрического поля (вокруг металла приблизительно 10^{-8} В/см) образуется вблизи поверхности металла. Эти данные полностью исключают возможность существования в металлах свободных электронов в форме электронного газа.

3. G-теория химической связи, электронная изомеризация и динамическая связь

В учебном пособии [3] мы продемонстрировали, что атомы металлов в газообразном состоянии связаны между собой ковалентными связями, причем эти связи идентичны ковалентным связям, образуемым атомами неметаллов, как по физической природе, так и по химическим свойствам.

Однако свойства металлов и неметаллов в твердом состоянии резко различаются. Валентность металлов в твердом состоянии, определяемая количеством атомов металла, присоединяемых к одному атому, также сильно отличается от валентности неметаллов. Например, валентность газообразных элементов первой группы постоянна и равна 1, однако их валентность в твердом состоянии составляет 8 или 12. В то же время энергия химических связей для атомов металлов в газообразном и твердом состоянии одинаковая.

Физические свойства металлов и неметаллов в твердом состоянии сильно различаются. Металлы обладают электро- и теплопроводностью, тогда как неметаллы являются изоляторами (диэлектриками).

К 2000 г. П. Эдвардс [4] считал, что никто не смог ответить на простые вопросы, связанные с электропроводностью металлов: почему металлы проводят электрический ток, а неметаллы являются диэлектриками? Что такое металл? Почему свойства металлов так сильно отличаются от свойств неметаллов? Что такое электрический ток? Какова его физическая природа? И т. д.

Мы разрешили упомянутые противоречия и ответили на эти вопросы в рамках разработанной нами G-теории химической связи [5].

3.1. Электронная изомеризация

При разработке теории химической связи возник вопрос по термической устойчивости соединений молекул галогена с анионами галогена. Валентность среднего атома иода в молекулах, описываемых как I–I–Г, равна 2 (т. е. в два раза выше, чем в молекуле I₂). Этот атом содержит 9 электронов на внешней орбите, что противоречит теории ковалентной связи. Согласно теории ковалентной химической связи, между ионом и молекулой иода может быть образована только термически нестабильная ван-дер-ваальсова связь. Исследования данного соединения показали, что обе связи (с соседними атомами) в нем имеют одинаковую длину и энергию. Исследования энергии связи соединений, образованных идентичными атомами, но в которых связи различаются по длине и прочности, продемонстрировали, что во всех случаях *все* связи центрального атома равны по длине и энергии. Феноменологическое объяснение этого явления было получено в результате оценки и обобщения экспериментальных данных по электронно-ядерной изомеризации. Мы доказали, что в том случае, когда, в соответствии с теорией химической связи, структурная формула может быть представлена более чем одним способом, в соединении имеет место электронная изомеризация. В результате устанавливается динамическое равновесие между возможными структурами.

Разрабатывая теорию химической связи, мы продемонстрировали, что энергия связи равна разности энергии валентных электронов в отдельных атомах и энергии электронов в сформированной молекуле. При образовании молекулы энергия ее валентных электронов снижается, т. е. валентные

электроны находятся в энергетическом минимуме. Валентность углерода Этот минимум соответствует их вращению в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра. В процессе изомеризации орбита, по которой вращаются электроны, переходит от одного энергетического минимума к другому. Например, в случае с молекулой Г...I–I пара электронов, вращающихся по орбите и полностью принадлежащих аниону, в процессе изомеризации вытесняет пару электронов, связывающую молекулу иода в процессе изомеризации. В результате изомеризации образуется молекула I–I...Г. Ее электронная энергия равна начальной энергии молекулы. Электроны начинают двигаться в противоположном направлении. В связи с тем что скорость ядер на один-два порядка ниже, чем скорость движения электронов, ядра в таких молекулах занимают среднее положение. Это приводит к уравниванию длины и энергии связей, что экспериментально подтверждается. С другой стороны, когда один атом соединен с идентичным атомом при помощи различных типов химической связи (и длина и прочность связи в этих атомах одинаковая), то можно сказать, что экспериментальные данные подтверждают движение связывающих электронов в этих соединениях вдоль связей от одной связи к другой со скоростью большей (приблизительно 10⁵ м/с), чем скорость движения ядра (приблизительно 10³ м/с).

Согласно G-теории химической связи, связывающие электроны движутся вдоль оси, соединяющей ядра связанных атомов. Эти электроны перемещаются от одной связи к другой (от одного энергетического минимума к другому, близкому по уровню энергии). Такие связи, называемые *динамическими*, были выделены в отдельную группу. В частности, эти связи образуются в многоатомных молекулах, в которых различные типы связей соединяют центральные атомы с идентичными атомами. Если система состоит из атомов, связанных динамическими связями, то в смеси будут преобладать изомеры с максимальной потенциальной энергией. Т. е. электроны в данном изомере находятся ближе всего к ядру. В таком случае кольцо связывающих электронов движется между энергетическими барьерами, ограничивающими это движение с обеих сторон.

3.2. Шаг в историю

Согласно теории Льюиса, некоторые соединения могут быть представлены не одной, а несколькими структурными формулами, что создает значительные сложности. В главе, посвященной резонансу, Пиментел

и Спратли пишут [6]: «Существует довольно много широко распространенных соединений, структура которых согласуется не с одной, а с несколькими приемлемыми конфигурациями инертных газов. В каждом таком случае любая структура означает, что могли бы образоваться неэквивалентные связи, но почему-то они никогда не образуются.

Давайте рассмотрим, например, диоксид серы SO_2 . Можно представить два таких расположения электронов, в которых каждый атом будет иметь конфигурацию соответствующего инертного газа. В каждой структуре будет одна одинарная и одна двойная связь, одна связь длинная, а другая – короткая. Однако известно, что в диоксиде серы длины обеих связей сера–кислород в точности равны... С точки зрения энергии обе структуры должны быть эквивалентными для электронов. Решение очевидно: поскольку электроны чрезвычайно подвижны, одновременно осуществляются обе эквивалентные структуры. Химики ввели новый термин «резонанс»; он означает, что электроны движутся вперед и назад между структурами. Теперь обе связи сера–кислород приобретают некоторый общий усредненный характер благодаря стремительному движению электронов между двумя возможными конфигурациями». Наша точка зрения: *электроны не перемещаются между двумя конфигурациями электронов*. Реальная молекула не будет похожа ни на одну из *резонансных структур*; скорее, она будет напоминать их суперпозицию. Вместо одной одинарной и одной двойной связи в молекуле окажутся две связи с порядком $1\frac{1}{2}$.

Как правило, обсуждение теории резонанса затрагивает чисто формальные стороны проблемы. Например Robert C. Kerber [7] предлагает заменить слова «резонанс», «резонансная энергия» и «резонансный гибрид» на термины «делокализация», «энергия делокализации» и «гибридная структура» соответственно. Но что это меняет?

3.3. Область измерения

Мы вернулись к хорошо забытой изомеризации. Причиной для этого послужили новые экспериментальные данные. Кроме того, следует отметить, что более раннее объяснение химиками выравнивания химических связей распространилось на равновесную изомеризацию соединений, содержащих одинарные и двойные связи.

Мы воспользовались механизмом измерения во всех случаях, когда центральный атом соединен

различными типами связей (ван-дер-ваальсовой, донорно-акцепторной и т. д.) с идентичными или близкими друг другу по первой энергии ионизации (ПЭИ) атомами. Наш самый близкий предшественник в этом – Л. Паулинг. Еще до него было выдвинуто предположение о том, что резонанс возникает, если в соединении были одинарные и двойные связи. Паулинг также предположил наличие резонанса между ковалентными и ионными связями в металлах. Вместо непонятого с физической точки зрения слова «резонанс» Паулинг предложил следующее мнемоническое правило: если в рамках правил Льюиса можно привести более одной структурной формулы, соединение будет более стабильным в соответствии с расчетами квантовой химии. Дополнительно полученная энергия была названа «энергией резонанса». До Паулинга все структуры, описываемые правилами резонанса, содержали одинарные и двойные связи. Паулинг расширил сферу применения данного правила, используя связи в металлах.

Мы пошли дальше и включили в группу связей, где данное явление наблюдается, и простые ковалентные связи, и донорно-акцепторные, и ван-дер-ваальсовые, и одно- и двухэлектронные связи.

Объяснение физического смысла правил резонанса стало возможным после обнаружения реакции изомеризации в молекулах, аналогичных бензолу, и исследования кинетики данной реакции. Эти экспериментальные данные были получены во второй половине XX века. В то время в теоретической химии господствовала парадигма, которая гласила, что теоретическая химия – это квантовая химия, следовательно, все химические явления должны объясняться в ее рамках.

3.4. Кинетика процесса

Исследования кинетики электронно-ядерной изомеризации позволили определить, что скорость движения электрона от одного минимума к другому зависит от типа связи, расстояния между минимумами, значения энергетического барьера, разделяющего минимумы, и количества электронов в движущемся электронном кольце.

В процессе разработки G-теории было выяснено, что электроны, соединяющие ядра, вращаются по орбите, перпендикулярной оси, соединяющей ядра. Обобщение экспериментальных данных позволило прийти к заключению о том, что кольцо, создаваемое связывающими электронами, легко движется (т. е. с энергетическими затратами не более 10 кДж/моль) вдоль

линии химической связи со скоростью, описываемой следующим уравнением:

$$v = 10^{17} e^{-2R/L}, \quad (1)$$

где R – расстояние в Å (расстояние между минимумами энергии системы в описываемом случае равно 1 Å), а L – коэффициент, зависящий от типа химической связи, соединяющей атомы ($L = 6.5$ для сопряженных систем и $L = 0.7$ для несопряженных систем).

В соответствии с данным уравнением скорость электронного переноса для сопряженных систем оценена как 10^{17} Å/с , а для несопряженных систем – 10^{16} Å/с .

Согласно экспериментальным данным, скорость переноса электронного кольца, содержащего один электрон, выше, чем двухэлектронного кольца.

3.5. Энергия связи двухатомных молекул

В ходе определения физической природы ковалентной связи мы пришли к выводу, что химическая связь образуется в результате электростатического взаимодействия. Была предложена модель, описываемая тремя алгебраическими уравнениями с тремя неизвестными [8]. Решение этой системы уравнений позволило определить зависимость энергии связи от первой энергии ионизации (ПЭИ) связываемых атомов.

Расчеты показали (см. рис. 1), что зависимость энергии связи от ПЭИ как для одноэлектронной, так и для двухэлектронной связи параболическая. Максимум энергии связи приходится на 5 и 10 эВ для одноэлектронной и двухэлектронной связей соответственно. Двухэлектронная связь не образуется, если ПЭИ атомов связи менее 3 эВ или более 16 эВ. Одноэлектронная связь не образуется, если ПЭИ атомов связи менее 1 эВ или более 11 эВ. Одно- и двухэлектронная энергия равны, если ПЭИ атомов связи составляет 7 эВ. Как показали экспериментальные данные, энергия одноэлектронной связи в двухатомной молекуле выше, чем энергия связи тех же атомов (I группа), образованных двумя электронами, что подтверждает корректность модели.

Неметаллические простые вещества (состоящие из одинаковых атомов), согласно К. Сайто [8], «построены из молекул, в которых атомы группируются либо по 2, либо по 4–8 в одной молекуле и имеют те же валентности, что и в газообразном состоянии, направленные в пространстве строго определенным образом».

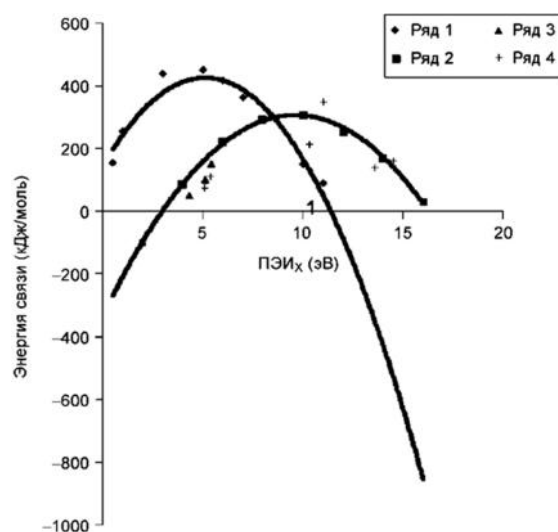


Рис. 1. Энергия связи молекулы вида X–X:

1 – расчетная и 3 – экспериментальная одноэлектронная связь; 2 – расчетная и 4 – экспериментальная двухэлектронная связь

В твердом виде многие из этих веществ представляют собой молекулярные кристаллы, в которых молекулы вытянутой, сферической и других форм образуют структуру с довольно рыхлой упаковкой. Типичным представителем простых веществ, способных создавать гигантские молекулы, является углерод. Длина связи C–C и валентный угол углерода в алмазе тот же, что и в алифатическом углеводороде.

Отличительной особенностью металлов являются следующие присущие только им свойства: электропроводность, теплопроводность, специфический блеск, ковкость и тягучесть, а для их структуры характерна изотропность, т. е. отсутствие особых свойств вдоль избранных направлений... Многие металлы в зависимости от температуры имеют различное строение, и величина выделяющейся поглощаемой энергии (теплота перехода), если ограничиться взаимными переходами между структурами типа A1, A2 и A3 (каждый атом в структурах A1 и A3 окружен 12 атомами, а в структуре A2 – 8 атомами), не превышает 1 кДж/моль . По сравнению с теплотой плавления, составляющей $10^{-40} \text{ кДж/ моль}$, эта величина чрезвычайно мала, и, таким образом, энергетическое состояние различных кристаллических структур отличается очень мало».

3.6. Динамическая связь

Давайте сравним на молекулярном уровне свойства металлов первой группы со свойствами неметалла – алмаза.

В кристаллическом литии каждый атом связан с 8 или 12 другими атомами лития (кристаллический литий состоит из 3 структур А1, А2, А3). У каждого атома лития есть только один валентный электрон. Для образования 8 двухэлектронных связей требуется 16 электронов. В таком случае после образования 8 двухэлектронных ковалентных связей внешняя оболочка всех атомов лития будет содержать 16 электронов, так как оба электрона, образующих ковалентную связь, включены во внешний слой обоих атомов. В то же время максимально возможное количество электронов, которые могут находиться во внешнем слое лития, равно 8. Т.е. образование 8 двухэлектронных ковалентных связей исключено. Согласно эксперименту и расчетам (рис. 1), атомы первой группы могут создавать одноэлектронные ковалентные связи. При образовании одноэлектронной ковалентной связи, а также двухэлектронной связи связывающий электрон принадлежит внешним оболочкам обоих атомов. Это означает, что структуры А1 и А3, обнаруженные в процессе проведения структурных анализов лития в твердом состоянии, не могут быть образованы только при помощи одноэлектронных связей, так как в этом случае атом лития должен содержать 12 электронов во внешнем слое. Единственная возможность образовать 12 связей для лития, как и в случае с иодом (I_3^-), заключается в создании ван-дер-ваальсовых связей наряду с ковалентными (одно- и двухэлектронными). В этом случае атом лития будет соединен с другими атомами при помощи различных связей – ковалентных (одно- и двухэлектронными) и ван-дер-ваальсовых и, согласно экспериментальным данным и теории химической связи, будет иметь место выравнивание связей по длине и энергии, так как соединяющие электроны (орбиты, по которым вращаются связывающие электроны) перемещаются от одной связи к другой, т.е. связи становятся динамическими. Движение плоскости вращения электронов происходит вдоль связей со скоростью порядка 10^6 м/с, которая близка к скорости теплового движения при комнатной температуре – 10^5 м/с.

Каждый атом в металле соединен, по крайней мере, с 8 атомами, равномерно разделяющими пространство на 8 секторов. Поэтому поведение связывающих электронов нельзя отличить от их поведения в электронном газе, где электроны обладают тремя степенями свободы. Связывающие ядра электроны в металлах ведут себя как свободные электроны. Это позволяет осуществить координацию

приведенных выше экспериментальных данных, полученных в результате исследований фотоэффекта, эмиссии электронов и атомизации металлов, с данными, демонстрирующими электрический ток при напряжении менее 10^{-7} эВ. Скорость движения электрона по орбите равна 10^5 м/с, что в 10^8 раз выше средней скорости движения электрона в электрическом поле (даже при большой плотности тока $v \approx 10^{-3}$ м/с [2]). Кинетическая энергия электрона пропорциональна квадрату скорости его движения. Следовательно, кинетическая энергия, дополнительно сообщаемая электрону, составляет 10^{-14} % тепловой энергии, которой обладают электроны при комнатной температуре, и измеряется величинами порядка 10^{-13} эВ. Т.е. на повышение кинетической энергии электронов энергия практически не расходуется. С приложением напряжения к металлу электроны начинают двигаться вдоль связей. При движении электронов вдоль связей энергия системы меняется незначительно: когда электрон удаляется от одного атома на определенное расстояние, он приближается к другому атому на то же самое расстояние. Так как скорость движения электрона на два порядка выше, чем скорость движения ядра, а также в связи с тем что энергия системы полностью определяется расстоянием между электронами и ядрами, энергия системы не должна значительно меняться во время движения связывающих электронов.

Кроме того, энергия, выделяемая при наложении электростатического поля, практически не должна затрачиваться на его компенсацию (его рост) и на преодоление связывающими электронами минимума потенциальной энергии. Независимое (в данном случае полуколичественное) экспериментальное подтверждение основного отличия металлической связи от ковалентной и ван-дер-ваальсовой заключается в сравнении экспериментальных данных по длине этих связей [6].

Отношение длин ван-дер-ваальсовой и ковалентной связей для элементов первого периода колеблется в пределах 1.7–2.2. Согласно Пиментелу и Спратли [6], отношение длин динамических связей в соединениях типа I_3^- и ковалентных связей в соединениях типа I_2 равно 1:1.

Согласно экспериментальным данным [8], обработанным нами, отношение между длинами связей в металлах в твердом состоянии и в двухатомных молекулах, состоящих из идентичных атомов, колеблется в пределах 1.03–1.2. Например, это

отношение для ряда металлов Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Al, Cu, Ag, Au соответственно равно 1.14, 1.2, 1.16, 1.14, 1.03, 1.13, 1.2, 1.08, 1.07, 1.07. Т. е. отношение между длинами связей в металлах в твердом состоянии и в двухатомных молекулах, состоящих из идентичных атомов, на практике численно совпадает с отношением 1:1 динамических связей в соединениях типа I_3^- . Оно резко (можно даже сказать, качественно) отличается от отношения ван-дер-ваальсовой и ковалентной связей для молекул из этих элементов и колеблется в пределах 1.7–2.2. Для сравнения: отношение длин связей в *неметаллах* в твердом состоянии и в двухатомных молекулах, состоящих из идентичных атомов, колеблется в пределах 0.7–1.0. Например, отношение в неметаллах N, O, C (алмаз) равно соответственно 0.74, 0.8 и 1.0.

Непосредственным экспериментальным подтверждением роли динамической связи в электропроводности является сравнение парафина (он не содержит динамических связей), электрическая проводимость которого равна 10^{-16} См/м, и полиэтилена (полиацетилена $-(CH)_x-CH=CH-CH=CH-CH=$), в котором присутствуют динамические связи, а проводимость равна 10^{-12} См/м. В то же время проводимость легированного иодом полиэтилена, где количество динамических связей больше из-за наличия I_3^- , равна 10^{-3} См/м.

Снимок [4] демонстрирует, что пленка полиэтилена, легированная иодом, обладает металлическим блеском, а нелегированная пленка – нет. Более выражен металлический блеск пленки, в которой большее количество динамических связей. Это позволяет предполагать, что динамические связи (их тип и количество) являются основной причиной металлического блеска, присущего металлам.

Последующие исследования Л. Е. Смарта и Е. А. Мура [9] органических полимеров с сопряженными связями, легированных и нелегированных галогенами, показали, что результаты, полученные в процессе изучения полиэтилена, типичны для всех исследуемых полимеров с сопряженными связями, в частности для полипиррола.

Это является доказательством того, что металлы в твердом состоянии являются проводниками, а неметаллы – изоляторами. Связи в металлах в твердом состоянии динамические, а в неметаллах в твердом состоянии – статические. Различия в типе связей в металлах и неметаллах в твердом состоянии объясняют наряду с электропроводностью все остальные различия

в химических и физических свойствах металлов и неметаллов. В частности, они объясняют: изменение валентности металлов при переходе от газообразного состояния к твердому; возникновение электрического тока в металлах при напряжении на два порядка ниже, чем напряжения в случае неметаллов.

Все общие утверждения теории о связи в твердых однородных металлах, кроме указанных выше, имеют экспериментальные подтверждения. Например, равенство всех 12 связей в большинстве твердых металлов является непосредственным подтверждением наличия динамических связей в металлах в твердом состоянии. Дополнительным независимым подтверждением служит измеренная длина всех связей, имеющая промежуточное значение между длиной ковалентной и ван-дер-ваальсовой связи. Обычно количество связей в однородных атомарных неметаллах в твердом состоянии равно их количеству в газообразном состоянии, оно не превышает 4 и согласуется с G-теорией химической связи.

Это простое объяснение различий в свойствах и в поведении металлов и неметаллов.

ССЫЛКИ

- [1] Паулинг Л., Природа химических связей, 1959, пер. с англ. под ред. Я. К. Сыркина. М. - Л, с. 394
- [2] И. В. Савельев, Курс общей физики, М.: Наука, 1998, кн. 2. с. 272-294.
- [3] Ганкин и Ю.В. Ганкин, Общая химия. XXI век, *Химия* 2011, с.167
- [4] P.P. Edwards, The New Chemistry, Ed. N. Hall. Cambridge University Press, 2000, p. 85.
- [5] В.Ю.Ганкин, Ю.В. Ганкин, Общая химия. XXI век, из-во *Химия*, 2001, с. 101, с 197.
- [6] Пиментел и Спратли, Как квантовая механика объясняет химическую связь, 1973, М.: Мир, с. 248
- [7] A. Robert, C. Kerber, If It's Resonance, What Is Resonating? *Journal of Chemical Education*, 2006, V. 83, № 2. p. 223,
- [8] К. Сайто и др., Химия и периодическая таблица, 1982, М.: Мир, с. 87-110, 118
- [9] Л. Е. Сمارт и Е. А. Мур, Lesley E. Smart, Elaine A. Moore, Solid State Chemistry, Tailor & Francis Group, 2005, p. 245.